

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique
et Aéronautique (SI-MMEA)

FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Année : 2010

Thèse N° 54 – 2010

Thèse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

Marie BOUSQUET

Le 16 Novembre 2010

Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

Thèse dirigée par Pascal MARCHET, Jean-René DUCLÈRE et Paula VILARINHO

Président :

Jean ETOURNEAU

Professeur – ICMCB, Bordeaux

Rapporteurs :

Mario MAGLIONE

Directeur de Recherche CNRS – ICMCB, Bordeaux

Jens KREISEL

Directeur de Recherche CNRS – LMGP, Grenoble

Examineurs :

Pascal MARCHET

Maître de Conférences HDR – SPCTS, Limoges

Jean-René DUCLÈRE

Maître de Conférences – SPCTS, Limoges

Paula VILARINHO

Professeur – DECV, Aveiro

Corinne CHAMPEAUX

Maître de Conférences HDR – SPCTS, Limoges

Elisabete COSTA

Professeur – DECV, Aveiro

Invitée :

Maryline GUILLOUX-VIRY Professeur – USCR, Rennes

À mes parents

À Bob et Momo

"On ne fait jamais attention à ce qui a été fait ; on ne voit que ce qui reste à faire "

Marie Curie

*"And all the roads we have to walk are winding
And all the lights that lead us there are blinding "*

Oasis, Wonderwall

"Celui qui trouve sans chercher est celui qui a longtemps cherché sans trouver "

Gaston Bachelard

Voilà ! C'est fait... Après avoir entendu trois années durant cette perpétuelle et même question "*Alors cette rédaction, ça avance ?*", je suis maintenant en mesure de vous répondre...

Ce travail a été réalisé conjointement au sein du Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) de l'Université de Limoges et du Département d'Ingénierie de la Céramique et du Verre (DECV) de l'Université d'Aveiro. Je tiens à remercier les responsables respectifs, Messieurs **Thierry CHARTIER** et **Pedro MANTAS**, pour m'y avoir accueillie et pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans d'excellentes conditions.

Ce travail a été réalisé et financé dans le cadre du réseau européen FAME. À ce titre, je voudrais exprimer toute ma profonde gratitude à Monsieur **Jean ETOURNEAU**. Tout d'abord, sans l'opportunité qu'il nous a donnée de réaliser cette thèse dans le cadre du réseau FAME, ce travail n'aurait pu voir le jour. Ensuite, je le remercie pour m'avoir fait l'honneur d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également la conférence des présidents d'universités qui a financé une partie de ce travail.

Je suis très honorée que Monsieur **Jens KREISEL**, Directeur de Recherche CNRS au LMGP de Grenoble, et Monsieur **Mario MAGLIONE**, Directeur de Recherche CNRS à l'ICMCB de Bordeaux, aient accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse.

Ma gratitude va de même aux autres membres de mon jury de thèse, Mesdames les Professeures **Marilyne GUILLOUX-VIRY** (USC, Rennes) et **Elisabete COSTA** (DECV, Aveiro).

J'adresse mes respectueux remerciements à mes directeurs de thèse, Madame **Paula VILARINHO** et Monsieur **Pascal MARCHET**, pour avoir assuré la direction scientifique de ce travail, ainsi que pour leurs conseils avisés, leur disponibilité, leur passion, leur pugnacité, leur patience, leur persévérance, etc. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus profonde sympathie.

C'est avec grande émotion que je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur **Jean-René DUCLÈRE**, pour l'encadrement exemplaire qu'il a réalisé. Tout au long de ces trois années, ses qualités, tant professionnelles qu'humaines, sa sympathie, sa bonne humeur, sa rigueur scientifique, ses précieux conseils, ses encouragements quotidiens, son dynamisme (*Ok ?*), et surtout sa qualité d'aller de l'*(En)* avant (*Guingamp*), ont permis à ce travail de se dérouler de la manière la plus efficace et la plus agréable possible. Je tiens vraiment à te remercier pour le temps que tu m'as consacré, pour avoir laissé ta porte ouverte à n'importe quel moment (même à 7h36 le matin !) et pour l'intérêt que tu as porté à mon travail, en fait à notre travail : merci d'avoir été mon mentor ("*petit chef*") pendant toute cette thèse !

J'exprime également ma sincère reconnaissance à Madame **Corinne CHAMPEAUX**, pour m'avoir fait bénéficier de ses précieux conseils en matière d'ablation laser et pour avoir bien voulu participer au jury de ma thèse.

Que toutes les personnes qui ont scientifiquement mais également humainement contribué de près ou de loin à ce travail soient ici remerciées du temps et de l'énergie qu'ils m'ont généreusement consacrés par leurs suggestions et/ou les compétences qu'ils m'ont fait partager. Je remercie ces collaborateurs, en particulier :

- **Aiyng WU** (DECV, Aveiro) pour son investissement concernant l'étude des propriétés piézoélectriques locales de NBT.

- Toute l'équipe de la microscopie électronique pour leur participation efficace à ce travail : **Gilles TROLLIARD** (SPCTS, pour l'enthousiasme qu'il a porté pour l'étude MET des couches minces de NBT et les nombreuses heures passées à me faire comprendre toutes les subtilités de l'interprétation de ces analyses), **Bernard SOULESTIN** (SPCTS, pour la préparation des échantillons) et **Pierre CARLES** (SERMIEL, pour les clichés MEB réalisés, les vidéos de ski et pour m'avoir inculqué les subtilités du moelleux, fondant et mi-cuit au chocolat).
- **Brice GAUTIER & David ALBERTINI** (INL, Lyon) pour les mesures PFM et TUNA. En particulier, un grand merci à Brice pour ses explications, ses précieuses remarques, la correspondance scientifique que nous avons eue et enfin pour avoir accordé beaucoup d'attention à notre travail et pour l'avoir valorisé à diverses occasions.
- **Alexandre BOULLE** (SPCTS), pour son aide précieuse pour tout ce qui concerne les analyses structurales par diffraction des rayons X.
- Monsieur **Brahim DKHIL** (SPMS, Châtenay-Malabry) Pour Sa **Générosité** lors des mesures de diffraction des RX en température sur Couches Minces de NBT : **O**lympique **M**erci !
- **Marilyne GUILLOUX-VIRY, Stéphanie DÉPUTIER & André PERRIN** (USC, Rennes) pour l'approvisionnement en électrode de platine épitaxiée, mais également pour nous avoir donné accès au diffractomètre 4 cercles.
- **Cyril BACHELET** (CSNSM, Orsay) pour les analyses RBS, **Sylvain WEBER** (LPM, Nancy) pour les analyses SIMS, **Isabelle PÉRON** (CMEBA, Rennes) pour les clichés ECP.
- **Emmanuelle ORHAN** qui nous a fait profiter de son expertise en calculs *ab initio* de DFT afin de déterminer la nature du gap de NBT.
- **Didier FASQUELLE** (LEMCEL, Calais) pour les mesures diélectriques en température.
- **Aurelian CRUNTEANU, Matthieu CHATRAS, Valérie MADRANGEAS** (XLIM, Limoges), qui ont contribué aux mesures de courant de fuite et diélectriques en hyperfréquence.
- **C. EYPERT & J.-P. GASTON** (Horiba Jobin Yvon, Chilly-Mazarin) pour les mesures d'ellipsométrie spectroscopique.
- **Jean-Paul LAVAL & Richard MAYET** pour leurs précieux conseils sur le D8, **Miguel VIANA** pour les analyses par DRX sur l'Inel, **Valérie COUDERT** pour les analyses AFM, **Nicolas CALVÉ** pour avoir su pallier mes nombreuses maladroites en informatique, **Etienne LABORDE** pour les analyses XPS. Un grand merci à **Nicolas LORY** qui a toujours su réaliser les pièces mécaniques voulues en un minimum de temps.
- **Etc.**

Ce fut un immense plaisir pour certains d'entre vous de vous revoir, en ce mardi 16 novembre 2010, autour d'une petite coupe de champagne et/ou d'un café !

De nombreuses autres personnes m'ont encouragée, conseillée, bref aidée, pour réaliser cette thèse.

À cet égard, j'aimerais remercier tout particulièrement les personnes qui font ou ont fait partie de l'équipe "oxydes ferroélectriques" du SPCTS, à savoir **Fabien RÉMONDIÈRE** ("*El Fafou la rage*"), **François MORINI, Mondher BENGAGI, Guillaume LÉVÊQUE, Vincent DORCET**. Bonne réussite à toi **Florian** ! En particulier, un grand merci au "**grand chef**" : Merci d'avoir été là, en dépit de mon état "*Déchaîné*" (comme qui dirait !), de toutes mes questions furieusement bêtes et méchantes, ainsi que d'avoir corrigé mes nombreux copier-coller malencontreux. *Quand irons-nous à la plage d'Aveiro (avec la crème solaire)* ? Merci enfin pour les madeleines Bijou® qui ont su me reconforter durant la rédaction ! Désolée, mais Tulle sera toujours une bien plus jolie ville que Brive (*Coujouland*), contrée obscure où les gens parlent bizarrement...

Ceux de l'équipe "Ablation Laser" : **Alain CATHERINOT, Jean-Christophe ORLIANGES, Perrine DUTHEIL, Marie-Christine JOUANNY, Mariana GEORGESCU, Julien GIVERNAUD** et aux anciens que j'ai croisé **Frédéric DUMAS-BOUCHIAT** (*Allez l'OM !*), **Christophe CIBERT** ("*Monsieur mention Très Bien*"), pour les discussions aux sujets très variés et qui ont su m'apporter une aide technique et humaine tout au long de ma présence au sein de l'équipe.

J'exprime également ma sympathie et ma reconnaissance à tous les permanents du laboratoire qui ont pu œuvrer de près ou de loin au bon déroulement de ces trois années d'agréable labeur : **Jean-Claude CHAMPARNAUD-MESJARD, Chantal DAMIA, Olivier MASSON, André LECOMTE** ("*l'homme parfait*"), **Jean-Claude PESTOURIE**, etc. Un merci particulier à **Philippe THOMAS** ("*Phil Collins*") pour son engagement sans lequel rien n'aurait commencé.

Merci à **Hélène MEMY, Bernadette TALABOT, Nadine TCHEFRANOFF, Béatrice DERORY** pour leur gentillesse et leur efficacité dans le management de mes nombreux déplacements ; **Alexandra, Carla et Luísa** pour les nombreux tracas du quotidien *aveirense*.

J'adresse des remerciements plus particuliers à tous les "jeunes" pour leur sympathie, pour le soutien mutuel que nous nous sommes apportés, et les pauses "tisane" du bon vieux temps... Un clin d'œil à **Guillaume Di Vita** ("*le beau brun ténébreux du SPCTS*" : merci de m'avoir initiée aux joies de la "grande boucle" et *Forza Michele Bartoli*), **Simon** ("*Goutte-goutte*"), **Nathalie, Manu** (Les essuies glasses !), **Fabrice**, etc.

Un mot pour les petits jeunots (stagiaires de Master 1) que j'ai eu le plaisir de co-encadrer durant ma thèse : **François LIÉNARD, Antoine PLAT, Alice RAVAUX, Ibrahima SALL**. Merci pour votre coopération fructueuse.

Je souhaite également remercier les personnes qui m'ont aidé au niveau de l'enseignement : **Isabelle JULIEN** qui a amplement rempli son rôle de tuteur, **Claude PENOT, Karine KLERIES, Yannick VIGNAUD, Michèle CONSTANTIN, Marina SOUSTRE**.

Je n'oublie pas mes petits camarades de bureau avec qui j'ai partagé un peu de mon temps. Que **Nabil, Richard, Marcos, Laura** (*Oh il est trop beau !*), **Hayat** soient remerciés d'avoir su m'accepter comme je suis et pour certain(e)s d'avoir entretenu des débats animés sur le beau brun de Paris et les "10 commandements du parfait thésard".

Que les collègues d'Aveiro ne se sentent pas non plus exclus de ces remerciements ; leur chaleureux accueil m'ayant été précieux : **Jorge (Armani) & Hugo (Boss)** qui m'ont inculqué la culture portugaise, les **dames du bar de biologie, Greg, Dim, Zhi, Luiz, Xinming, Sebastian & Monika, Eddy, Poliana**, le "petit" **Gonçalo, Nathalie**. Votre simplicité et votre bonne humeur m'auront permis d'accepter plus facilement l'absence temporaire de "langue française". En particulier, un grand merci à **Naaaaaathalie** (la "*sœurette scientifique*"), *a very nice girl*, pour m'avoir permis de rencontrer le petit musicien de la Botirão, pour ces nombreux fous rires lors de ces longues nuits passées au PFM et pour avoir compati à mes effluves de joie un certain mercredi 5 mai 2010. Enfin, muito obrigada à "*M*" et "*Peter Parker*".

J'ai une pensée particulière à tous les francophones d'Aveiro, qui ont bien voulu accepter la "petite française" et avec qui j'ai partagé tant de bons moments au *Ria Café* autour d'un *vinho verde*, d'une *superbock* ou d'une *copa de café* : **Kaïs** ("*le César*" : *merci pour cette magnifique expression du "zéro à gauche"*), **Marina, Paulo**, les p'tits jeunes (**André, Carlos, Arménio, Luiz, Tiago, Sergio**), **Paulo** le parigot, **Esmeralda, Walid** (*Viva Benfica et les sandes de salmão !*), **Wael** (*Yes, Believe me !*), **Kamel, Slávka, Mondher** (*Tuesday*), **Ricardo**, les petits suisses (**Jean-Marc, Hanan, Sophia** et le petit **Ryan** : *merci pour ces fabuleux couscous et ces petits verres de pinard. N'oubliez pas : septante et vingte, ça fait nonante !*), etc.

Merci au boys band des CM de Paris, *i.e.* les cinq beaux garçons d'Edinburgh : grâce à vous, je suis parée pour combattre le froid...

J'exprime toute ma gratitude aux échantillons **NBT 118**, **NBT 163** et **NBT 165** qui m'ont remonté le moral quelques vendredi soirs !

Quelques mots à l'attention de mes proches pour finir.

Merci à toutes celles et ceux qui m'ont accompagnée depuis de longues années (pour certain(e)s depuis plus de vingt ans !), pour tout ce qu'ils ont fait pour moi et le soutien qu'ils m'ont apporté. Une pensée particulière dans le désordre à :

- Mes amis de Tulle (*qui est une très jolie ville, n'est-ce pas monsieur M..... ?*) : **Marie** (*Sais-tu que Zidane ne joue plus à la Juventus de Turin, mais qu'il est désormais à la retraite compte tenu de son "grand âge" ?*), **Rémi** (*"l'overbooké". Ah bon, on pouvait ?*), **Anne** (*"le tricot gagnant"*). Merci à tantale ¹⁸¹₇₃Ta aussi), **Sophie** (*"la Touffe"*), **Elsa**, **Cécile**, **Matthew**, **Bruno**, **Andrée Jo** (*la pro du Ricard*), **Sylvo** (*Alors, l'apéro ?*), **Agnès**, **Audrey**, les **filles du TFC** , **Marie & Jacques** (encore une fois, merci d'être venus !), le **philosophe auvergnat** et le **maître ès sciences seigneuriales**.

- La joyeuse bande des "apéros du jeudi soir" : **Pierre** (*Pinpinou*), **Xavier**, **Arnaud**, **Nicolas Mac Mourcin**, **Boups** (*Merci pour les pizzas au Nutella et pour avoir liquidé mon placard lors de chacune de tes nombreuses visites*), **Mickaël** (*ses cocktails Nanards et ses cookies*), **Cédric** (*le Mandanda du FC Cressensac*), **Hakime**.

- Les (ex tullistes) expatriés parisiens, qui m'ont accueillie lors de mes (nombreuses) escales à la capitale.

- Enfin, un merci plus particulier à **Marie** et **Rémi**, avec qui j'ai passé tant de bon temps et que j'espère retrouver sur Tulle et/ou Limoges (ou sur "Abrives") quand l'occasion se présentera. Merci à vous deux pour votre soutien indéfectible pendant les derniers mois avant la soutenance, c'est-à-dire d'avoir enduré le syndrome de la doctorante "pénible" : *"la ferroélectricité centre du monde et Norbert roi de l'univers"*.

Je tiens à exprimer une pensée émue envers celles et ceux qui m'étaient chers et qui nous ont malheureusement quitté trop tôt. J'espère qu'ils sont fiers.

Ce travail n'aurait pas été le même sans l'influence de ma famille : mon père, Monique, mes oncles & tantes, mes cousin(e)s. Merci pour la patience de mon père qui m'a rarement vue ces derniers temps.

Enfin, je ne peux terminer sans remercier plus spécialement ces quelques personnes sans lesquelles je ne serais de quelque façon que ce soit :

- **Mon Papa**, qui m'a toujours soutenue (et supportée !),
- **NorBerT**, pour sa fidélité exemplaire durant ces trois années de thèse,
- **▲SEB**, pour sa compagnie indéfectible lors de ces longues nuitées de rédaction,
- *Muito obrigada* (en tout bien tout honneur !) *ao meu pequeno principe da ferroelectricidade*.

Merci du fond du cœur à vous tous ! Que les oubliés me pardonnent !

TABLE DES MATIERES :**INTRODUCTION GENERALE - 1 -****CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA FERROELECTRICITE, SES APPLICATIONS, LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES. ÉTUDE D'UN MATERIAU PIEZOELECTRIQUE SANS PLOMB : LE TITANATE DE SODIUM ET DE BISMUTH $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TlO}_3$ (NBT). 7**

I. 1 ^{ERE} PARTIE : GENERALITES SUR LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES : STRUCTURE, PROPRIETES ET APPLICATIONS.	9
I. 1. Voyage au sein de la ferroélectricité.....	9
I. 2. Les principales applications des matériaux ferroélectriques en couches minces	24
I. 3. Céramiques massives, monocristaux et films minces	25
I. 4. Matériaux ferroélectriques oxydes à structure pérovskite	26
II. 2 ^{EME} PARTIE : LES MATERIAUX PIEZO-FERROELECTRIQUES SANS PLOMB :	32
II. 1. Introduction/Contexte	32
II. 2. Les principales familles de matériaux piézo-, ferroélectriques sans plomb.....	33
III. 3 ^{EME} PARTIE : ÉTAT DE L'ART SUR LES COUCHES MINCES DE NBT (ET SYSTEMES SIMILAIRES).....	45
III. 1. Élaboration de couches minces de NBT et dérivés.....	47
III. 2. Croissance de films minces de NBT.....	51
III. 3. Propriétés physiques.....	52
III. 4. Bilan couches minces de NBT et dérivés	57

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES. ÉLABORATION ET CARACTERISATIONS DE COUCHES MINCES DE NBT. 59

I. GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES ET LES TECHNIQUES DE DEPOT	62
I. 1. Différents ordres structuraux	62
I. 2. Choix du substrat	63
I. 3. Cas d'une croissance hétéroépitaxiale. Relaxation, contraintes, défauts.....	64
I. 4. Les différentes techniques de dépôt de couches minces	66
II. ÉLABORATION DE COUCHES MINCES DE NBT PAR ABLATION LASER PULSEE (PLD).....	66
II. 1. Introduction	66
II. 2. Principe de l'ablation laser.....	67
II. 3. Mécanismes de la PLD	67
II. 4. Les spécificités de l'ablation laser	68
II. 5. Dispositif expérimental d'ablation laser et paramètres critiques	69
II. 6. Procédure de dépôt par ablation laser	72
III. CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES DE NBT	75
III. 1. Caractérisations chimique, structurale et microstructurale.....	76
III. 2. La microscopie à champ proche : AFM, PFM et TUNA	87
III. 3. Techniques de caractérisation des propriétés physiques.....	101

CHAPITRE III : ÉLABORATION DE COUCHES MINCES DE NBT PAR ABLATION LASER SUR SUBSTRATS POLYCRISTALLINS (SI/SIO₂, PT/TIO₂/SIO₂/SI) : RECHERCHE DE CONDITIONS EXPERIMENTALES DE SYNTHÈSE, CARACTERISATIONS STRUCTURALES, MORPHOLOGIQUES ET PHYSIQUES. 107

I. RECHERCHE D'UNE COMBINAISON DE PARAMETRES POUR OBTENIR DES FILMS MINCES DE NBT MONOPHASES SUR Si/SiO ₂	110
I. 1. Position du problème	110
I. 2. Définition d'une combinaison de paramètres pour obtenir des films minces de NBT monophasés in situ sur Si/SiO ₂	111
II. ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES DE NBT SUR SUBSTRAT COMMERCIAL PT/SI.....	116
II. 1. Substrat utilisé et but de l'étude	116
II. 2. Étude de la cristallisation des couches minces de NBT en fonction des différents paramètres de dépôt : étude à nombre de pulses constant (4800 pulses)	116

III. FILM MINCE DE NBT, D'ÉPAISSEUR 620 NM, DÉPOSÉ SUR Pt/Si.....	138
III. 1. Conditions de dépôt.....	138
III. 2. Caractéristiques structurales.....	139
III. 3. Caractéristiques microstructurales.....	139
III. 4. Caractéristiques ferroélectriques et diélectriques.....	139
III. 5. Solutions envisagées pour améliorer les propriétés électriques.....	143
III. 6. Essais d'explication des performances électriques réduites.....	143
IV. CONCLUSION DU CHAPITRE III.....	147
CHAPITRE IV : RÉALISATION D'HÉTÉROSTRUCTURES ÉPITAXIÉES MONOCRISTAL/PT/NBT.	149
I. RÉALISATION DE L'ÉLECTRODE INFÉRIEURE EN PT AVEC DIVERSES ORIENTATIONS :	152
I. 1. Film de Pt orienté (111) : Pt(111)/SrTiO ₃ (111).....	152
I. 2. Film de Pt orienté (100) : Pt(100)/MgO(100).....	153
I. 3. Film de Pt orienté (110) : Pt(110)/SrTiO ₃ (110).....	154
II. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES, MICROSTRUCTURALES ET FERROÉLECTRIQUES D'HÉTÉROSTRUCTURES ÉPITAXIÉES NBT/PLATINE/SUBSTRAT :	154
II. 1. Réalisation d'hétérostructure NBT(100)/Pt(100)/MgO(100) :	155
II. 2. Réalisation d'hétérostructure NBT/Pt(110)/SrTiO ₃ (110) :	171
II. 3. Réalisation d'hétérostructures NBT/Pt(111)/SrTiO ₃ (111) :	191
III. BILAN : ANISOTROPIE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES (MACROSCOPIQUES ET LOCALES) DE COUCHES MINCES DE NBT ÉPITAXIÉES DÉPOSÉES SUR ÉLECTRODE DE PT :	204
III. 1. Propriétés macroscopiques de couches minces de NBT.....	204
III. 2. Anisotropie des propriétés à l'échelle locale.....	212
IV. CONCLUSION DU CHAPITRE IV	229
CHAPITRE V : CROISSANCE DE NBT SUR SUBSTRATS MONOCRISTALLINS. CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET DIÉLECTRIQUES DANS LE DOMAINE DES HYPERFRÉQUENCES. .	231
I. CROISSANCE DE NBT SUR DIFFÉRENTS SUBSTRATS MONOCRISTALLINS.	233
I. 1. Influence du substrat sur la nature des phases en présence.....	234
I. 2. Croissance de films minces de NBT sur MgO(100)	235
I. 3. Croissance de films minces de NBT sur LaAlO ₃ (100).....	242
I. 4. Croissance de films minces de NBT sur Saphir.....	244
I. 5. Croissance de films minces de NBT sur SrTiO ₃ (111).....	246
I. 6. Conclusion sur la partie croissance.....	249
II. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE COUCHES MINCES DE NBT.....	249
II. 1. Caractérisations optiques	250
II. 2. Mesures diélectriques à 12 GHz, mesure en cavité résonante (résonance des couches en cavité hyperfréquence).....	275
III. CONCLUSION DU CHAPITRE V.....	277
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	279
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	289
ANNEXES	307

Introduction générale

Depuis les deux dernières décennies, les matériaux ferroélectriques, et plus particulièrement les oxydes ferroélectriques, suscitent un intérêt croissant et renouvelé, en raison de leurs propriétés multifonctionnelles. Celles-ci sont en effet mises à profit dans de nombreux dispositifs de la microélectronique telles que : transducteurs ultrasonores (sonars sous-marin, sondes échographiques), microsystèmes électroniques (MEMS), capteurs de déplacement (airbags, interfaces intuitives basées sur les mouvements de la main), imagerie IR, condensateurs à forte capacité (*high-k*), filtres hyperfréquences pour communications mobiles, mémoires non volatiles (FERAM) dans les disques durs et clés USB, etc.

Par ailleurs, les enjeux technologiques et économiques ont amené les constructeurs à miniaturiser fortement ces composants tout en les rendant plus fonctionnels. La mise en forme de ces matériaux en couches minces a contribué à une explosion des performances des systèmes de la micro/nano-électronique et occupent désormais une place de choix dans notre vie quotidienne. Ainsi, il est désormais possible de lire des textes, des films entiers et d'autres supports multimédias à l'aide de gadgets informatiques équipés d'un petit écran d'à peine 3 pouces, tandis que le PC à écran tactile permet d'évoluer "du bout des doigts" ou à l'aide d'un stylet à travers un système d'exploitation, etc. Outre les progrès accomplis dans la mise en forme, la miniaturisation passe de surcroît par le développement d'outils "sophistiqués" permettant la compréhension et la caractérisation des propriétés à une échelle locale (nanométrique) plus adaptée. À cet effet, la microscopie à force atomique en mode piézoréponse (*Piezoresponse Force Microscopy* – PFM) se révèle être un outil de choix.

Actuellement, dans les applications liées à la piézo- et à la ferroélectricité, les matériaux les plus couramment utilisés sont des oxydes à base de plomb tels que les titan-zirconates de plomb $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) et manganio-niobates de plomb (PMN – $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, PMN-PT). Cependant, les dernières directives européennes concernant l'environnement et la protection sanitaire des êtres vivants ont introduit des restrictions sur l'utilisation des matériaux contenant du plomb et imposent donc la recherche de composés de substitution. À l'heure actuelle, son utilisation dans les dispositifs piézoélectriques est encore tolérée mais jusqu'à quand ?

Ainsi, ces dix dernières années ont vu l'émergence d'une activité intensive de la part de la communauté scientifique visant à la recherche de composés de substitution (Figure 1). En particulier, la recherche industrielle est extrêmement active au Japon tandis que la recherche académique l'est en Europe et aux Etats-Unis. Ces enjeux ont ainsi amené à revisiter certains matériaux découverts en même temps que leurs homologues PZT. Parmi ces différents

matériaux piézo-, ferroélectriques exempts de plomb, susceptibles de répondre à la fois aux critères environnementaux et aux exigences de la micro-électronique, figurent notamment les phases d'Aurivillius ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), le titanate de baryum (BaTiO_3), les niobates d'alcalins ($\text{Li,Na,K}\text{NbO}_3$) et les titanates de bismuth et d'alcalin $(\text{Na,K})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$.

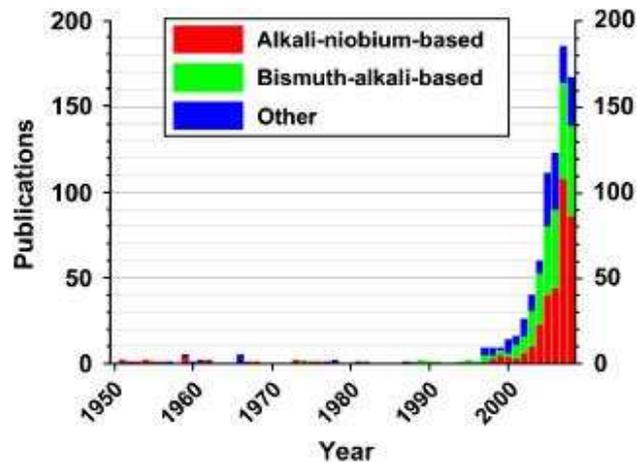


Figure 1 : Nombre d'articles publiés par an concernant les matériaux piézoélectriques sans plomb de 1950 jusqu'à Novembre 2008. Recherche effectuée dans ISI Web of Science et Science Direct, avec les mots clés suivants "lead-free", "piezoelectric", "ferroelectric", "KNN", "NBT".

En raison de ses bonnes propriétés piézoélectriques ($d_{33} \approx 80 \text{ pC/N}$) et ferroélectriques ($P_r = 38 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$), le titanate de sodium et de bismuth $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) apparaît comme un candidat prometteur. Malgré tout, bien que les propriétés de NBT et de ses dérivés (solutions solides, dopage) soient désormais relativement bien connues sous forme de céramiques massives, l'élaboration et la caractérisation de celui-ci sous forme de couches minces, voire de monocristaux, en est encore à l'état natif.

C'est dans ce contexte en pleine évolution en raison de l'intérêt croissant qu'il suscite au sein de la communauté scientifique que s'inscrit ce travail de thèse. Cette thèse en cotutelle a été réalisée conjointement au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) de l'Université de Limoges et du Département d'Ingénierie de la Céramique et du Verre (DECV) de l'Université d'Aveiro, dans le cadre du réseau d'excellence Européen FAME-NoE (*Functionalized Advanced Materials and Engineering 6^e PCRD NoE*). En outre, ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Axe 2 "Procédés et Traitements de Surface" et l'Axe 3 "Organisation structurale Multi-échelle des Matériaux" du SPCTS, en tirant profit de l'expérience et des compétences acquises dans le domaine des céramiques piézoélectriques sans plomb et dans celui du procédé de dépôt par ablation laser pulsée (PLD).

Le travail présenté concerne l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés physiques de couches minces de NBT déposées par PLD. S'agissant des premiers travaux réalisés sur ce sujet au laboratoire, l'un des grands défis résidait dans la maîtrise de la synthèse de films minces de NBT monophasés par PLD. Nous avons par ailleurs choisi d'orienter nos efforts vers la maîtrise de la croissance épitaxiale de films minces de NBT sur divers substrats monocristallins et la réalisation d'hétérostructures épitaxiées intégrant différentes orientations de l'électrode inférieure.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres et s'ouvre sur un **premier chapitre** consacré aux motivations ayant conduit à ce travail et aborde les nombreuses problématiques liées à cette thèse.

Le **Chapitre II** présente la technique de dépôt des films minces par ablation laser pulsée, le mode opératoire mis en œuvre, ainsi que les différentes méthodes expérimentales de caractérisation utilisées lors de ce travail. Un accent particulier sera donné aux techniques de caractérisation à l'échelle locale.

Les résultats obtenus concernant la croissance des films minces de NBT sur différents substrats sont présentés dans les chapitres suivants.

Le **Chapitre III** est consacré à la mise en place d'une procédure expérimentale qui passe par le choix d'une combinaison de paramètres de dépôt par PLD, permettant l'obtention de films minces de NBT monophasés sur substrats polycristallins (Si/SiO₂ et Pt/Si).

Le **Chapitre IV** est dédié à l'élaboration et la caractérisation d'hétérostructures épitaxiées NBT/Pt/monocristal. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés de ce matériau sous différentes orientations : (100), (110), (111) ; le but étant d'accéder (partiellement) à l'anisotropie des propriétés tant à l'échelle macroscopique (microstructurale, ferroélectrique, diélectrique) que nanoscopique (activité piézoélectrique locale, structuration en domaines, cartographie des courants de fuite, courbes I-V locales).

L'étude de la croissance épitaxiale de films minces de NBT sur substrats monocristallins nus (MgO, LaAlO₃, Al₂O₃ et SrTiO₃) est abordée dans le **Chapitre V**. La croissance sur MgO nous permettra de surcroît la mesure de certaines propriétés physiques peu présentées dans la littérature, à savoir les propriétés optiques linéaires (indice de réfraction n , gap optique E_g , nature de la transition) et les propriétés diélectriques (ϵ_r , $\tan\delta$) dans le domaine des hyperfréquences (12 GHz).

Enfin, une **conclusion** dressera le bilan de ce travail et s'ouvrira sur les perspectives suscitées par ces travaux.

**Chapitre I : Généralités sur la
ferroélectricité, ses applications, les
matériaux ferroélectriques. Étude d'un
matériau piézoélectrique sans plomb : le
titanate de sodium et de bismuth
 $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT).**

Ce chapitre aborde les principes fondamentaux de la piézoélectricité, pyroélectricité, ferroélectricité, des matériaux ferroélectriques à structure pérovskite ainsi que de leurs principales applications (électronique, optique). De même, il traite des divers matériaux ferroélectriques sans plomb, notamment du titanate de sodium et de bismuth $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT), matériau qui constitue l'objet de ce travail de thèse. Par ailleurs, le but de cette thèse étant la réalisation de couches minces de NBT, il sera présenté une synthèse bibliographique recensant les principaux résultats obtenus sur ce matériau et ses solutions solides dérivées sous forme de couches minces.

I. 1^{ère} partie : Généralités sur les matériaux ferroélectriques : structure, propriétés et applications.

I. 1. Voyage au sein de la ferroélectricité

I. 1. 1. Préliminaire

Une des propriétés communes aux matériaux **ferroïques** (ferromagnétique, ferroélectrique et ferroélastique) est la présence d'un cycle d'hystérésis (Figure 2) qui traduit le contrôle d'une caractéristique physique (aimantation M , polarisation P et déformation e) par un champ extérieur (magnétique H , électrique E et mécanique σ). De même, ces matériaux peuvent présenter des propriétés **antiferroïques** : antiferromagnétisme, antiferroélectricité.

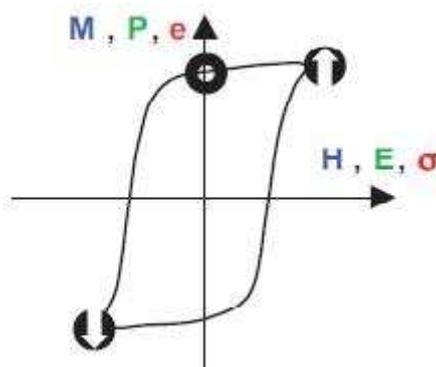


Figure 2 : Cycle d'hystérèse d'un matériau ferroïque [1].

Deux conséquences importantes découlent d'un tel cycle d'hystérésis :

- 1) La caractéristique physique considérée (rémanente ou spontanée) reste non nulle en champ nul (\emptyset) ;
- 2) L'inversion du champ permet de renverser le signe de la caractéristique physique (\downarrow).

I. 1. 2. Historique de la ferroélectricité

En 314 avant JC, le philosophe grec Théophraste remarqua l'apparition de charges à la surface de la tourmaline lorsque celle-ci était chauffée [2]. Ce n'est qu'en 1824 que Brewster nomma cet effet, l'**effet pyroélectrique** [3].

L'histoire continue en 1880, lorsque les frères P. et J. Curie [4] mirent en évidence expérimentalement l'**effet piézoélectrique¹ direct** (apparition d'une polarisation sous l'effet d'une contrainte appliquée sur un cristal). L'existence de l'**effet piézoélectrique inverse** (déformation du cristal sous l'effet d'un champ électrique) fut prédite par G. Lippman sur la base de calculs thermodynamiques [5], puis immédiatement vérifiée par les frères Curie. La piézoélectricité resta surtout une curiosité de laboratoire pendant une trentaine d'années. Sa première application vit le jour lors de la Grande Guerre avec la technologie du sonar.

La **ferroélectricité** (existence d'une polarisation spontanée en l'absence de champ électrique) a été découverte par J. Valasek [6] en 1921 dans le sel de Seignette² [7]. Initialement appelé "seignettoélectricité" en référence au premier cristal ferroélectrique, Müller proposa, par analogie avec le ferromagnétisme, l'appellation de "ferroélectrique" [8]. En effet, le comportement hystérétique de la polarisation électrique en fonction du champ électrique appliqué rappelait sans conteste celui de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour un matériau ferromagnétique.

Une grande avancée fut alors marquée par la synthèse de cristaux ferroélectriques tels que le dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 (KDP) ou le sel d'ammonium ADP, utilisés en acoustique sous marine durant la seconde guerre mondiale [9]. En 1945, fut découvert le premier oxyde ferroélectrique à structure pérovskite, le titanate de baryum BaTiO_3 , rendu populaire en raison de sa forte constante diélectrique [10][11]. Cette dernière date correspond à un formidable essor dans la recherche des céramiques ferroélectriques avec notamment l'étude prédominante des composés à structure pérovskite constituée d'octaèdres oxygénés, dont le niobate de potassium KNbO_3 , le titanate de plomb PbTiO_3 (1950) et enfin le zirconate de plomb PbZrO_3 (1951). Durant ces mêmes années, H. Megaw publia pour la première fois les origines structurales des phénomènes de la ferroélectricité [12].

En 1952, apparaît la solution solide $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT). Le couplage entre déformation et polarisation électrique dans ces composés conditionne une forte réponse piézoélectrique, qui dépasse largement celle du quartz [13]. Jaffe *et al.* furent les pionniers dans l'étude détaillée de cette solution solide et définirent le concept de MPB (*Morphotropic*

¹ Du grec "piézein" signifiant *presser, appuyer*.

² Ou sel de La Rochelle : Tartrate double de sodium et de potassium tétrahydraté : $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

*Phase Boundary*³) [14]. La fin des années 1960 marqua le développement des céramiques électro-optiques transparentes (PLZT).

Au début des années 1990, on nota un intérêt massif de la communauté avec le développement de matériaux monocristallins à base de $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) pour des transducteurs piézoélectriques (1997) [15].

Depuis ces vingt dernières années, de nouvelles percées ont été réalisées dans la compréhension de ces matériaux ferroélectriques tant du point de vue fondamental qu'applicatif [16][17]. On connaît actuellement un très grand nombre de matériaux ferroélectriques (~ 1000) [18], notamment à structure pérovskite ABO_3 [19].

I. 1. 3. Généralités sur la ferroélectricité

Un **matériau ferroélectrique** constitue un cas particulier des matériaux diélectriques. En effet, un ferroélectrique présente une **polarisation électrique spontanée \mathbf{P}_s** (moment dipolaire par unité de volume), et ce, même en l'absence de champ électrique extérieur. L'axe de polarisation spontanée (**axe polaire**) est en général l'un des axes cristallographiques du matériau. Ce phénomène de polarisation résulte du fait que, dans une maille cristalline non-centrosymétrique, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Les cristaux doivent donc nécessairement appartenir à une classe cristalline non-centrosymétrique et être polaires pour être ferroélectriques.

I.1.3. a) Aspects cristallographiques de la ferroélectricité

a) 1. Relations entre les différentes classes cristallines et les propriétés électriques

Les propriétés physiques des cristaux (élastiques, optiques, électriques, électromécaniques, etc.) sont étroitement liées à leur symétrie. Ainsi, le **principe de Neumann** stipule que les éléments de symétrie de toutes les propriétés physiques d'un cristal doivent contenir tous les éléments de symétrie de son groupe ponctuel. Autrement dit, lorsqu'un paramètre physique d'un cristal est soumis à une des opérations de symétrie de sa classe, sa valeur reste invariante.

³ "a quasi-vertical line in the phase diagram where symmetry changes from rhombohedral (R) to tetragonal (T)"

a) 2. Principe de base pour l'existence de la ferroélectricité

Parmi les 32 classes cristallines ou groupes ponctuels, 21 sont non-centrosymétriques, c'est-à-dire dépourvues de centre de symétrie ; elles pourront donc conduire à la piézoélectricité (Figure 3). Cependant, parmi celles-ci, la classe 432 , bien que non centrosymétrique, est non piézoélectrique car tous ses coefficients piézoélectriques sont nuls. Il n'y a donc que **20 classes piézoélectriques**, dans le sens où une contrainte mécanique entraîne une polarisation (effet direct) et un champ électrique peut induire une déformation (effet inverse) [12].

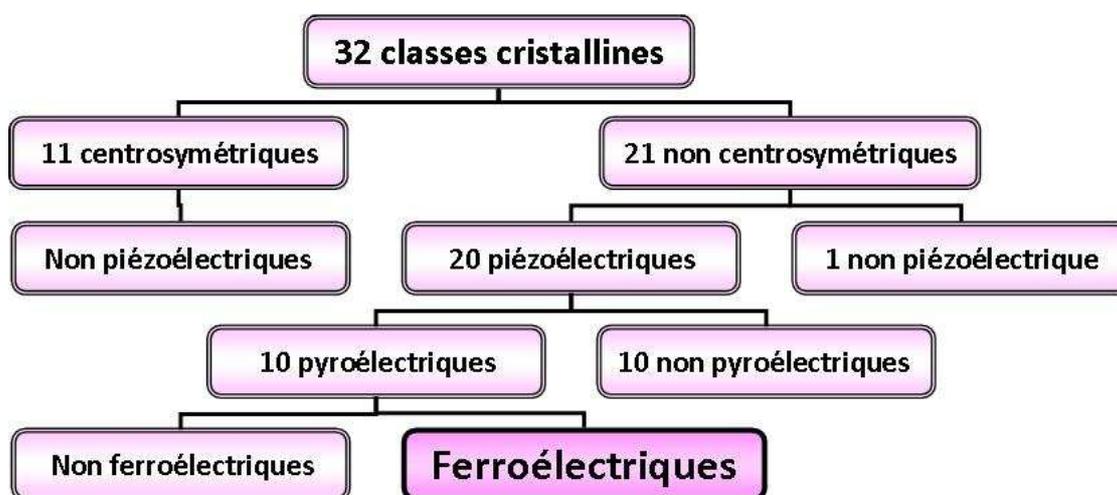


Figure 3 : Relations entre les différentes classes cristallines et les propriétés électriques.

Parmi ces 20 classes piézoélectriques, 10 d'entre elles présentent un axe polaire unique et correspondent à des cristaux polaires. Les classes concernées sont les classes : 1 , m , 2 , $2mm$, 3 , $3m$, 4 , $4mm$, 6 et $6mm$. De tels cristaux piézoélectriques possédant une polarisation spontanée sont dits **pyroélectriques**. Une de leurs caractéristiques essentielles est que la polarisation spontanée varie avec la température. On les caractérise par le coefficient pyroélectrique $p = \frac{-dP_s}{dT}$. Parmi ces 10 classes pyroélectriques, certaines offrent la possibilité d'une inversion de la polarisation par l'application d'un champ électrique E : ce sont les **ferroélectriques**.

I.1.3. b) Transitions de phase et point de Curie

La **transition de phase d'un ferroélectrique** correspond à un changement dans la structure cristalline (phase de basse symétrie \rightarrow phase de plus haute symétrie), qui se produit à une température bien définie, appelée **température de Curie** (T_c), et qui s'accompagne

d'une modification de l'orientation et/ou de l'amplitude de la polarisation électrique (polaire \rightarrow non-polaire). Les transitions de phase *ferroélectrique* \Leftrightarrow *paraélectrique* (*Ferro* \Leftrightarrow *Para*) peuvent être classées selon deux critères.

b) 1. Critère thermodynamique

En fonction de la nature de la transition ferroélectrique/paraélectrique (critère thermodynamique), on distingue deux catégories de cristaux ferroélectriques :

- Les matériaux présentant une **transition ferroélectrique/paraélectrique de type ordre/désordre**. L'ordre peut être de différentes natures :

(i) *Ordre entre différents cations sur un même site.*

(ii) *Ordre entre des moments dipolaires.* Ce type de transition est fréquemment rencontré dans les composés à liaisons hydrogènes ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $4\text{H}_2\text{O}$ ou KH_2PO_4). Au-dessus de T_c , les moments dipolaires sont orientés aléatoirement, impliquant ainsi une polarisation macroscopique nulle. Ce n'est qu'à la T_c que ceux-ci s'orientent : le cristal devient alors soit ferroélectrique, soit antiferroélectrique (lorsque les moments dipolaires sont orientés en sens opposés).

- Les matériaux présentant une **transition ferroélectrique/paraélectrique de type displacif**. La transition se caractérise par des déplacements atomiques de faible amplitude entre la phase haute température (variété prototype) et la phase basse température. La maille cristalline se déforme spontanément à la température de transition. Ce type de transition conduit à l'apparition de propriétés polaires souvent ferroélectriques lorsque le déplacement des cations et des anions se fait dans des directions opposées (Figure 4).

b) 2. Description physique de la ferroélectricité (critère d'ordre)

D'après la théorie thermodynamique de Landau [20], approche phénoménologique des transitions de phase, une rupture de symétrie se produit au passage de la phase haute température (phase paraélectrique) à la phase basse température (phase ferroélectrique). Une telle brisure de symétrie s'accompagne de pertes d'éléments de symétrie.

Ainsi, on définit un paramètre d'ordre η qui est pris de telle manière à être nul dans la phase haute température et non nul dans la phase basse température. Compte tenu des particularités de la transition *Ferro* \Leftrightarrow *Para*, le **paramètre d'ordre** η correspond à la polarisation P .

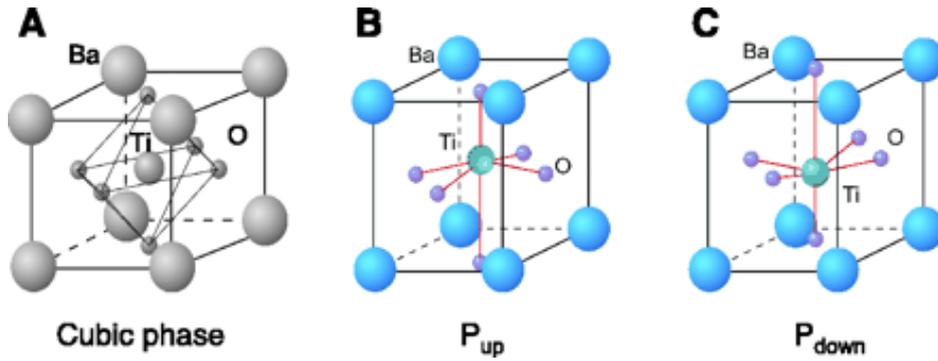


Figure 4 : Transition de phase de type displacif :

(A) $T > T_c$: phase haute température paraélectrique cubique, (B) (C) $T < T_c$: phase basse température quadratique (à température ambiante). Le déplacement relatif des ions Ti^{4+} et O^{2-} dans des directions opposées est à l'origine de la polarisation spontanée.

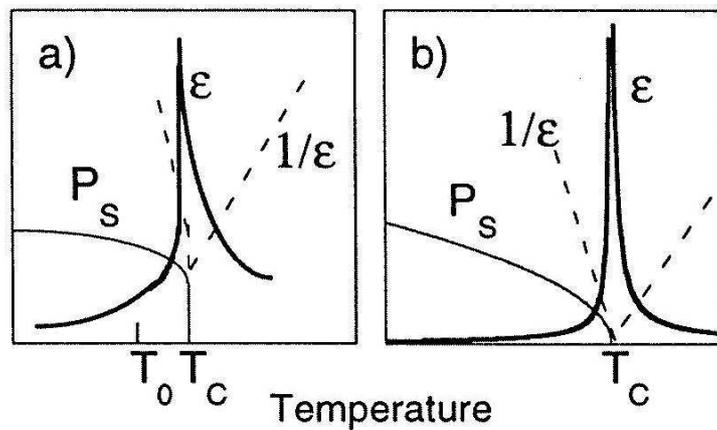


Figure 5 : Dépendance de la permittivité diélectrique ϵ_r et de la polarisation spontanée P_s avec la température dans le cas d'une transition Ferroélectrique \Leftrightarrow Paraélectrique :

(a) du 1^{er} ordre ($T_0 \neq T_c$) et (b) du 2nd ordre ($T_0 = T_c$) [29].

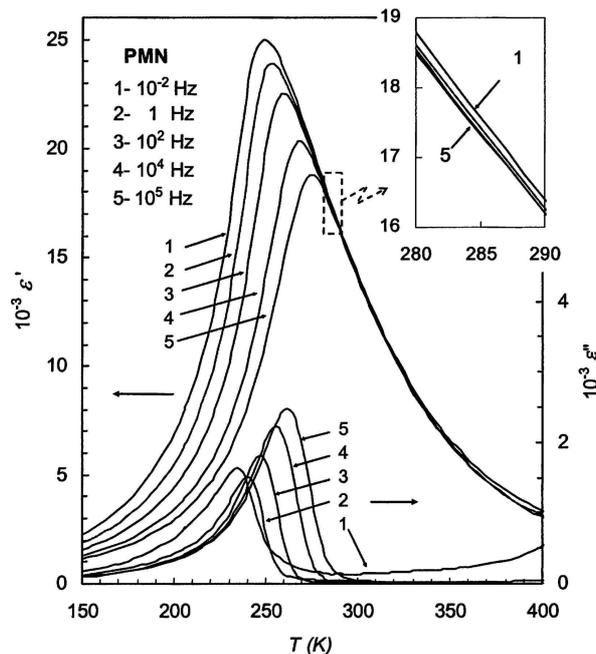


Figure 6 : Courbe ϵ_r -T-F dans le cas du relaxeur $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), d'après G. A. Samara [22].

L'évolution du paramètre d'ordre lors de la transition ferroélectrique \Leftrightarrow paraélectrique permet de classer les cristaux ferroélectriques en deux catégories :

- Ceux possédant une **transition du 1^{er} ordre** (discontinuité des dérivées premières de l'enthalpie libre de Gibbs) et qui présentent une variation discontinue de la polarisation spontanée à la température de transition (cas de BaTiO_3 monocristallin, Figure 5a),
- Ceux ayant une **transition du 2nd ordre** (discontinuité des dérivées secondes de l'enthalpie libre de Gibbs) et qui présentent une variation continue de la polarisation spontanée à la température de transition (cas de LiNbO_3 , Figure 5b).

Par ailleurs, l'évolution de l'inverse de la constante diélectrique ($1/\epsilon_r$) en fonction de la température permet de retrouver cette classification.

Quel que soit l'ordre de la transition, dans la phase paraélectrique ($T > T_c$), la constante diélectrique obéit à la **loi de Curie-Weiss** : $\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - T_0}{C}$, où C et T_0 sont respectivement la constante de Curie et la température de Curie-Weiss.

Dans le cas d'une transition du 1^{er} ordre (Figure 5a), $1/\epsilon_r$ présente une discontinuité à la température T_c et la température de Curie-Weiss T_0 est inférieure à T_c . En revanche, pour une transition de phase du 2nd ordre (Figure 5b), on a $T_c = T_0$.

b) 3. Ferroélectriques "classiques"/Ferroélectriques "relaxeurs"

D'autres ferroélectriques présentent un caractère diffus à la température de transition de phase, ainsi qu'une dépendance de la température du maximum de la permittivité diélectrique avec la fréquence. Ce sont les "**relaxeurs**" ferroélectriques, qui se distinguent des ferroélectriques "classiques" par 3 caractéristiques essentielles, à savoir [21][22] :

- Une transition diffuse du pic de la constante diélectrique : le maximum de la permittivité diélectrique est très élargi et n'est plus associé à une transition de phase.
- Un déplacement de ce pic vers les hautes températures lorsque la fréquence de mesure augmente, associé à une décroissance de ϵ_r avec la fréquence. Cette température ne correspond plus à la température de Curie, le terme T_m (température de maximum de permittivité) devenant alors plus approprié.
- Une polarisation spontanée faible, voire nulle, pour $T < T_m$.

Pour $T > T_m$, la loi de Curie-Weiss ne permet plus de décrire la permittivité et une loi empirique a été introduite : $\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = C' \cdot (T - T_m)^\gamma$,

Où ϵ_m et T_m correspondent respectivement à la valeur maximale de la permittivité et à la température de ce maximum, et C' une constante. Le paramètre γ ($1 < \gamma < 2$) traduit le caractère plus ou moins diffus de la transition. Dans le cas d'un comportement diffus idéal, $\gamma = 2$ tandis que pour un ferroélectrique classique, $\gamma = 1$. L'évolution des pertes diélectriques fait également apparaître un pic large, dont la température du maximum de $\tan \delta$ est sensiblement différente de celle de la constante diélectrique.

La dispersion diélectrique peut se décrire, dans le cas du modèle de verres dipolaires, par la relation de Vogel-Fulcher : $f = f_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k(T-T_g)}}$,

Où E_a est l'énergie d'activation, f_0 une fréquence caractéristique et T_g la température de Vogel-Fulcher (température de gel des dipôles).

Sur le plan structural, l'effet relaxeur est associé à des fluctuations locales de composition (désordre) pour au moins l'un des sites A ou B ; l'exemple le plus connu étant $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN). Le modèle actuellement admis pour expliquer l'effet relaxeur repose sur la présence d'un ordre chimique local différent de l'ordre formulaire. Dans le cas de PMN, la distribution inhomogène en site B des cations Mg^{2+} et Nb^{5+} est à l'origine de dipôles locaux, qui polarisent leur environnement proche, créant ainsi, des nano-domaines polaires dans une matrice globalement non polaire mais très polarisable.

Notons qu'il existe également des relaxeurs sans plomb tels que $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BZT) [23], où dans ce cas les régions nanopolaires sont obtenues par des substitutions isovalentes ($\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$), ou hétérovalentes tels que $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ [24] (Na^+ , $\text{Bi}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$).

I.1.3. c) Cycles d'hystérésis

C'est l'une des caractéristiques d'un matériau ferroélectrique (et au sens large du terme d'un matériau ferroïque, Figure 2). Le **cycle d'hystérésis** représente l'évolution de la polarisation P en fonction du champ électrique E appliqué (Figure 7).

Un tel cycle traduit d'une part, l'histoire électrique du matériau, et d'autre part, la réponse non linéaire de la polarisation et son changement de direction selon le champ électrique appliqué. La polarisation résultante peut être inversée sous l'effet d'un champ électrique de sens contraire et prendre une valeur persistante, appelée polarisation rémanente $\pm P_r$, et ce, même en l'absence de l'application d'un champ électrique extérieur.

La réponse non linéaire observée (hystérèse) est la somme des polarisations issues du comportement diélectrique ($D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0(1+\chi)E$, où D est le déplacement électrique, ϵ_0 la permittivité du vide et χ la susceptibilité électrique du matériau) et ferroélectrique (Polarisation spontanée P_s). Dans le cas des matériaux piézo-, pyro-, ou ferroélectriques, étant donné que $\chi \geq 10^3$, il est d'usage de confondre D et P [25][26].

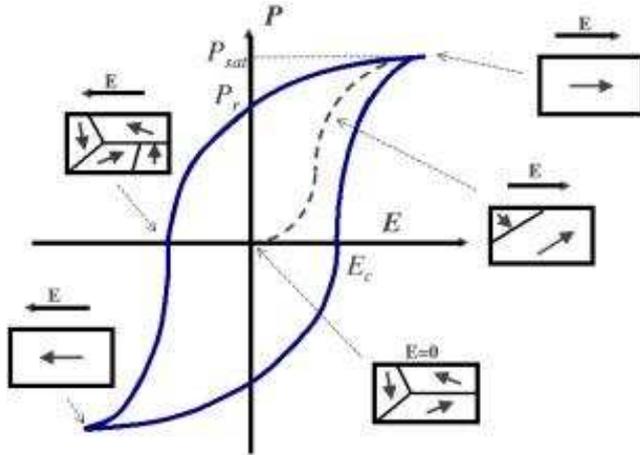


Figure 7 : Cycle d'hystérésis théorique d'un matériau ferroélectrique montrant l'évolution de la polarisation P en fonction du champ électrique E appliqué, pour une température $T < T_c$. La courbe en pointillés correspond à la courbe de première polarisation. Les petits schémas représentent l'évolution de la structuration en domaines ferroélectriques du matériau.

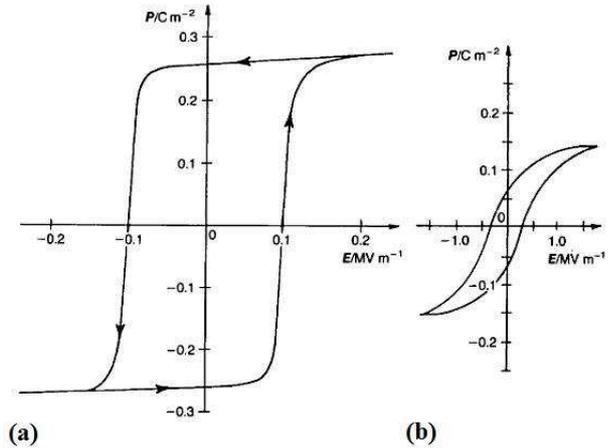


Figure 8 : Cycle ferroélectrique $P(E)$ mesuré dans le cas de BaTiO_3 sous forme de : (a) monocristal, (b) céramique.

Un cycle d'hystérésis ferroélectrique se caractérise par les grandeurs suivantes :

- E_c est le **champ coercitif**. Il correspond à la valeur minimale du champ à appliquer pour renverser la polarisation.
- P_r est la **polarisation rémanente** ou spontanée sous champ nul.
- P_{sat} est la **polarisation à saturation**. Dans le cas idéal, la polarisation à saturation est proche de la polarisation rémanente. Cependant, généralement, $P_r < P_{sat}$ en raison d'effets extrinsèques (mobilité réduite des parois de domaines, défauts cristallins).
- **L'aire du cycle** correspond à l'énergie dissipée par déplacement des parois de domaines.

La Figure 8 représente les cycles ferroélectriques obtenus dans le cas d'un même matériau sous forme de monocristal et de céramique. Le champ coercitif est plus élevé dans le cas du système polycristallin : en effet, les grains étant orientés aléatoirement, une plus grande énergie sera requise pour faire commuter les polydomaines. De même, les valeurs de polarisation (saturation et rémanente) sont inférieures car tous les grains ne sont pas orientés dans le même sens.

I.1.3. d) Description microstructurale de la ferroélectricité

Outre la présence d'une polarisation spontanée et d'un cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué, les matériaux ferroélectriques sont également caractérisés par l'existence de **domaines ferroélectriques** (Figure 9). De telles régions du cristal sont caractérisées par une polarisation spontanée (P_s) homogène et uniforme, avec une direction particulière, définie par la symétrie cristalline. L'interface entre deux domaines voisins est appelée "**paroi de domaine**" et son épaisseur est de l'ordre de quelques distances interatomiques.

Une paroi de domaine n'est pas systématiquement une interruption au sein de l'ordre d'une cristallite : il peut s'agir simplement d'une zone où le réseau est distordu. Les parois de domaines séparant des régions ayant des orientations différentes de la polarisation sont des parois de domaines ferroélectriques, celles séparant des régions avec des orientations différentes de la déformation spontanée sont des parois de domaines ferroélastiques.

Les domaines ferroélectriques se forment dans le but de minimiser l'énergie totale du système. En effet, un domaine homogène, possédant une polarisation spontanée, présente à sa surface des charges électriques donnant naissance à un champ interne dépolarisant. Afin de minimiser ce champ dépolarisant et donc l'énergie qui lui est associée, le cristal se structure en régions possédant des directions de polarisation différentes. Autrement dit, le système polydomaines est dans un état d'énergie libre minimale. La Figure 10 illustre la formation de domaines à 180° qui minimisent l'énergie électrostatique du système.

Dans le cas des matériaux ferroélectriques à structure pérovskite, la structuration en domaines est relativement bien connue [27]. La direction de la polarisation spontanée dépend de la symétrie de la phase ferroélectrique par rapport à la phase paraélectrique. Les axes de polarisation des domaines forment entre eux des angles bien définis :

➤ Dans le cas d'une **pérovskite tétragonale** (ex : PbTiO_3), la polarisation spontanée est dirigée selon l'axe c de la phase tétragonale. On distingue alors des domaines à 180° (domaines adjacents ayant leur polarisation orientée en sens opposé) et des domaines à 90° (domaines ayant leurs vecteurs de polarisation perpendiculaires). Les domaines à 180° sont purement ferroélectriques car ils ne diffèrent que par l'orientation du vecteur polarisation. Les domaines à 90° sont à la fois ferroélectriques et ferroélastiques car ils délimitent des régions de polarisation et déformation différentes.

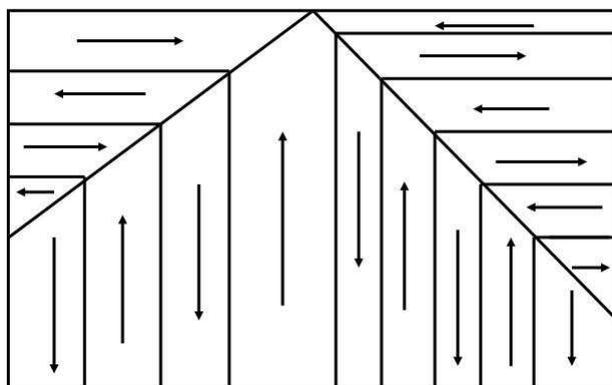


Figure 9 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques.

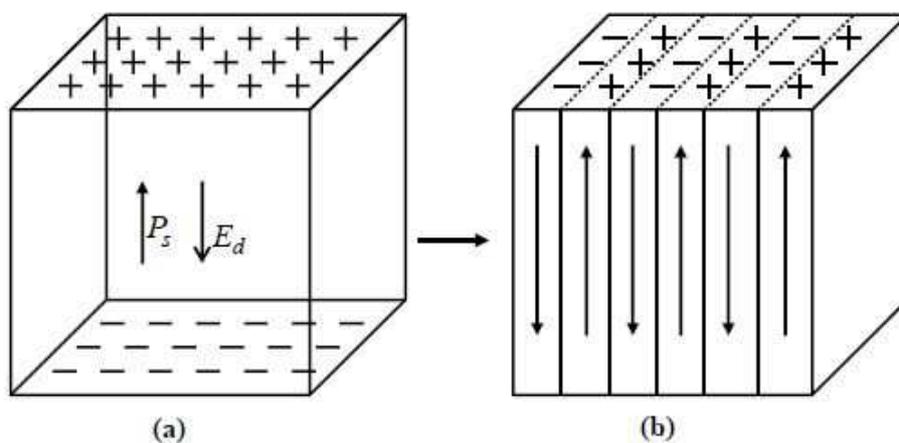


Figure 10 : (a) Charges surfaciques et champ dépolarisant (E_d) associés à la polarisation spontanée (P_s), (b) Formation de domaines à 180° pour minimiser l'énergie électrostatique.

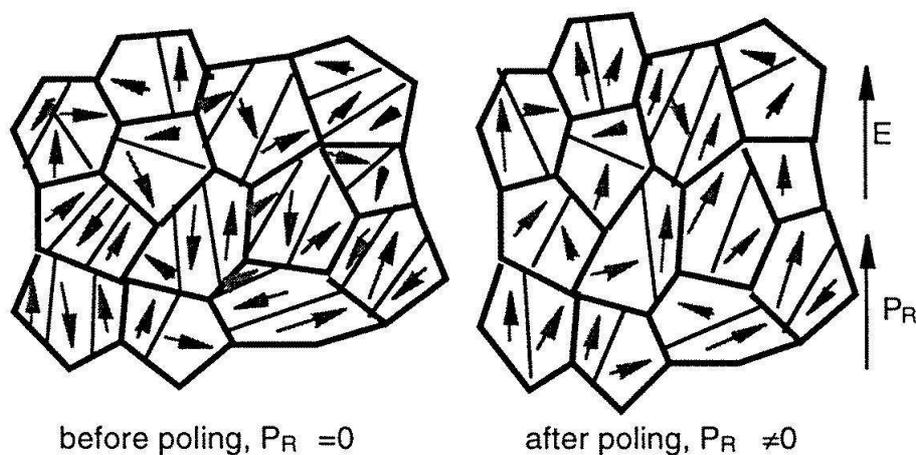


Figure 11 : Évolution des domaines ferroélectriques sous l'influence d'un champ électrique extérieur, d'après D. Damjanovic [29].

➤ Dans le cas d'une **pérovskite rhomboédrique** (ex : PZT 60/40, NBT), la polarisation spontanée se développe le long de la direction $[111]$ de la variété cubique. Il existe donc 8 directions équivalentes et possibles pour la polarisation spontanée : $[111], [\bar{1}\bar{1}1], [1\bar{1}\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, qui forment à l'échelle du réseau un huitième de domaines pré-orientés dans le sens de la polarisation, un huitième de domaines à 180° , trois huitièmes de domaines à 71° et trois huitièmes de domaines à 109° . Les domaines à 71° et 109° minimisent l'énergie élastique tandis que ceux à 180° minimisent l'énergie électrique.

La polarisation rémanente maximale $(P_r)_{\max}$, qui peut être obtenue après polarisation, dépend du nombre de directions possibles pour P_s . Ainsi, dans le cas des céramiques, pour un PZT rhomboédrique : $(P_r)_{\max} = 0,87 P_s$ tandis que pour un PZT tétragonal : $(P_r)_{\max} = 0,83 P_s$ [28]. Dans un ferroélectrique orthorhombique, avec 12 possibilités, $(P_r)_{\max} = 0,91 P_s$.

Cependant, la polarisation mesurée est beaucoup plus faible que celle prédite en raison de l'incapacité de tous les domaines à se réorienter complètement lors de l'application du champ. En effet, les propriétés ferroélectriques d'un matériau dépendent aussi bien de sa structuration en domaines, de leur nucléation que de la mobilité des parois de domaines. Le champ électrique appliqué modifie la direction de la polarisation spontanée et change alors cette structuration en domaines. Cette réorientation résulte : (i) du déplacement des parois de domaines, (ii) de la nucléation et de la croissance de nouveaux domaines, dans lesquels la polarisation spontanée possède une direction voisine de celle du champ appliqué.

Si l'on se reporte au cycle macroscopique précédemment décrit (Figure 7), il est alors possible d'expliquer microstructuralement la forme du cycle macroscopique. En effet, pour un champ électrique faible, la polarisation dépend quasi-linéairement du champ et le déplacement des parois de domaines est encore réversible. Lorsque celui-ci augmente, la nucléation de nouveaux domaines et le déplacement des parois de domaines deviennent irréversibles : la polarisation croît plus vite jusqu'à atteindre la saturation (maximum de domaines orientés dans le sens du champ). Lorsque le champ diminue, le cristal ne revient pas dans son état initial, mais conserve une polarisation, la polarisation rémanente. En inversant le sens du champ, la polarisation continue de décroître, s'annule, change de signe et atteint la saturation pour un champ opposé suffisamment élevé. L'annulation du champ, puis à nouveau son application dans le sens initial, conduit à l'établissement du cycle d'hystérésis $P = f(E)$.

I.1.3. e) Polarisation des ferroélectriques

En l'absence de champ électrique extérieur appliqué, les domaines sont orientés aléatoirement. Pour que le matériau possède un moment dipolaire permanent, il faut le soumettre à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction la polarisation des domaines (Figure 11). Le basculement de l'orientation des domaines passe par le mouvement des parois de domaines, certains domaines vont croître en volume et d'autres disparaître avec l'augmentation du champ. La dynamique de ces domaines ainsi que leur contribution influencent les propriétés diélectriques, ferro-, piézo- et pyroélectriques [29].

Dans le cas des matériaux à structure pérovskite, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale. En revanche, les domaines à 71° et 109° induisent des distorsions importantes de la maille, se traduisant alors par une réorientation partielle de ces domaines.

Notons finalement que les matériaux ferroélectriques contiennent toujours des défauts, qui sont susceptibles d'interagir avec les parois de domaines et de modifier la polarisation au sein même d'un domaine. Ces défauts proviennent des trois éléments constitutifs du condensateur, *i.e.* les électrodes, le matériau ferroélectrique et les interfaces électrode/ferroélectrique. Ces défauts jouent un rôle prépondérant sur le renversement de la polarisation et peuvent donc altérer les propriétés électriques du sandwich MIM (Métal/Isolant/Métal) réalisé. On notera en particulier :

- La **modification du processus de renversement de la polarisation** : les défauts (lacunes, électrons, trous, défauts cristallins, etc.) présents dans le matériau peuvent interagir avec les parois de domaines et inhiber le processus de renversement de la polarisation.
- La **présence d'une "couche passive"** ("*dead layer*"), localisée aux interfaces électrode/ferroélectrique (Figure 12). Près de la surface du ferroélectrique, la polarisation fluctue. Cette fine couche se comporte comme un diélectrique inséré entre l'électrode et le ferroélectrique. Par ailleurs, elle présente un gradient de polarisation dans son épaisseur.
- Les **modifications locales du champ électrique** : celui-ci peut, pour différentes raisons (rugosité d'interface, défauts locaux, etc.), fluctuer dans de grandes proportions d'une région à l'autre.

I.1.3. f) Principaux mécanismes de dégradation de la polarisation

On dénombre trois mécanismes de défaillance qui limitent la durée de vie potentielle des mémoires ferroélectriques, à savoir [30] :

- La **fatigue** [31], qui se caractérise par une chute de la polarisation après un certain nombre de cycles (Figure 13a),
- La **perte de rétention** [32], qui se traduit par une diminution de la polarisation rémanente avec le temps (Figure 13b),
- L'**imprint** (empreinte) [33], qui se manifeste par un déplacement du cycle sur l'axe des tensions, lié à l'établissement d'un état préférentiel par rapport à l'autre (Figure 13c).

Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons pas étudié les phénomènes de fatigue. Nous nous limiterons donc ici à la description des phénomènes d'imprint et de rétention.

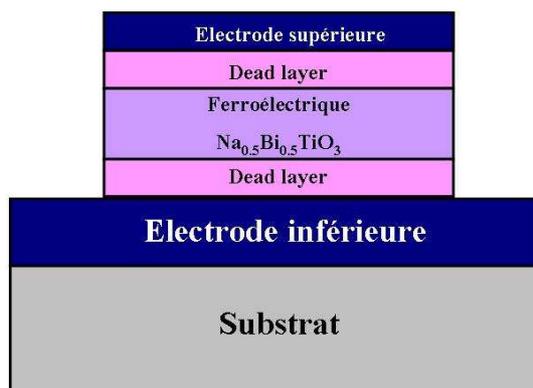
f) 1. Imprint (empreinte)

Un premier mécanisme de défaillance est l'imprint, qui se caractérise par un état préférentiel de la polarisation par rapport à l'autre. Différents mécanismes physiques à l'origine de l'imprint ont été proposés : l'alignement des dipôles [33], la redistribution des porteurs de charges sous l'influence du champ dépolarisant [34] et l'injection de charges par l'intermédiaire de la couche interfaciale [35][36]. Seul ce dernier mécanisme est compatible avec les observations expérimentales. Dans le film, la polarisation diminue progressivement à proximité de la couche interfaciale [37]. Lors de la polarisation, les charges injectées se retrouvent piégées au niveau de cette couche interfaciale et un décalage du cycle ferroélectrique est observé le long de l'axe des tensions.

f) 2. Rétention

La rétention se caractérise par l'aptitude à conserver un état de la polarisation dans le temps. En général, la perte de rétention est liée à l'imprint, dont l'origine est liée à la présence d'un champ électrique interne jouant le rôle de champ dépolarisant envers le champ électrique extérieur appliqué [38].

Nota Bene : Il existe un autre mécanisme de dégradation : le *vieillissement*, qui se traduit par un changement de la polarisation spontanée avec le temps. Il est relié à l'évolution progressive de la configuration de domaines dans le temps. Ainsi, les matériaux vieillis présentent une configuration de domaines stabilisée, qui peut se traduire par la présence d'un champ interne (E_i). Celui-ci vient s'ajouter au champ coercitif et se manifeste par un déplacement du cycle d'hystérésis le long de l'axe des abscisses ou la constriction du cycle (Figure 14).



Circuit équivalent:

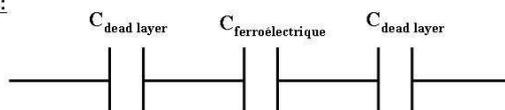


Figure 12 : Schéma représentatif du phénomène de "couche morte" ("dead layer") dans une couche mince ferroélectrique, dans le cas d'une capacité MIM (Métal/Isolant/Métal).

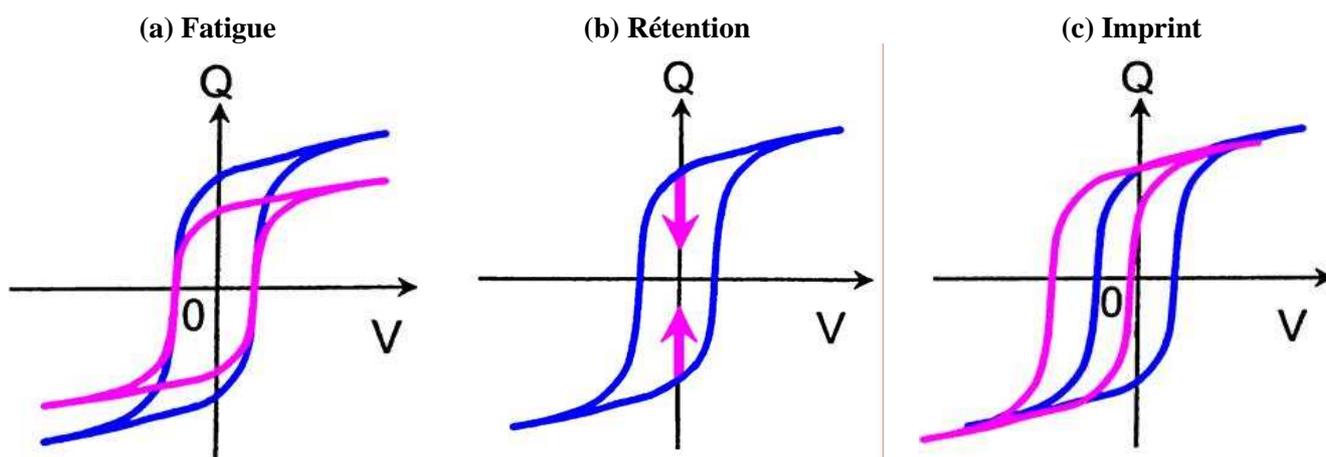


Figure 13 : Les 3 mécanismes de dégradation de la polarisation : (a) Fatigue, (b) Rétention, (c) Imprint. En bleu : état initial, en rose : après cyclage [30].

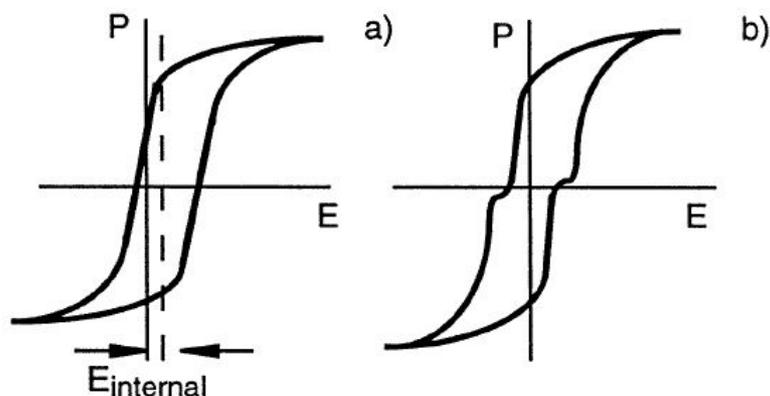


Figure 14 : Cycle d'hystérésis de matériaux ferroélectriques vieillissants : (a) déplacement du cycle, (b) constriction [29].

I. 2. Les principales applications des couches minces ferroélectriques

Les ferroélectriques, et plus particulièrement les oxydes ferroélectriques, suscitent un intérêt majeur en raison de leurs propriétés physiques très attractives (Figure 15) [39][40] :

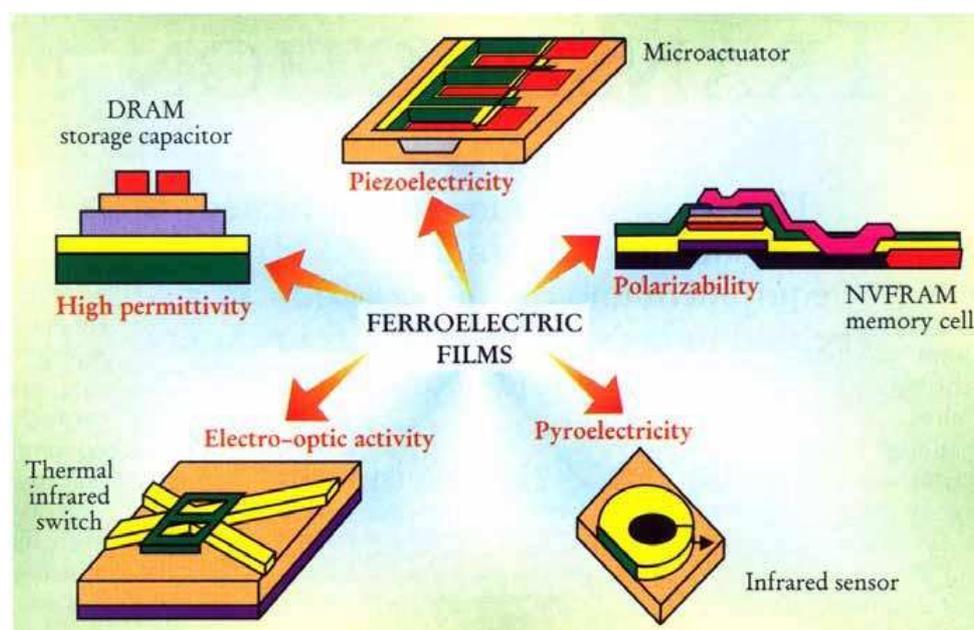


Figure 15 : Les principales applications des films minces ferroélectriques [31].

- Leur forte constante diélectrique dans le cas de la fabrication des condensateurs multicouches (BT) ou leur agilité aux fréquences micro-ondes (BST) [41],
- L'existence d'un cycle ferroélectrique et donc des deux états limites de la polarisation pour la réalisation des mémoires ferroélectriques non volatiles et/ou dynamiques [42],
- La variation de la polarisation en fonction de la température mise à profit dans le cas des dispositifs à détection thermique ou l'imagerie IR,
- Leur fort coefficient piézoélectrique dans les actionneurs, transducteurs, dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW – *Surface Acoustic Waves*), microsystèmes électromécaniques (MEMS – *Micro Electro Mechanical Systems*). Ces derniers, actuellement en plein essor [43], sont principalement utilisés dans le secteur de l'automobile comme transducteurs de déplacement (airbags, système d'aide au pilotage), et ont depuis peu fait leur apparition dans d'autres objets de la vie courante tels que les téléphones portables et les ordinateurs pour créer des interfaces "intuitives" basées sur les mouvements de la main.
- Leurs propriétés d'optique non linéaires pour le traitement du signal optique ou le doublage de fréquence, les mémoires optiques, les dispositifs électro-optiques tels que les modulateurs rapides (> 20 GHz) ou les commutateurs optiques [44].

I. 3. Céramiques massives, monocristaux et films minces

L'un des inconvénients des films ferroélectriques polycristallins réside dans le fait que leurs propriétés sont souvent contrôlées par des contributions extrinsèques, tels que les déplacements des parois de domaines. De plus, la géométrie des films impose à ceux-ci des conditions aux limites (interfaces), qui conduisent à des différences notables entre les propriétés structurales, diélectriques et ferroélectriques d'un même matériau à l'état massif et sous forme de couches minces, telles que [46] :

- L'anomalie diélectrique, particulièrement marquée aux alentours de la température de Curie tend à s'estomper, voire même à se décaler ou à disparaître,
- Une augmentation des pertes diélectriques et une diminution de la permittivité,
- L'inclinaison du cycle d'hystérésis $P = f(E)$, qui s'accompagne d'une augmentation du champ coercitif et d'une diminution de la polarisation rémanente.

En plus de ces conditions aux limites, d'autres effets sont à prendre en compte dans le cas des films minces [26][29][46][47] :

- Un **effet de taille** de grains [48], des effets de surface et de microstructure,
- Le matériau sous sa forme de couches minces peut présenter des **disparités d'ordre chimique** (notamment la stœchiométrie) par rapport à sa forme massive,
- La **création d'une couche morte** (*dead layer*) aux interfaces avec les électrodes. Ainsi, à la capacité due au diélectrique, s'ajoutent deux autres capacités en série, capacités interfaciales constituées par les deux couches mortes aux interfaces de faible permittivité, faisant alors chuter la capacité équivalente (Figure 12),
- La **création d'une zone de charge d'espace** (*space charge layer*). Au voisinage des électrodes, on peut observer une zone de déplétion, *i.e.* de désertion des porteurs [50]. Ce phénomène peut avoir une origine "électrochimique" (liée à la présence d'états de surface, notamment les lacunes d'oxygène), ou "électrique" (en raison de la différence de travail de sortie entre le ferroélectrique et le métal d'électrode),
- L'**effet du substrat**, qui induit des contraintes en raison du désaccord de paramètre de maille (*misfit*) existant entre celui-ci et le film déposé [49] (épitaxie),
- L'**effet flexoélectrique** [51], où un gradient de contrainte mécanique induit un gradient de polarisation. Cet effet est sensible à la composition chimique, la symétrie cristalline et la structuration en domaines. Dans le cas des films ferroélectriques épitaxiés, ces gradients de contrainte sont inévitables en raison de la différence de paramètres de maille entre le ferroélectrique et le support sur lequel il croît [52]. Cet effet flexoélectrique influence les

réponses de la polarisation, le renversement des domaines et peut également induire l'apparition du phénomène de *self-polarization*.

La tendance actuelle est donc à la manipulation de l'état de contraintes du film en jouant principalement sur la nature du substrat pour contrôler et moduler les propriétés physiques du film mince. Le contrôle des propriétés se fait également par la formation d'hétérostructures artificielles telles que la combinaison de ferroélectriques avec des supraconducteurs, des ferromagnétiques [53], ou des diélectriques à forte constante diélectrique (*high-k*), les super-réseaux [54], etc.

I. 4. Matériaux ferroélectriques oxydes à structure pérovskite

I. 4. 1. Description

La pérovskite a d'abord désigné le titanate de calcium CaTiO_3 [55] avant d'être étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant une structure similaire.

Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés physiques [56] que présentent ces matériaux selon le choix des cations A et B (fonction de la structure électronique, de la taille et de l'ordre cationique) : **antiferroélasticité** (SrTiO_3), **ferroélectricité** (BaTiO_3), **antiferroélectricité** (PbZrO_3), **ferromagnétisme** (YTiO_3), **antiferromagnétisme** (LaTiO_3), **multiferroïsme** (BiFeO_3), **supraconductivité** ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), **magnéto-résistance géante** ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), etc. Cette richesse s'explique en partie par la possibilité de modifier la structure cristalline par substitution chimique et ainsi le comportement des électrons d^n des métaux de transition. Ces électrons seront alors soit localisés, soit présenteront au contraire un comportement itinérant.

La variété prototype cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) peut se décrire comme un empilement d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets le long des directions $\langle 100 \rangle$, le cation A occupant alors la cavité cuboctaédrique formée par huit octaèdres⁴. Cette structure, représentée sur la Figure 16 est, celle du titanate de strontium SrTiO_3 à l'ambiante. Elle peut également se décrire comme l'alternance le long de la direction [111] du cube, de plans compacts AO_3 , avec des plans contenant uniquement les cations B.

⁴ Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux pérovskites de type oxyde ABO_3 .

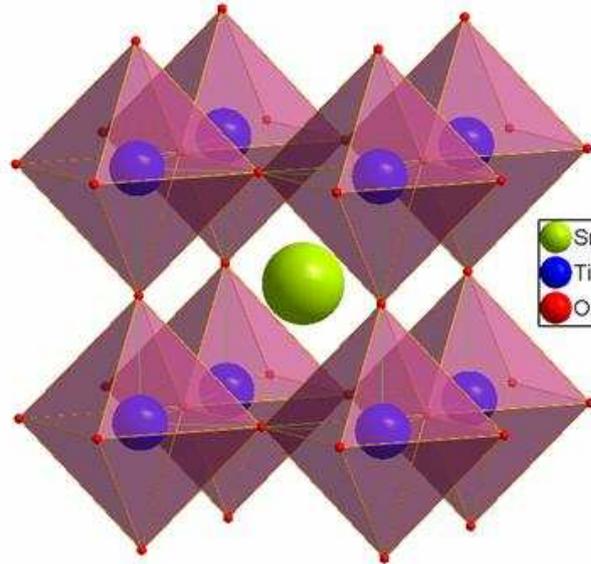


Figure 16 : La structure pérovskite prototype du titanate de strontium SrTiO_3 .

Le strontium est au centre de la cavité cuboctaédrique formée par les octaèdres de TiO_6 liés par leurs sommets.

Le cation A est volumineux, faiblement chargé et possède une faible valence ($A = \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{K}^+, \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}$). Le cation B, quant à lui, représente les cations de rayon plus faible et de charge plus élevée ($B = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Zr}^{4+}$). Suivant les ions occupant les sites A et B, on distingue deux types de structure pérovskite :

- Les **pérovskites simples** où les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO_3 , KNbO_3 , PbTiO_3 , NaTaO_3 , etc.
- Les **pérovskites complexes**, pour lesquelles, au moins un des deux sites (A et/ou B) est occupé par des cations différents : $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT), $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (KBT), $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN). Cette famille englobe donc d'une part toutes les solutions solides entre pérovskites simples (BaTiO_3 - SrTiO_3) et d'autre part les solutions solides construites entre pérovskites complexes (PMN-PT). La répartition des divers cations dans les sites du réseau cationique B dépend de plusieurs facteurs, notamment de leur charge et de leur taille.

Dans ce type de structure où les octaèdres d'oxygène BO_6 sont connectés par les sommets, la présence d'ions très polarisables (tels que Bi^{3+} ou Pb^{2+}) au sein des cavités cuboctaédriques est favorable à l'apparition de la ferroélectricité [57]. Cette polarisabilité ionique provient principalement de l'activité stéréochimique de la paire libre électronique $6s^2$, qui confère alors de grandes distorsions structurales à la maille et donc un fort couplage entre les degrés de liberté électronique et structural.

I. 4. 2. Facteurs de stabilité de la pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite peut être définie par deux paramètres :

➤ Le facteur de tolérance t ou facteur de Goldschmidt :

Le facteur de tolérance [58] permet d'expliquer la stabilité de la structure pérovskite et de prévoir les distorsions dues aux mouvements des ions A et B. Un tel facteur est un facteur géométrique qui tient compte des rayons ioniques et qui quantifie l'écart à la structure idéale.

$$\text{Il est défini par la relation : } t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)},$$

Où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques respectifs des cations A (en coordinence 12) et B (en coordinence 6) et de l'ion oxygène. Ceux-ci sont donnés dans les tables de Shannon et Prewitt et/ou Shannon révisées [59].

Dans le cas d'une structure pérovskite **idéale** ($t = 1$) : les cations et les anions sont tangents entre eux et la maille élémentaire est de symétrie cubique. La phase est paraélectrique (cas de SrTiO_3).

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour $0,88 < t < 1,05$, ce qui permet une grande variété de substitutions sur les sites A et B et par conséquent l'existence d'un grand nombre de composés présentant ce type de structure. Dans tous les cas, il y aura une déformation de la maille et le changement de symétrie correspondant.

- Si $t > 1$, le cation A remplit intégralement la cavité cuboctaédrique et le cation B est plus petit que la cavité octaédrique. Ce dernier se déplace alors hors du centre de sa cavité, suivant un des axes de symétrie principaux, pour réduire certaines distances B-O et diminuer la coordinence de B. Cette situation est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique. C'est le cas de BaTiO_3 et PbTiO_3 à température ambiante, pour lesquels les cations Ti^{4+} sont déplacés suivant un des axes d'ordre 4 (pour ces deux exemples, les cations A sont également déplacés suivant l'axe d'ordre 4), sans toutefois avoir de rotation des octaèdres.

- Si $t < 1$, le cation B remplit intégralement la cavité octaédrique et le cation A "flotte" dans la cavité cuboctaédrique. Il en résulte généralement une déformation de cette dernière par rotation des octaèdres, permettant ainsi de minimiser les distances A-O et d'abaisser la coordinence de A (ex : CaTiO_3). En outre, le cation peut également se déplacer hors du centre de sa cavité : c'est le cas de BiFeO_3 , pour lequel les octaèdres pivotent autour d'un axe

d'ordre 3 de la maille prototype (direction [111]) et où les cations A et B sont déplacés suivant ce même axe.

➤ **L'ionicité des liaisons anion-cation :**

La différence d'électronégativité moyenne entre les différents ions d'une pérovskite ABO_3 permet de rendre compte de la stabilité d'une telle structure [60]. Elle est définie par la

$$\text{relation suivante : } \Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2},$$

Avec χ_{A-O} : la différence d'électronégativité entre les ions A et O,

χ_{B-O} : la différence d'électronégativité entre les ions B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons cation-anion mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb comme PbTiO_3 , présentant des liaisons à caractère covalent plus importants, sont moins stables que des pérovskites présentant des liaisons plus ioniques comme SrTiO_3 ou BaTiO_3 .

I. 4. 3. La famille des titanio-zirconates de plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT)

Les solutions solides PZT constituent les matériaux de référence concernant les propriétés piézoélectriques et sont utilisés en tant que capteurs, actionneurs, sonars, MEMS, etc. Leurs propriétés piézoélectriques exceptionnelles ($d_{ij} \approx 400 - 450$ pC/N et $k_{33} \approx 0,70$) ont été largement mises à profit depuis les années 50. Par ailleurs, ceux-ci étant facilement polarisables et possédant un faible champ coercitif E_c , sont également de parfaits candidats pour les applications de type mémoire ferroélectrique (sous réserve d'éliminer les effets de fatigue de la polarisation).

Cette solution solide continue est obtenue à partir du titanate de plomb PbTiO_3 (ferroélectrique, tétragonal, $P4mm$: $a = 3,899$ Å et $c = 4,153$ Å, $T_c = 490^\circ\text{C}$) et du zirconate de plomb PbZrO_3 (antiferroélectrique, rhomboédrique, $R3m$, $a = 5,886$ Å, $b = 11,749$ Å, $c = 8,248$ Å, $T_c = 230^\circ\text{C}$). Dans ce cas, le site A est occupé par Pb et le site B par Zr et Ti.

Initialement établi par Jaffe [14], le diagramme de phase de ce système a été ensuite reconsidéré dans les années 2000 [61]-[63].

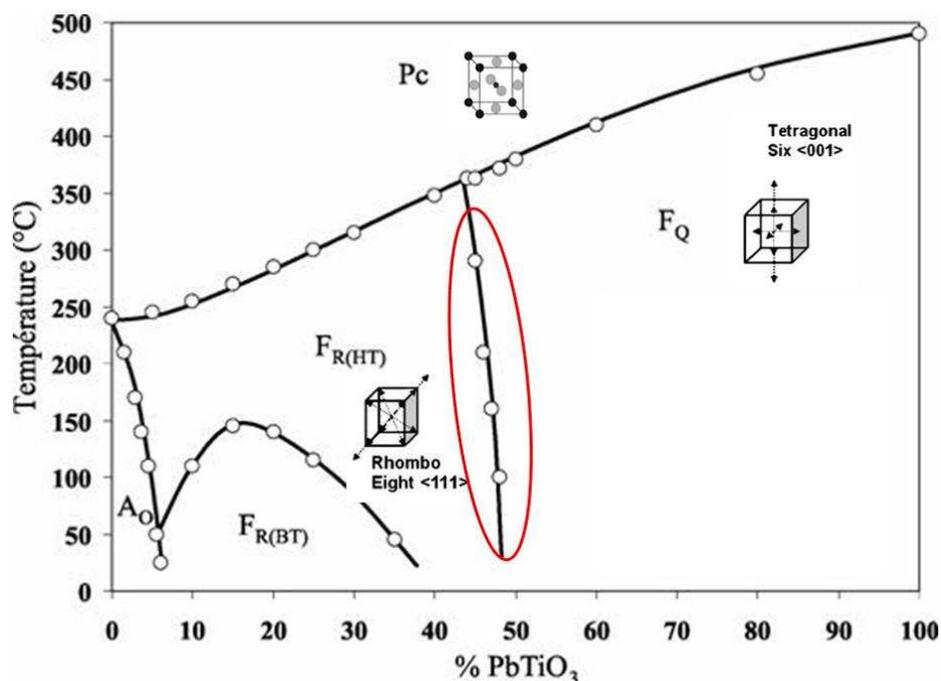


Figure 17 : Diagramme de phase de la solution solide $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$.

Avec P_c : domaine de stabilité de la phase paraélectrique cubique, A_0 : domaine de stabilité de la phase antiferroélectrique orthorhombique, $F_{R(BT)}$: domaine de stabilité de la phase ferroélectrique rhomboédrique $R3c$, F_Q : domaine de stabilité de la phase ferroélectrique tétragonale $P4mm$.

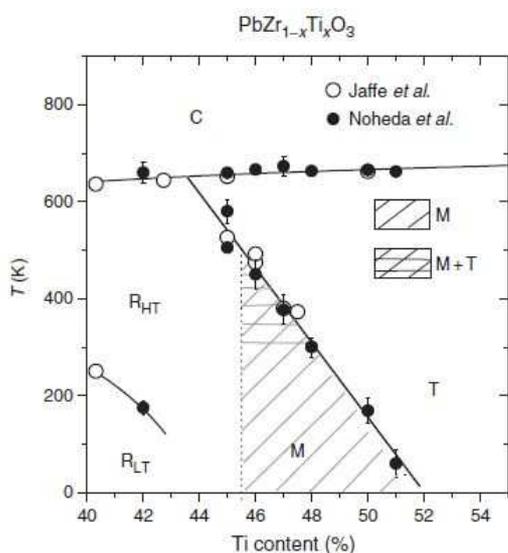


Figure 18 : Détail de la zone de transformation morphotropique (MPB) montrant la symétrie monoclinique du système PZT [63].

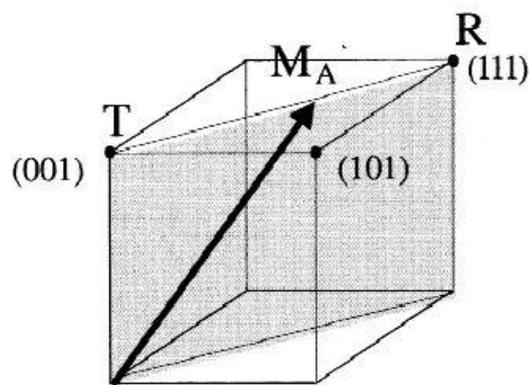


Figure 19 : Représentation de la rotation progressive dans le plan (110) de l'axe de polarisation de la phase tétragonale à la phase rhomboédrique.

La caractéristique essentielle de ce diagramme réside dans l'existence d'une **zone de transformation morphotropique** (MPB – *Morphotropic Phase Boundary*), qui au départ fut définie comme une zone biphasée de faible largeur, séparant la région ferroélectrique en 2 zones : une région riche en Ti de symétrie tétragonale ($P4mm$) et une riche en Zr de symétrie rhomboédrique contenant les phases $F_{R(HT)}$ et $F_{R(LT)}$ ($R3m$ et $R3c$) [14] (Figure 17). La MPB existe pour un taux de substitution $x \sim 0,48$ (soit un rapport volumique 50/50 entre les deux phases). C'est dans cette zone que les propriétés électromécaniques, ferroélectriques et piézoélectriques sont les meilleures.

L'origine de ces propriétés exceptionnelles a été pendant longtemps attribuée à la coexistence des deux phases (R+T) "métastables" autour de la frontière [14]. Cependant, ces deux phases ne sont pas reliées par des relations de groupe à sous groupe, rendant ce changement de symétrie abrupt un peu "surprenant". Ce n'est qu'au début des années 2000 que Noheda *et al.* [61] mirent en évidence l'existence d'une ou plusieurs(s) phase(s) intermédiaire(s) à basse température, sur une gamme de composition très étroite située entre ces deux phases (Figure 18). Cette phase, de symétrie monoclinique, offre une sorte de "passerelle" entre les phases tétragonale et rhomboédrique. La continuité est en fait assurée par une rotation de l'axe anisotrope avec le changement de la composition. En effet, cette phase monoclinique a la particularité de permettre aux cations de se déplacer dans un plan (au lieu d'une direction particulière), compris entre les directions $[111]_P$ et $[001]_P$, qui sont respectivement les directions de polarisation de la maille rhomboédrique et tétragonale (Figure 19). Ainsi, sous l'application d'un champ électrique, la réorientation des domaines ferroélectriques est facilitée, conduisant alors aux propriétés ferroélectriques et piézoélectriques "exceptionnelles" observées. Cependant, cette phase n'a été détectée qu'aux basses températures (20 K). À température ambiante, et en l'absence de contraintes, elle ne semble exister que dans un intervalle de composition très réduit (de 52 à 52,5 mol% en PZ).

Depuis, cette notion de MPB et de "passerelle" entre phase tétragonale et rhomboédrique a été mise en évidence dans des systèmes similaires tels que PMN-PT et PZN-PT. Bien que les fortes performances soient attribuées à cette MPB, son existence n'est pas irréfutable et le débat sur la composition à la MPB et tout simplement la définition même de la MPB est encore ouvert [64][65].

II. 2^{ème} partie : Les matériaux piézo-ferroélectriques sans plomb :

II. 1. Introduction/Contexte

Comme nous venons de le décrire précédemment (cf. § I. 4. 3.), actuellement, les matériaux piézo-, ferroélectriques les plus utilisés sont des matériaux à base de plomb, avec en particulier la famille phare des PZT.

Or, ces dernières années, le développement du matériel électrique et électronique a été marqué par la prise en compte des impacts sanitaires et environnementaux des matériaux utilisés. Des législations ont été mises en place dans le but de limiter les substances toxiques [66]. Parmi les éléments visés figurent notamment les métaux lourds (Pb, Cd, Hg, Cr^{VI}), tel que le plomb dont la toxicité n'est plus à démontrer [67]. Ces mesures sont complétées par des réglementations sur la récupération et le recyclage du matériel en fin de vie [68]. Dans l'Union Européenne, c'est la directive RoHS⁵ qui impose des restrictions sur l'usage des matériaux contenant du plomb. Bien que cette directive soit entrée en vigueur le 1^{er} juillet 2006, on peut estimer que quatre ans plus tard, 90% des "produits" concernés ne sont toujours pas totalement conformes.

Même si les céramiques piézo-, ferroélectriques sont (pour l'instant !) exclues du champ d'application de la directive, le développement de matériaux sans plomb constitue un axe majeur de la recherche sur les piézoélectriques. Ces recherches ont ainsi amené à revisiter et modifier certains matériaux piézoélectriques tels que KNbO_3 , BaTiO_3 , $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, etc., découverts en même temps que les PZT, mais dont les performances restent néanmoins inférieures. Parmi ces matériaux émergents constituant une bonne alternative aux matériaux à base de plomb, figurent les **structures à couches** (phases d'Aurivillius), le **titanate de baryum** (et ses dérivés), les **niobates d'alcalins** (Li/Na/KNbO_3) et les **titanates de bismuth et d'alcalin** ($\text{Na/K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$).

Les ferroélectriques à structure pérovskite constituent de manière générale les candidats les plus prometteurs en raison de la meilleure anisotropie de leurs propriétés. Par ailleurs, pour satisfaire à l'intégration dans différents dispositifs, les matériaux piézoélectriques sans plomb doivent répondre aux critères suivants :

- De forts coefficients de couplage électromécanique, qui reflètent les taux de conversion entre l'énergie mécanique et l'énergie électrique : k_p , k_t , k_{33} et k_{31} ,

⁵ *Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment*

- De fortes constantes piézoélectriques (et de faibles pertes associées),
- Mais également, une température de Curie (et/ou de dépolariation) élevée. En effet, celle-ci délimite leur gamme d'utilisation, $T_{\text{limite}} \sim 0,5 T_c$. C'est ce dernier critère qui explique qu'en dépit de ses bonnes propriétés électromécaniques, BaTiO_3 n'est pas le meilleur candidat car sa température de Curie ($T_c \sim 120^\circ\text{C}$) est trop faible pour la plupart des applications.

La Figure 20 présente une synthèse comparative des propriétés diélectriques (ϵ_r , Figure 20a) et piézoélectriques (d_{33} , k_p et k_{33} , Figure 20b, c, d) en fonction de la température de Curie dans le cas des principaux matériaux utilisés (PZT, BT, NBT, KNN). Aucun de ces matériaux sans plomb n'atteint, pour l'instant, les performances des PZT [69].

L'un des points clés pour pouvoir espérer intégrer ces matériaux sans plomb à la place des traditionnels PZT réside dans l'amélioration du d_{33} d'une part et l'augmentation de la température de dépolariation T_d d'autre part, raison pour laquelle la même "démarche" est désormais adoptée dans ces systèmes : solutions solides, dopage, formation de MPB, etc. [70].

Dans ce qui suit, les 4 principales familles de matériaux piézo-, ferroélectriques sans plomb vont être présentées, puis comparées.

II. 2. Les principales familles de matériaux piézo-, ferroélectriques sans plomb

II. 2. 1. BaTiO_3 et ses dérivés

Historiquement, BaTiO_3 fut le premier oxyde ferroélectrique utilisé dans les applications de type sonar en raison de ses bonnes propriétés piézoélectriques ($d_{33} = 190 \text{ pC/N}$ et $k_{33} = 0,5$). Il est ferroélectrique à température ambiante et possède une structure de symétrie tétragonale ($P4mm$, $a = b = 3,98 \text{ \AA}$ et $c = 4,01 \text{ \AA}$).

Cependant, ses principales limitations résident dans sa faible température de Curie ($T_c = 120^\circ\text{C}$), son faible coefficient de couplage électromécanique ($k_p = 0,35$ contre $0,65$ pour PZT) et dans l'existence de 3 transitions de phases, dont l'une se situant près de la température ambiante (Figure 21). C'est donc sous forme de solutions solides que ce composé connaît de nombreuses applications, en particulier sous forme de condensateurs multicouches où le paramètre intéressant n'est pas la ferroélectricité, mais la forte valeur de sa constante diélectrique. Ainsi, afin de moduler sa température de Curie et sa permittivité, BaTiO_3 est mis sous forme de solutions solides [71] ; la plus connue étant $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) où il est possible d'ajuster la température de Curie et la permittivité en fonction du rapport Ba/Sr [72].

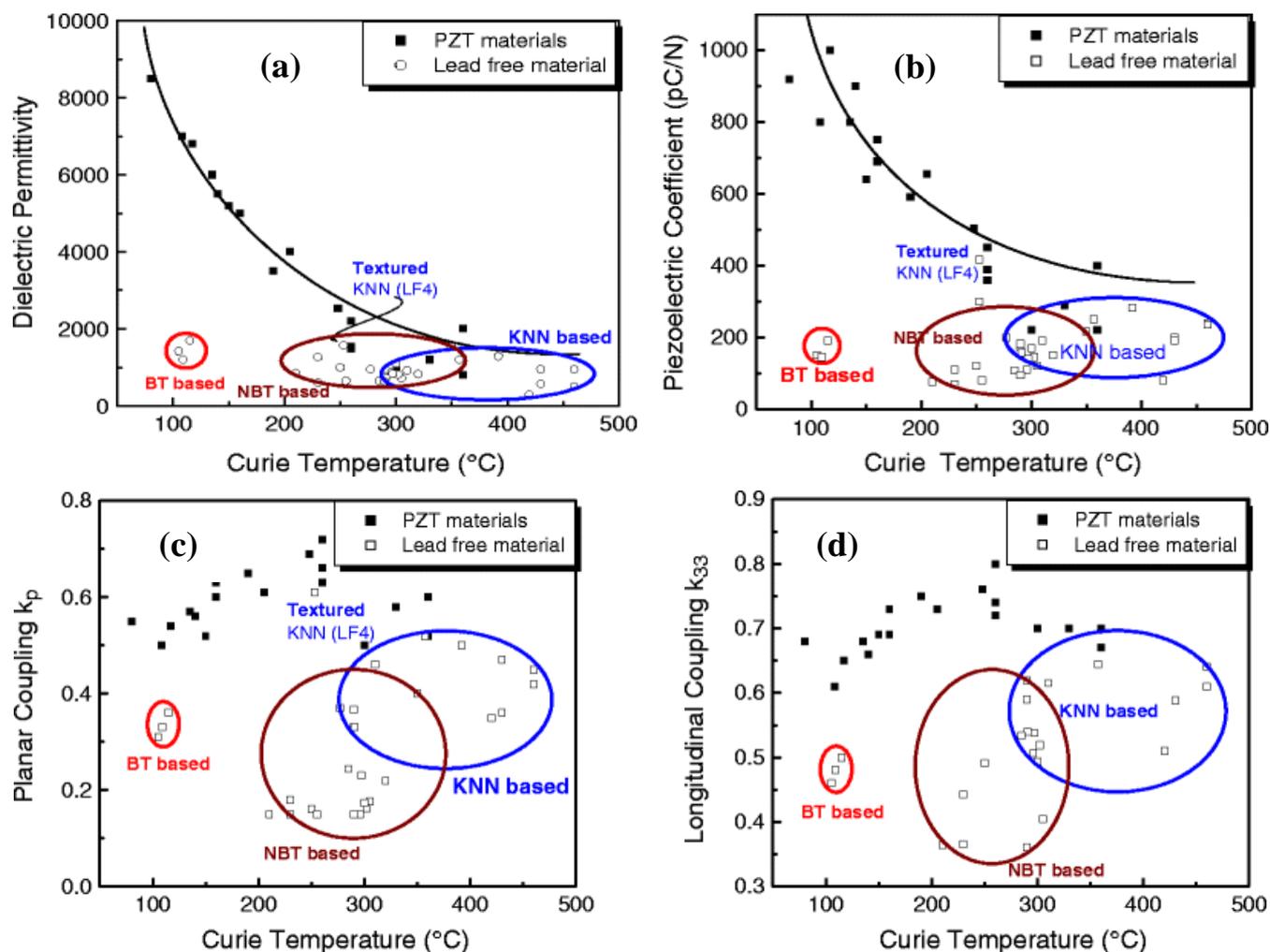


Figure 20 : Valeurs à température ambiante de (a) la constante diélectrique ϵ_r , et des constantes piézoélectriques (b) d_{33} , (c) k_p et (d) k_{33} en fonction de la température de Curie des PZT et des principaux matériaux sans plomb [69].

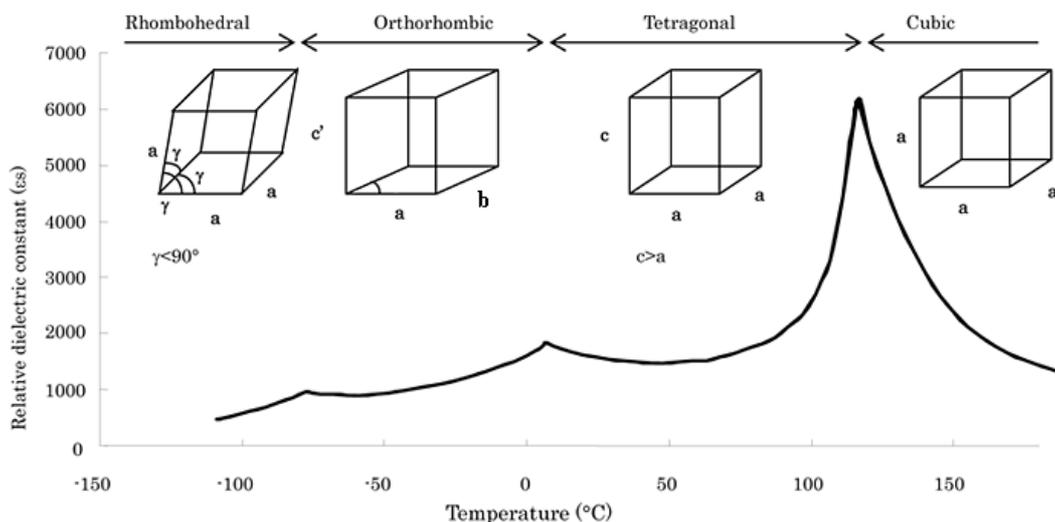


Figure 21 : Transitions de phase dans le titanate de baryum BaTiO_3 .

II. 2. 2. La famille des niobates alcalins (Na/K/Li) NbO_3 et ses dérivés

Les niobates alcalins possèdent une formule générale de type ANbO_3 (où $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$). La solution solide $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{NaNbO}_3$ résulte de la combinaison d'une phase ferroélectrique KNbO_3 (KN) et d'une phase antiferroélectrique NaNbO_3 (NN). Elle présente une zone de transformation morphotropique (MPB) pour $x \sim 0,50$ [73] (Figure 22). Ses caractéristiques sont les suivantes : $T_c \sim 420^\circ\text{C}$, $P_r \sim 33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $d_{33} \sim 160 \text{ pC}/\text{N}$ et $k_p \sim 0,45$.

Récemment, Saito [74] a proposé un composé original aux propriétés piézoélectriques sans précédent. Il s'agit d'une solution solide à base de $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN), LiNbO_3 (LN), LiTaO_3 (LT) et LiSbO_3 (LS) : $(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,10}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$, où dans ce cas, $d_{33} > 300 \text{ pC}/\text{N}$ et $T_c \sim 250^\circ\text{C}$ (Figure 23).

Une autre composition a également été proposée au sein de la solution solide $(1-x)(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Nb}_{0,925}\text{Ta}_{0,075})\text{O}_3-x\text{LiSbO}_3$ [75]. Pour $x = 0,035$, les propriétés piézoélectriques ($d_{33} = 244 \text{ pC N}^{-1}$, $k_p = 51\%$ et $k_t = 46\%$) et ferroélectriques ($P_r = 20,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 1,37 \text{ kV}/\text{mm}$ et $T_c = 354^\circ\text{C}$) ont été reportées.

Ces divers systèmes présentent néanmoins quelques inconvénients :

- Tout d'abord, la maîtrise de la stœchiométrie en alcalins est difficile en raison de la proximité entre la température de frittage (1100°C) et les températures de stabilité de KNbO_3 (1040°C) et de NaNbO_3 (1140°C). De plus, de légers changements de stœchiométrie entraînent la formation de phases secondaires. L'excès en K peut favoriser la densification, via la formation d'une phase liquide, mais la formation de ces phases hygroscopiques, explique la désintégration du matériau une fois celui-ci exposé à l'humidité ambiante.
- Par ailleurs, plusieurs variétés polymorphiques sont présentes. Le défi actuel est de déplacer les transitions polymorphiques pour améliorer la gamme de stabilité en température tout en maintenant ses bonnes propriétés piézoélectriques.
- Enfin, les éléments chimiques utilisés (Sc, Nb, Ta) sont coûteux et leur approvisionnement dans les années futures pourrait poser problème.

II. 2. 3. Structure de type phases d'Aurivillius

Ces structures en couches, découvertes dans les années 1950 par Aurivillius, répondent à la formulation générale $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ et se décrivent comme un empilement de blocs pérovskite $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, d'épaisseur variable (m blocs), séparés par des feuillets d'oxyde de bismuth $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ de type fluorine [76][77].

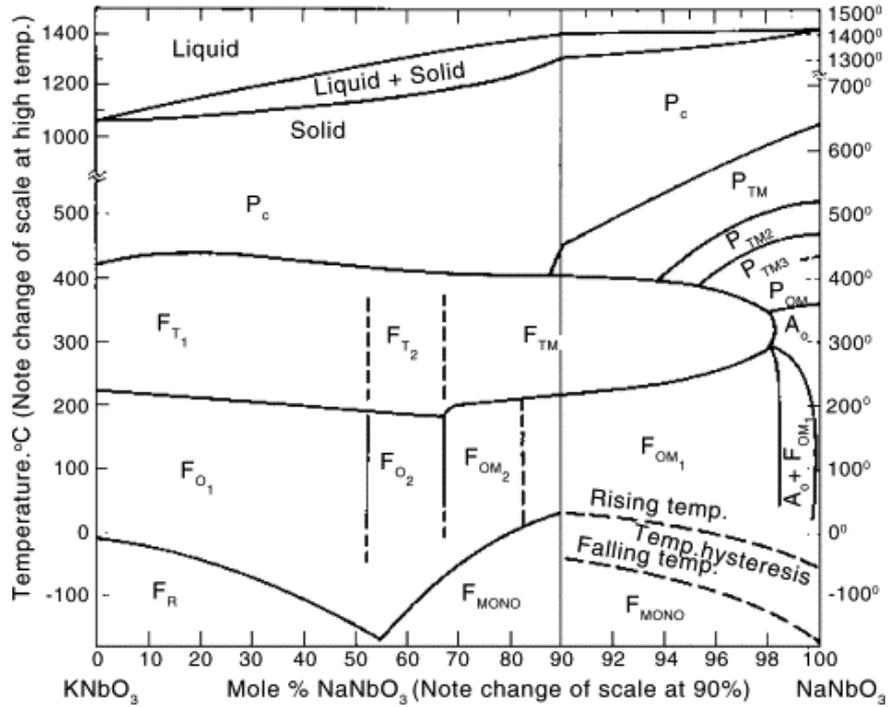


Figure 22 : Diagramme de phase du système $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$.
Noter la complexité par rapport à celui du système $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$.

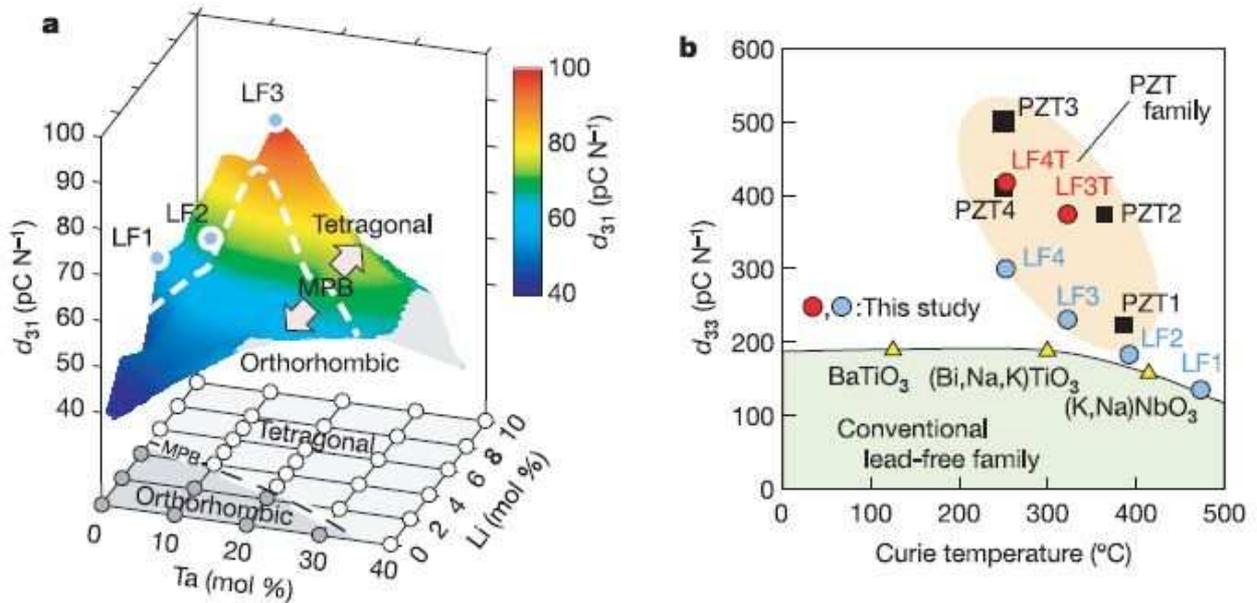


Figure 23 : (a) Évolution du coefficient piézoélectrique d_{31} de la solution solide $[(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ en fonction du taux y en Ta et x en Li (LF1 : $x = 0,06$; $y = 0$, LF2 : $x = 0,04$; $y = 0,10$ et LF3 : $x = 0,03$; $y = 0,20$).

(b) Évolution du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la température de Curie T_c dans le cas des principaux matériaux piézoélectriques sans plomb et des PZT

(PZT1 = $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$, PZT2 = $\text{Pb}_{0,988}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{0,976}\text{Nb}_{0,024}\text{O}_3$, PZT3 = PZT commercial, PZT4 : $[(\text{Pb}_{0,85}\text{Ba}_{0,15})_{0,9925}\text{La}_{0,005}](\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$, LF4 = $(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,10}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$).
Le symbole "T" signifie "texturé" [74].

A et B correspondent aux sites cuboctaédriques et octaédriques des feuillets pérovskites. A est un cation mono-, di- ou trivalent ($A = \text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}$) tandis que B est un cation de valence 4, 5 ou 6 ($B = \text{Ti}^{4+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}$).

Les phases d'Aurivillius les plus connues sont le titanate de bismuth $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO) où $m = 3$, et $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), où $m = 2$. La Figure 24 présente les structures de SBT (maille orthorhombique, $A2_1am$) et BTO (maille monoclinique, $B1a1$).

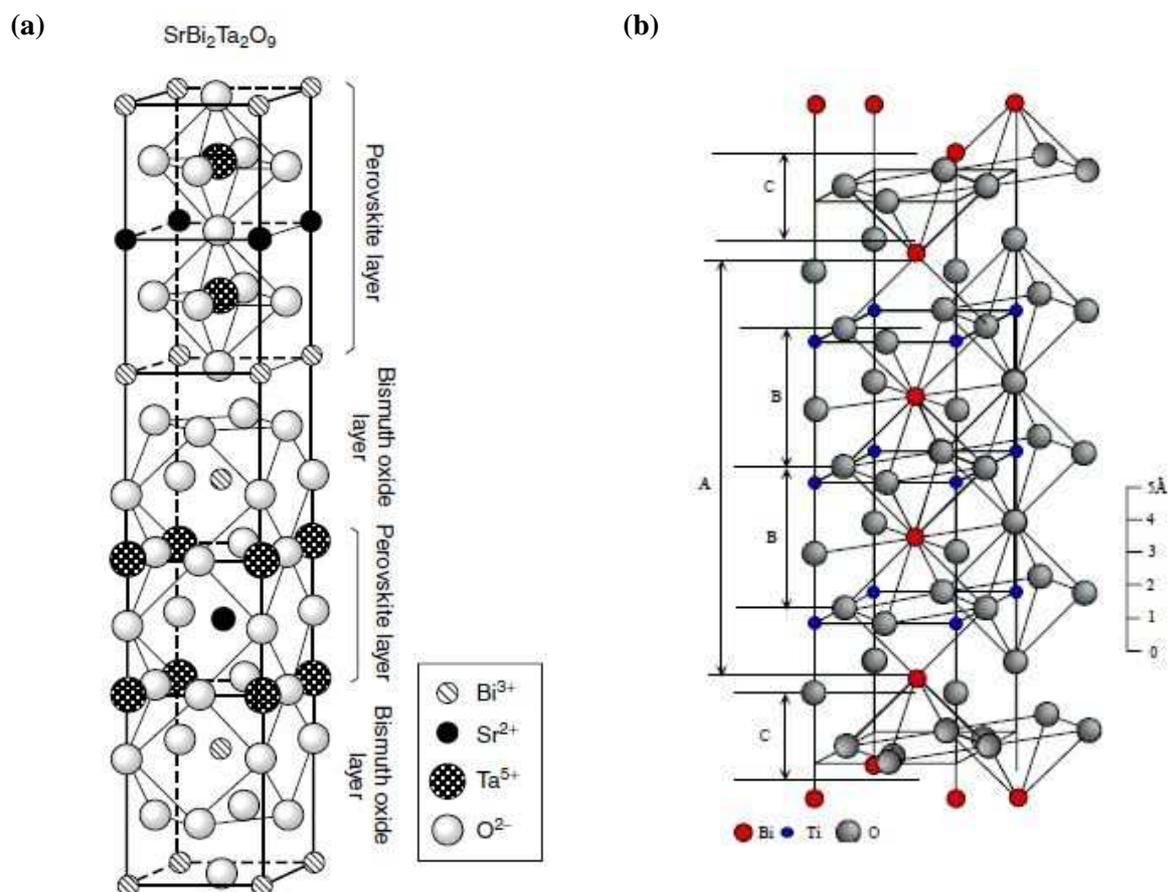


Figure 24 : Représentation à température ambiante des structures de : (a) $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) [82] et (b) Une demi maille pseudo-tétraogonale de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. A dénote les couches pérovskites $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$, C les couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ et B une maille élémentaire de l'hypothétique structure pérovskite BiTiO_3 [83].

En raison de leur structure en "couches", les propriétés de ces matériaux présentent un fort degré d'anisotropie. En effet, la polarisation P_s est dans le plan ab [78][79].

Ces ferroélectriques à feuillets d'oxyde de Bi ont connu un intérêt considérable au milieu des années 90, où Paz de Araujo *et al.* [80][81] ont montré que les condensateurs à base de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ et $\text{SrBi}_4\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ne sont pas sujets à la fatigue même après 10^{12} cycles, présentent de bonnes propriétés de rétention, de fortes températures de Curie, un faible champ coercitif et de faibles courants de fuite, même dans le cas de films dont l'épaisseur est inférieure à 100 nm.

Ces matériaux fatiguent peu en raison de leur structure intrinsèque en couches d'oxyde de Bi. La position de ces couches "chargées" dans le réseau permet alors une auto-régulation pour compenser les charges d'espace [84]. La résistance à la fatigue de BTO peut être améliorée en substituant les Bi près de l'octaèdre Ti-O avec des éléments comme La ou Nd. On obtient alors les composés : $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) et $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNT).

Ces phases d'Aurivillius présentent néanmoins quelques inconvénients : de faibles valeurs de polarisation rémanente ($P_r \approx 4 - 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) et de coefficients piézoélectriques ($d_{ij} \approx 5 - 10 \text{ pC}/\text{N}$) tandis que les faibles champs coercitifs ($E_c \approx 60 \text{ kV}/\text{cm}$) augmentent beaucoup dans le cas de champs excitateurs à haute fréquence (MHz). Enfin, la synthèse des couches nécessite une température de cristallisation relativement élevée ($> 700^\circ\text{C}$ contre $500 - 600^\circ\text{C}$ dans le cas de la plupart des oxydes ferroélectriques).

II. 2. 4. Un multiferroïque intrinsèque : BiFeO_3

Le ferrite de bismuth BiFeO_3 (BF) est le modèle de base des multiferroïques en raison de la coexistence d'un ordre ferroélectrique ($T_c = 810^\circ\text{C}$) et antiferromagnétique (température de Néel : $T_N = 370^\circ\text{C}$) et de la relative simplicité de sa formule chimique.

À température ambiante, BF est de symétrie rhomboédrique ($a_p = 3,965 \text{ \AA}$, $\alpha_p = 89,3-89,4^\circ$, groupe d'espace $R3c$) [85]. L'une de ses caractéristiques est que c'est l'un des seuls matériaux qui soit à la fois magnétique et ferroélectrique avec une forte polarisation électrique à 300 K [86].

Ce matériau est principalement étudié sous forme de couches minces pour lesquelles le choix d'un substrat judicieux permet de moduler la structure et les propriétés ferroélectriques par un effet de contrainte. En effet, Wang *et al.* notent une amélioration de la polarisation rémanente d'un ordre de grandeur dans le cas de films minces contraints de BF [87], la structure n'étant alors plus rhomboédrique, mais monoclinique.

Très récemment, une manifestation pour le moins surprenante de l'influence de la contrainte sur le film a été reportée dans le cas de couches minces de BiFeO_3 . En effet, Zeches *et al.* [88] ont mis en évidence la formation d'une MPB entre deux phases de structure différente (T+R) sous l'effet de contraintes. L'intérêt, outre que les propriétés soient améliorées dans la MPB, réside dans la possibilité de créer une MPB, non pas par une substitution chimique (solution solide), mais en jouant sur l'état de contraintes du film.

Le Tableau 1 résume les principaux avantages et inconvénients de chaque famille de matériaux ferroélectriques sans plomb.

Candidat sans plomb	Avantages	Inconvénients
BaTiO_3	$d_{33} = 190 \text{ pC/N}$ $k_{33} = 0,5$	4 variétés polymorphiques $T_c = 120^\circ\text{C}$
<ul style="list-style-type: none"> • $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ • $(\text{Na}, \text{K})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $d_{33} = 80 \text{ pC/N}$ Ferroélectrique jusqu'à 230°C <ul style="list-style-type: none"> • $d_{33} = 180 \text{ pC/N}$ $T_c = 300^\circ\text{C}$	Fuites électriques importantes
$(\text{Na}, \text{K}, \text{Li})\text{NbO}_3$	$T_c = 200^\circ\text{C}$	Diagramme de phase complexe Transitions de phase
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$T_c = 685^\circ\text{C}$	$k_{33} = 0,1-0,2$ Faibles d_{ij}

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des 4 grandes familles de matériaux piézoélectriques sans plomb à structure pérovskite.

Compte tenu de ses caractéristiques, mais également des compétences au sein du laboratoire, notre choix s'est porté sur le titanate de sodium et de bismuth : $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$.

II. 2. 5. Un candidat prometteur : $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT)

II.2.5. a) Contexte de la thèse

Le titanate de sodium et de bismuth $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) a été synthétisé pour la première fois en 1961 par Smolenski *et al.* [89], en même temps que les PZT. Cependant, contrairement à son homologue à base de plomb, NBT a seulement connu un regain d'intérêt ces dernières années en raison des nouvelles normes environnementales. Comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants, NBT constitue une bonne alternative au remplacement des matériaux à base de plomb. Par ailleurs, depuis de nombreuses années, le laboratoire SPCTS s'est spécialisé dans l'étude de ce matériau à l'état massif, notamment sous forme de solutions solides : $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT-KBT), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ (NBT-PT) [90], $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (NBT-BT), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ (NBT-ST), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-CaTiO}_3$ (NBT-CT) [91], $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ (NBT-BF) [92]. Des couches minces de NBT ont également été synthétisées par voie chimique [96] et, plus récemment, une étude approfondie de la structure de NBT et de ses transitions de phase a été réalisée par microscopie électronique à transmission [92]-[95].

II.2.5. b) État de l'art sur le composé étudié NBT

Bien que de nombreuses études aient été entreprises, aussi bien à travers des approches "globales" (DRX, neutrons) que "locales" (MET, EXAFS), la compréhension de la structure de NBT à température ambiante ainsi que ses transitions de phase sont encore loin d'être complètement élucidées.

b) 1. Structure de NBT à température ambiante

Ce composé appartient à la famille des pérovskites ABO_3 doublement substituées sur le site A, au même titre que $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ [97]. En effet, le site A est occupé de manière aléatoire par deux cations (Na^+ et Bi^{3+}), de tailles comparables ($r_{\text{Na}^+} = 0,97 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Bi}^{3+}} = 0,96 \text{ \AA}$), mais de charges différentes, tandis que le site B est occupé par le titane.

b) 1. 1. Structure moyenne de NBT à température ambiante

La maille a d'abord été décrite comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique $R3m$ [98]. Les études récentes menées par diffraction des neutrons sur monocristal ont permis de préciser que le groupe d'espace était $R3c$ [99] et les paramètres de la maille multiple hexagonale ont été déterminés comme étant : $a_H = 5,4887 \text{ \AA}$ et $c_H = 13,5048 \text{ \AA}$ [100].

D'après les valeurs des rayons ioniques donnés par Shannon et Prewitt, le facteur de Goldschmidt vaut $t = 0,99$. Étant donné que $t < 1$, une légère distortion est attendue par rapport à la maille pérovskite prototype. En fait, deux distorsions sont observées expérimentalement :

- Les octaèdres d'oxygène présentent des rotations correspondant au système de tilts $a^- a^- a^-$ (Notation de Glazer) [101]. Les trois rotations autour des trois axes principaux de la pérovskite sont équivalentes et elles correspondent par conséquent à une seule rotation autour de l'axe $[111]_P$ de la structure prototype (Figure 25a). Du fait de cette rotation, la maille de NBT est doublée suivant l'axe $[111]_P$, équivalent à l'axe c de la maille hexagonale (Figure 25b).
- Les cations A, tout comme les cations B, ne sont pas situés respectivement au centre des cavités cuboctaédriques et octaédriques, mais sont déplacés selon la direction de l'axe d'ordre 3 (dans la maille pseudo-cubique, le long de $[111]_P$) (Figure 25c). C'est ce déplacement qui confère à NBT son caractère polaire et les propriétés qui en découlent.

Cette maille rhomboédrique $R3c$ est donc une supermaille d'un sous-réseau pérovskite. Les paramètres de NBT, selon le système cristallin considéré, sont décrits dans le Tableau 2.

Système cristallin considéré	Paramètres de maille
Hexagonal	$a_H = 5,4887 \text{ \AA}$; $c_H = 13,5048 \text{ \AA}$
Pseudo-cubique	$a_P = 3,887 \text{ \AA}$, $\alpha_P = 89,829^\circ$

Tableau 2 : Paramètres de maille de NBT à température ambiante.

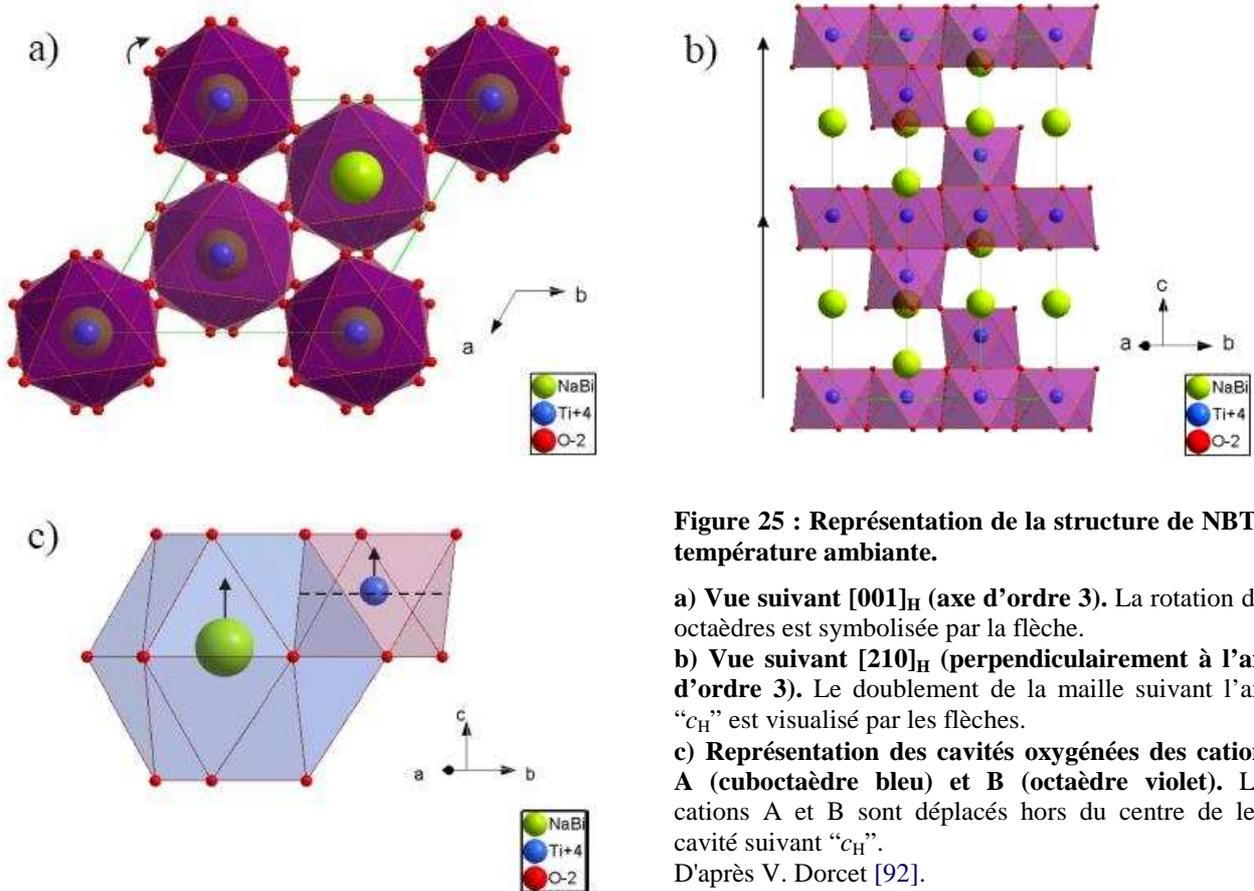


Figure 25 : Représentation de la structure de NBT à température ambiante.

a) Vue suivant $[001]_H$ (axe d'ordre 3). La rotation des octaèdres est symbolisée par la flèche.

b) Vue suivant $[210]_H$ (perpendiculairement à l'axe d'ordre 3). Le doublement de la maille suivant l'axe " c_H " est visualisé par les flèches.

c) Représentation des cavités oxygénées des cations A (cuboctaèdre bleu) et B (octaèdre violet). Les cations A et B sont déplacés hors du centre de leur cavité suivant " c_H ".
D'après V. Dorcet [92].

b) 1. 2. Autres particularités structurales de NBT à température ambiante

Si la structure moyenne de NBT correspond bien au groupe d'espace $R3c$, des écarts importants ont été constatés au niveau local. En effet, compte tenu de l'occupation statistique ($1/2 \text{ Na}$, $1/2 \text{ Bi}$) en site A, la question d'un ordre local Na/Bi s'est posée.

Les différentes expériences menées *in situ* en température par diffraction des rayons X et des neutrons sur poudres ont montré l'existence d'un désordre structural entre les cations du site A [100][102][103]. Par contre, d'autres travaux menés par spectroscopie Raman et IR [104], ainsi que par diffusion inélastique des neutrons [99], suggèrent l'existence d'un ordre local entre les cations Na^+ et Bi^{3+} sur une large gamme de température, incluant les trois variétés polymorphiques de NBT.

Des expériences de diffraction des neutrons et des rayons X (2002) ont montré que le déplacement du bismuth selon l'axe polaire était plus important que celui du sodium [100].

Par ailleurs, des études EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) (2005) ont montré qu'il existait pour le bismuth, en plus du déplacement suivant l'axe d'ordre 3, une composante radiale de déplacement perpendiculairement à cet axe [106]. La direction de ce déplacement supplémentaire varie d'un site à l'autre et est probablement dynamique.

Lors d'une étude en pression par diffusion des rayons X, J. Kreisel *et al.* (2003) [108] ont montré que les pics de Bragg sont déformés par des étirements asymétriques et que les diagrammes possèdent également des trainées de diffusion diffuse assez épaisses. Leur présence a été attribuée à l'existence de zones de type Guinier-Preston très fines, orientées selon la direction $[100]_P$ de la maille pseudo cubique. Ainsi, au déplacement cationique classiquement invoqué selon $[111]_P$ viendrait s'ajouter un déplacement supplémentaire du bismuth suivant la direction $[100]_P$. Un groupe d'espace monoclinique résultant Cm a été proposé pour décrire la structure de ces zones de Guinier-Preston. En outre, des simulations Monte-Carlo ont montré que les zones de Guinier-Preston ne correspondent pas à une région de ségrégation de sodium ou de bismuth.

Balagurov *et al.* (2006) [107] ont révélé par diffraction des neutrons l'existence d'une modulation incommensurable suivant une direction de type $\langle 100 \rangle_P$. Selon ces auteurs, cette modulation serait induite par l'existence d'un ordre local entre les cations Na^+ et Bi^{3+} sur le site A, ayant pris naissance à plus haute température dans la phase tétragonale.

V. Dorcet *et al.* (2008) [93] ont montré, par microscopie électronique en transmission, outre la présence d'une structure rhomboédrique, l'existence de plaquettes tétraogonales $(001)_T$. Celles-ci se développent dans les trois plans de base de la structure cubique prototype et sont distribuées de façon hétérogène dans la matrice $R3c$. Ces plaquettes seraient alors responsables de l'existence de la phase modulée monodimensionnelle $\langle 100 \rangle_P$ qui se développe localement au sein des cristaux et expliquent donc l'écart à la symétrie cristalline $R3c$ généralement invoqué dans NBT. Cette phase modulée est alors due à une modulation de contraintes à l'interface entre plaquette et matrice.

Plus récemment, P.A. Thomas *et al.* (2010) [109] ont confirmé les observations précédentes, à savoir l'existence d'une structure locale ou l'inclusion d'une phase différente dans la structure moyenne rhomboédrique, ou une structure modulée de périodicité caractéristique de 40 Å. Ces auteurs ont par la suite suggéré une maille monoclinique [110].

Nous voyons bien à travers toutes ces études que la structure de NBT à l'échelle locale n'est pas encore totalement comprise. L'une des particularités de NBT est de cristalliser à température ambiante dans une structure moyenne non-cubique (rhomboèdre déformé), ce qui

le distingue d'un grand nombre de relaxeurs. La présence simultanée de tilts d'octaèdres et de déplacements des cations est à l'origine d'une succession complexe de transitions de phases structurales et diélectriques en fonction de la température, qui sont présentées plus en détail dans la thèse de V. Dorcet [92]. Par ailleurs, NBT présente *à la fois* un ordre ferroélectrique à longue distance et un comportement relaxeur, ce qui le distingue des ferroélectriques "classiques" comme BaTiO_3 et des relaxeurs comme PMN.

b) 2. Propriétés physiques (diélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques) de NBT

À température ambiante, NBT est ferroélectrique et possède les propriétés suivantes : une polarisation rémanente $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ associé à un champ coercitif $E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$ [97],[111]-[113]. À noter que le champ coercitif mesuré sur monocristal est plus faible (28 kV/cm). Sa température de Curie est $T_c = 320^\circ\text{C}$ (dans ce cas, la température de Curie ne correspond pas à une transition structurale mais à la température du maximum de la permittivité diélectrique) et sa température de dépolarisation T_d , correspondant à l'apparition d'une variété antiferroélectrique, est d'environ 220°C .

En qualité de ferroélectrique, NBT possède également de bonnes propriétés piézoélectriques : $d_{33} = 78 \text{ pC}/\text{N}$, $d_{31} = 15 \text{ pC}/\text{N}$, $d_{15} = 87 \text{ pC}/\text{N}$, $k_{33} = 0,47$ [114].

Enfin, ses propriétés diélectriques sont les suivantes : $\epsilon_r \sim 500$ et $\tan \delta = 0,04 - 0,05$ pour une fréquence $F = 100 \text{ kHz}$.

b) 3. Avantages et inconvénients de NBT

En dépit de bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, le point faible de NBT réside dans l'existence de fuites diélectriques importantes, expliquant les problèmes généralement rencontrés lors du processus de polarisation. Les forts courants de fuite observés résultent de la vaporisation du Bi et donc de la création de lacunes d'oxygènes, qui fixent (ancrent) les parois de domaines [115].

Afin de palier ce problème, deux solutions sont envisagées : jouer sur la composition en site A [116], doper et/ou former des solutions solides [117].

b) 4. Influence de la stœchiométrie

Un problème intrinsèque à ce composé concerne le contrôle rigoureux de sa stœchiométrie, eu égard à la forte volatilité de certains éléments présents (Na et Bi). L'une des solutions utilisées consiste, lors de sa synthèse à l'état solide, à diminuer le taux de titane d'environ 1% pour compenser les pertes dues à la synthèse.

Quelques études ont notamment été entreprises concernant les problèmes de non-stœchiométrie de ce composé :

- **Effet du Na** : Spreitzer *et al.* [118] ont montré que la structure de NBT pouvait supporter jusqu'à 6% de lacunes de sodium en site A. La présence de ces lacunes diminue la distorsion de la maille (α_p augmente, $90-\alpha_p$ diminue). La déficience en Na induit une diminution de la polarisation rémanente et une augmentation du d_{33} , tandis que le champ coercitif reste constant. Ces résultats sont en accord avec ceux de Sung *et al.* [119] qui montrent en plus que la déficience en Na conduit à une diminution de la T_d . Ces résultats sont conformes à ceux de Takenaka où il a été montré que le d_{33} augmentait avec la teneur en Bi et diminuait avec celle en Na [116]. La température de dépolarisation T_d est en effet dépendante de la distorsion et de la tétragonalité définie par le rapport c/a .
- **Effet du Bi** : Wang *et al.* ont montré que jusqu'à 6 mol% d'excès en Bi, NBT restait monophasé [120]. L'augmentation en Bi se traduit par une augmentation de la permittivité et des pertes diélectriques. Les constantes piézoélectriques (k_p et d_{33}) sont quant à elles maximales pour un excès de 1 mol% en Bi [121].
- **Effet du site A (Na+Bi)** : Zuo *et al.* [122] notent qu'avec un excès en site A (1 mol%), la permittivité et les pertes diélectriques diminuent tandis que les constantes piézoélectriques (d_{33} et k_p) augmentent.

b) 5. NBT sous forme de solutions solides

Dans le but de pallier ces problèmes (stœchiométrie et courants de fuites), mais également d'améliorer les propriétés piézoélectriques, NBT a été modifié par formation de solutions solides [123]. En effet, la présence d'une symétrie rhomboédrique en dessous de la température de Curie suggère la possibilité d'obtenir une frontière morphotropique par formation de solution solide avec un autre composé ferroélectrique de structure tétragonale (analogie avec le système PZT).

Les solutions solides les plus connues sont : $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (NBT-BT), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT-KBT), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ (NBT-BF), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$ (NBT-NN), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ (NBT-ST) [124][125], $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ (NBT-PT), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-NaTaO}_3$ [126], etc. Dans le cas des solutions solides $(1-x)\text{NBT-xBT}$ et $(1-x)\text{NBT-xKBT}$, une MPB existe respectivement pour $x = 0,06\text{-}0,07$ et $0,16\text{-}0,20$. L'un des systèmes actuellement le plus étudié est le système ternaire NBT-BT-KBT [116], [127]-[129].

Notons enfin que les propriétés NBT et ses dérivés ont déjà été mises à profit dans diverses applications de type transducteurs médicaux à ultrasons [130], filtres micro-onde [131] et actionneur cymbale [132].

III. 3^{ème} partie : État de l'art sur les couches minces de NBT (et systèmes similaires).

Si depuis sa découverte en 1961, l'étude des propriétés structurales et électriques de NBT à l'état massif ont fait l'objet de nombreux travaux, et sont maintenant plus ou moins connues, ses propriétés sous forme de couches minces restent encore relativement méconnues. En effet, la littérature concernant la synthèse et les propriétés de films minces de NBT n'est pas très abondante. Les premiers travaux publiés datent de 2004. Au commencement de ce travail de thèse en octobre 2007, un nombre limité de publications était disponible : environ 20-25, en incluant les solutions solides. À titre de comparaison, on pouvait dénombrer au moins 3000 publications dans le cas des films minces de PZT.

Depuis ces trois dernières années, un nouvel élan a été donné à l'élaboration de ce matériau sous forme de couches minces, comme en atteste le nombre de publications croissant depuis ces 3 dernières années [66]. Le Tableau 3 recense les principaux résultats publiés dans la littérature à ce jour : les articles parus dans le cadre de cette thèse ne sont pas mentionnés ici, mais feront l'objet de discussions au sein des Chapitres IV et V.

Notre étude s'inscrivant dans ce contexte et afin d'appréhender au mieux la complexité de ce système, un état de l'art concernant l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces de NBT et ses dérivés va être présenté.

[Réf] Auteurs (Année)	Technique de dépôt	Hétérostructure épaisseur	Orientation préférentielle	Propriétés ferroélectriques			Propriétés diélectriques		
				E_{appl} (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	F	ϵ_r	Tan δ
[133] Tang <i>et al.</i> (2004)	SG	Au/NBT/Pt/Ti⁶ $t = 300$ nm	(111)	200	20,9	112	100 kHz	171	0,024
[134] Zhou <i>et al.</i> (2004)	RF magnetron sputtering	X/NBT/Pt/Ti $t = 170$ nm	Polycristallin	147	11,9	37,9	100 kHz	470	0,05
[135] Wang <i>et al.</i> (2006)	X	X/NBT/X X	Polycristallin	X	0,5	$V_c = 0,9$ V	X	X	X
[136] Yang <i>et al.</i> (2005)	CSD	X/NBT/Pt/Ti $t = 300$ nm	(110)	100	0,45	15	1 MHz	375	0,087
[137] Yu <i>et al.</i> (2007)	SG	Au/NBT/Pt/Ti $t = 600$ nm	Polycristallin	1100	8,3	200	100 kHz	277	0,02
[138] Hayashi <i>et al.</i> (2007)	CSD	Pt/NBT/Pt/Si $t = 400$ nm	Polycristallin	~ 550	15	160	X	X	X
[139] Duclère <i>et al.</i> (2008)	PLD	(Au,Pd)/NBT/Pt/c-Al ₂ O ₃ $t = 370$ nm	Polycristallin, Épitaxie (111)	~ 540	15,9	126	X	X	X
[140] Xu <i>et al.</i> (2008)	MOD	Au/NBT/Pt/Si $t = 450$ nm	Polycristallin	550	~ 10	130	1 kHz	464	0,04
[141] Quignon <i>et al.</i> (2009)	RF magnetron sputtering	Pt/NBT/Pt/Si $t = 750$ nm	(110)	700	5	55	X	520	0,03
[142] Kim <i>et al.</i> (2010)	SG	NBT/Si	Polycristallin	X	X	X	X	10	X

Tableau 3 : Synthèse des principaux résultats reportés dans la littérature concernant les couches minces de NBT. Le symbole X correspond à une donnée non reportée. En gras, est présenté le "jeu" de données "références".

⁶ Pt/Ti : substrat de Pt/Ti/SiO₂/Si ; Pt/Si : substrat de Pt/TiO₂/SiO₂/Si.

III. 1. Élaboration de couches minces de NBT et dérivés

Les principaux travaux effectués sur couches minces de NBT et ses dérivés sont récapitulés dans Tableaux 3, 4 et 5.

Que ce soit dans le cas de films minces de NBT [133],[135]-[138],[140],[142]-[148] ou de ses dérivés (NBT-KBT [149]-[151], NBT-CT [152], NBT-PT [153]-[156], NBT-BT [157]-[159], NBT-ST [160]-[162]), la voie chimique (sol-gel : SG, dépôt chimique en phase liquide – CSD, décomposition d'organométallique – MOD) a été principalement utilisée (Tableau 4). En effet, celle-ci permet un meilleur contrôle de la composition chimique, composition qu'il est important de maîtriser compte tenu de la forte propension conjointe du sodium et du bismuth à se volatiliser.

Dans certains cas, les auteurs mentionnent des difficultés à obtenir un film monophasé par aérosol CVD, MOCVD à injection [145], sol-gel [143], et ce, en dépit d'un enrichissement préalable de la solution "précurseur".

Dans le cas de la voie physique (Tableau 5), deux techniques ont été explorées : la pulvérisation RF magnétron dans le cas de couches minces de NBT (Zhou *et al.* [134], Quignon *et al.* [141]) et NBT-BF (Wu *et al.* [172]) et l'ablation par laser pulsé pour NBT (Duclère *et al.* [139]), $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,2}\text{Li}_{0,1})_{0,5}\text{TiO}_3$ (Wang *et al.* [163], Lei *et al.* [164]), NBT-BT (Cheng *et al.* [165], Dinescu *et al.* [166][167]) et NBT-KBT-BT (Abazari *et al.* [168]) Cependant, dans certains cas [139], les films de NBT ne sont pas monophasés.

La majorité des travaux concernent NBT et ses dérivés, tels que des hétérostructures (multicouches) à base de NBT : BF/NBT [169], BT/NBT-BT/BT [170], BF/NBT-BT [171], ou encore des films épais de NBT-KBT [173]-[177].

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, un excès en Na et/ou Bi est très souvent introduit dans la solution précurseur ou dans la cible de départ dans le but de compenser leurs pertes lors des traitements thermiques, soit uniquement le Bi [155][157][160] ou le Na [137], soit les deux [139][158]. Enfin, dans certains cas, un recuit sous O_2 permet d'éviter ou d'atténuer la formation de phases secondaires type pyrochlore [137].

Dans le cas de films minces de NBT-BT par CSD, une étude concernant l'influence du Bi a été menée. Les auteurs notent une augmentation de la taille de grains avec l'excès de Bi [158] et une amélioration des propriétés ferroélectriques et diélectriques.

Outre le contrôle de la composition chimique, la température est un paramètre clé. La température de cristallisation de NBT semble se situer vers 600-700°C. Enfin, notons que des films minces de NBT ont été synthétisés à une température de 450°C par CSD [148].

[Réf] Auteurs (Année)	Hétérostructure TE/FE/BE	Orientation	Propriétés ferroélectriques			Propriétés diélectriques			Autres
			E_{appl} (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	F	ϵ_r	Tan δ	
Films minces de $(\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x)_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ((1-x)NBT-xKBT)									
[149] Yang <i>et al.</i> (2005)	Pt/0,8NBT-0,2KBT/Pt/ Si Si(111) $t = 285$ nm	Polycristallin, sans aucune orientation préférentielle	140	2,35	38	1 MHz	300	0,045	Fatigue : $1,5 \times 10^{10}$ cycles de tension C-V Etude $C = f(T)$
[150] Yu <i>et al.</i> (2007)	Au/0,85NBT-0,15KBT/Pt/Ti $t = 520$ nm	Polycristallin, sans aucune orientation préférentielle	1000	13,8	< 100	100 kHz	360	0,059	
[151] Zhang <i>et al.</i> (2008)	(1-x)NBT-xKBT/Quartz $x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$ $t = 570, 510, 450$ nm	Polycristallin, sans aucune orientation préférentielle	X	X	X	X	X	X	Propriétés optiques
Films minces de $\text{Ca}_{0,18}\text{Na}_{0,32}\text{Bi}_{0,50}\text{TiO}_3$ (CNBT)									
[152] Xu <i>et al.</i> (2010)	Au/CNBT/Si/Au $t = 300$ nm	NBT + phase secondaire	167	~ 1,03	> 133	X	X	X	
Films minces de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ((1-x)NBT-xST)									
[160] Fu <i>et al.</i> (2008)	Pt/(1-x)NBT-xST/Pt/Si $x = 0,2 ; 0,5 ; 0,8$ $t = 400$ nm	Polycristallin, sans aucune orientation préférentielle	X	X	X	100 kHz	2258 1092 347	< 0,05	
[161] Wang <i>et al.</i> (2009)	Au/(1-x)NBT-xST/Si(100) $x = 0,13 ; 0,15 ; 0,18 ; 0,20$ $t = 300$ nm	NBT + phase secondaire ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)	X	1,05 ; 0,5 ; 0,3 ; 0,25	75 ; 54,3 ; 49,1 ; 52	X	X	X	Fatigue : 10^9 cycles de tension C-V
Films minces de $\text{Na}_{0,5}\text{Y}_x\text{Bi}_{0,5-x}\text{TiO}_3$ (YNBT)									
[178] Kang <i>et al.</i> (2010)	Pt/ $\text{Na}_{0,5}\text{Y}_x\text{Bi}_{0,5-x}\text{TiO}_3$ /Pt/Ti $x = 5$ mol% $t = 300$ nm	Polycristallin, sans aucune orientation préférentielle	X	4,6	X	X	450	0,024	

[Réf] Auteurs (Année)	Hétérostructure TE/FE/BE	Orientation	Propriétés ferroélectriques			Propriétés diélectriques			Autres
			E_{appl} (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	F	ϵ_r	Tan δ	
Films minces de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ ((1-x)NBT-xPT)									
[153] Wang <i>et al.</i> (2004)	Au/0,87NBT-0,13PT/Pt/Si $t = 200$ nm	Polycristallin, sans aucune orientation préférentielle	200	1,5	56	X	X	X	Fatigue : 3×10^{10} cycles de tension C-V $\epsilon_r = f(T)$
[154] Wang <i>et al.</i> (2006)	TE/(1-x)NBT-xPT/Pt/Ti $x = 0,9$ $t = 450$ nm	Polycristallin, sans aucune orientation préférentielle	445	~ 5	~ 220	X	X	X	PFM en fonction de x, pas d'informations pour $x = 0$.
[155] Zhou <i>et al.</i> (2007)	TE/0,87NBT-0,13PT/Pt $t = 500$ nm	Polycristallin, sans aucune orientation préférentielle	X	X		10 kHz	~ 6000	~ 0,1	Étude des relaxations diélectriques
[156] Yang <i>et al.</i> (2007)	TE/0,87NBT-0,13PT - Pt/Ti - $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Si}$ - Si $t = 200$ nm	Polycristallin, sans aucune orientation préférentielle	200	11,3	70	100 kHz	330	0,03	C-V, $C = f(T)$ Résistivité : $\rho = 1,2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ $\rho = 7,6 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$
Films minces de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ((1-x)NBT-xBT)									
[157] Guo <i>et al.</i> (2008)	Pt/0,94NBT-0,06BT/LaNiO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ /Si $t = 250$ nm	Forte texture (100)	~ 400	~ 12	~ 100	100 Hz 10 kHz	740 ~ 650	0,05 0,2	$J_{\text{fuite}} < 9 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ pour $E = 300 \text{ kV}/\text{cm}$ Étude des mécanismes de conduction
[158] Alonso-Sanjosé <i>et al.</i> (2010)	TE/NBT-BT/Pt/Si Na excès : $t = 140$ nm Na+Bi excès : $t = 125$ nm	Polycristallin, sans aucune orientation préférentielle	700-800	8 12	< 150 < 200	1 kHz	240 400	0,02 0,04	DC conductivité : $5,8 \times 10^{-9} \Omega/\text{cm}$ $2,3 \times 10^{-9} \Omega/\text{cm}$
[159] Zhang <i>et al.</i> (2010)	Pt/0,94NBT-0,06BT/Pt/Ti $t = 230$ nm	Polycristallin, sans aucune orientation préférentielle + Phase pyrochlore	782	~ 12	~ 52	1 kHz	504	0,05	$d_{33} = 94 \text{ pm}/\text{V}$

Tableau 4 : Propriétés structurales, ferroélectriques et diélectriques de couches minces de NBT sous forme de solutions solides, obtenues par voie chimique.

[Réf] Auteurs (Année)	Hétérostructure TE/FE/BE/Substrat	Caractéristiques structurales	Caractéristiques diélectriques			Caractéristiques ferroélectriques			Autres caractérisations
			F	Tan δ	ϵ_r	E_{appl} (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	
[165] Cheng <i>et al.</i> (2004)	"Composants" : NBT-BT/(001)LaAlO ₃	MPB pr $x = 9\%$ BT	X	X	327	X	X	X	$x = 0,06 : \epsilon_r = 187$
[166] Dinescu <i>et al.</i> (2005)	0,94NBT-0,06BT/(100)MgO $t = 500$ nm	Légère orientation préférentielle (100)	X	X	1200- 1300	X	X	X	
[167] Scarisoreanu <i>et al.</i> (2007)	0,94NBT-0,06BT/Pt(111)/Si $t = 500$ nm	<u>PLD</u> : MPB, <u>RF-PLD</u> : structure rhomboédrique	1 kHz	0,05	<u>PLD</u> 850 <u>RF- PLD</u> 1100	X	0,5	5	$\rho = 10^{11} \Omega.\text{cm}$
[163] Wang <i>et al.</i> (2008)	Au/BNKLTPt/Ti $t = 350$ nm	Polycristallin sans aucune orientation préférentielle	X	X	X	~ 350	13,9	102	$d_{33\text{eff}} = 64$ pm/V
[164] Lu <i>et al.</i> (2009)	TE(X)/BNKLTPt/Ti $t = 550$ nm	Polycristallin sans aucune orientation préférentielle	100 kHz	0,054	139	545	2,9	195	
[139] Duclère <i>et al.</i> (2008)	(Au,Pd)/NBT/(111)Pt/c-Al ₂ O ₃ $t = 370$ nm	Compétition d'orientations de croissance : (100), (110) et (111) Juste épitaxié (111) Phase secondaire : 10vol%	X	X	X	540	15,9	126	Fatigue : 6×10^9 cycles de tension
[172] Wu <i>et al.</i> (2009)	Au/0,95BF- 0,05NBT/SrRuO ₃ /ST(111) $t = 260$ nm	Épitaxie (111)	X	X	X	300	99,1	~ 150	<u>Fatigue</u> : 10^9 cycles de tension
[168] Abazari <i>et al.</i> (2010)	Pt/0,88NBT-0,08KBT- 0,04BT/SrRuO ₃ /SrTiO ₃ $t = 350$ nm	Pure épitaxie (100)	1 kHz	0,15	750	350	30	85-100	$e_{3,1f} = -2,2$ C/m ²

Tableau 5 : Propriétés structurales, diélectriques et ferroélectriques des principaux films de NBT et dérivés obtenus par voie physique.

En gras sont présentés les résultats les plus significatifs. Le symbole "X" correspond à une donnée non reportée.

III. 2. Croissance de films minces de NBT

Dans la majorité des cas, les films sont déposés sur une électrode de platine commerciale (silicium platiné) et sont polycristallins, voire au mieux légèrement texturés. Dans certains cas, l'utilisation d'une électrode inférieure épitaxiée ou d'un substrat monocristallin, voire même d'une sous-couche d'adaptation, permet de texturer ou d'épitaxier le film.

III. 2. 1. Couches minces de NBT présentant une orientation (111)

Une forte texturation (111) a été obtenue par Tang *et al.* [133] dans le cas de couches minces de NBT déposées sur Pt/Ti/SiO₂/Si par sol-gel.

Dans le cas de couches minces de NBT déposées par PLD sur Pt(111)/c-Al₂O₃⁷, Duclère *et al.* [139] ont montré qu'outre la compétition de croissance entre les 3 orientations de la pérovskite, *i.e.* (100), (110), et (111), seules les cristallites (111) s'épitaxiaient.

Enfin, des films minces mono-épitaxiés (111) de 0,95BF-0,05NBT ont été élaborés sur SrRuO₃(111)/SrTiO₃ par pulvérisation RF magnétron par Wu *et al.* [172].

III. 2. 2. Couches minces de NBT présentant une orientation (h00)

Des films minces de NBT-BT fortement orientés (100) sur LaNiO₃/γ-Al₂O₃/Si ont été obtenus par CSD par Guo *et al.* [157].

Une légère texturation (h00) a été obtenue dans le cas de films minces de NBT-BT déposés par PLD et RF-PLD sur substrat monocristallin de MgO(100) [166] et de Pt/Si [167].

Enfin, Abazari *et al.* [168] ont obtenu des films minces épitaxiés de NBT-KBT-BT (100) déposés sur SrRuO₃/SrTiO₃ par PLD.

III. 2. 3. Couches minces de NBT présentant une orientation (110)

Une telle orientation préférentielle a été obtenue par :

- Cheng *et al.* [165] dans le cas de (1-x)NBT-xBT pour $x = 9$ mol%,
- Guo *et al.* [170] dans le cas de l'hétérostructure BT/NBT-BT/BT par CSD sur Pt/Ti,
- Quignon *et al.* [141] pour des films minces de NBT déposés sur Pt/Si par pulvérisation RF magnétron.

⁷ Électrode de platine épitaxiée (111) soutenue par un substrat monocristallin de saphir c.

III. 2. 4. Croissance de films minces par PLD

L'enjeu de la technique d'ablation laser (PLD) est de parvenir à élaborer des films minces de NBT monophasés et de bonne qualité cristalline (voire d'obtenir une croissance épitaxiale), tout en opérant à la température de dépôt la plus basse possible.

Pour pallier les pertes éventuelles en éléments Na et/ou en Bi lors du processus d'ablation, une forte pression d'oxygène ($\text{PO}_2 = 0,2 - 0,6$ mbar), associée à une température de cristallisation relativement élevée ($T_{\text{dépôt}} \geq 600^\circ\text{C}$), sont requises [163]-[168]. Les cibles céramiques utilisées pour l'ablation laser peuvent également être enrichies en Na et/ou en Bi.

Dans le cas où la cible de NBT est enrichie à hauteur de 20 mol% conjointement en Na et Bi, sous une pression en oxygène de 0,1 mbar et pour une température de dépôt de 600°C , des films minces de NBT, de bonne qualité cristalline, mais présentant une certaine proportion de phases secondaires (d'après les auteurs : 10 vol%) sont obtenus [139].

Par ailleurs, la plupart du temps, les films sont refroidis sous forte pression d'oxygène (1 atm) afin de limiter les pertes post-dépôt. Cette tendance est également observée lors de la synthèse de monocristaux.

L. Lei *et al.* [164] ont étudié l'effet des paramètres expérimentaux sur la cristallinité de couches minces de BNKLT sur Pt/Ti, principalement la température de dépôt et la pression en oxygène. M. Dinescu *et al.* [166] ont, quant à eux, étudié l'influence de la température de dépôt et de la vitesse de chauffage et de refroidissement dans le cas de films minces de NBT-BT déposés sur MgO. Cependant, il n'existe pas d'étude systématique concernant l'influence des paramètres intrinsèques au procédé (fluence, fréquence, en particulier) sur l'évolution des propriétés structurales et microstructurales.

III. 3. Propriétés physiques

III. 3. 1. Propriétés ferroélectriques

Dans la majorité des cas, les auteurs mentionnent systématiquement la difficulté d'obtenir des cycles qui saturent pour les champs forts en raison de l'existence de courants de fuite non négligeables au sein de l'échantillon (cf. plus loin).

Dans le cas des films réalisés par pulvérisation, la polarisation rémanente est de 5 et $11,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour un champ coercitif de 55 et $37,9 \text{ kV}/\text{cm}$ [134][141]. Cependant, dans ces deux cas, les cycles sont plutôt caractéristiques de ferroélectriques à pertes. Dans le cas de

films minces obtenus par PLD, une polarisation rémanente de $15,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ associée à un champ coercitif de $126 \text{ kV}/\text{cm}$ ont été obtenus par Duclère *et al.* [139]. Cependant, des phases secondaires en quantité non négligeable (10 *vol%*) sont présentes.

Dans le cas des films obtenus par voie chimique, les valeurs sont plus dispersées, la polarisation rémanente allant de 1 à $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour des champs coercitifs de 15 à $160 \text{ kV}/\text{cm}$ (Tableau 3). À ce jour, les meilleures propriétés ont été reportées par Tang *et al.* ($P_r = 20,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $E_c = 112 \text{ kV}/\text{cm}$) [133], dans le cas de films minces de NBT orientés (111) par SG, mais restent encore très loin des performances mesurées sur matériau massif ($P_r (\text{bulk}) = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). À titre d'exemple, la Figure 26 présente les cycles d'hystérésis ferroélectriques obtenus par Tang [133] et Hayashi [138].

Par ailleurs, les tests de fatigue attestent de la bonne résistance à la fatigue des couches de NBT [134][139].

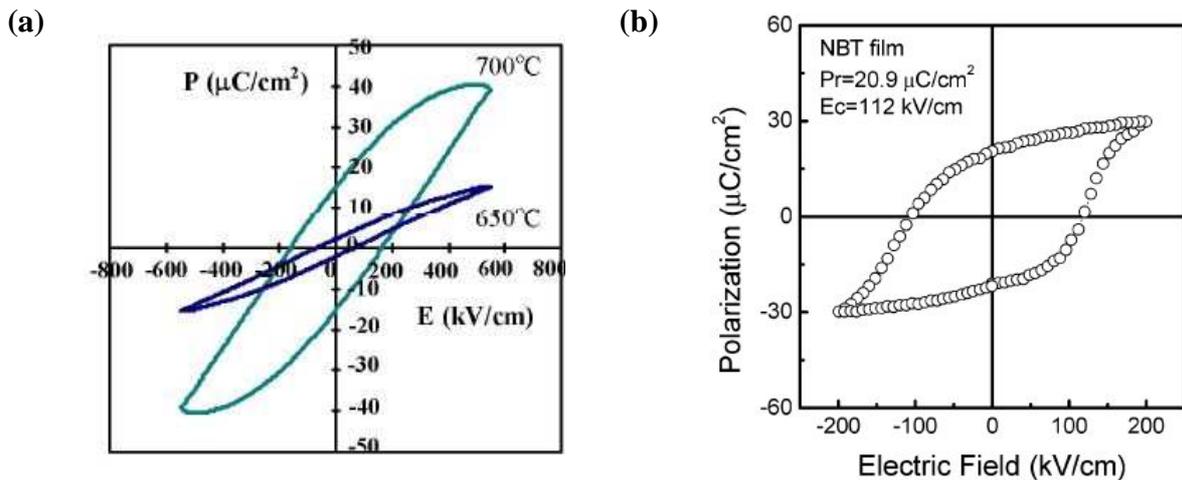


Figure 26 : Exemple de cycles ferroélectriques présentés dans la littérature concernant les films minces de NBT : (a) Hayashi *et al.* [138] et (b) Tang *et al.* [133].

III. 3. 2. Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques obtenues sur couches minces de NBT sont présentées dans le Tableau 3. Les valeurs mesurées sont assez variables : la permittivité varie de 170 à 520 pour des pertes allant de 0,02 à 0,087. Comme dans le cas du matériau massif, les pertes sont assez importantes. D'après Zhou *et al.* [134], le piégeage des lacunes d'oxygène au niveau des joints de grains provoque un ancrage des domaines et est responsable des fortes pertes diélectriques observées à basse fréquence et de la forte conductivité observée.

Des études de relaxation diélectrique [155] et de résistance switching [147] par spectroscopie d'impédance ont également été réalisées.

III. 3. 3. Étude des courants de fuite

Le Tableau 6 reporte les valeurs de courant de fuite mesurées dans le cas de films minces de NBT. Pour un champ électrique appliqué de 100 – 167 kV/cm, la densité de courant de fuite est $J_{\text{fuite}} \sim 1,66 - 4,5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, corroborant ainsi le caractère de "ferroélectrique à pertes" de NBT.

[Réf]	Auteurs (Année)	Hétérostructure Épaisseur t	Champ électrique (kV/cm)	$J_{\text{fuite}} (\text{A/cm}^2)$
[133]	Tang <i>et al.</i> (2004)	Au/NBT/Pt/Ti $t = 300 \text{ nm}$	167 kV/cm	$4,5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$
[134]	Zhou <i>et al.</i> (2004)	X/NBT/Pt/Ti $t = 170 \text{ nm}$	100 kV/cm	$\sim 6 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$
[137]	Yu <i>et al.</i> (2007)	Au/NBT/Pt/Ti $t = 600 \text{ nm}$	100 kV/cm	$1,66 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$

Tableau 6 : Bibliographie concernant les valeurs de courant de fuites mesurées dans le cas de films minces de NBT. X dénote une donnée manquante.

Différentes solutions sont proposées dans la littérature pour diminuer les courants de fuite comme l'insertion d'une sous-couche de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [156] ou de BaTiO_3 [170]. La présence d'une telle sous couche conduit à une amélioration des propriétés, en évitant les phénomènes d'interdiffusion d'une part et en favorisant la croissance d'autre part.

III. 3. 4. Propriétés piézoélectriques

En général, le coefficient piézoélectrique d_{33} mesuré est exprimé en valeur effective, soulignant la difficulté d'une calibration précise [137][138][159][163]. La seule valeur quantitative reportée est obtenue dans le cas de couches de NBT déposées par pulvérisation magnétron RF par S. Quignon *et al.* [141] : $d_{33} = 80 \text{ pm/V}$, une valeur sensiblement proche de celle mesurée sur céramique.

III. 3. 5. Propriétés optiques

La littérature présente peu de données concernant les propriétés optiques linéaires (indice de réfraction n_0 , coefficient d'extinction k , valeur du gap optique E_g et nature de la transition) de NBT sous différentes forme (monocristaux, couches minces).

Dans tous les cas, la transition est supposée directe. J. Li *et al.* [179] ont déterminé le seuil d'absorption par mesure de réflexion diffuse : la transition est supposée autorisée directe, pour une valeur de gap optique de 3,08 eV. C.-Y. Zeng *et al.* [180] ont déterminé expérimentalement un gap de 3,03 eV par mesure du spectre d'absorption optique. Ils ont

aussi établi pour NBT, à partir de calculs du premier principe, une valeur de gap direct de 2,1 eV, valeur différente de celle déterminée expérimentalement.

Des calculs de structure électronique de NBT ont été effectués dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation locale de la densité (LDA), où une valeur de gap direct $E_g = 1$ eV [181] a été déterminée. Par ailleurs, R. Bujakiewicz-Koronska *et al.*, en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, reportent un gap optique de 2 eV [182]. Dans tous les cas, les valeurs calculées sont très faibles pour un matériau ferroélectrique, la plupart des ferroélectriques possédants des gaps compris entre 3 et 4 eV.

Le Tableau 7 présente les données optiques obtenues sur couches minces de NBT [142] et NBT-KBT [151]. Selon la nature de la transition mise en jeu, le gap est de 3,45 – 3,5 eV (transition directe) et de 3 eV (transition indirecte).

	Composé	n_o (λ)	α (10^4 cm^{-1})	E_g (eV)	Nature de la transition
[142] C.-Y. Kim <i>et al.</i>	$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT)	2,16 (898 nm) 1,76 (522 nm)	X	3 3,5	Indirecte Directe
[151] T. Zhang <i>et al.</i>	$(\text{Na}_{0,9}\text{K}_{0,1})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NKBT01)	2,061 (532 nm)	1,247	3,45	Directe
	$(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NKBT02)	2,083 (532 nm)	0,565	3,46	Directe
	$(\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NKB03)	2,141 (532 nm)	0,499	3,48	Directe

Tableau 7 : Récapitulatif des propriétés optiques présentes dans la littérature concernant les couches minces de NBT et NKBT. Le symbole X correspond à une donnée non reportée.

Les valeurs d'indice de réfraction déterminées sur couches minces sont en accord avec celles déterminées sur matériau massif, où Z. Yang *et al.* [183] dans le cas de cristaux photoniques de NBT présentent une valeur d'indice de réfraction de 2,3, sans toutefois préciser la longueur d'onde de mesure, tandis qu'Andriyevsky *et al.* [184] rapportent une valeur $n = 2,52$ à 1,5 eV ($\lambda = 828$ nm).

III. 3. 6. Effet de l'orientation sur les propriétés

À notre connaissance, il n'y a pas d'études concernant la relation {orientation-propriétés} que ce soit sur monocristaux et/ou couches minces épitaxiées de NBT. Ainsi, nous présenterons les résultats obtenus dans des systèmes similaires (pérovskite rhomboédrique : NBT-BF et NBT-BT).

- J. Wu *et al.* [172] ont étudié l'effet de l'orientation sur les propriétés électriques dans le cas de films minces de 0,95BF-0,05NBT déposés par *off-axis RF magnetron sputtering* sur SrRuO_3 , orientées (101), (111) et (001). Dans ce cas, la polarisation rémanente et le champ coercitif sont les plus élevés dans le cas du film orienté (111), tandis que la couche orientée (100) présente la densité de courant de fuite la plus importante :

$$J_{\text{fuite}}(111) < J_{\text{fuite}}(101) < J_{\text{fuite}}(001)$$

$$2P_r(111) > 2P_r(101) > 2P_r(001)$$

$$2E_c(111) > 2E_c(101) > 2E_c(001)$$

- W. Ge *et al.* ont mis en évidence l'anisotropie des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques dans le cas de monocristaux 0,95NBT-0,05BT [185] et 0,96NBT-0,04BT [186]. Leurs résultats expérimentaux sont récapitulés dans le Tableau 8.

Orientation		Monocristaux 0,96NBT-0,04BT [186]			Monocristaux 0,95NBT-0,05BT [185]		
		<100>	<110>	<111>	<100>	<110>	<111>
Propriétés diélectriques (1 kHz)	ϵ_r	650	740	400	1450	1650	1750
	Tan δ	0,020	0,035	0,023	0,0289	0,0315	0,0460
Propriétés piézoélectriques	d_{33} (pC/N)	146	117	42	280	160	90
	k_t	X	X	X	0,50	0,44	0,38
Propriétés ferroélectriques	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	X	X	X	16,44	23,69	27,63
	E_c (kV/cm)	X	X	X	32,72	31,20	28,15

Tableau 8 : Propriétés diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques reportées dans le cas de monocristaux 0,96NBT-0,04BT et 0,95NBT-0,05BT par Ge *et al.* [185][186].

Le symbole X correspond à une donnée non reportée.

Dans les deux cas, les propriétés piézoélectriques sont meilleures dans le cas d'une orientation (100). Dans le cas du monocristal 0,95NBT-0,05BT, les propriétés ferroélectriques sont exacerbées lorsque le monocristal est orienté (111) : la polarisation rémanente est la plus forte tandis que le champ coercitif est diminué. Enfin, concernant l'évolution des propriétés diélectriques, suivant la composition du monocristal, la tendance est différente : la permittivité et les pertes diélectriques sont les plus élevées pour l'orientation (111) et (110), respectivement dans le cas du monocristal 0,95NBT-0,05BT et 0,96NBT-0,04BT.

III. 3. 7. Propriétés à l'échelle locale par microscopie à force atomique en mode piézoréponse (PFM) à température ambiante

Une cartographie des domaines ferroélectriques, dans le cas de la solution solide $(1-x)\text{NBT}-x\text{ST}$, a été effectuée par Wang *et al.* [154]. Cependant, aucune information n'a été divulguée concernant le composé NBT pur ($x = 0$).

Une activité locale a été mise en évidence par F. Rémondière *et al.* [148] dans le cas de films minces polycristallins de NBT obtenus par CSD. Dans ce cas, la plupart des grains sont monodomaines et des cycles piézoélectriques locaux ($d_{33\text{eff}} = f(U)$) ont été obtenus.

Dans le cas de films minces de $[\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,2}\text{Li}_{0,1})_{0,5}]\text{TiO}_3$ déposés par PLD [163], le contraste de piézoréponse est faible et la plupart des grains sont monodomaines. En outre, le film semble être sujet à un certain imprint, en atteste l'*offset* visualisé sur le cycle ferroélectrique macroscopique. À l'échelle locale, la plupart des domaines possèdent la même orientation de polarisation.

Enfin, R. Tiruvalam *et al.* [187] ont mis en évidence l'influence de la taille sur le comportement "ferroélectrique" de nanocristaux de $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{TiO}_3$. En effet, selon la taille Z de la nanoparticule, différents comportements ont été observés : $Z \sim 20$ nm (Ferroélectrique), $Z \sim 10$ nm (Superparaélectrique). Par ailleurs, suivant cette même taille, la structuration en domaines diffère ($Z < 20$ nm : monodomaine et $Z \geq 30$ nm : multidomaine).

III. 4. Bilan couches minces de NBT et dérivés

Cette étude bibliographique concernant la synthèse et les propriétés électriques au sens large du terme de couches minces de NBT nous permet de dégager les remarques suivantes :

- Les couches minces ont été principalement élaborées par voie chimique, la voie physique a été moins explorée. Dans le cas de la PLD, pourtant connue pour sa capacité à produire des films minces de bonne qualité cristalline, il n'y a qu'un seul article concernant NBT, mais dans le cas présent, les films ne sont pas monophasés. Quelques articles concernent la solution solide NBT-BT [165]-[167].
- La plupart du temps, NBT est élaboré sous forme de solutions solides et/ou multicouches.
- Les films sont généralement polycristallins et leur qualité cristalline reste perfectible. Les propriétés de ce matériau sous forme de couches épitaxiées n'ont jamais été caractérisées.
- La chimie de ce système est extrêmement complexe, compte tenu d'une part de la volatilité des éléments présents et d'autre part de la difficulté d'un contrôle chimique

rigoureux : les techniques classiques, telles que l'EDS se révélant peu concluantes, en raison principalement de la forte mobilité du Na sous le faisceau d'électrons.

- Les propriétés ferroélectriques mesurées, si l'on excepte Tang [133], sont très en deçà de celles du matériau massif. De plus, les cycles mesurés ont la plupart du temps une forme arrondie, suggérant un caractère de diélectrique à pertes.
- Les courants de fuite semblent intrinsèquement importants.
- Etc.

Compte tenu de toutes ces remarques, force est de constater que la littérature traitant des films minces de NBT en est encore à ses balbutiements. En effet, plusieurs pistes de travail demeurent à explorer telles que :

- L'obtention de films minces monophasés (et épitaxiés) de NBT par PLD, ainsi qu'une étude systématique des paramètres de dépôt PLD (fluence, fréquence, température, etc.) sur l'orientation de croissance des couches et leur influence sur les propriétés physiques,
- Une étude en composition, comme celles rapportées sur matériau massif,
- L'étude des transitions de phase de NBT en couches minces,
- Etc.

Parmi ces différentes possibilités, nous avons choisi d'orienter plus particulièrement nos efforts vers :

- La croissance par ablation laser de films minces épitaxiés de NBT présentant diverses orientations de croissance : (100), (110) et (111) ; le but étant par la suite d'accéder (partiellement) à l'anisotropie des propriétés, tant à l'échelle macroscopique (propriétés structurales, microstructurales, diélectriques et ferroélectriques) qu'à l'échelle locale (piézoélectriques, diélectriques). En d'autres termes, cette étude nous permettra d'établir des relations orientation/propriétés, particulièrement intéressantes car peu étudiées.
- Une étude à l'échelle locale menée par microscopie en champ proche (PFM, TUNA) afin de relier précisément l'orientation des grains, leur structuration en domaines ferroélectriques et leurs propriétés électriques locales, comme cela a pu être réalisé, par exemple, sur les phases d'Aurivillius (SBT, SBN).
- Enfin, la détermination des propriétés optiques (indice de réfraction, nature et valeur du gap optique, etc.) de NBT sous formes de couches minces. En effet, peu de données sont répertoriées dans la littérature concernant les propriétés optiques de NBT, que ce soit sous forme de céramiques, monocristaux et/ou de films minces.

**Chapitre II : Techniques expérimentales.
Élaboration et caractérisations de couches
minces de NBT.**

Dans ce qui suit, après quelques rappels sur les concepts fondamentaux de la croissance épitaxiale des couches minces, nous allons décrire les différents dispositifs expérimentaux utilisés lors de cette étude, à savoir le dispositif d'ablation laser permettant la réalisation de nos films minces de NBT ainsi que les principales techniques utilisées pour caractériser les échantillons obtenus.

Nous avons dans ce but utilisé des méthodes "classiques" telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, etc. Du fait des propriétés intrinsèques des couches, des techniques plus "sophistiquées" ont également été employées, telles que la diffraction haute résolution sur couches minces épitaxiées ou encore la microscopie à force atomique en mode piézoréponse (PFM).

Ce travail s'est inscrit dans de nombreuses collaborations. La Figure 27 explicite les caractérisations effectuées durant cette thèse au sein et à l'extérieur du laboratoire.

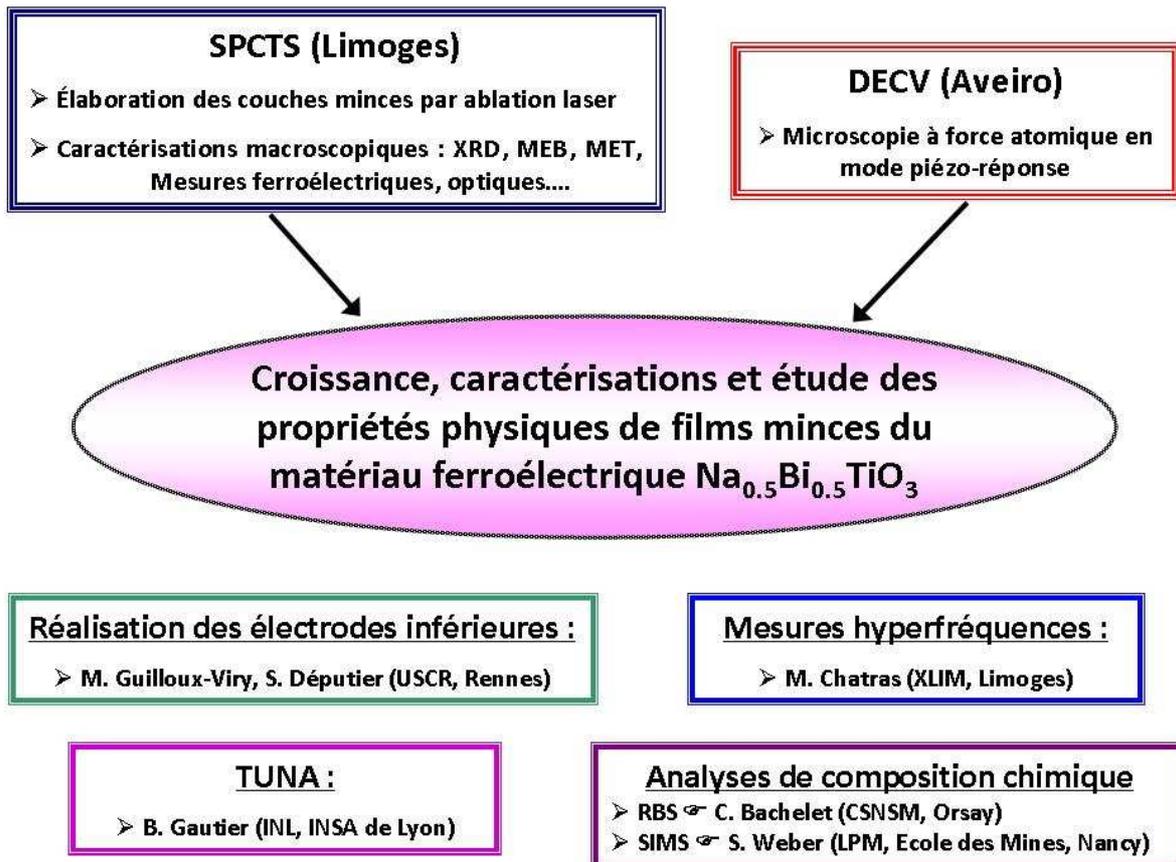


Figure 27 : Schéma expliquant le contexte des travaux effectués lors de cette thèse.

I. Généralités sur les couches minces et les techniques de dépôt

Une **couche mince** d'un matériau donné, déposée sur un support (**substrat**), possède l'une de ses dimensions (l'épaisseur), fortement réduite par rapport aux deux autres. Typiquement, on parle de couches minces pour des épaisseurs "**e**" telles que : $100 \text{ \AA} < e < 1 \text{ \mu m}$. Le domaine d'application le plus important est celui de la microélectronique en raison de l'intégration des dispositifs à large échelle où l'on cherche à miniaturiser ces dispositifs (réduction de taille des objets de la vie courante tels que les téléphones portables).

I. 1. Différents ordres structuraux

Les caractéristiques structurales du film obtenu (cristallinité, organisation structurale, morphologie, défauts, état de surface) ainsi que ses caractéristiques physiques dépendent aussi bien des propriétés du substrat (structure cristalline, orientation et état de surface) que des conditions de croissance (température, pression, énergie du flux de particules, etc.). Tous ces points seront abordés dans la suite de ce paragraphe.

On distingue plusieurs cas de figure concernant les caractéristiques structurales d'un matériau en couche mince :

- La couche mince n'est pas cristallisée (**amorphe**, Figure 28a). Le film ne présente donc pas d'ordre à longue distance,
- La couche mince est **cristallisée** et trois cas sont alors possibles : la couche peut être polycristalline, texturée ou épitaxiée.

Une couche "**polycristalline**" (Figure 28b) est composée d'une multitude de grains, dont les axes cristallographiques sont aléatoirement orientés entre eux. Le diagramme de diffraction des rayons X est alors similaire à celui obtenu à partir d'une poudre.

Une couche mince est dite **texturée** (Figure 28c) lorsque les grains qui la composent présentent tous une orientation préférentielle d'un de leurs axes cristallographiques selon la direction de croissance (perpendiculairement à la surface du substrat), mais ne présentent pas d'orientation particulière avec le substrat dans le plan parallèle à sa surface.

Une couche mince est dite **épitaxiée** (Figure 28d) lorsqu'il existe une relation précise et particulière entre la structure de la couche et celle du substrat (ex : alignement des trois axes cristallographiques de la couche avec ceux du substrat). Lorsque la couche et le substrat sont composés du même matériau, on parle d'**homoépitaxie**. Dans le cas contraire, on parle d'**hétéroépitaxie** (cas abordé ici).

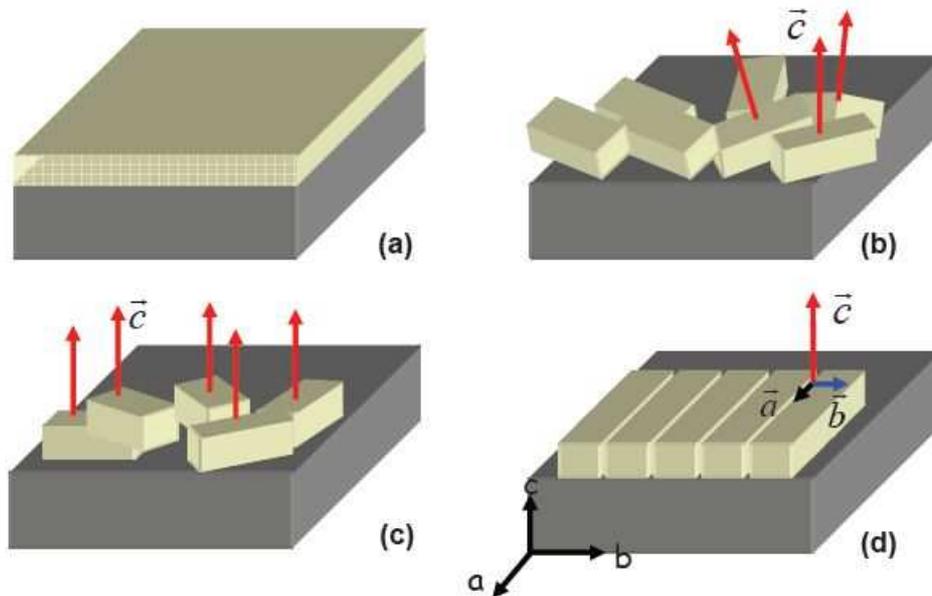


Figure 28 : Arrangements structuraux des couches minces en vue 3D : (a) amorphe, (b) polycristalline, (c) texturée, (d) épitaxiée (les axes a et b sont ici parallèles à ceux du substrat tandis que l'axe c est perpendiculaire au substrat) [188].

Remarque : L'épitaxie que nous traiterons dans ce manuscrit est en quelque sorte une "épitaxie polycristalline". En effet, le terme "épitaxié" est employé pour décrire aussi bien des films constitués de grains parfaitement orientés les uns par rapport aux autres que des films dont la qualité avoisine celle d'un monocristal.

I. 2. Choix du substrat

Le but de ce travail étant de synthétiser des films minces de NBT et de rechercher une croissance épitaxiale, outre le choix de la technique de dépôt, le choix du substrat s'est avéré crucial. Deux types de substrats ont été utilisés au cours de cette étude :

- Ceux donnant lieu à une **croissance polycristalline** ou **texturée** (Si/SiO₂ et Pt/TiO₂/SiO₂/Si),
- Ceux donnant lieu à une **croissance épitaxiale** (Pt épitaxié et monocristaux).

La relation d'épitaxie⁸ définit l'orientation relative entre les axes cristallographiques du substrat et ceux de la couche mince. La façon dont un matériau déposé en couches minces va s'orienter sur un substrat donné dépend principalement de trois paramètres qui sont respectivement le désaccord de maille, l'orientation de la surface du substrat et les interactions entre les atomes à l'interface [189].

De manière plus générale, le choix du substrat est dicté par :

- Une absence de réaction chimique entre le substrat et la couche (substrat inerte),

⁸ *épitaxie* : du grec "epi" (sur) et "taxis" (arrangement).

- Un bon accord des coefficients de dilatation thermique de la couche et du substrat afin de ne pas trop induire de contraintes thermiques lors du refroidissement et ainsi provoquer l'apparition de fissures,
- Des caractéristiques physico-chimiques en adéquation avec les propriétés recherchées pour la couche (ex : substrat transparent pour les mesures optiques, conducteur pour les mesures électriques),
- Un coût raisonnable.

I. 3. Cas d'une croissance hétéroépitaxiale

Lors du processus d'élaboration à une température donnée ($T_{\text{dépôt}}$), le film mince subit des contraintes et des déformations liées d'une part au désaccord de maille existant entre la couche mince et le substrat et d'autre part à la différence de leur coefficient de dilatation thermique (refroidissement) et à d'éventuelles transitions de phases.

On définit alors les paramètres suivants :

➤ Le **désaccord de paramètre de maille** m ("*misfit*") caractérise la différence entre les paramètres de maille du substrat et ceux de la couche à l'interface : $m = \frac{a_{\text{film}} - a_{\text{substrat}}}{a_{\text{substrat}}}$,

Où a_{substrat} est le paramètre de maille du substrat et a_{film} le paramètre de maille du film dans le plan parallèle à la surface.

De la même manière, on peut définir le "*misfit strain*" caractérisant la déformation homogène d'un film : $e_{xx} = \frac{a_{\text{substrat}} - a_{\text{film}}}{a_{\text{substrat}}}$.

- Si $m = 0$, la croissance est dite "idéale", il n'y a pas de modification de la maille à l'interface film-substrat et le matériau est parfaitement épitaxié (Figure 29a). L'interface est dite cohérente.
- Si $m \neq 0$ (cas le plus fréquent), les paramètres de maille du film s'ajustent localement afin de minimiser l'énergie d'interface (Figure 29b). Cet arrangement se fait en général par une déformation de la maille au niveau de l'interface ; la cohérence des réseaux cristallins est alors conservée par une contrainte appliquée à l'ensemble du film. À partir d'une certaine épaisseur critique, e_c , on peut observer une relaxation des contraintes, avec parfois l'apparition de dislocations (Figure 29c).

En l'absence de processus de relaxation, un substrat de paramètre de maille plus grand (ou plus petit) que le film impose à celui-ci des contraintes de tension (ou de compression) dans le plan de croissance ; l'épaisseur du film étant négligeable devant celle du substrat.

Le film peut également s'épitaxier selon sa structure la plus stable, voire s'orienter différemment. En effet, afin de minimiser l'énergie de déformation élastique du système, la couche s'oriente de façon à présenter un désaccord de maille minimum dans le plan du substrat. Ainsi, pour un substrat de maille cubique, on peut avoir une épitaxie "cube sur cube" ou une rotation de la maille de la couche par rapport à celle du substrat (cf. Chapitre V).

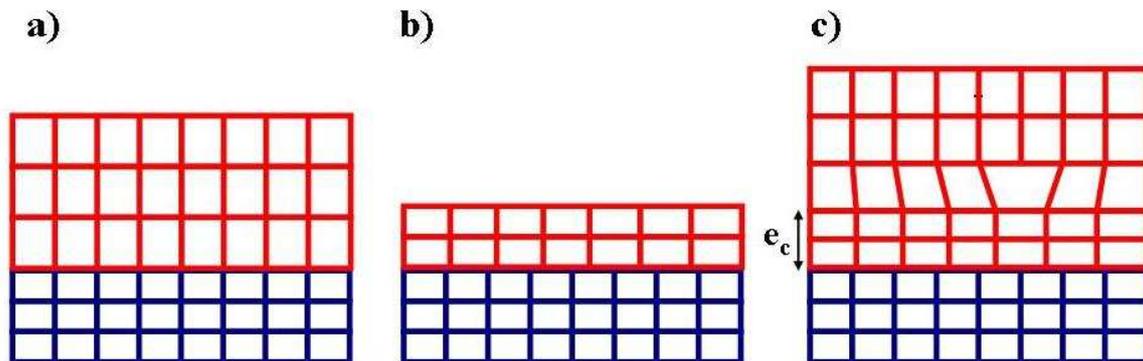


Figure 29 : Hétéroépitaxie dans le cas : a) d'un désaccord de maille nul, b) d'un désaccord de maille non nul pour lequel le film est contraint, et c) d'un désaccord non nul pour lequel la contrainte est relaxée par la formation de dislocations.

➤ **Désaccord des coefficients de dilatation thermique :**

Les films minces ferroélectriques sont en général élaborés à haute température. Lors du refroidissement, le film subit une déformation liée au désaccord des coefficients de dilatation thermique entre la couche mince et le substrat : $e_{th} = (\alpha_{film} - \alpha_{substrat}) \cdot \Delta T$,

Où α_{film} et $\alpha_{substrat}$ sont respectivement les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat, ΔT représente la différence entre la température de dépôt (T_g) et la température ambiante (T_{amb}).

➤ **Accommodation et relaxation des contraintes :**

Les contraintes décrites ci-dessus peuvent être accommodées par déformation élastique, les paramètres de maille du film s'ajustant alors à ceux du substrat afin de minimiser l'énergie d'interface. Ce mécanisme d'accommodation est d'autant plus probable que le film est mince et que le désaccord paramétrique entre le film et le substrat est faible.

Les contraintes peuvent également être relaxées par l'apparition de dislocations provoquant une perte de cohérence à l'interface. Il existe de nombreux autres mécanismes de relaxation des contraintes : transition de phase, diffusion interfaciale, mise en îlots, etc.

I. 4. Les différentes techniques de dépôt de couches minces

Les méthodes de préparation de couches minces peuvent se différencier en deux grandes catégories, selon les phénomènes mis en jeu lors du transfert de la matière vers le substrat [189]-[191].

- Les **procédés physiques** (épitaxie par jets moléculaires, ablation laser pulsée, évaporation, pulvérisation cathodique) pour lesquels la croissance a lieu par condensation sur un substrat de "jets" de molécules ou d'atomes neutres ou ionisés,

- Les **procédés chimiques** : dans ce cas, ce sont une ou plusieurs réactions chimiques à la surface du substrat qui assurent la croissance du film, à partir d'une phase vapeur (dépôt chimique en phase vapeur, dépôt par couche atomique) ou liquide (sol-gel, dépôt chimique en phase liquide).

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons présenter en détail la technique utilisée pour l'élaboration des films minces texturés et épitaxiés de NBT : l'ablation laser.

II. Élaboration de couches minces de NBT par ablation laser pulsée (PLD)

II. 1. Introduction

C'est en 1965 que les premiers dépôts par ablation laser pulsée ou PLD (*Pulsed Laser Deposition*) ont été réalisés par H. M. Smith et A. F. Turner [192]. À l'aide d'un laser à impulsions à rubis, ils élaborèrent des films minces de divers matériaux (As_2S_3 , CdTe, Se, etc.). L'ablation laser a longtemps été délaissée à cause du manque de fiabilité des premiers lasers et de leur coût. Ce n'est qu'à la fin des années 80 et la réalisation des couches minces d'oxydes supraconducteurs [193] qu'un nouvel élan a été donné à cette technique.

Depuis, cette technique s'est considérablement développée, son développement allant de pair avec celui des lasers. La conservation supposée de la stœchiométrie de la cible, l'énergie très élevée des particules lors du dépôt et la cristallisation *in situ* des couches font qu'à l'heure actuelle, la PLD demeure une technique privilégiée en laboratoire afin d'élaborer des films minces d'oxydes à structure complexe de bonne qualité cristalline. Cette technique a notamment été utilisée avec succès pour la croissance d'oxydes ferroélectriques (PZT, PMN, BST, SBN, KTN, etc.). Elle permet en outre la réalisation de films minces oxydes à stœchiométrie contrôlée et la réalisation d'hétérostructures complexes [194][195].

II. 2. Principe de l'ablation laser

Le **principe** de cette technique est relativement simple : il consiste à focaliser le faisceau d'un laser à impulsions, généralement brèves (nano-, picosecondes), sur une cible massive du matériau à déposer (Figure 30). L'interaction se traduit, dans certaines conditions dépendant aussi bien des caractéristiques du faisceau que de celles de la cible, par l'éjection brutale de matière, s'accompagnant de la formation d'un **panache** au-dessus de la cible (Figure 31). Cette "bulle" de matière qui se déplace à très grande vitesse ($\approx 10 \text{ km.s}^{-1}$) dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible, vient ensuite se déposer sur le substrat (chauffé ou non) et conduit à la croissance du film.

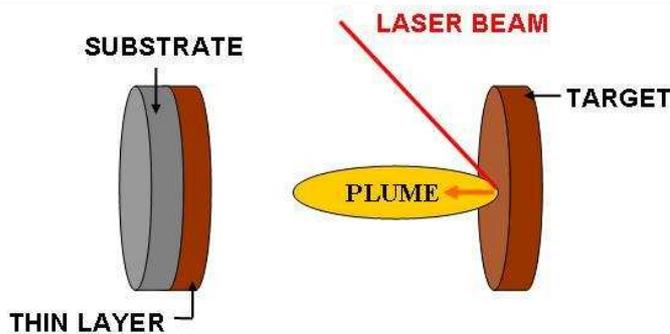


Figure 30 : Schéma du principe de l'ablation laser.

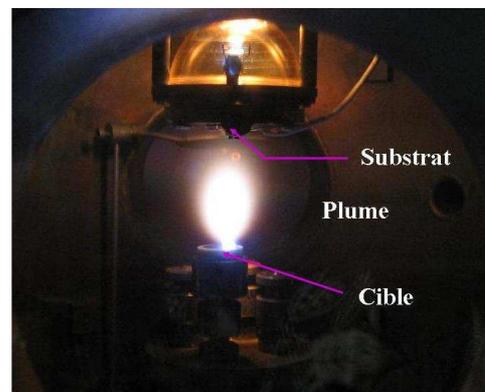


Figure 31 : Photographie du panache de NBT sous atmosphère d'oxygène. Le cône formé par le plasma est appelé panache. Il contient tous les éléments de la cible sous forme ionique, atomique ou moléculaire.

L'action du faisceau sur la cible se traduit par une vaporisation quasi-congruente, c'est-à-dire que la composition chimique du matériau éjecté est identique à celle de la cible et en plus, le phénomène d'ablation n'induit pas de ségrégation. Ce phénomène est d'autant plus effectif que la longueur d'onde (λ) du laser est faible, *i.e.* que l'énergie du photon est grande. Les lasers les plus fréquemment utilisés sont les lasers excimères (ArF : $\lambda = 193 \text{ nm}$, KrF : $\lambda = 248 \text{ nm}$, XeCl : $\lambda = 308 \text{ nm}$) et les lasers solides YAG⁹ (quadruplé : $\lambda = 266 \text{ nm}$, triplé : $\lambda = 355 \text{ nm}$).

II. 3. Mécanismes de la PLD

Derrière la simplicité apparente de la mise en œuvre de ce procédé, les mécanismes mis en jeu lors de l'ablation des matériaux, tels que les interactions laser-cible, laser-panache et matière éjectée-substrat, sont extrêmement complexes et le plus souvent interdépendants [196]-[198]. Ceux-ci sont présentés en Annexe 1.

⁹ Laser YAG : Laser solide à base de Grenat d'Yttrium et d'Aluminium.

II. 4. Les spécificités de l'ablation laser

La PLD présente de nombreux **avantages** pour le dépôt de films minces par rapport aux autres techniques de dépôt [197][199] :

- D'un point de vue technique, la source d'énergie est à l'extérieur de la chambre d'expérience, ce qui procure un **maximum de flexibilité** quant à la nature des matériaux utilisés,
- L'utilisation de lasers UV permet de **déposer tous types de matériaux** (métaux, diélectriques, supraconducteurs, oxydes simples ou complexes, etc.), y compris les plus complexes et les plus réfractaires,
- La vaporisation "congruente" de la cible conduit en théorie à la **conservation de la stœchiométrie** de celle-ci. Cependant, dans le cas des alcalins et des composés à base de bismuth, la cible est volontairement enrichie en ces éléments à cause d'une très probable ré-évaporation au niveau de la surface du substrat,
- La possibilité d'ablater **sous atmosphère réactive d'oxygène**, permet d'apporter l'oxygène nécessaire à la croissance du film d'oxyde,
- Le flux instantané d'espèces très élevé, lié à une importante énergie cinétique des particules dans le panache (1 à 100 eV), conduit à **une vitesse instantanée de dépôt très élevée** ($\sim 1 \text{Å/s}$),
- Une **crystallisation *in situ***,
- L'**obtention de films denses possédant de très bonnes propriétés cristallines**, y compris parfois à basse température (avantage non négligeable dans le cas de dépôt de films minces devant s'insérer dans une chaîne de fabrication de la microélectronique),
- La **possibilité de réaliser des multicouches ou des composés complexes** (dopage, solutions solides) par PLD multicibles dans une même enceinte.

Néanmoins, cette technique présente quelques **inconvénients**. En effet, c'est une technique encore jeune dont la mise en œuvre et le contrôle rigoureux sont difficiles. Par exemple, il est difficile d'obtenir des dépôts uniformes sur de grandes dimensions et la présence de pollutions par des particules microniques (gouttelettes et agrégats de grande dimension éjectées lors de l'interaction faisceau laser-cible, "*splashing*") peut être fréquente.

En raison de la qualité des matériaux déposés et de la demande croissante d'intégration de matériaux "nouveaux" dans de nombreux dispositifs (MEMS, composants optroniques, etc.), la PLD commence à pénétrer lentement le monde industriel, surtout dans le

domaine du prototypage. Par ailleurs, il existe des approches hybrides combinant la PLD avec d'autres sources d'évaporation [167][199].

Enfin, notons que **la préparation des cibles est un point crucial du procédé PLD** et ceci pour plusieurs raisons :

- La pureté des dépôts obtenus dépend principalement de la pureté des cibles.
- Lors du transfert de matière de la cible vers le substrat, la stœchiométrie de la cible n'est pas toujours conservée au sein du film. En effet, l'évaporation des espèces diffère selon les éléments chimiques impliqués, ce qui peut alors entraîner une évolution de la composition de la cible au cours du dépôt par évaporation préférentielle et/ou recondensation de ces éléments sur sa surface, mais également une ré-évaporation au niveau de la surface du substrat. Par ailleurs, la physico-chimie du plasma est très complexe. Les combinaisons d'espèces dans celui-ci peuvent également entraîner une différence de stœchiométrie entre la cible et la couche. C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé une cible d'une composition différente de celle du matériau à déposer.
- La cible doit présenter une densité suffisante et une bonne tenue mécanique pour éviter les phénomènes "d'exfoliation". En effet, les cibles sont des céramiques frittées dont la surface est "érode" par l'ablation répétitive. Dans la zone d'interaction avec le faisceau laser (zone "fondue"), il se forme de longues microstructures en aiguille, de dimension de l'ordre du micron. Celles-ci sont très fragiles et peuvent être détachées lors du choc thermique causé par l'irradiation laser. L'expansion du panache amène alors ces débris vers le substrat et ceux-ci se condensent sur la couche.

II. 5. Dispositif expérimental d'ablation laser et paramètres critiques

Le **dispositif expérimental** de dépôt de films minces oxydes par ablation laser a été installé au SPCTS en 1989 [200]. Il se compose de deux éléments principaux, à savoir le **laser** et l'**enceinte** (chambre d'expérience), accompagnée de tous ses accessoires (Figure 32).

II. 5. 1. Le laser à excimères et le chemin optique

Le laser utilisé est un **laser UV à gaz excimères KrF** (Krypton Fluor) (Thin Film Star, TFS 100, TUILASER). Il fonctionne à une longueur d'onde de 248 nm et peut délivrer des impulsions de 20 ns avec une énergie maximale de 250 mJ/pulse. Son taux de répétition maximale peut aller jusqu'à 100 Hz (dans la pratique, 20 Hz seulement en raison des caractéristiques des optiques utilisées).

Il peut fonctionner suivant deux modes, le passage d'un mode à l'autre se faisant par le remplacement d'un jeu d'optique en sorties avant et arrière de la cavité résonante :

➤ En **cavité stable** : le faisceau en sortie a une section rectangulaire de $(0,7 \times 1,4) \text{ cm}^2$ et une énergie maximale de 250 mJ par impulsion avec une divergence de $(1 \times 2) \text{ mrad}$. Nous avons utilisé ce mode au cours de cette thèse.

➤ En **cavité instable** : le faisceau a également une section rectangulaire d'environ $(0,7 \times 1,4) \text{ cm}^2$ et une énergie maximale de 250 mJ par impulsion avec une divergence de $(0,25 \times 0,5) \text{ mrad}$. La particularité du faisceau en sortie du laser est la présence d'un "trou" dans le faisceau qui correspond à la présence du miroir dans la cavité instable. Ce mode avait été utilisé lors des travaux antérieurs concernant les films minces de NBT [139].

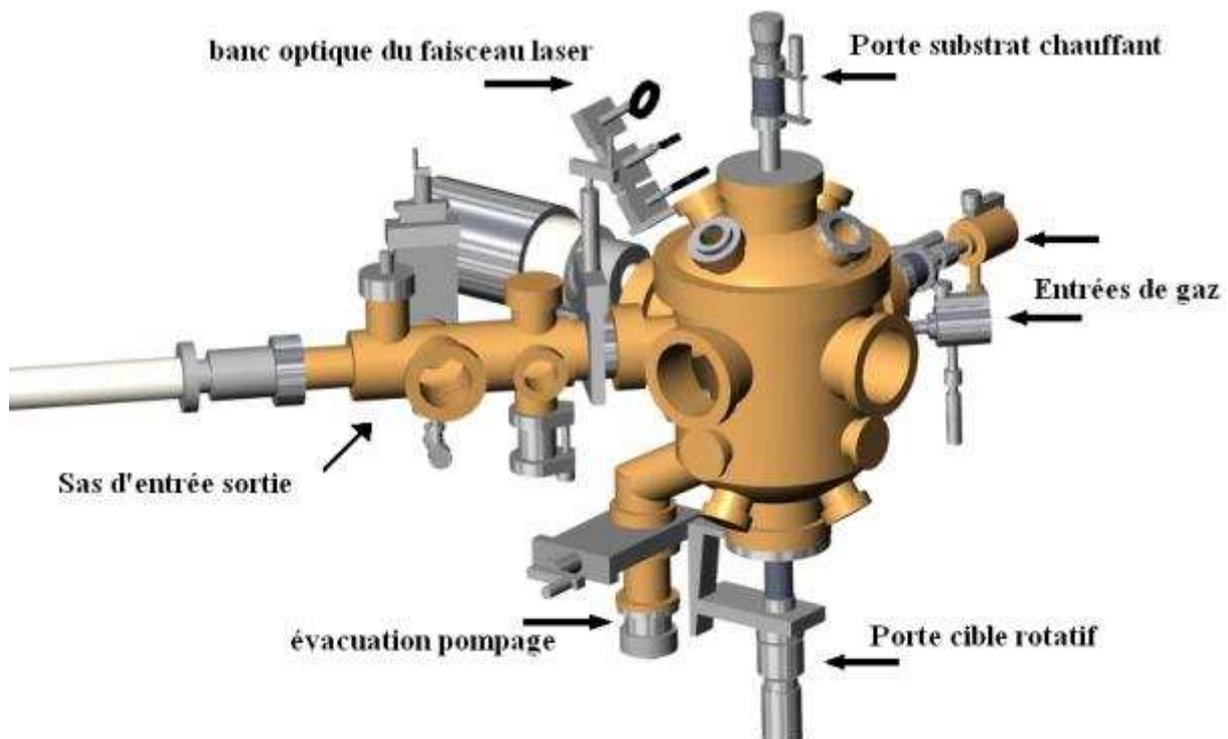


Figure 32 : Représentation du dispositif d'ablation laser du SPCTS de Limoges [201].

Un laser excimère est envoyé sur un des miroirs puis à travers une lentille de manière à focaliser le faisceau sur la cible, située dans le bâti ultravide. Le substrat est situé en vis-à-vis de la cible. Un carrousel permet éventuellement de changer de cible sans casser le vide régnant dans l'enceinte.

Le faisceau laser est acheminé et focalisé sur la cible par un banc optique composé des éléments suivants : un diaphragme permettant de garder une section de faisceau circulaire de 1 cm de diamètre, deux miroirs UV 248 nm réfléchissant à 90%, une lentille UV (focale de 30 cm) permettant de focaliser le faisceau sur la cible et de régler la dimension du spot lumineux. Un atténuateur de faisceau (Optec AT4020), placé dans le chemin optique du laser, permet d'ajuster l'énergie en sortie de diaphragme et donc la fluence laser.

La **fluence laser** moyenne f (en J/cm^2) est le rapport entre l'énergie d'une impulsion laser (exprimée en J) et la surface sur laquelle est répartie cette énergie (en cm^2) : $f = \frac{E}{S}$.

Le faisceau laser ainsi focalisé est introduit dans l'enceinte par un hublot transparent aux longueurs d'onde du laser et arrive sur la cible avec un angle de 45° . Le spot d'impact laser sur la cible a alors une forme "elliptique". Dans notre cas, la taille du spot a été gardée constante (2 mm^2). La puissance délivrée par le laser et l'alignement du trajet optique nous permettent de travailler dans une gamme de fluence allant de $1,25$ à $6 \text{ J}/\text{cm}^2$.

II. 5. 2. L'enceinte de dépôt et tous ses accessoires

Une description détaillée de l'enceinte de dépôt (Figure 32) et de ses différents équipements annexes (sas d'entrée et de sortie des échantillons, système multicibles et système de pompage et de contrôle de la pression de travail) est présentée en Annexe 2 [201]. Nous ne décrivons ici que très brièvement le système de contrôle de la température de dépôt.

Le système porte-substrat et le chauffage des échantillons

Le **système porte-substrat** possède un degré de liberté vertical, ce qui permet de faire varier la distance entre la cible et le substrat. Afin d'assurer une homogénéité en épaisseur sur une surface maximale ($\sim 1 \text{ cm}^2$), le substrat a été placé le plus loin possible de la cible (distance cible-substrat $d_{C-S} \approx 5 \text{ cm}$).

Le manipulateur porte-substrat est également équipé d'un système de chauffage par lampe halogène, reliée à une alimentation continue [201]. Ce système permet le chauffage homogène des échantillons jusqu'à 800°C sur une surface de l'ordre de 2 cm^2 ainsi qu'une montée en température des substrats relativement rapide (typiquement, 45 min pour une température voisine de 600°C).

Cependant, l'**inconvenient majeur** d'un tel système est le vieillissement de la lampe, vieillissement qui est accéléré du fait des conditions de dépôt (température élevée et atmosphère oxydante). Au cours de ces trois années, la lampe a été changée deux fois. Dès lors, il a été difficile de contrôler rigoureusement la température de dépôt. De plus, lors de ce travail, nous avons fonctionné sous la forme de "**campagnes de dépôts**". Afin d'assurer une certaine reproductibilité entre les différentes campagnes, un échantillon dit "référence" a été déposé sur du platine commercial et la puissance de la lampe a été systématiquement réajustée en fonction de l'intensité relative des pics de diffraction. En outre, la microstructure de ces dépôts dits "référence" a aussi été contrôlée. Ainsi, les différentes séries d'échantillon seront

référencées par rapport à leur numéro de campagne. Au total, il y a eu 4 campagnes de dépôt dont les conditions sont résumées dans le Tableau 9. Enfin, suivant la campagne, le rapport Bi/Ti varie quelque peu en raison de la température différente, mais également de l'érosion et du vieillissement de la cible (probable modification de sa composition chimique au cours du temps).

Campagne de dépôt n°	1	2	3	4
Température du substrat estimée (°C)	560	570	580	585
Bi/Ti (déterminé par RBS sur NBT/MgO)	0,49	0,51	0,51	0,51

Tableau 9 : Référence des différentes campagnes de dépôt.

II. 6. Procédure de dépôt par ablation laser

II. 6. 1. Préparation des substrats et des cibles

Avant chaque opération de dépôt :

- Le substrat est placé successivement (pendant 3 min) dans des bains de trichloroéthylène, d'acétone puis d'éthanol, agités par ultrasons. Le dernier solvant étant particulièrement volatil, son usage facilite le séchage sous flux d'azote sec.

- Les cibles sont polies à sec à l'aide de papier SiC, soufflées sous flux d'azote sec, puis décapées par ablation laser (5 min à 10 Hz).

II. 6. 2. Paramètres de croissance

Les paramètres de la PLD déterminants pour la croissance sont les suivants :

- La **température du substrat**. Elle conditionne à la fois la mobilité des atomes en surface et les coefficients de collage des espèces (adsorption/désorption des espèces).
- La **pression** dans la chambre. L'introduction de gaz pendant le dépôt modifie la forme et les propriétés de la plume. Dans le cas des oxydes, l'oxygène est utilisé comme gaz réactif afin de fournir la quantité d'oxygène nécessaire à la croissance de l'oxyde NBT.
- La **fréquence (ou récurrence) laser**. Elle agit sur la cadence des impulsions laser et donc sur la quantité de matière éjectée, ce qui influe sur la vitesse moyenne de dépôt. C'est pendant cet intervalle de temps qu'à lieu le dépôt et la croissance du matériau. La vitesse de ce flux discontinu de particules a un effet très important sur la diffusion surfacique des espèces.
- La **fluence du laser**. Ce paramètre modifie la manière dont les espèces chimiques sont éjectées de la cible et peut donc modifier plusieurs paramètres à la fois : composition du film et vitesse de dépôt.
- La **composition de la cible** [202].

II. 6. 3. Synthèse de(s) cible(s) de NBT

La qualité des cibles est un facteur clé pour obtenir des couches minces de qualité par PLD. En effet, elle influence directement la vitesse de dépôt, ainsi que la qualité cristallographique, l'homogénéité et la présence éventuelle de gouttelettes sur la surface du film. Il est donc indispensable de contrôler le procédé de réalisation des cibles, sa reproductibilité, mais également d'obtenir les cibles les plus pures et les plus denses possibles [201]-[203].

Par ailleurs, la stœchiométrie de la cible est également un paramètre clé en raison des différences de propriétés physiques de ses éléments constitutifs. En effet, si un élément chimique est plus volatil que les autres, un enrichissement de la cible en l'élément le moins volatil est constaté après de nombreux impacts. Dans le cas de NBT, le sodium et le bismuth sont connus comme présentant une volatilité élevée comparativement au titane. Dans les systèmes à base d'alcalins (KNbO_3), de bismuth (SBN) ou de plomb (PZT) [202][204], deux voies sont utilisées pour pallier la déficience en potassium, en bismuth ou en plomb :

- Un dépôt séquentiel à partir d'une cible "stœchiométrique" et d'une cible contenant le ou les éléments volatils (ex : KNbO_3 , Bi_2O_3) [205],
- Une cible enrichie en l'élément volatil [195].

Les cibles ont été réalisées par voie solide classique (Figure 33). Les trois poudres de départ sont l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (ALDRICH, 99,9%), l'oxyde de titane TiO_2 (ALFA AESAR, 99,9%) et le carbonate de sodium Na_2CO_3 (MERCK, 99,5%). Ces poudres sont préalablement séchées dans l'étuve à 200°C, puis stockées dans un dessiccateur. Elles sont ensuite pesées dans les proportions stœchiométriques permettant d'obtenir la composition désirée. Ainsi, pour réaliser 6 g de poudre de NBT, il est nécessaire de mélanger 0,7503 g de Na_2CO_3 , 3,2990 g de Bi_2O_3 et 2,2625 g de TiO_2 ¹⁰.

Les poudres sont ensuite intimement mélangées dans un mortier en agate, puis broyées en présence d'acétone (~ 6 mL) dans un broyeur planétaire à billes d'agate pendant environ une demi-heure. Ceci permet de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange. L'ensemble est ensuite placé à l'étuve afin d'éliminer le solvant.

¹⁰ Remarque : Ce calcul ne tient pas compte de la pureté chimique des précurseurs.



Figure 33 : Diverses étapes de la réalisation des cibles par voie solide.

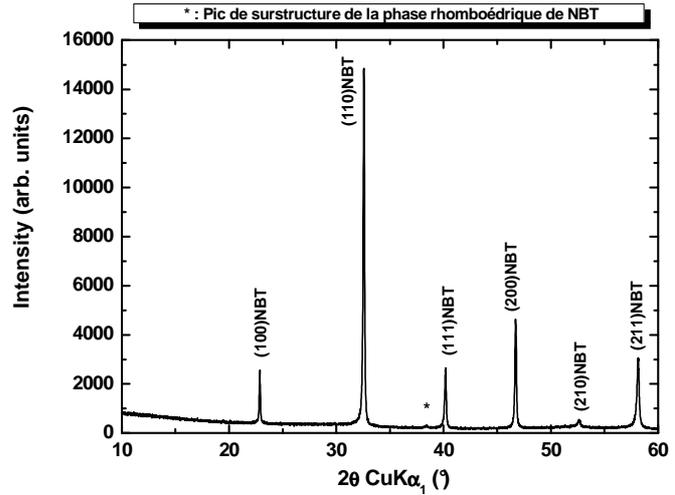


Figure 34 : Diagramme de diffraction des rayons X en mode θ - 2θ de la poudre de NBT.

Note : Les raies de diffraction sont indexées dans le système cristallin pseudo-cubique.

Nomination <i>Cible-x+y</i>	Na_2CO_3		Bi_2O_3	
	x mol%	m (g)	y mol%	m (g)
Cible-10+0	10	0,075	0	0
Cible-10+5	10	0,075	5	0,1995
Cible-5+5	5	0,0375	5	0,1995

Tableau 10 : Dénomination et composition des différentes cibles utilisées lors de cette étude.

Les masses d'ajouts ont été calculées pour 6g de NBT. La ligne mise en gras correspond à la cible fréquemment utilisée ("Cible standard").

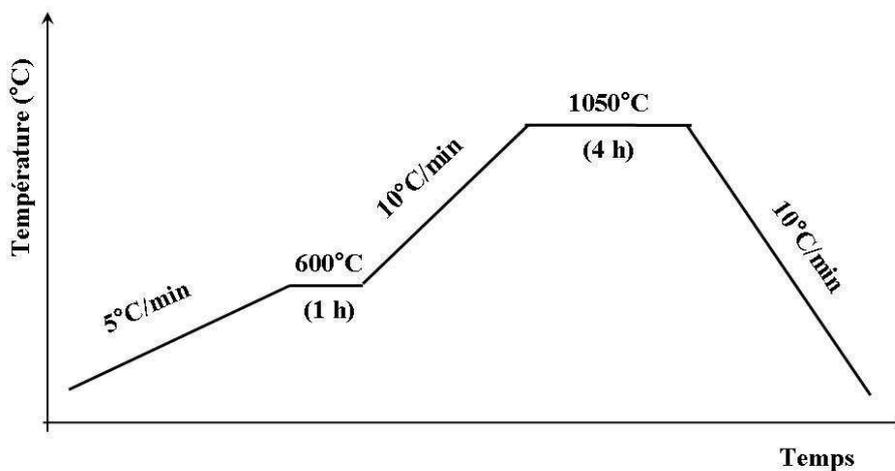


Figure 35 : Cycle de frittage des cibles de NBT.

Le premier palier (à 600°C) est un palier de déliantage, le deuxième (à 1050°C) est le palier de frittage.

La synthèse de NBT est ensuite réalisée à l'air libre dans un four à moufles à une température de 900°C pendant 4 heures. La vitesse de montée et de descente en température est égale à 600°C/h. La synthèse du titanate de sodium et de bismuth se fait selon l'équation de la réaction [92] : $Na_2CO_3 + Bi_2O_3 + 4TiO_2 \xrightarrow{900^\circ C (4h)} 4Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 + CO_2$.

L'absence de phases secondaires dans la poudre de NBT est alors contrôlée par diffraction des rayons X (Figure 34).

Le produit de calcination est ensuite broyé manuellement au mortier en présence de quelques gouttes d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA) et de polyéthylène glycol (PEG) à 1% (liant et plastifiant). Une fois séchée, la "pâte" obtenue est ensuite broyée puis tamisée à 250 µm ; on obtient alors une poudre fine ayant une bonne aptitude au frittage.

Cette poudre est ensuite mise en forme de manière à obtenir une pastille de 2 cm de diamètre et d'environ 0,6 cm d'épaisseur, sous une pression d'1 MPa. Compte tenu de la volatilité conjointe du sodium et du bismuth, un enrichissement en sodium et/ou en bismuth s'avère nécessaire. Ainsi, une certaine quantité x mol% de Na₂CO₃ et/ou y mol% de Bi₂O₃ est rajoutée à la poudre de NBT (Cible-x+y). Généralement, les cibles utilisées contiennent 10% d'excès molaire en sodium (Cible-10+0 : "Cible standard"). Le Tableau 10 récapitule les masses d'ajouts nécessaires ainsi que les dénominations utilisées pour les cibles. Les pastilles sont ensuite frittées suivant le cycle présenté en Figure 35.

Pour finir, nous avons effectué sur les cibles un léger polissage afin d'éliminer les défauts de surface et obtenir une surface la plus plane possible. On obtient alors des cibles relativement denses (densité de 80-85%), de dimensions (16 × 5) mm².

III. Caractérisations des couches minces de NBT

Les propriétés des films minces dépendent de plusieurs facteurs : leur composition chimique, leur structure, leur orientation, leur morphologie, la présence éventuelle de défauts, leur épaisseur, etc. Certaines des différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse sont présentées dans les paragraphes suivants, les autres étant décrites en Annexe 3.

III. 1. Caractérisations chimique, structurale et microstructurale

III. 1. 1. Méthodes d'analyse de composition chimique des films minces

La maîtrise de la composition est indispensable pour assurer la bonne élaboration des films minces de NBT. En effet, comme dans tous systèmes chimiques, et en particulier dans le cas des composés à base de Bi et/ou alcalins, des écarts à la stœchiométrie conduisent à la formation de phases secondaires telles que des phases pyrochlores et influencent donc les propriétés physiques par la suite.

Les analyses de composition chimique des films par rétrodiffusion Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry* – RBS) ont été effectuées au laboratoire CSNSM, en collaboration avec C. Bachelet, à l'aide de l'accélérateur Aramis [206] à Orsay. Les analyses par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (*Secondary Ion Mass Spectroscopy* – SIMS) ont été réalisées par S. Weber (collaboration avec le Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy) [207]. Ces deux types d'analyse ayant été réalisées hors du laboratoire, elles sont présentées de manière plus détaillée en Annexe 3 (cf. § III. 2.).

D'autres techniques moins "lourdes" et non destructives telles que la dispersion d'énergie de rayons X (*Electron Diffraction Spectrometry* – EDS) et la spectroscopie de photoélectrons X (*X-Ray Electron Spectroscopy* – XPS) ont dans un premier temps été envisagées. Cependant, d'après des procédures de calibration effectuées sur des cristaux de NaCl, nous nous sommes rendus compte que la technique EDS ne permettait apparemment pas un dosage correct du sodium. En effet, le dosage du Na dans NaCl diffère nettement du rapport molaire idéal ($\text{Na/Cl} = 1$). Il est cependant connu que la très forte mobilité du Na sous le faisceau d'électrons perturbe la bonne qualité du dosage chimique, le rendant en réalité très délicat. Nous avons également effectué des analyses XPS qui se sont avérées infructueuses : les résultats obtenus apparaissaient effectivement aberrants ; c'est pourquoi nous n'avons pas persisté dans cette voie.

Enfin, il nous apparaît clairement que la RBS est la technique de dosage la plus appropriée dans notre contexte. Nous avons ainsi pu extraire de manière précise le rapport Bi/Ti (données fiables à $\pm 1\%$) de certaines de nos couches déposées sur substrats monocristallins de MgO et Al₂O₃. Le rapport Na/Ti est, quant à lui, entaché de beaucoup plus d'erreurs (données fiables à $\pm 25\%$).

III. 1. 2. Méthodes de caractérisation structurale *ex situ*

III.1.2. a) Techniques de diffraction des Rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X sur couches minces ont été réalisées au moyen de trois diffractomètres :

- Un **diffractomètre Bragg-Brentano**, qui, pour une première approche, permet la vérification de la cristallinité du matériau, l'identification des phases, la mise en évidence de(s) orientation(s) préférentielle(s) (texturation) et la mesure des *rocking curves* (mosaïcité des échantillons),
- Un **diffractomètre de texture**, plus adapté aux films minces, qui permet la détermination des relations d'épitaixie entre le film et le substrat,
- Un **diffractomètre haute résolution spécialement dédié aux couches minces épitaxiées**. À la différence des deux autres montages, il permet l'étude quantitative des caractéristiques structurales et microstructurales grâce à l'acquisition des cartographies du réseau réciproque.

Ces trois diffractomètres utilisent la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda_{CuK_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$). Cette condition est nécessaire dans le cas de nos couches de NBT afin de pouvoir détecter la réflexion (111) de NBT, qui est proche de celle du Pt(111), ou encore plus de celle de $SrTiO_3(111)$. Si tel n'était pas le cas, la réflexion (111) de NBT serait alors noyée dans la raie $K_{\alpha 2}$ du Pt(111) et/ou du $SrTiO_3(111)$.

a) 1. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive permettant de caractériser les phases en présence aussi bien pour les poudres que les matériaux massifs et les films minces. De nombreuses caractéristiques peuvent ainsi être mises en évidence par DRX : cristallisation (ou non) du film, présence de phase(s) parasite(s), identification de la nature des phases cristallines présentes, paramètres de maille, orientations préférentielles, taille des grains (inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction), importance des contraintes dues au substrat (décalage et forme de ces raies).

De manière générale, le principe de l'analyse est le suivant : l'échantillon à caractériser est irradié par un faisceau de rayons X. Si l'échantillon est cristallisé, les plans réticulaires vont diffracter suivant la **loi de Bragg** :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Équation 1})$$

Où d est la distance inter réticulaire, λ la longueur d'onde du rayonnement incident X, θ le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre les faisceaux incident et diffracté) et n l'ordre de diffraction (nombre entier).

Si l'on se place dans le réseau réciproque, cette loi s'énonce de la manière suivante : pour qu'une famille de plans donnée puisse diffracter, il faut que le nœud du réseau réciproque correspondant se trouve sur la sphère d'Ewald.

a) 2. Diffractomètre Bragg-Brentano

Les acquisitions des diagrammes de RX en géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8, utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre et d'un détecteur rapide (multicanaux). La source et le détecteur sont situés sur un cercle centré sur l'échantillon (cercle goniométrique). La source est fixe, alors que l'échantillon et le détecteur se déplacent aux vitesses angulaires respectives ω et 2ω . Un balayage angulaire en θ permet d'amener successivement en position de diffraction les différents plans réticulaires (Figure 36).

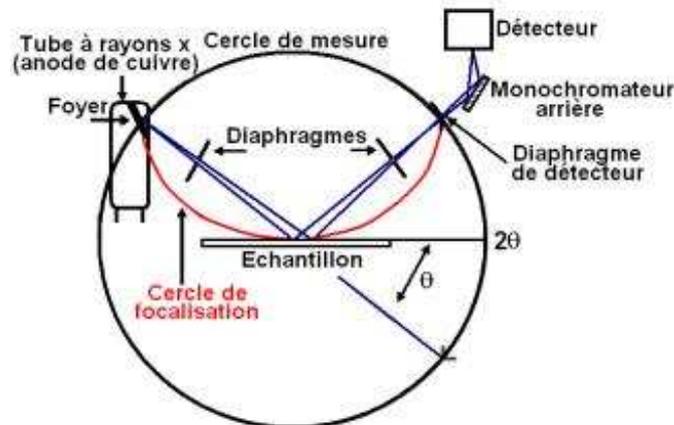


Figure 36 : Schéma de principe du montage Bragg-Brentano (θ - 2θ).

En raison de la symétrie du montage, pour obtenir un diagramme de diffraction, il faut à la fois satisfaire à la loi de Bragg et de Descartes dans le sens où les faisceaux incident et diffracté doivent se situer dans le même plan. Le détecteur placé en 2θ permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi de Bragg.

Un matériau polycristallin possède plusieurs familles de plans parallèles à sa surface, ce qui est caractéristique d'un désordre dans l'arrangement des mailles entre elles. Chacune des familles de plans parallèles diffracte à un angle θ donné et est donc détectée par le

montage. Un matériau monocristallin n'a, quant à lui, qu'une famille de plans parallèles à la surface, signe d'une croissance couche par couche perpendiculairement à la surface. Dans ce cas, une seule famille de pics de diffraction est observée, caractérisant la mono-orientation et la périodicité du réseau.

Cet appareil est donc tout à fait adapté à l'étude des échantillons polycristallins mais il ne permet pas d'interpréter l'intensité des pics de diffraction étant donné que la profondeur d'analyse et la surface irradiée varient avec θ , l'angle de Bragg considéré.

Enfin, dans cette configuration, le diagramme permet de déterminer s'il existe une ou plusieurs orientation(s) de croissance privilégiée. Cependant, cette géométrie ne permet d'observer que les raies de diffraction correspondant aux plans atomiques parallèles à la surface du substrat, sans fournir d'informations sur l'orientation des grains dans l'épaisseur de la couche et ne permet donc pas de différencier un film texturé d'un film épitaxié.

On a accès à la relation suivante : $(hkl)_{\text{film}} // (hkl)_{\text{substrat}}$.

Balayage en ω ("Rocking Curve") :

La qualité de l'orientation par rapport à la normale au substrat a été étudiée par balayage en ω ("Rocking Curve"). Une telle analyse permet d'évaluer la distribution angulaire moyenne selon l'axe de croissance du film. Pour réaliser ce balayage en ω , le détecteur est placé à une valeur de 2θ fixée, valeur déterminée précédemment en mode θ - 2θ et correspondant à l'angle de la réflexion d'intensité maximale du film déposé. On fait ensuite varier l'angle d'incidence ω de quelques degrés. Un pic est ainsi obtenu, dont la largeur à mi-hauteur (FWHM – *Full Width at Half Maximum*), appelé degré de mosaïcité, rend compte de la désorientation des cristallites autour de la direction normale au plan de surface des échantillons. Plus sa valeur est faible, moins grande est la désorientation des cristallites (on parle alors de faible mosaïcité de l'échantillon), ce qui traduit une meilleure qualité cristalline de la couche déposée.

a) 3. Diffractomètre de texture

L'orientation des axes du plan du film par rapport au substrat n'est pas accessible avec un diffractomètre de type Bragg-Brentano utilisé de manière routinière qui n'autorise que le mouvement de la source et du détecteur dans un même plan. Il faut pour cela utiliser un diffractomètre de texture (goniomètre à 4 cercles, Figure 37). En effet, en plus des deux mouvements θ et 2θ , deux mouvements supplémentaires de rotation (ψ et ϕ) permettent une étude cristallographique de l'échantillon dans les 3 directions de l'espace (Figure 38).

La rotation φ s'effectue autour de la normale à la surface de l'échantillon. L'axe de basculement ψ est défini par l'intersection entre le plan de la surface de l'échantillon et le plan de diffraction (ici vertical).

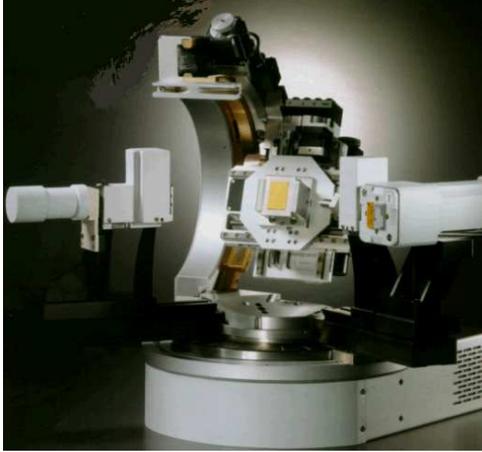


Figure 37 : Image d'un diffractomètre de texture.

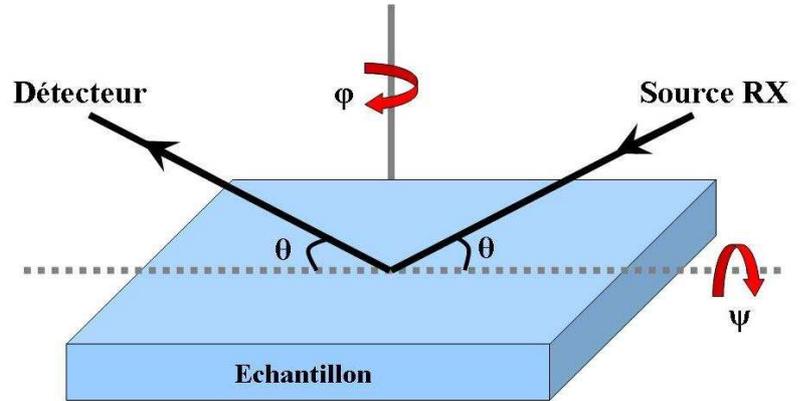


Figure 38 : Représentation schématique d'un diffractomètre de texture permettant la détermination des arrangements des axes cristallographiques d'un échantillon épitaxié.

Le principe consiste à choisir une famille de plans ($h'k'l'$) oblique par rapport au plan de croissance du film. Le mouvement en ψ permet d'amener ce plan en position de diffraction lorsque le détecteur est positionné à la valeur correspondante en 2θ et l'échantillon basculé d'un angle ψ pour observer la diffraction. Le balayage angulaire en φ , à ψ , θ et 2θ constants, permet d'évaluer de quelle façon diffracte la famille de plans réticulaires choisie. L'existence de pics de diffraction à certains azimuts précis est la signature d'une croissance épitaxiale tandis que la présence d'un fond continu de niveau constant pour toute valeur de φ est caractéristique d'une texture. Dans le cas d'une croissance épitaxiale, la position azimutale des différents pics de diffraction ainsi que leur symétrie de répartition sur 360° permettent de relever les différentes orientations des axes cristallographiques dans le plan du substrat et donc de déterminer rigoureusement les relations d'épitaxie entre le film et le substrat. Il est parfois nécessaire d'effectuer des balayages angulaires en φ sur plusieurs plans réticulaires afin de lever toute ambiguïté.

Finalement, la relation d'épitaxie entre la couche et le substrat peut être déduite :

$$[hkl]_{\text{couche}} // [h'k'l']_{\text{film}}$$

a) 4. Montage haute résolution spécialement dédié à l'étude des couches minces épitaxiées

Le laboratoire SPCTS s'est spécialisé depuis maintenant une dizaine d'années en diffraction des RX sur couches minces épitaxiées [208]-[211], notamment à travers l'étude des cartographies du réseau réciproque.

➤ Description du montage

Ce montage (Figure 39a) étant spécialement dédié aux couches minces épitaxiées, il présente deux caractéristiques essentielles, à savoir :

- Le faisceau incident est parallèle et monochromatique. Il en est de même pour ceux détectés après diffraction.
- L'échantillon peut être orienté avec une grande précision par rapport au faisceau incident et ce, indépendamment de la position du détecteur. Ainsi, le porte-échantillon, représenté en Figure 39b, comporte quatre axes de rotation et un axe de translation. Une rotation permet de définir l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon (rotation ω), une autre l'orientation dans le plan (rotation φ) et les autres (χ_1 et χ_2) permettent d'amener certaines familles de plans perpendiculairement à l'axe φ . Enfin, la translation z permet d'amener la surface de l'échantillon étudié sur le point d'intersection de l'axe de la rotation ω et de la direction du faisceau incident. Ce porte-échantillon permet d'amener n'importe quelles familles de plans en position de Bragg : malheureusement, il ne permet pas d'accéder à un scan complet en φ sur 360° .

Le faisceau de rayons X incident est généré par bombardement électronique d'une anode tournante en cuivre fonctionnant sous une puissance de 18 kW. Un monochromateur à quatre réflexions, constitué de deux cristaux de germanium (220), et placé entre la source et l'échantillon, permet de filtrer la source de RX et de sélectionner la raie $K_{\alpha 1}$ du doublet K_α du cuivre. Finalement, le faisceau issu du monochromateur possède une divergence équatoriale ($\alpha_0 = 12$ arcsec) et une dispersion spectrale ($\Delta L/L = 1,4 \times 10^{-4}$) très faibles. À la sortie du monochromateur, le faisceau a une section rectangulaire dont les dimensions sont de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur et 8 mm de largeur. Enfin, les faisceaux diffractés sont collectés à l'aide d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120). Ainsi, à chaque angle d'incidence ω , le détecteur collecte simultanément tous les faisceaux diffractés sur une plage angulaire de 120° . L'utilisation d'un détecteur courbe permet une acquisition relativement rapide des cartographies de l'espace réciproque.

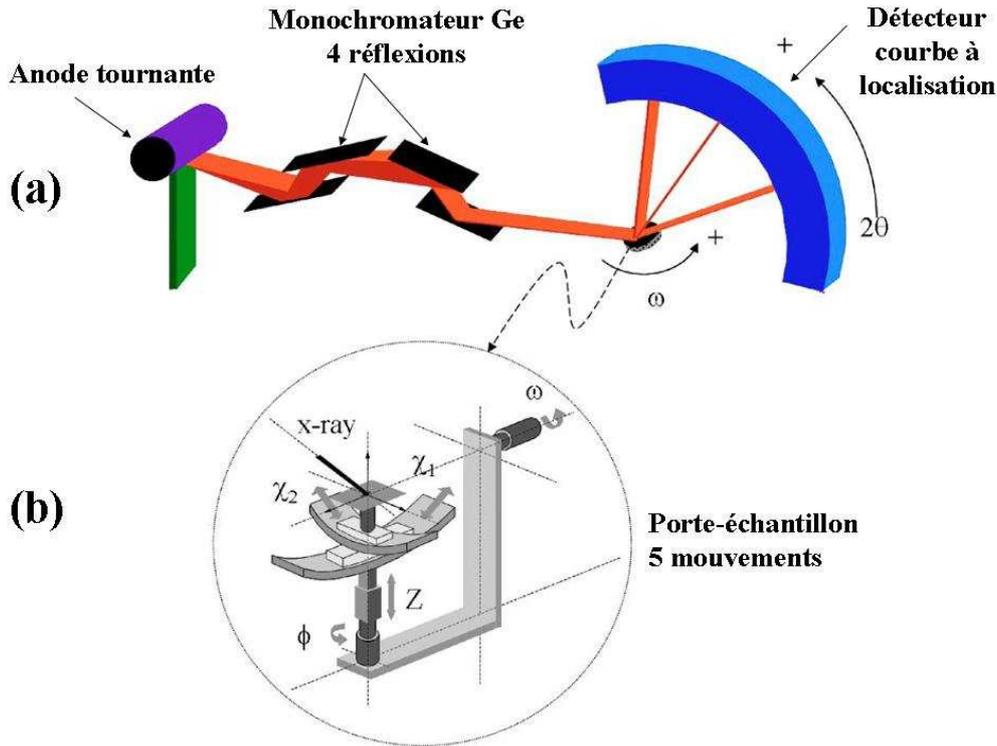


Figure 39 : (a) Schéma de principe du montage de diffraction des rayons X utilisés pour caractériser les couches minces épitaxiées.

(b) Schéma du porte-échantillon équipé de ses "5 mouvements". Les valeurs permises par la géométrie de ce montage sont les suivantes : Pour l'angle ω : de -5° à $+35^\circ$ aux millièmes près, Pour l'angle ϕ : de -10° à $+100^\circ$ aux centièmes près, Pour les angles χ_1 et χ_2 : de -5° à $+5^\circ$ aux millièmes près. Le réglage de la hauteur z se fait entre $-2,5$ et $2,5$ mm, avec une précision du micron.

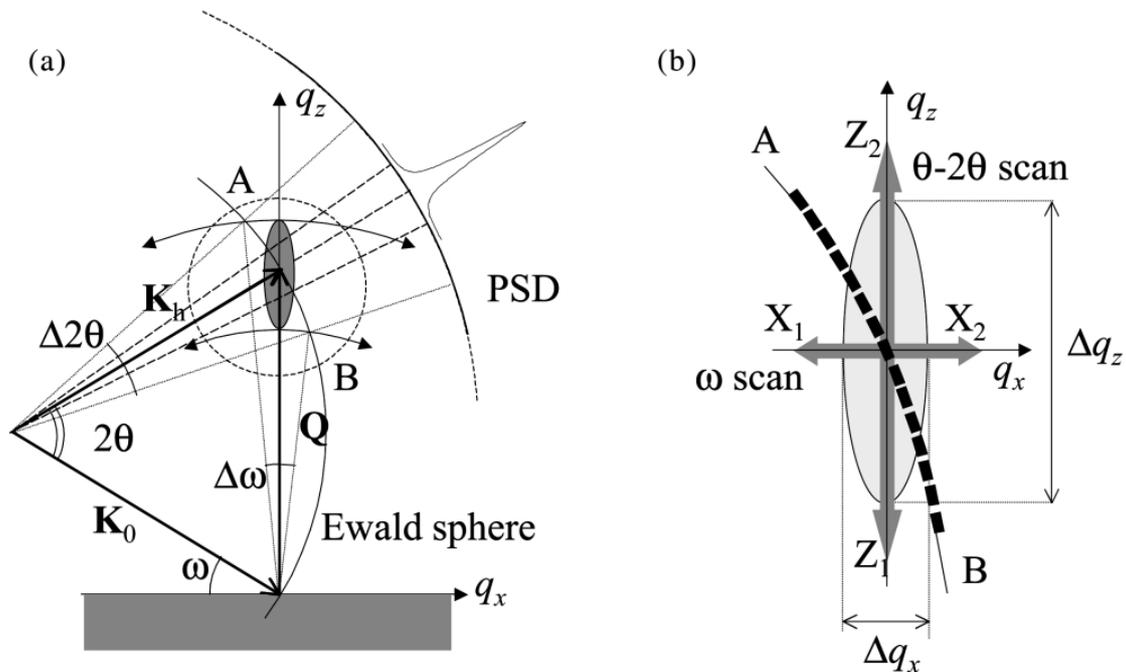


Figure 40 : (a) Principe de la mesure d'une cartographie du réseau réciproque. La distribution d'intensité est enregistrée durant la traversée de la sphère d'Ewald par le nœud associé à la famille de plans diffractants.

(b) Représentation schématique des différents modes de mesures possibles à l'aide d'un montage équipé d'un détecteur ponctuel.

➤ **Acquisition des cartographies du réseau réciproque**

La **cartographie du réseau réciproque** consiste, pour une famille de plans réticulaires donnée, à mesurer l'ensemble de la distribution d'intensité d'un nœud du réseau réciproque associé à cette famille de plans [208].

La Figure 40a présente la méthode de mesure d'une carte du réseau réciproque pour un nœud donné. Le faisceau incident irradie une famille de plans considérée sous des angles d'incidence (ω) proches du demi-angle de Bragg θ associé à cette famille de plans. La plage angulaire (allant de ω_{\min} à ω_{\max}) est centrée sur l'angle de Bragg de la famille de plans étudiée et est choisie de manière à contenir la totalité de l'intensité diffractée.

En faisant varier l'angle d'incidence de ω_{\min} à ω_{\max} , le nœud du réseau réciproque se déplace et peut ainsi traverser la sphère d'Ewald dans sa totalité. Ainsi, pour chaque angle ω , la distribution d'intensité correspondant à la trace du nœud sur la sphère d'Ewald est enregistrée et représentée sur une cartographie $\mathbf{I} = \mathbf{f}(\omega, \mathbf{2}\theta)$. Cette carte est ensuite convertie en unités du réseau réciproque en traçant les distributions d'intensité selon les axes Q_x et Q_z correspondant respectivement aux composantes normale et dans le plan du **vecteur de diffusion** \bar{Q} ($Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$).

➤ **Extraction de l'information contenue dans une cartographie du réseau réciproque.**

L'enregistrement d'une seule carte permet d'extraire différents types de distribution unidimensionnelle de l'intensité diffractée et ainsi d'accéder à la totalité des renseignements concernant la couche étudiée, à savoir l'orientation hors et dans le plan et la microstructure. Les différentes informations quantitatives concernant la microstructure hors et dans le plan de la couche sont obtenues au moyen de sections parallèles aux axes Q_x ou Q_z , qui permettent d'accéder aux distributions unidimensionnelles $\mathbf{I} = \mathbf{f}(\omega)$ et $\mathbf{I} = \mathbf{f}(\mathbf{2}\theta)$, respectivement.

- Ainsi, les "**rocking curves**" sont obtenues en sommant pour chaque angle ω toute l'intensité diffractée le long de la ligne AB (Figure 40b). En reportant pour chaque angle $\omega = \theta$, l'intensité diffractée en 2θ , on obtient un " **θ - 2θ scan**". Dans ce cas, le nœud du réseau réciproque se déplace selon la direction Q_z .

- Si on reporte l'évolution de l'intensité diffractée à 2θ fixe lorsque l'angle d'incidence ω varie, cela revient à déplacer le nœud du réseau réciproque selon Q_x (c'est-à-dire parallèlement à cet axe). Ce tracé porte le nom de " **ω -scan**".

- Si pour chaque angle 2θ , on somme l'ensemble de l'intensité diffractée à chaque ω , on obtient un " ω - 2θ scan" qui correspond à la projection de l'ensemble de l'intensité diffractée sur Q_z parallèlement à Q_x . Ce dernier type de tracé est parfois appelé "profil de poudre" car il intègre l'intensité diffractée durant la rotation de la couche au voisinage de l'angle de Bragg.
- Enfin, le relevé des coordonnées des différents nœuds permet de mesurer les paramètres de maille, et par suite, l'état de déformation de la couche par la cartographie d'un nœud en position asymétrique.

III.1.2. b) La canalisation d'électrons (Electron Channeling Pattern – ECP)

Cette méthode, qualifiée de canalisation d'électrons (ECP), nécessite l'utilisation d'un microscope électronique à balayage en configuration spécifique. *Nous avons travaillé avec le microscope JEOL JSM 6400 du Centre de Microscopie Electronique à Balayage de l'Université de Rennes 1, en collaboration avec I. Péron.*

b) 1. Principe de la méthode

Le faisceau électronique, au lieu de balayer la surface de l'échantillon comme dans le cas d'une observation standard, a un point d'impact fixe et est "basculé" à l'intérieur d'un cône de quelques degrés autour de l'axe du microscope (Figure 41) [212].

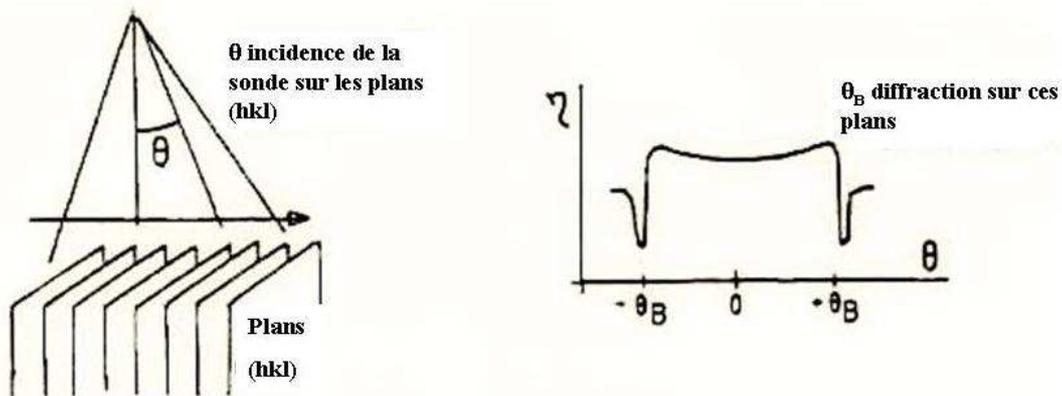


Figure 41 : Mécanisme de la canalisation des électrons dans un échantillon épitaxié.

À ce faisceau d'électrons monocinétique est associée une longueur d'onde selon la relation de De Broglie : $\lambda(nm) = \left(\frac{1,5}{V_0}\right)^{1/2}$. Dans notre cas, la tension d'accélération des électrons est de 25 kV, ce qui correspond à une longueur d'onde $\lambda_e = 0,077 \text{ \AA}$. Si le film est épitaxié, il est possible d'obtenir un phénomène de diffraction. À chaque fois qu'une famille

de plans réticulaires se trouve en position de Bragg pour une direction donnée du faisceau d'électrons, ce dernier est canalisé et le rendement des électrons rétrodiffusés diminue : une chute du contraste du diagramme ECP est observée. Il en résulte un cliché, appelé ECP (*Electron Channeling Pattern*), formé de bandes claires avec un liseré sombre dont l'orientation correspond à la projection stéréographique des éléments de symétrie du cristal par rapport à l'axe de zone confondu avec l'axe de la colonne du microscope. La largeur des bandes, mesurée en angle sur le cliché, permet de remonter à une estimation des distances inter-réticulaires. Cette figure fournit des informations sur la symétrie, et donc l'orientation de la couche, mais renseigne aussi indirectement sur la qualité de la surface des échantillons.

b) 2. Avantages de la méthode

Cette méthode, facile à mettre en œuvre, rapide et non destructive, permet de différencier un film texturé d'un film épitaxié. En comparant l'orientation des bandes provenant de la couche et du substrat, les relations d'épitaxie peuvent être déterminées.

La zone d'analyse latérale est de l'ordre du millimètre alors que la profondeur d'analyse est de quelques dizaines de nanomètres. Cette méthode est particulièrement sensible à toute imperfection cristalline de la couche. Cela se visualisera par un abaissement du contraste et de la netteté du cliché.

Bien que relativement ancienne, cette technique connaît depuis les années 90 un regain d'intérêt en raison du développement d'une variante (EBSD – *Electron Backscattered Diffraction*) où des logiciels permettent une indexation rapide et automatique des diagrammes de diffraction. D'utilisation usuelle en métallurgie, son extension à l'étude de couches minces a été proposée par K.H. Young *et al.* [213] et A. Perrin *et al.* [214].

III.1.2. c) Microscopie électronique

c) 1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB ont été acquises par M. Pierre Carles.

La **microscopie électronique à balayage** utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon [215]. Une tension de quelques dizaines de keV est appliquée et à l'aide d'un système de déflexions (bobines électromagnétiques), le faisceau d'électrons primaire est focalisé sur la surface de l'échantillon. En pénétrant dans celui-ci, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion, Figure 42) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique Z de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements

électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images et/ou pour effectuer des analyses physico-chimiques.

La Figure 43 représente les différents phénomènes d'interaction électron-matière, à savoir l'éjection d'électrons secondaires (chocs inélastiques), d'électrons rétrodiffusés (chocs élastiques) et de photons X. Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis par des détecteurs et permettent ainsi l'obtention d'une image. Les électrons secondaires (électrons arrachés aux atomes du matériau suite à l'ionisation par les électrons incidents) donnent principalement des informations sur la morphologie. Les électrons rétrodiffusés (électrons incidents ayant diffusé dans le matériau jusqu'à la surface), quant à eux, permettent d'obtenir un contraste chimique de l'échantillon (les espèces chimiques les plus légères apparaissent plus sombres).

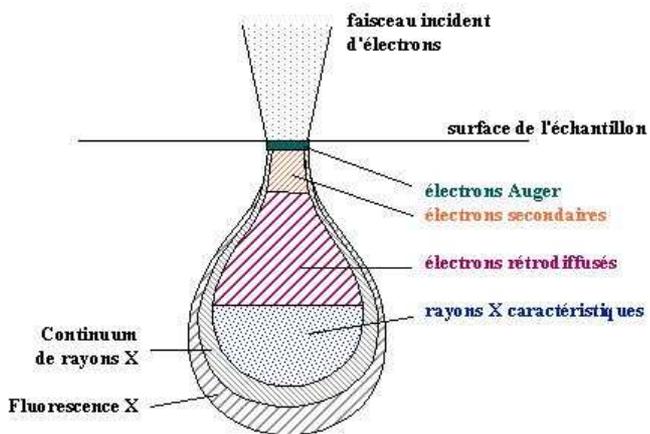


Figure 42 : Poire de diffusion.

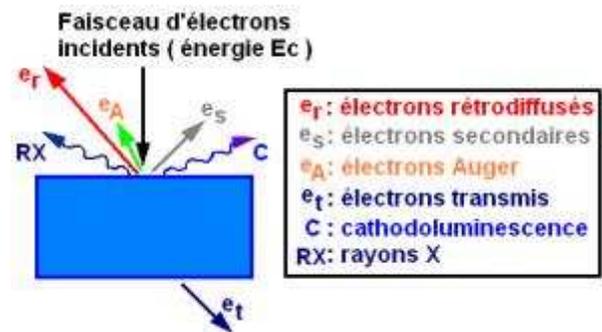


Figure 43 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Le microscope utilisé est un MEB équipé d'un canon à effet de champ (Jeol 6400-F), dont l'intérêt est de pouvoir travailler à des tensions d'accélération plus faibles que les microscopes classiques (typiquement 3 ou 5 kV dans le cas de nos couches de NBT) pour une résolution équivalente. Il en résulte une forte diminution des effets de charge au niveau de l'échantillon, ce qui améliore considérablement la qualité des images et permet d'observer les films sans avoir recours à une quelconque métallisation.

c) 2. La microscopie électronique en transmission (MET)

Les films ont été analysés par G. Trolliard et les préparations réalisées par B. Soulestin.

La **microscopie électronique en transmission** est une technique d'analyse permettant l'étude de la microstructure locale des matériaux, à l'échelle de quelques dizaines ou

centaines de nanomètres en microscopie à basse résolution et à l'échelle de quelques nanomètres ou angströms en microscopie à haute résolution. Deux types d'observation peuvent être effectués, suivant le sens de l'amincissement de l'échantillon :

- ❖ En **section transverse**, l'échantillon est étudié dans le sens de l'épaisseur et le faisceau d'électrons se propage le long du plan des couches,
- ❖ En **vue plane**, l'échantillon est analysé dans le plan de la surface et le faisceau d'électrons se propage perpendiculairement au plan des couches.

La longueur d'onde utilisée est très faible ($\lambda = 0,06 \text{ \AA}$ pour une tension de 200 kV) et bien plus petite que les paramètres cristallins observés ($a = 3,89 \text{ \AA}$ pour NBT). La forte sensibilité de cette technique (forte interaction électron-matière) est à la fois un avantage et un inconvénient car une des conditions *sine qua non* est que l'échantillon doit être suffisamment mince pour qu'avant tout les électrons parviennent à traverser la matière et que les analyses ne soient pas perturbées par les effets dynamiques de la diffraction électronique.

Une description détaillée des conditions expérimentales mises en œuvre ainsi que des modes de fonctionnement du MET est présentée en Annexe 3 (cf. § III. 3.).

III. 2. La microscopie à champ proche : AFM, PFM et TUNA

La microscopie en champ proche (*Scanning Probe Microscopy – SPM*, littéralement *microscopie à sonde balayante*¹¹) a vu le jour sous la forme de la microscopie à effet tunnel (*Scanning Tunneling Microscopy – STM*) qui permet d'analyser des surfaces grâce au courant tunnel passant entre une pointe et un échantillon conducteur [216]. Pour cette conception et l'ouverture de nouvelles possibilités qu'elle a engendrée, ces auteurs (G. Binnig et H. Rohrer) du groupe IBM ont été récompensés par le prix Nobel de physique en 1986 [217]. Dès lors, les microscopes à sonde locale n'ont cessé de se développer, avec notamment l'apparition du microscope à force atomique (*Atomic Force Microscope – AFM*) en 1985 [218]. Ces microscopies ont pris une importance considérable dans le domaine des nanotechnologies. Cet essor est notamment dû à la capacité de ces techniques à imager la morphologie et la microstructure des surfaces depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle moléculaire ou atomique. Mais leur succès est surtout lié à la capacité de mesurer et d'imager à l'échelle submicronique des propriétés qui ne peuvent pas l'être par d'autres techniques. Dans des domaines aussi variés que la physique, la chimie ou la biologie, ces techniques permettent de cartographier les propriétés physicochimiques intrinsèques (force, courant, capacité, modules

¹¹ Traductions françaises : "Microscopie à champ proche" ou "Microscopie à sonde locale".

élastiques et viscoélastiques, propriétés magnétiques, la réponse piézoélectrique, etc.), mais également de graver (manipuler) la matière à l'échelle nanométrique (nano-manipulation, lithographie) et dans des environnements très variés (atmosphère ambiante ou contrôlée, milieu liquide, ultravide), le tout via l'interaction pointe-surface et avec un pouvoir de résolution allant jusqu'à l'échelle atomique.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'AFM ainsi qu'à son mode piézoélectrique (*Piezoresponse Force Microscopy – PFM*) et capacitif (*Capacitance Atomic Force Microscopy – CAFM*).

III. 2. 1. La microscopie à force atomique (AFM)

Combinant les principes du microscope à effet tunnel et du stylet profilométrique, la microscopie à force atomique permet l'étude des matériaux non conducteurs [218].

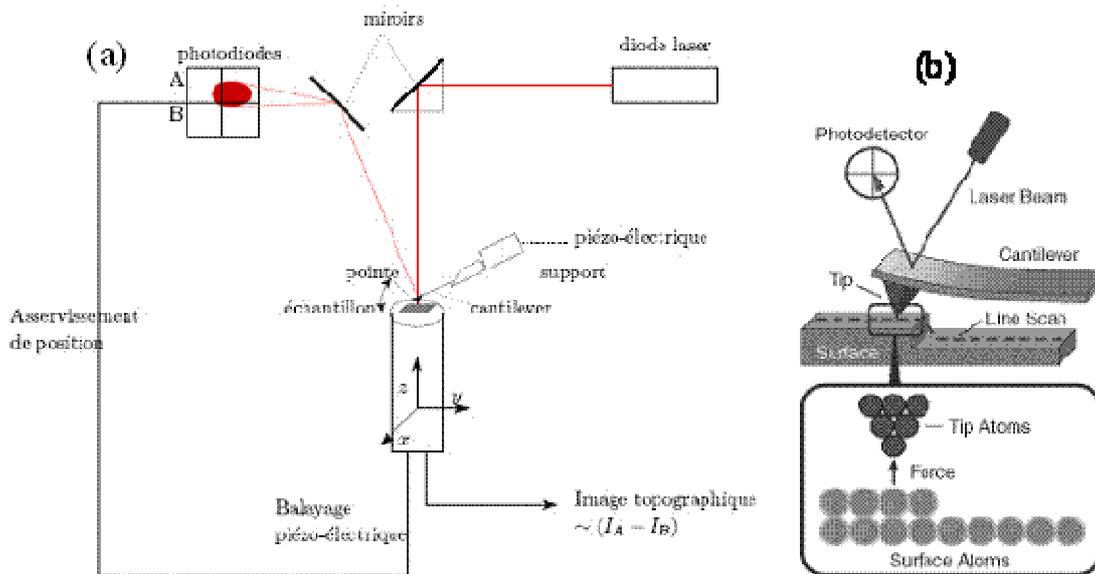


Figure 44 : Principe de fonctionnement du microscope à force atomique (AFM) [220].

Le principe physique de l'AFM est basé sur la mesure des différentes forces d'interaction entre les atomes d'une pointe de rayon de courbure très faible (typiquement 5 à 20 nm), fixée à l'extrémité d'une poutre élastique ("levier"), et ceux de la surface d'un échantillon. Ces forces sont des forces d'origine quantique, électromagnétique, de capillarité, de déformation élastique, d'adhésion, de Van der Waals, etc. Le capteur de force est le stylet, encastré à une extrémité, et muni d'une pointe à l'autre extrémité. L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace x , y et z , avec une précision de l'ordre du dixième d'angströms (Figure 44). Les forces d'interaction modifient la déflexion ou la torsion statique ou oscillante du

stylet. La mesure des déformations du cantilever s'effectue grâce à la déviation de la "diode laser" réfléchi par l'extrémité du stylet [219]. Le faisceau est réfléchi sur un miroir puis renvoyé sur un photodétecteur à quatre quadrants qui enregistre le signal lumineux.

III. 2. 2. La microscopie à force atomique en mode piézoréponse

La microscopie en champ proche est devenue une technique de choix pour imager et contrôler la structure en domaines des ferroélectriques à l'échelle nanométrique, notamment grâce à sa forte résolution [221]. Les domaines ferroélectriques peuvent être imagés :

(i) En **mode non contact**, où les charges statiques de surface, proportionnelles à la composante normale de la polarisation, sont détectées par EFM (*Electrostatic Force Microscopy*),

(ii) En **mode contact**, la structure des domaines est alors visualisée par PFM (*Piezo Force Microscopy*). C'est ce dernier mode que nous avons utilisé.

III.2.2. a) Historique

Güthner *et al.* suggérèrent l'utilisation d'un couplage électromécanique à la jonction pointe-surface pour imager les régions polaires dans les polymères ferroélectriques [222]. La première utilisation du mode PFM pour imager les domaines ferroélectriques date de 1989 par Franke *et al.* [223] dans le cadre d'une étude locale de la polarisation de polymères ferroélectriques. Cependant, ce n'est que la décennie suivante qu'elle fut appliquée dans le domaine de la détection et du contrôle des domaines ferroélectriques dans les couches minces de PZT [224][225] et SBT [226], et Gruverman posa alors la définition de la "piézoréponse" [227]. Depuis, elle s'est affirmée comme étant LA technique pour sonder ces propriétés locales [228]. Développée au départ pour imager les domaines ferroélectriques à l'échelle nanométrique, cette technique fut ensuite étendue à la mesure de l'activité électromécanique de grains individuels (spectroscopie locale), la manipulation locale des domaines et la cartographie des courants de fuite. Principalement utilisée pour caractériser les ferroélectriques (classiques et relaxeurs), aussi bien sous forme de couches minces que de monocristaux, elle s'est ensuite généralisée aux matériaux piézoélectriques (ZnO, polymères, biomatériaux) [229] et aux échantillons biologiques (os, dent, tissus, sang) [230].

Cette technique, bien que relativement jeune, connaît un formidable essor dans des domaines tels que la biologie, la chimie, la physique ou la microélectronique. En effet, le secteur de la science et technologie des films minces ferroélectriques est à l'heure actuelle en plein boom, avec notamment les mémoires FeRAMS [42]. Pour une densité d'enregistrement

de dizaines de Mbit/mm², ces éléments de stockage doivent posséder des dimensions sub-microniques, ce qui nécessite une compréhension des propriétés physiques (endurance, performance, fiabilité et durée de vue) non plus à une échelle macroscopique mais locale.

III.2.2. b) Principe de la microscopie à force atomique en mode piézoréponse

La PFM est sensible à la déformation locale de la surface de l'échantillon induite par une tension excitatrice externe [231][232]. Dans ce cas, une tension alternative $V_{tip} = V_{ac} \cdot \cos(\omega t)$ est appliquée par l'intermédiaire d'une pointe conductrice en contact avec la surface de l'échantillon à analyser (Figure 45). Par effet piézoélectrique inverse, la déformation résultante de l'application de la tension s'écrit sous la forme : $\Delta L = \Delta L_0 \cdot \cos(\omega t + \varphi)$. L'amplitude de la vibration est telle que : $\Delta L_0 = d_{zz} V_0$. Ces oscillations mécaniques sont alors transmises au système pointe-levier. Le signal généré par cette vibration piézoélectrique, transmis à la photodiode, est amplifié et extrait du signal topographique par l'intermédiaire d'une amplification à détection synchrone.

Ce signal détecté est appelé **signal PFM**, ou **piézoréponse**, et s'écrit sous la forme :

$$PR = A \cdot \cos \varphi$$

- A est l'**amplitude du signal PFM**. Elle définit l'activité électromécanique locale de la surface et est directement proportionnelle au coefficient piézoélectrique longitudinal d_{zz} (coefficient piézoélectrique "vu" par la pointe). Notons que le coefficient piézoélectrique détecté d_{zz} est une fonction complexe de plusieurs coefficients du tenseur piézoélectrique (d_{33} , d_{31} , d_{15} , d_{22}) correspondant.
- φ représente la **différence de phase entre le signal alternatif excitateur et le signal PFM**. Elle permet de déterminer la direction et le sens du vecteur de polarisation du domaine ferroélectrique sondé sous la pointe.

On distingue de manière simple deux types de domaines :

- Les **domaines positifs c^+** , pour lesquels le vecteur de polarisation est dirigé perpendiculairement au plan de la surface et vers la surface du film : l'application d'une tension positive à la pointe induit une élévation locale de la surface. Dans ce cas, les oscillations de la surface sont en phase avec la tension excitatrice appliquée et $\varphi = 0^\circ$.
- Les **domaines négatifs c^-** , où le vecteur de polarisation est normal à la surface mais dirigé vers l'électrode inférieure. Une tension positive engendre alors une contraction du matériau : les signaux PFM et excitateur sont en opposition de phase, $\varphi = 180^\circ$.

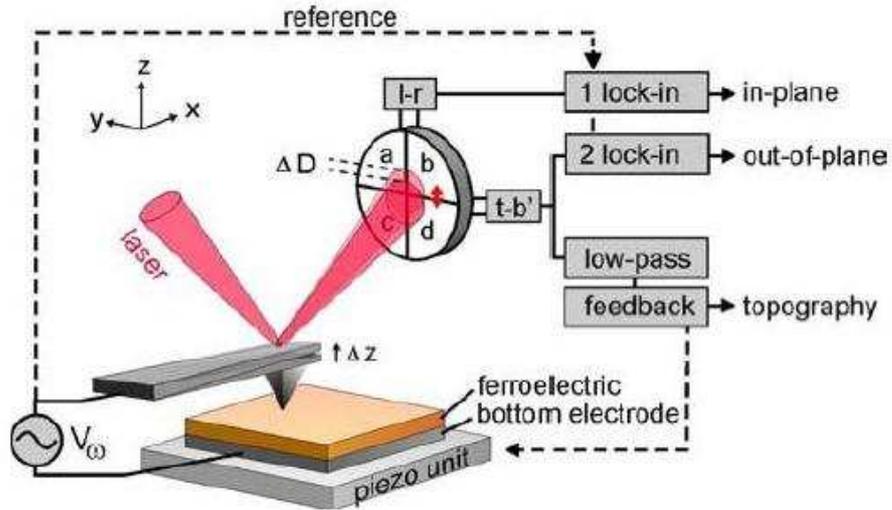


Figure 45 : Schéma de principe de la microscopie à force atomique en mode piézorésonne. Le mouvement mécanique du levier est détecté optiquement par une photodiode quatre quadrants a, b, c et d.

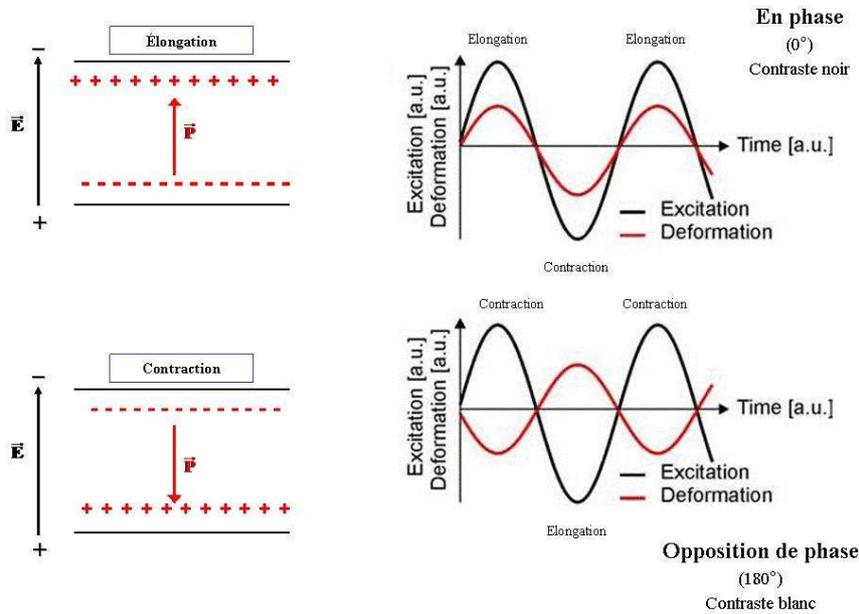


Figure 46 : Principe de détection des domaines antiparallèles : les domaines de polarisation opposée vibrent en opposition de phase les uns par rapport aux autres. La référence permet de connaître l'orientation de la polarisation (vers l'électrode inférieure : contraste noir, vers l'électrode supérieure : contraste blanc), l'électrode supérieure étant reliée à la masse.

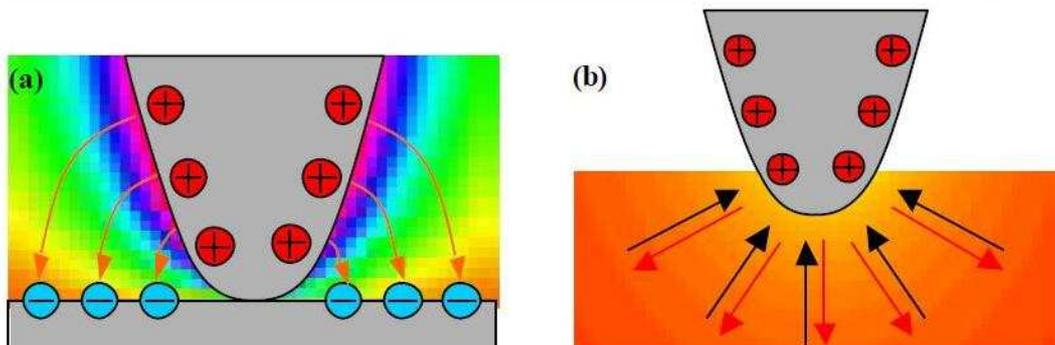


Figure 47 : Illustration de l'interaction (a) électrostatique locale et (b) électromécanique, d'après S. V. Kalinin [235].

La Figure 46 montre les différentes déformations en fonction de la direction de la polarisation spontanée. Selon la direction et le sens du vecteur de la polarisation spontanée du domaine sondé, la déformation de l'échantillon se produit sous forme d'élongation, de contraction ou de cisaillement (déformation se produisant lorsque le vecteur de polarisation se trouve dans le plan de l'échantillon) dans le plan ou dans la direction normale au plan de la surface.

L'amplitude de la vibration piézoélectrique peut être détectée dans la direction perpendiculaire au plan de la surface, on parle alors d'imagerie verticale (*Vertical Piezo Force Microscopy* – VPFM) ou dans son plan (*Lateral Piezo Force Microscopy* – LPFM) [233].

Dans notre cas, seul le signal VPFM sera mesuré. On parlera alors de piézoréponse: $A \cdot \cos \varphi$, où A est l'amplitude efficace mesurée par la détection synchrone et φ sa phase. Cette représentation présente l'avantage de nous renseigner à la fois sur le sens et l'amplitude du coefficient d_{zz} .

Dans le cas idéal où seule la vibration de la surface contribue à la génération de la piézoréponse, l'amplitude du signal PFM, $A_{\text{piézo}}$, est purement électromécanique et prend la forme : $A_{\text{piézo}} = \pm d_{zz}^{\text{eff}} \cdot V_{ac}$, avec V_{ac} la tension alternative appliquée à l'électrode inférieure. Le signe \pm reflète les coefficients piézoélectriques de signe opposé pour des domaines antiparallèles. Cette formule est analogue à celle communément considérée à l'échelle macroscopique lorsque l'on néglige les déformations dans le plan du film mince et que le champ électrique est appliqué perpendiculairement à ce plan, c'est-à-dire : $d_{33\text{eff}} = \frac{\Delta l}{V_{ac}}$, où Δl représente l'amplitude de la vibration et V_{ac} l'amplitude du signal alternatif.

Dans le cas des mesures locales réalisées en PFM, l'amplitude de vibration $A_{\text{piézo}}$ est assimilée à l'amplitude de vibration Δl .

III.2.2. c) Perturbation du signal PFM

Cependant, dans la pratique, à cette contribution électromécanique $A_{\text{piézo}}$ vient s'ajouter une contribution électrostatique non négligeable, qui se présente sous deux formes :

- Une **contribution électrostatique locale A_l** , liée à l'interaction entre la pointe et la surface (Figure 47a),
- Une **contribution électrostatique non locale A_{nl}** , liée à l'interaction entre cette même surface et le levier (Figure 47b). Cette contribution non locale du levier provient du fait que sa

longueur est très supérieure à la taille des domaines ferroélectriques et donc de l'interaction capacitive qui en résulte.

Ainsi, l'amplitude mesurée est la somme des trois contributions et s'exprime :

$$A = \underbrace{A_l + A_{nl}}_{\text{Contribution électrostatique}} + \underbrace{A_{\text{piézo}}}_{\text{Contribution électromécanique}}$$

Le but du jeu est de maximiser la contribution électromécanique au détriment des deux autres [234]. À noter que dans la plupart des cas pratiques, A_{nl} peut être négligée.

En dépit de son apparente simplicité, les données acquises par PFM doivent être considérées avec une grande précaution. En effet, outre l'interaction pointe-surface qui est extrêmement complexe, les conditions expérimentales (tension appliquée, fréquence, constante de force du levier, rayon de l'*apex* de la pointe, atmosphère ambiante), mais également les propriétés physiques de l'échantillon (épaisseur, constantes diélectriques, orientation, défaut, cristallinité, matériau d'électrode) peuvent perturber le signal PFM, conduisant alors à une mauvaise interprétation des résultats.

La Figure 48 illustre "l'allure" des signaux PFM (amplitude, phase et piézoréponse) mesurés en fonction de la nature de l'interaction :

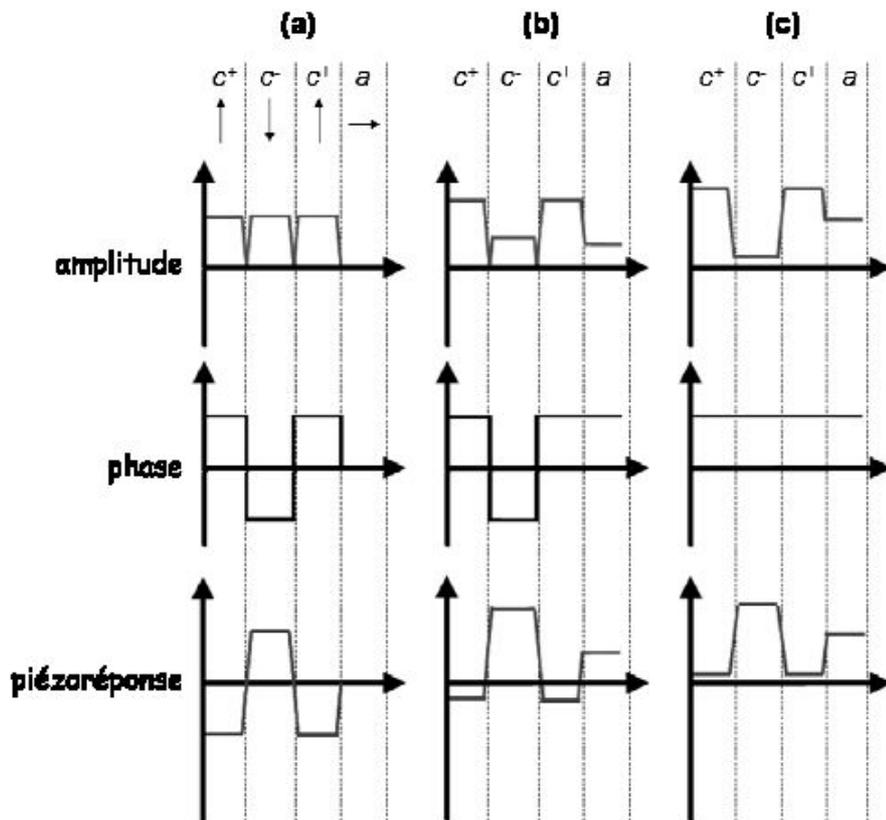


Figure 48 : Illustration des signaux piézoélectriques en amplitude, en phase et de piézoréponse, mesurés dans le cas : (a) d'une interaction électromécanique pure, et en présence d'une interaction électrostatique (b) faible et (c) forte, d'après S. V. Kalinin [235].

➤ Dans le cas d'une **réponse purement électromécanique** (cas idéal, Figure 48a) : l'amplitude A est identique pour des domaines c^- et c^+ , tandis qu'un déphasage de 180° est observé. Quant à l'amplitude des domaines a , elle est nulle.

➤ Dans le cas d'une **interaction électromécanique et d'une interaction électrostatique faible** (Figure 48b), la différence de phase entre les domaines c^- et c^+ reste égale à 180° . Par contre, l'amplitude des domaines c^+ est plus importante que celle des domaines c^- . Enfin, les domaines a sont caractérisés par une amplitude non nulle.

➤ Dans le cas où **l'interaction électrostatique est dominante** (Figure 48c), la phase est constante et ce quel que soit le type de domaine considéré (a , c^- , c^+). L'amplitude des domaines c^- et c^+ est asymétrique et l'un ou l'autre type de domaine peut présenter un signal plus important. Enfin, les domaines a sont caractérisés par une amplitude intermédiaire par rapport aux domaines c^- et c^+ .

Enfin, d'autres artefacts, extrinsèques à la PFM, peuvent également exister : une contamination de la surface (présence de particules adsorbées à la surface du film [236]), un effet de contraste de la pointe où tous les grains apparaissent de la même couleur, un effet de forme de la pointe, une modification de la surface lors de l'application de la tension, etc.

III.2.2. d) Imagerie piézoélectrique

Les images PFM sont acquises en balayant la surface de l'échantillon à l'aide de la pointe reliée à la masse d'une tension alternative excitatrice, dans le cas de notre dispositif.

Les contributions électromécaniques locales du signal VPFM interviennent en raison de la vibration verticale (contraction/élongation) de la surface induite par la tension alternative appliquée suivant la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon. Pour ce mode, en première approximation, il est admis que la déflexion du système {pointe+levier} est égale au déplacement vertical de la surface.

Harnagea *et al.* ont montré que si le vecteur polarisation du domaine sondé est normal à la surface, alors le signal d_{zz}^{eff} est proportionnel au d_{33} du matériau. Cependant, s'il existe un angle entre le vecteur polarisation et la normale au film, alors le signal PFM mesuré est une fonction complexe de tout le tenseur piézoélectrique [238].

d) 1. Interprétation du contraste d'images VPFM

L'information donnée par ces images est définie par le contraste qui varie du noir au blanc en passant par des nuances intermédiaires (contrastes gris). La couleur noire est toujours

caractéristique de la valeur minimale mesurée, tandis que le blanc correspond à la valeur maximale¹².

La mesure de la différence de phase φ nous renseigne sur l'orientation des domaines ferroélectriques. Pour des domaines orientés c^- (le vecteur polarisation pointant vers l'électrode inférieure), la vibration locale et la tension alternative sont en opposition de phase ($\varphi = 180^\circ$). Pour des domaines orientés c^+ (le vecteur polarisation pointant vers l'électrode supérieure), la vibration locale et la tension alternative sont en phase ($\varphi = 0^\circ$).

L'attribution des couleurs noire et blanche des domaines c^+ et c^- , dépend de la partie du signal que l'on considère (la phase φ seule ou la piézoréponse $A.\cos\varphi$) et l'attribution des différents contrastes est le suivant :

- Si l'on effectue des images en contraste de phase, le noir (minimum) correspond aux domaines c^+ ($\varphi = 0^\circ$) tandis que le blanc (maximum) aux domaines c^- ($\varphi = 180^\circ$).
- Si l'on effectue des images en piézoréponse, le noir (minimum) correspond aux domaines c^- ($A.\cos 180^\circ = -A$) et le blanc (maximum) aux domaines c^+ ($A.\cos 0^\circ = +A$).

Il y a donc inversion de contraste entre une image de phase et une image de PFM (Tableau 11). Toutefois, il est important de souligner que cette attribution des contrastes est admise exclusivement dans le cas où la tension alternative excitatrice est appliquée via l'électrode inférieure. Ceux-ci seraient inversés si la tension était appliquée via la pointe.

Domaines	Signal considéré	Couleur
c^+	Phase	Noir
	Piézoréponse	Blanc
c^-	Phase	Blanc
	Piézoréponse	Noir

Tableau 11 : Récapitulatif de l'attribution des couleurs des domaines ferroélectriques lors des mesures PFM (cas où la tension excitatrice est appliquée via l'électrode inférieure).

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer l'existence des contrastes intermédiaires (contrastes "gris") observés sur les images VPFM [239] :

➤ La polarisation au sein du grain est dans le plan de la surface (domaines a) ou très inclinée par rapport à la normale au plan de la surface. Dans ce cas, il y a deux possibilités pour confirmer cette hypothèse : la mesure d'un signal LPFM ou bien effectuer le test de lecture/écriture (renversement de la polarisation),

¹² Contraste identique à la topographie où le noir et le blanc représentent respectivement les hauteurs minimales et maximales de la surface.

- Une taille de domaine inférieure à l'*apex* de la pointe. Dans ce cas, la pointe sonde une piézoréponse moyenne faible ou quasi-nulle,
- L'action du champ alternatif qui bascule le moment dipolaire à la même fréquence pendant la mesure, amenant ainsi à une diminution de la réponse piézoélectrique,
- Le grain ne présente pas de propriétés piézoélectriques ; c'est par exemple le cas de phases secondaires comme la structure pyrochlore (ex : $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) ou si la phase est amorphe.
- La couche est constituée de plusieurs grains empilés les uns sur les autres et d'orientations différentes. Dans ce cas, la réponse est intégrée sur toute l'épaisseur du film. La réponse de l'un des grains (ex : compression) peut être totalement ou partiellement compensée par la réponse d'un autre (ex : extension). Cette situation a de fortes probabilités de se produire dans les films dont la taille de grains est très petite devant l'épaisseur du film.

d) 2. Conditions expérimentales

Les principaux paramètres déterminant les mécanismes d'imagerie sont : (i) Les mécanismes de contact à la jonction pointe-surface, (ii) Le comportement dynamique du levier et (iii) La structure électroélastique au sein du matériau. Ainsi, trois paramètres sont essentiels à respecter pour imaginer correctement les domaines ferroélectriques [237] :

- **L'amplitude du signal alternatif** : Afin de visualiser correctement la structure des domaines ferroélectriques, l'amplitude doit être inférieure au champ coercitif du matériau ferroélectrique. Si tel n'était pas le cas, l'architecture des domaines s'en trouverait modifiée, via leur basculement (inversion de la polarisation) en cours de mesure. En outre, l'application de la tension alternative peut également venir perturber la piézoréponse en raison de l'augmentation de la contribution électrostatique (due à l'interaction pointe-échantillon) aux dépens de la contribution mécanique. Enfin, si l'amplitude est trop basse, le contraste de l'image est trop faible.

- **La fréquence du signal alternatif** : Selon la fréquence du signal exciteur, les zones polarisées sont plus ou moins détectées et les contrastes relatifs aux polarisations des domaines diffèrent ou peuvent même parfois s'inverser [240]-[242]. Morelli *et al.* ont ainsi montré que le déphasage mesuré en imagerie PFM en phase était inversement proportionnel à la fréquence de travail, cela pour des fréquences comprises entre 1 et 50 kHz [243]. Il est important de souligner que la fréquence de travail est fonction des conditions expérimentales, et plus particulièrement du type de levier choisi, les interactions électrostatique et électromécanique ayant une dépendance complexe avec la fréquence de travail [244].

➤ **L'élément central** : La **pointe** est solidaire de l'extrémité libre du levier, ce dernier étant fixé à un support. Seule l'extrémité de la pointe (*apex*), d'une dimension de quelques dizaines de nanomètres, interagit avec la surface de l'échantillon. Afin de sonder les propriétés électriques de nos films minces de NBT (imagerie PFM, mesure de cycles locaux, renversement de polarisation), la pointe se doit d'être avant tout conductrice. Deux types de pointe sont couramment utilisés : (i) Les **pointes semi-conductrices** (silicium dopé), (ii) Les **pointes Si revêtues d'une couche métallique** (Pt/Ir, WC₂, Au, Rh). Ce dépôt, de 25 nm d'épaisseur, induit une augmentation du rayon de courbure de la pointe, d'où une baisse de la résolution latérale. Nous avons utilisé ce dernier type de pointe (Pt/Ir) afin d'obtenir un bon compromis pour une acquisition simultanée de la topographie et de la piézoréponse, mais également pour minimiser la contribution électrostatique.

d) 3. Dispositif expérimental

Un montage électrique de détection synchrone ("*lock-in*") permet d'accéder à la valeur de l'amplitude de la vibration d'origine piézoélectrique ainsi qu'à la phase de cette vibration par rapport à la référence que constitue le générateur de tension alternative $V(t)$. Cette référence permet de connaître l'orientation de la polarisation.

Deux microscopes ont été utilisés lors de ce travail : Nanoscope III (Digital Instruments Veeco) et Nanoscope V (Dimension 3100 Veeco). Le premier nous donne l'image de la piézoréponse globale tandis que le second l'image d'amplitude et de phase séparément.

III.2.2. e) Le mode spectroscopique de la PFM

L'obtention de cycles piézoélectriques locaux a été présentée pour la première fois par Hidaka *et al.* [247]. L'existence d'un tel cycle atteste du comportement ferroélectrique du domaine sondé et de sa potentialité à être polarisé lors de l'application d'une tension suffisamment élevée. Dans ce cas, une tension continue de polarisation est connectée en série avec la source de tension alternative induisant la vibration de l'échantillon. Expérimentalement, la pointe est en position statique à la surface d'un domaine/grain de l'échantillon. À noter qu'elle peut également être en contact avec le domaine via un plot conducteur [245].

Ces cycles locaux résultent ainsi en la mesure (via le signal alternatif) de l'évolution de la polarisation spontanée (piézoréponse) d'un domaine en fonction de la tension de polarisation appliquée. En ce sens, l'hystérésis des piézocycles est fondamentalement

différente de l'hystérésis macroscopique (Figure 49). En effet, dans ce dernier cas, l'hystérésis se produit grâce à la nucléation et à l'interaction de multiples domaines, alors que dans le cas de la PFM, la nucléation d'un unique domaine se produit sous la pointe et le signal piézoréponse transcrit la croissance de ce domaine localisé (Figure 50).

Les piézoloops peuvent être acquis selon deux procédures expérimentales, qui diffèrent de par la nature du signal de polarisation appliqué. Le signal peut ainsi prendre la forme d'une tension continue permanente ("**cycle sous champ**") ou de pulses de tension continue ("**cycle rémanent**") [244]. C'est cette dernière procédure que nous avons utilisée.

Dans le cas des cycles rémanents, la tension alternative et les pulses de tension continue sont appliqués simultanément ; par contre, la mesure est réalisée après l'application du pulse, *i.e.* pour une tension continue nulle. Le cycle mesuré est ainsi représentatif de la réponse piézoélectrique rémanente du domaine sondé [247][248].

L'allure générale des pulses de tension appliqués est caractérisée par la période de cette rampe de pulses (T), la durée des pulses (t_{bias}), la hauteur des pulses (δV) et la durée entre deux pulses successifs (t_{delay}) (Figure 51). Cette méthode permet d'évaluer la stabilité du domaine dans le temps, puisqu'une stabilité minimale est requise pour pouvoir détecter une piézoréponse après la polarisation. En outre, cette configuration permet une minimisation de l'interaction électrostatique au profit de l'interaction électromécanique [237]. En raison de la distribution fortement inhomogène du champ électrique généré par la pointe, l'interprétation quantitative des piézoloops est extrêmement complexe [226][237]. Ainsi, les coefficients piézoélectriques mesurés doivent être considérés comme une réponse relative et seront exprimés en unités arbitraires.

Comme dans le cas de l'imagerie PFM, des conditions expérimentales optimales sont requises pour la mesure des piézocycles locaux. Le choix de l'amplitude et de la fréquence du signal alternatif ainsi que la nature du levier s'effectue en considérant la même approche que celle menée pour l'imagerie PFM. Afin de minimiser la contribution électrostatique et améliorer le contact électrique, ce type de mesures "quantitatives" requiert un levier avec une constante de raideur très élevée ($k \sim 50 \text{ N.m}^{-1}$) [249]. Enfin, le choix de la fréquence de travail est effectué en attachant une importance particulière à la différence de phase mesurée pour des états de polarisation de domaines opposés [243], où théoriquement, une différence de phase de 180° doit être mesurée indépendamment de la fréquence.

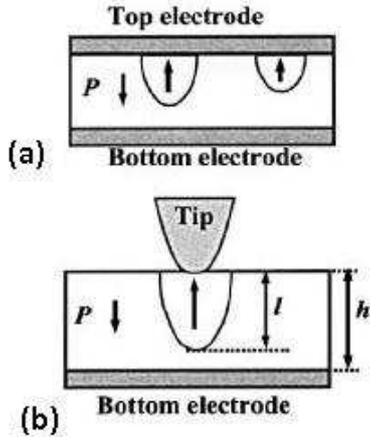


Figure 49 : Schéma représentant le processus de renversement de la polarisation dans le cas : (a) des mesures macroscopiques de cycles ferroélectriques et (b) d'une expérience de PFM [226].

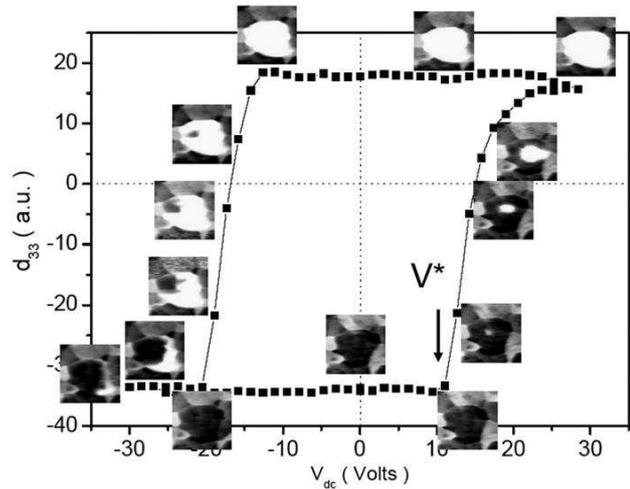


Figure 50 : Piézoloop local mesuré dans un film polycristallin de PZT préparé par voie sol-gel. Les inserts montrent les structures statiques des domaines obtenues aux points correspondants du cycle [246]. V^* correspond à la tension de nucléation du domaine.

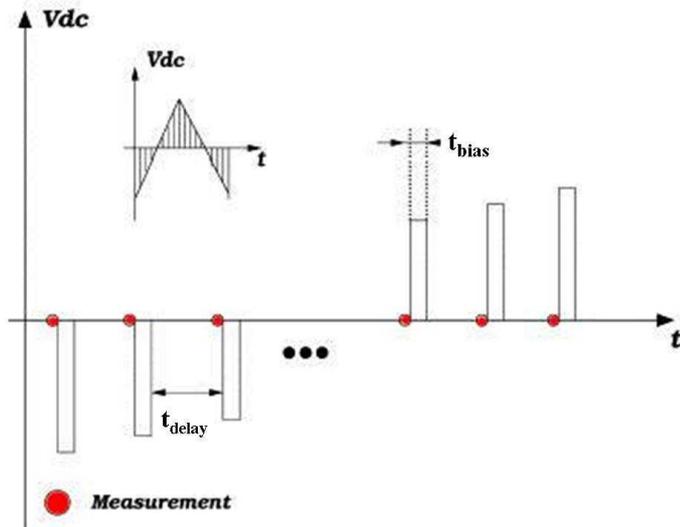


Figure 51 : Représentation schématique des pulses de tension pour la mesure de piézocycles rémanents, d'après B. Gautier et al. [250].

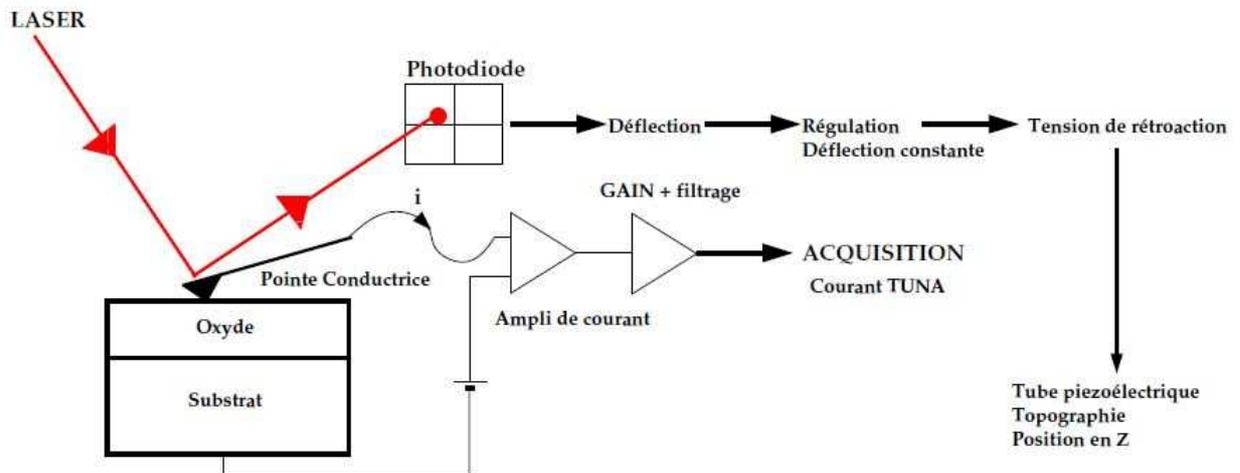


Figure 52 : Schéma de principe de la mesure TUNA ou C-AFM [253].

III.2.2. f) Conclusion

La PFM est devenue la technique de choix pour analyser la structure des domaines ferroélectriques en raison de sa grande résolution latérale (supérieure à 10 nm), la possibilité de reconstruire la structuration des domaines en 3D, la manipulation et le contrôle de l'architecture de domaines nanométriques, la mesure de l'activité électromécanique de grains individuels via son mode spectroscopique [251]. Cependant, une parfaite connaissance des différents artefacts est nécessaire afin de bien interpréter les contrastes observés [252] !

III. 2. 3. Cartographie des courants de fuite à l'échelle locale

Afin d'appréhender l'origine des courants de fuite mesurés macroscopiquement sur nos échantillons, *des expériences d'AFM en mode TUNA (TUNnelling AFM) ont été réalisées en collaboration avec Brice Gautier, au sein de l'INL (INSA de Lyon).*

Dans le mode conduction de l'AFM, une tension constante est appliquée entre la pointe conductrice et l'électrode inférieure tandis que le courant entre la pointe et l'échantillon est mesuré. Les tensions appliquées ne peuvent pas dépasser 10 V sur l'équipement utilisé. Comme dans le cas de la PFM, l'acquisition de la grandeur physique mesurée à l'échelle locale (ici, le courant de fuite) et la topographie sont enregistrés simultanément.

La Figure 52 résume le dispositif expérimental commun aux modes TUNA et C-AFM (*Conductive-AFM*). La différence entre les deux modes réside dans la gamme de mesure : faibles courants (d'une centaine de fA jusqu'à environ 100 pA) pour le TUNA et forts courants (du pA jusqu'au μ A) pour le C-AFM. Le C-AFM conviendra donc plutôt à la mesure de différence de conductance sur échantillons conducteurs tandis que le TUNA, adapté aux courants très faibles, concerne les faibles courants de fuite détectés sur les isolants. C'est cette dernière technique que nous avons utilisée.

Cette technique permet d'obtenir une cartographie très localisée du courant provenant de la surface car la zone de collection du courant est de l'ordre de quelques centaines de nm^2 . La résolution latérale peut atteindre 10 nm.

Elle a notamment permis de cartographier les zones de courants de fuite dans des oxydes très fins (notamment SiO_2) et des ferroélectriques (LiNbO_3 , SrTiO_3 [253]).

Les expériences ont été menées à l'aide d'un AFM Dimension 3100 (Veeco) avec une boucle de régulation (Nanoscope V). Des pointes en silicium, recouvertes d'une couche de Pt/Ir, ont été utilisées. Comme lors des mesures PFM, la pointe est reliée à la masse.

III. 3. Techniques de caractérisation des propriétés physiques

III. 3. 1. Caractérisations des propriétés électriques d'hétérostructures

BE/FE/TE

Afin de caractériser électriquement les couches minces de NBT, il est très courant de réaliser un condensateur plan de type *BE/FE/TE* (*Bottom Electrode/Ferroelectric/Top Electrode*). Dans notre étude, l'électrode inférieure est constituée d'une couche de platine, qui peut être texturée (cas du silicium platiné, cf. Chapitre III) ou épitaxiée (déposée sur un substrat monocristallin, cf. Chapitre IV).

Les électrodes supérieures en platine sont déposées par pulvérisation cathodique, à température ambiante, à travers un masque métallique en clinquant-laiton, disposé à la surface de l'échantillon. Ce masque est constitué d'une série de (5×5) trous, d'un diamètre supposé de 300 μm et espacés de 1 mm. L'épaisseur de chaque plot est de 300 nm. Le diamètre des plots a été contrôlé après pulvérisation et il s'est avéré que celui-ci avoisine davantage les 340 μm .

III.3.1. a) Caractérisations ferroélectriques. Intégration de la charge à une tension appliquée

La mesure de la variation de polarisation avec le champ électrique E se fait généralement à l'aide du *montage dit de Sawyer-Tower* [255]. Cependant, dans le cadre de notre étude, les cycles d'hystérésis ferroélectriques sont mesurés selon le *montage dit à la "masse virtuelle"* ("Virtual Ground").

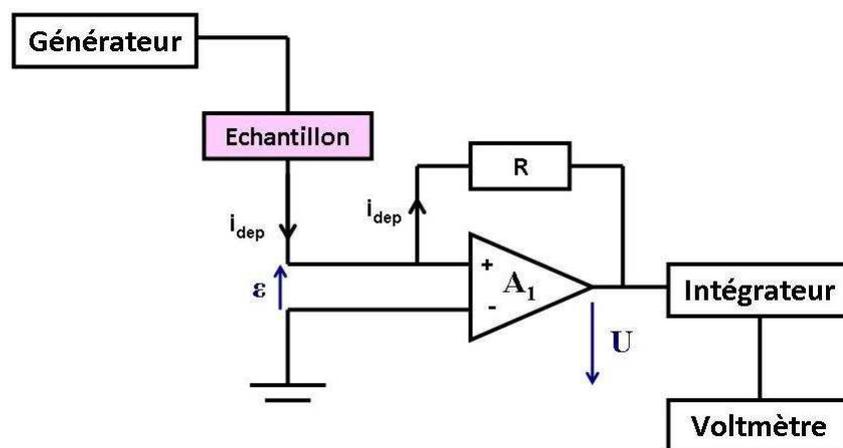


Figure 53 : Schéma électrique du montage à la "masse virtuelle" (*Virtual Ground*).

Contrairement au montage Sawyer-Tower, dans le cas du montage "masse virtuelle", le condensateur dit de "référence" est remplacé par un amplificateur opérationnel A_1 (Figure 53). Ainsi, le condensateur ferroélectrique est au potentiel de la masse sans toutefois y être

relié physiquement. Dans le cas où A_1 est idéal, la tension différentielle ε est nulle, et la tension U en sortie de A_1 est alors directement proportionnelle au courant de déplacement i_{dep} traversant le condensateur ferroélectrique selon la relation : $U = R \cdot i_{dep}$.

La densité de courant de déplacement J_{dep} s'écrit alors : $J_{dep} = \frac{\partial D}{\partial t} = \frac{U}{R \cdot S_{FE}}$. La tension

U (image de J_{dep}) est ensuite intégrée et conduit à la valeur du déplacement électrique D et, par la suite, à la polarisation P [256].

III.3.1. b) Caractérisation diélectrique à basse fréquence (1 kHz – 1 MHz)

b) 1. Principe de la spectroscopie d'impédance

Le modèle utilisé est celui du condensateur plan où la capacité s'exprime : $C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 S}{e}$,

avec ε_r la permittivité relative, ε_0 la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m), S la surface de l'électrode supérieure et e l'épaisseur du ferroélectrique.

Deux grandeurs permettent de caractériser un matériau diélectrique :

- La **constante diélectrique relative** ε_r , qui traduit la capacité du matériau à stocker l'énergie électrostatique. Pour un matériau linéaire, homogène et isotrope, la permittivité est une grandeur complexe et s'écrit : $\varepsilon = \varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i \cdot \varepsilon''(\omega)$.

- Les **pertes diélectriques** (Figure 54a), caractérisées par la tangente de l'angle de pertes δ (facteur de dissipation diélectrique) : $\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}$. Les pertes diélectriques

traduisent le retard ou déphasage δ (inférieur à $\pi/2$) entre la variation du champ électrique et celle de la polarisation induite.

Un matériau diélectrique non idéal peut contenir des charges électriques mobiles et liées. En régime dynamique, le courant total traversant un condensateur formé d'un diélectrique réel est la somme de deux contributions : le courant de conduction dû aux charges mobiles et le courant de déplacement dû aux charges liées. Dans le cas d'un condensateur plan, les grandeurs sont uniformément distribuées (perpendiculairement aux plans formés par les armatures) et le courant traversant le matériau est donné par : $I = \frac{V}{R_c} + \frac{V}{R_d} + j\omega CV$, avec

I le courant électrique, $R_c = \frac{d}{\sigma S}$ la résistance due au courant de conduction, $R_d = \frac{d}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon'' S}$ la

résistance due aux pertes diélectriques et C la capacité du condensateur plan. En définitive, le courant résultant est la somme de deux termes résistifs, donc en phase avec la tension V , et d'un terme capacitif, en quadrature avance avec V .

Dans la pratique et en régime dynamique, pour un matériau suffisamment isolant, les pertes diélectriques sont typiquement prépondérantes devant les pertes par conduction. La Figure 54b représente le schéma électrique équivalent du condensateur (circuit RC parallèle).

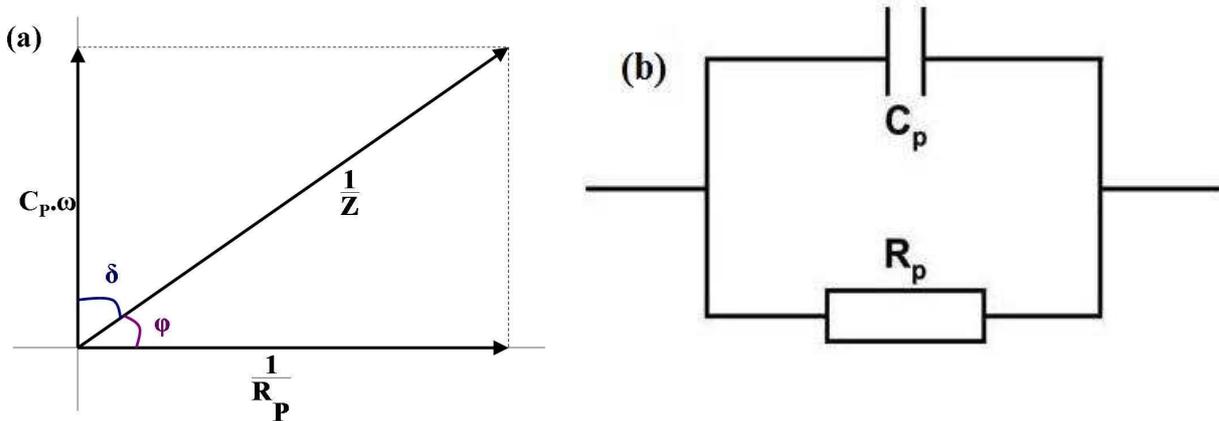


Figure 54 : a) Diagramme de Fresnel (diagramme d'admittance du circuit),
b) Schéma équivalent du condensateur en considérant les pertes diélectriques.

b) 2. Dispositif expérimental

Les contacts électriques sont assurés par des pointes conductrices, mises en contact respectivement sur les plots supérieurs ainsi que sur l'électrode inférieure en Pt. L'analyseur d'impédance (HP4194A) permet de mesurer la capacité et l'angle de pertes. Cet analyseur permet une calibration en circuit ouvert et en court circuit sur les gammes de fréquence (100 Hz – 1MHz) utilisables. Généralement, la fréquence de travail a été fixée à 100 kHz ; elle est suffisamment importante pour éviter les instabilités et pollutions du signal observées aux basses fréquences (voir discussions au Chapitre IV), en particulier en dessous de 1 kHz.

III. 3. 2. Caractérisations des propriétés optiques

III.3.2. a) Spectroscopie UV-Visible : transmission optique et réflexion diffuse

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre à double faisceau pouvant travailler selon deux types de configurations : en modes transmission ou réflexion diffuse. Les mesures de transmission optique ont été réalisées sur couches minces de NBT déposées sur substrat transparent tandis que les mesures de réflexion diffuse l'ont été sur poudres de NBT.

a) 1. Mesures de transmission optique

La **transmission T** (ou transmittance) représente la fraction du rayonnement incident qui est transmise par un échantillon d'épaisseur e ; elle dépend des fonctions diélectriques du milieu incident, du matériau et de l'épaisseur de l'échantillon. La transmittance T de l'échantillon à la longueur d'onde λ est égale au rapport de l'intensité $I(\lambda)$ traversant l'échantillon et l'intensité $I_0(\lambda)$ du faisceau de référence.

La transmission optique est mesurée par un spectrophotomètre Cary VARIAN 5000. Cet appareil est fonctionnel dans une large gamme de longueur d'onde grâce au couplage de deux détecteurs et de deux systèmes de réseaux de diffraction, ce qui nous permet de balayer la gamme allant de l'ultra-violet (190 nm) au proche infrarouge (3300 nm). Ce spectrophotomètre fonctionne en mode double faisceau. En effet, le faisceau incident est divisé en deux faisceaux : le faisceau dit de "référence", sur lequel rien n'est placé, et le faisceau dit "échantillon", sur lequel nous avons positionné l'ensemble {substrat+couche}. Le faisceau "référence" nous permet de définir une ligne de base et de la soustraire à la transmission de notre échantillon. On obtient ainsi la courbe de transmission de toute l'hétérostructure {substrat+couche} en fonction de la longueur d'onde incidente ($T = f(\lambda)$).

a) 2. Mesures de réflexion diffuse

Les mesures de réflexion optique ont été réalisées sur poudres de NBT à l'aide du même spectrophotomètre. L'échantillon est éclairé par un faisceau de lumière d'intensité I_0 ; celui-ci est partiellement absorbé et la partie réfléchi est recueillie. La réflexion peut se faire de deux façons :

- Réflexion diffuse dans toutes les directions de l'espace,
- Réflexion spéculaire (type miroir) dans une seule direction, selon la loi de Descartes.

La sphère d'intégration permet d'enregistrer soit la réflexion totale (diffuse et spéculaire), soit uniquement la réflexion diffuse. Nos échantillons se présentant sous la forme de poudres, la composante diffuse R est très largement majoritaire. Les mesures de réflexion diffuse se déroulent principalement suite à deux étapes de calibration (deux lignes de base) :

- L'étape de calibration de la réflexion à 100% dans toute la gamme de mesure par un échantillon étalon (échantillon de téflon),
- L'étape de calibration de la réflexion à 0% où tout le rayonnement est simplement absorbé grâce à un "beam dump".

Expérimentalement, nous avons accès aux courbes $\mathbf{R} = \mathbf{f}(\lambda)$, qui nous permettent notamment d'extraire la valeur du gap optique. Ces résultats seront confrontés à d'autres mesures telles que l'ellipsométrie spectroscopique que nous allons présenter dans ce qui suit.

III.3.2. b) Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane [257][258].

➤ Principe de l'ellipsométrie

Soit une onde plane en incidence oblique sur un échantillon, dont le champ électrique se décompose selon deux directions propres : une perpendiculaire au plan d'incidence (onde E_{iS} ¹³) et l'autre parallèle à ce plan (onde E_{iP}). Le faisceau polarisé rectilignement, envoyé sur la couche, se réfléchit en prenant une polarisation elliptique. L'ellipsométrie analyse cette ellipse par l'intermédiaire du rapport ρ des coefficients de réflexion en amplitude d'une onde polarisée parallèlement (r_p) et perpendiculairement (r_s) (Figure 55) et fournit donc les angles Ψ (intensité du rayonnement réfléchi) et Δ (état de polarisation de la lumière).

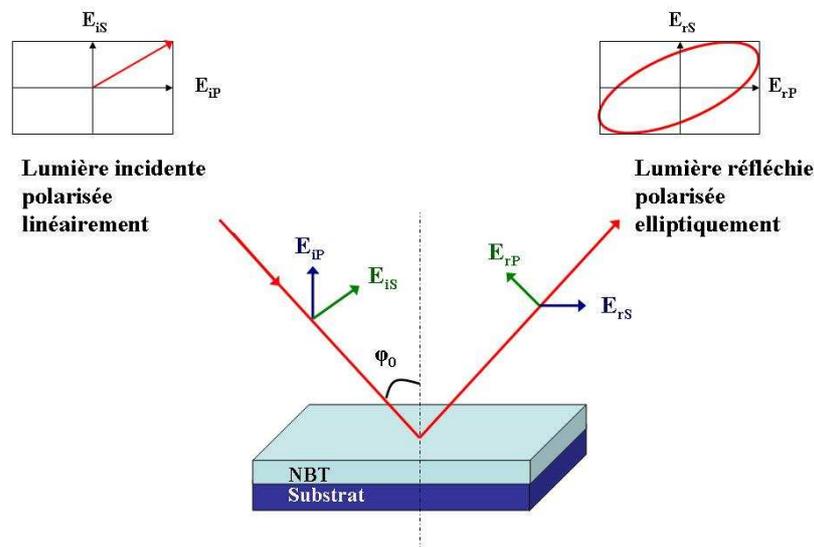


Figure 55 : Schéma décrivant sommairement le principe de l'ellipsométrie spectroscopique.

En pratique, on mesure le rapport de ces coefficients qui s'exprime sous la forme conventionnelle suivante : $\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \cdot e^{i(\delta_{rs} - \delta_{rp})} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}$ (Équation 2)

¹³ s : senkrecht et p : parallel.

Où $\tan \Psi$ représente le rapport des modules des coefficients de réflexion.

$\Delta = \Delta_{rp} - \Delta_{rs}$ est la différence de phase introduite par la réflexion.

Les angles ellipsométriques (Ψ et Δ) sont déterminés à partir des grandeurs ellipsométriques I_s et I_c qui sont données par :

$$\begin{cases} I_s = \sin 2\Psi \cdot \sin \Delta \\ I_c = \sin 2\Psi \cdot \cos \Delta \end{cases} \quad (\text{Équation 3}).$$

La mesure peut être effectuée à l'aide d'une source de lumière blanche et analysée pour chaque longueur d'onde à l'aide d'un spectromètre. C'est l'**ellipsométrie spectroscopique**, qui permet d'obtenir les courbes de dispersion optique des matériaux.

➤ **Étape de modélisation**

Pour déterminer les lois de dispersion $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$, ainsi que l'épaisseur et la rugosité de la couche mince, une étape de modélisation est nécessaire. Le modèle utilisé dépend du type de matériau étudié (diélectriques, semi conducteurs, métaux) et reflète l'échantillon étudié en une série de couches. Il est courant de rendre compte de l'état de surface de l'échantillon en ajoutant une couche dite de rugosité. Cette couche est constituée d'un certain pourcentage d'air et du matériau de la couche inférieure. Le rôle de la rugosité dans une étude ellipsométrique est loin d'être négligeable car elle est la cause d'une absorption extrinsèque (diffusion lumineuse) pouvant se confondre avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Des routines informatiques, basées sur un système régressif et procédant par itération, permettent d'optimiser l'adéquation entre constantes optiques et grandeurs mesurées.

➤ **Appareillage expérimental**

Les mesures ont été effectuées par C. Eypert et J.-P. Gaston de la société Horiba Jobin Yvon (Chilly Mazarin) sur quelques échantillons tests.

L'ellipsomètre à modulation de phase UVISEL Extended Range a été utilisé pour l'analyse des échantillons. Il se compose d'une source lumineuse (lampe à arc au Xénon), d'un polariseur et d'un analyseur de type Glan-Taylor (coefficient d'extinction $< 10^{-4}$) et d'un détecteur, un photomultiplicateur à haute sensibilité pour le domaine UV-Visible. Sa gamme spectrale couvre 0,6 – 4,1 eV (300 – 2100 nm). L'acquisition des mesures ellipsométriques et l'analyse ont été réalisées avec le logiciel "DeltaPsi".

Les conditions de mesures des échantillons sont les suivantes : un angle d'incidence égal à $70,0^\circ$, un faisceau de diamètre égal à 1 mm et un temps d'intégration de 200 ms.

Chapitre III : Élaboration de couches minces de NBT par ablation laser sur substrats polycristallins (Si/SiO₂, Pt/TiO₂/SiO₂/Si) : recherche de conditions expérimentales de synthèse, caractérisations structurales, morphologiques et physiques.

Au commencement de ce travail de thèse, en 2007, la littérature concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces de Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ (NBT), et de manière plus générale de la famille des titanates de sodium et de bismuth (NBT et ses solutions solides dérivées : NBT-BT, NBT-KBT, etc.) se caractérisait par sa rareté. En effet, dans la majorité des cas, les auteurs mentionnaient de nombreux problèmes rencontrés pour synthétiser des films minces de NBT monophasés [96][145], problèmes inhérents à la forte volatilité des éléments présents (Na et Bi) et la difficulté d'un contrôle rigoureux de la composition chimique, et enfin les mauvaises performances électriques associées. Par ailleurs, les films étaient principalement synthétisés par voie chimique [133][137], et seules trois études concernaient des films déposés par PLD [139][166][167].

Ce chapitre présente la détermination des conditions de dépôt de films minces monophasés et cristallisés de Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ (NBT) par ablation laser. Cette étude a été menée sur deux types de substrats polycristallins, dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 12 : **Si/SiO₂** (noté *Si*) et **Pt/TiO₂/SiO₂/Si** (noté *Pt/Si*). Un accent particulier sera donné à la maîtrise des conditions de synthèse, à savoir le contrôle de la composition chimique (via la cible) et le choix des paramètres expérimentaux.

	Notation	"Sandwich" et épaisseur des différentes couches
Silicium	Si/SiO₂	SiO₂ (2 – 3 μm)/ Si
Platine polycristallin	Pt/Si	Pt(111) (100 nm)/ TiO₂ (20 nm)/ SiO₂/Si(100) dopé <i>p</i>

Tableau 12: Caractéristiques des substrats utilisés.

Dans un premier temps, une combinaison de paramètres permettant l'obtention de NBT pur cristallisé à partir d'une cible de NBT enrichie en 10 mol% de Na₂CO₃ (Cible-10+0) a été définie sur Si/SiO₂.

Dans un deuxième temps, une étude concernant l'influence des paramètres intrinsèques à la PLD (pression en oxygène, température de dépôt, fluence, fréquence) sur la croissance de NBT sur Pt/Si a été menée, le but étant d'essayer de favoriser une texturation (111) de NBT.

Enfin, des mesures électriques macroscopiques et à l'échelle locale ont été effectuées afin d'attester du comportement ferroélectrique du composé synthétisé, validant ainsi le contrôle des conditions de synthèse des couches minces de NBT.

I. Recherche d'une combinaison de paramètres pour obtenir des films minces de NBT monophasés sur Si/SiO₂

I. 1. Position du problème

Des travaux antérieurs concernant l'élaboration de couches minces de NBT par ablation laser ont été réalisés au sein de notre laboratoire [139] et ont montré que l'ablation d'une cible de NBT enrichie conjointement en Na₂CO₃ et Bi₂O₃ (20 mol%), avec les conditions définies dans le Tableau 13a permet l'obtention *in situ* de films minces cristallisés de NBT sur Pt(111)/c-Al₂O₃, avec toutefois une certaine proportion de phases secondaires (~10% en volume).

Dans un premier temps, des premiers dépôts ont été réalisés sur Si/SiO₂ avec ces "anciens" paramètres. Cependant, ces essais ont systématiquement conduit à des films où prédominaient des phases secondaires aux dépens de la phase recherchée NBT. La grande diversité des phases secondaires susceptibles d'exister dans ce système chimique (phases de type pyrochlore, d'Aurivillius, etc.), ainsi que la difficulté parfois de les identifier précisément par DRX en raison de leurs positions angulaires en 2θ très proches de celles de NBT, rendent l'étude de ce système extrêmement complexe.

	(a) 2007 [139]	(b) 2010
Laser, longueur d'onde	Excimère KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$	Excimère KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$
Mode de fonctionnement Dimensions du faisceau	Cavité instable (0,7 × 1,4) cm ²	Cavité stable (1 × 1) cm ²
Fréquence et durée d'impulsions	10 Hz, 20 ns	10 Hz, 20 ns
Taux de dépôt (nm/pulses)	0,01	0,04
Fluence	2,5 J/cm ²	5 J/cm ²
Cibles de départ	Na _{0,5} Bi _{0,5} TiO ₃ + 20 mol% (Na+Bi)	Na _{0,5} Bi _{0,5} TiO ₃ + 10 mol% Na
Distance cible-substrat	5 cm	5 cm
Durées respectives de dépôt et de refroidissement	45 minutes – 45 minutes	30 minutes – 45 minutes
Température de dépôt	600°C	560-580°C
Atmosphères respectives de dépôt et de refroidissement	PO ₂ ~ 0,1 mbar – PO ₂ ~ 330 Torr	PO ₂ ~ 0,2 mbar – PO ₂ ~ 330 Torr

Tableau 13 : Conditions classiques de dépôt retenues pour obtenir des films minces de NBT par PLD :

(a) sur Pt(111)/c-Al₂O₃ [139] et (b) sur Si/SiO₂, "échantillon référence" (NBT 1).

Ainsi, dans un second temps, il nous a **fallu reconsidérer l'ensemble des conditions de dépôt**, à savoir :

- En changeant **le mode du laser** : passage d'une cavité instable avec la présence d'un "trou" dans le faisceau à une cavité stable où le faisceau en sortie de laser est diaphragmé de manière à obtenir une forme circulaire d'1 cm de diamètre.
- En modifiant **le taux d'enrichissement de la cible** et la méthode de synthèse des cibles.

I. 2. Définition d'une combinaison de paramètres pour obtenir des films minces de NBT monophasés *in situ* sur Si/SiO₂¹⁴

Après réajustement, des films minces cristallisés de NBT sur Si/SiO₂ ont été obtenus à l'aide de la combinaison de paramètres définis dans le Tableau 13b. Une telle combinaison constitue, comme nous allons le voir, un compromis acceptable entre qualité cristalline et composition.

I. 2. 1. Caractérisations structurales

Les diagrammes de RX dans la configuration classique θ - 2θ d'une couche mince de NBT déposée sur Si/SiO₂ avec les paramètres définis en Tableau 13b et d'une poudre de NBT sont présentés respectivement en Figures 56 et 57.

L'échantillon est polycristallin et la phase obtenue est bien NBT. En effet, seules sont présentes les réflexions caractéristiques de la structure rhomboédrique (groupe d'espace $R3c$) de NBT, mais il est plus commode de travailler dans le système pseudo-cubique ayant pour paramètre de maille $a_p = 3,89 \text{ \AA}$. Afin de simplifier les notations, l'indice "P" se référant à cette notation sera omis. La correspondance entre la notation rhomboédrique et la notation pseudo-cubique est présentée en Annexe 4.

Par ailleurs, les pics de diffraction de NBT sont relativement fins, attestant d'une bonne qualité cristalline du film. Les conditions d'élaboration définies dans le Tableau 13b permettent donc l'obtention de films minces monophasés de NBT sur ce type de substrat.

Cependant, d'après l'insert en Figure 56, le diagramme de diffraction de la couche ne présente pas la raie de surstructure, d'indice $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ou $\frac{1}{2}$ (311), qui se situe normalement à $2\theta = 38,4^\circ$.

¹⁴ Le silicium est recouvert en surface d'une couche mince thermique d'oxyde de silicium amorphe, d'épaisseur 2-3 μm .

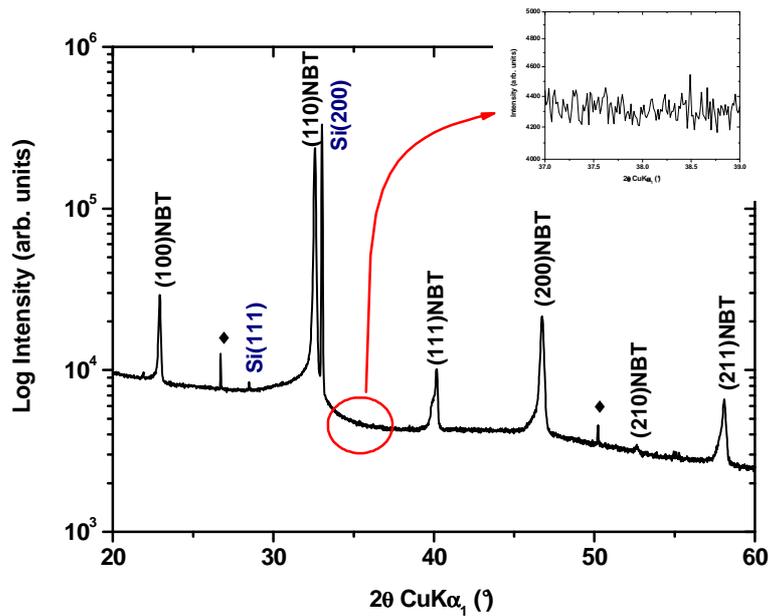


Figure 56 : Diagramme de diffraction des rayons X (θ - 2θ) d'une couche mince de NBT déposée sur Si/SiO₂ ("référence" sur Si/SiO₂) avec la combinaison de paramètres suivants :

Cible NBT enrichie 10 mol% Na₂CO₃ (Cible-10+0, Cible "standard"), $T_{\text{substrat}} = 560^{\circ}\text{C}$, $F = 10 \text{ Hz}$, $\text{PO}_2 = 0,2 \text{ mbar}$, $f = 5 \text{ J/cm}^2$, épaisseur = 740 nm.

Les réflexions sont indexées dans la maille pseudo-cubique. Le symbole \blacklozenge correspond à un artefact lié au diffractomètre (Bruker D8). Note : l'axe des ordonnées correspond au logarithme décimal de l'intensité diffractée.

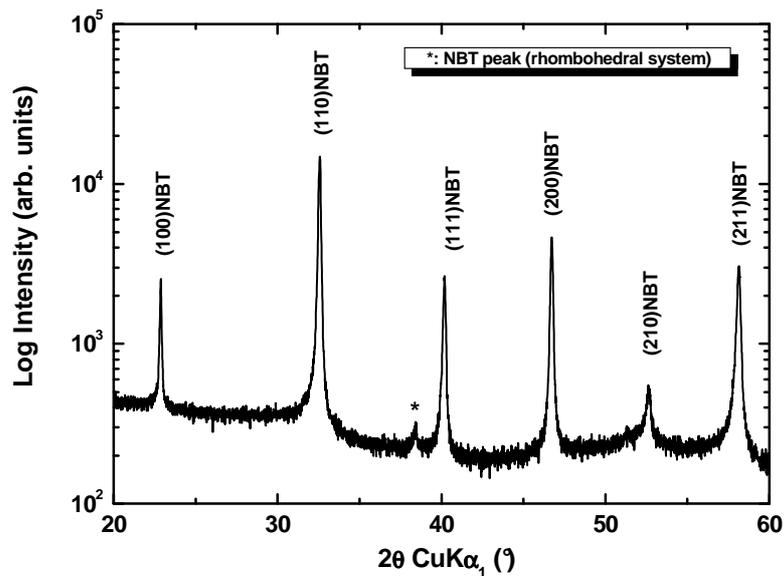


Figure 57 : Diagramme de diffraction des rayons X (θ - 2θ) d'une poudre de NBT synthétisée à 900°C (4 heures). Noter le pic de surstructure $\frac{1}{2}(311)$, marqué par *, situé vers $38,4^{\circ}$.

Note : l'axe des ordonnées correspond au logarithme décimal de l'intensité diffractée.

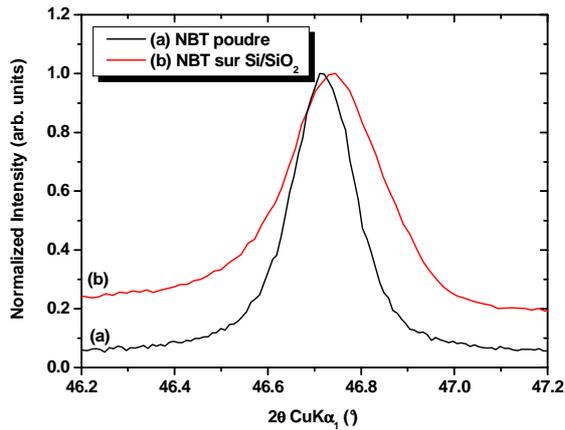


Figure 58 : Zoom sur la raie (200) de NBT dans le cas : (a) d'une poudre, (b) d'un film mince déposé sur Si/SiO₂.

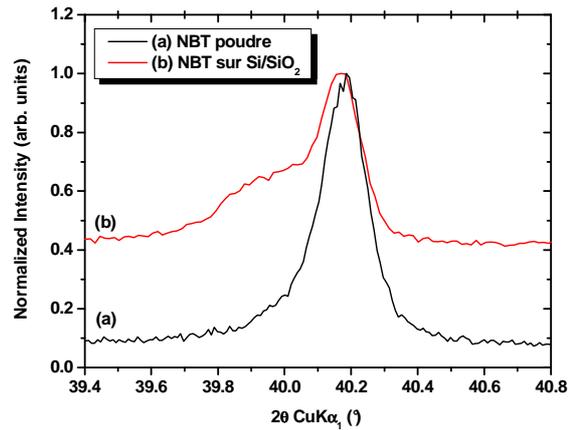


Figure 59 : Zoom sur la raie (111) de NBT dans le cas : (a) d'une poudre, (b) d'un film mince déposé sur Si/SiO₂.

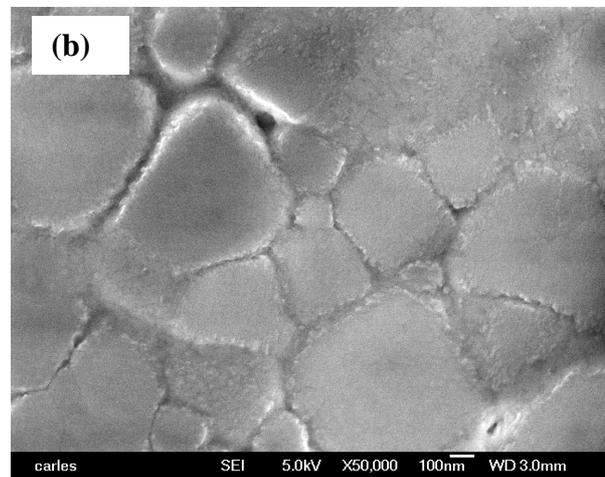
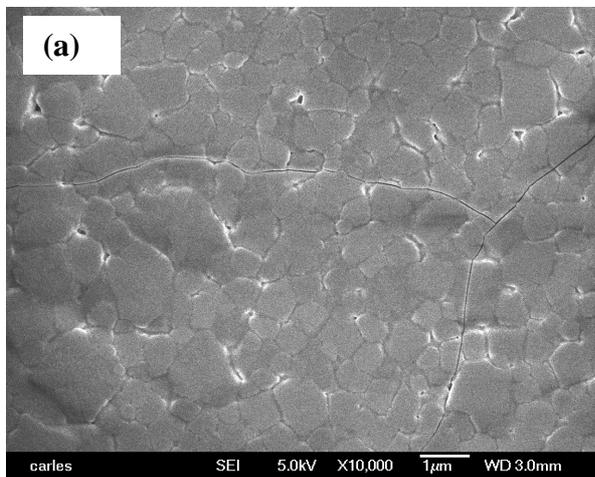


Figure 60 : Observation par MEB du film mince de NBT déposé sur Si/SiO₂ ("référence" sur Si/SiO₂) : (a) Grandissement (× 10 000), (b) Grandissement (× 50 000).

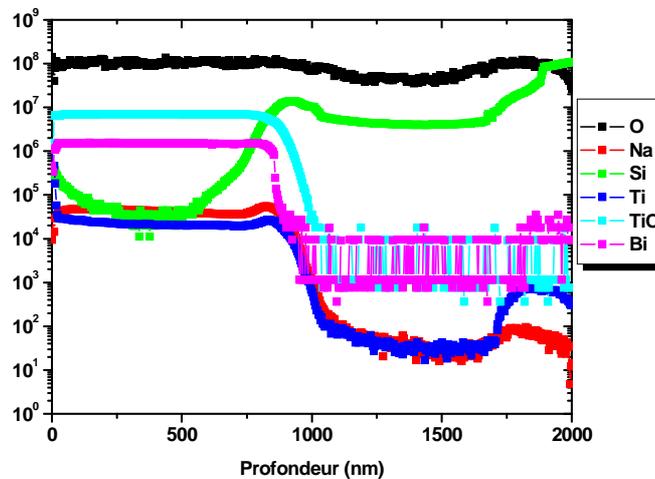


Figure 61 : Profils de concentration obtenus par analyse SIMS d'un film mince de NBT déposé sur Si/SiO₂ mettant en évidence une diffusion du Si dans la couche de NBT et une accumulation du Si en surface.

Certes, cette réflexion est de faible intensité, mais même en dépit d'un temps de pose d'une dizaine de secondes par pas, spécifiquement autour de la zone angulaire en question, il s'est avéré que le pic $\frac{1}{2}$ (311) n'est effectivement pas observable. Cette raie de surstructure est caractéristique des distorsions par rapport à la structure cubique. Elle reflète la présence de tilts d'octaèdre de type $a^-a^-a^-$ (basculement en antiphase des octaèdres d'oxygène TiO₆) [101], conduisant à un doublement du paramètre de maille, et montre alors que la structure est de groupe d'espace $R3c$.

Son absence pourrait être liée à l'existence d'une phase purement tétragonale, voire même cubique, ou à la coexistence d'une phase tétragonale et rhomboédrique.

Or, que ce soit dans le cas de NBT sous forme de poudre ou de couche, la raie (200) n'est pas dédoublée, suggérant l'hypothèse d'une phase rhomboédrique pure dans la couche (Figure 58) : une raie (200) dédoublée serait effectivement une signature d'une phase tétragonale. De plus, la raie (111) est éclatée (Figure 59), ce qui est également caractéristique de la phase rhomboédrique : la raie (111) ne pouvant être dédoublée dans le cas des phases tétragonale et cubique. Cet éclatement semble néanmoins très exacerbé par rapport à la structure rhomboédrique classique (cf. données du diagramme de poudre), ce qui laisse suggérer des déformations de la maille de NBT. Cette hypothèse sera confirmée ultérieurement par une étude en microscopie électronique en transmission, présentée en fin de ce chapitre (cf. § III. 6. 2.).

Enfin, notons l'épaulement vers les bas angles de diffraction des raies de type ($h00$). Cette observation sera commentée plus en détails dans la suite de ce chapitre, mais également dans le cadre du Chapitre IV.

I. 2. 2. Caractérisations microstructurales

La Figure 60 présente les micrographies MEB d'un film mince de NBT déposé sur Si/SiO₂. La morphologie de l'échantillon est relativement dense et se compose d'une mosaïque de grains, dont la taille varie de 100 à plus de 500 nm, et montrant peu de cohésion entre eux. La surface du film présente un aspect légèrement fondu, qui peut résulter de l'interdiffusion du Si dans le film, mise en évidence par SIMS (cf. paragraphe suivant). Enfin, nous pouvons noter l'apparition de fissures en surface de l'échantillon. Ces fissures résultent probablement de la relaxation des contraintes d'origine thermique, apparaissant lors du refroidissement (refroidissement rapide à $P_{O_2} = 330$ Torr), et due à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le film et le substrat ($\alpha_{\text{NBT}} = 5,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{\text{Si}} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

I. 2. 3. Analyse de la composition chimique

Les profils en épaisseur de la composition indiquent une diffusion très nette du Si au sein de la couche de NBT (Figure 61). Cette diffusion du Si a probablement un impact considérable sur les caractéristiques structurales de la couche de NBT et peut expliquer l'aspect un peu fondu de la morphologie de la couche.

I. 2. 4. Conditions de dépôt retenues : NBT sur Si/SiO₂

Les conditions d'élaboration utilisées permettant l'obtention d'un film de NBT monphasé et de bonne qualité cristalline sur ce type de substrat sont donc les suivantes :

T_{substrat} = 560-580°C et PO₂ = 0,2 mbar, cible enrichie 10 % en Na

D'autres paramètres peuvent également influencer la croissance de NBT tels que :

- La **distance cible-substrat** : elle restera fixée à 5 cm.
- La **pression en oxygène par la buse** : l'effet de ce paramètre sera présenté lors de l'étude de NBT sur substrat Pt/Si.
- La **vitesse de refroidissement et l'atmosphère de refroidissement** : L'importance de ce paramètre a déjà été observée lors de l'étude des couches minces supraconductrices d'YBa₂Cu₃O₇, bien connu pour sa sensibilité à l'oxygène [200]. Dans le cas de NBT, l'absence de refroidissement sous forte pression d'oxygène se traduit par une diminution conséquente de l'épaisseur, résultant de l'évaporation conjointe du sodium et du bismuth, ainsi que par une mauvaise adhérence du film [164]. Ainsi, afin de s'affranchir de ces "problèmes", la pression en oxygène régnant à l'intérieur de l'enceinte est portée très rapidement en fin de dépôt à une valeur de 330 Torr.

Après avoir déterminé les conditions "préliminaires" pour obtenir des films minces de NBT monphasés sur Si/SiO₂, une étude approfondie à nombre de pulses constant a été réalisée sur substrat commercial de platine (Pt/TiO₂/SiO₂/Si) afin d'examiner l'influence des paramètres pression, température, fluence et fréquence sur les caractéristiques des films de NBT. Par ailleurs, étant donné la présence de l'électrode inférieure en Pt, un tel substrat permet la mesure des propriétés électriques (ferroélectriques et diélectriques).

II. Élaboration et caractérisation de films minces de NBT sur substrat commercial Pt/Si

II. 1. Substrat utilisé et but de l'étude

La mesure des propriétés électriques nécessitant une électrode inférieure, nous avons utilisé des substrats de silicium recouvert d'une couche de platine. En effet, le Pt est le métal d'électrode le plus utilisé compte tenu de son inertie chimique et de sa bonne conductivité électrique (9,4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) [259]. Enfin, le Pt possède une structure cubique faces centrées dont les paramètres de maille sont proches de ceux de NBT ($a_{Pt} = 3,92 \text{ \AA}$ et $a_{NBT} = 3,89 \text{ \AA}$).

Le monocristal de silicium est taillé selon les plans cristallins d'indice de Miller ($h00$), recouvert d'une couche de silice thermique SiO₂, d'une couche d'accroche de 20 nm de TiO₂ et d'une électrode de platine de 100 nm présentant une forte texturation selon les plans (111) de la maille cubique faces centrées du platine (Tableau 12). L'idée est d'utiliser la texture (111) du Pt pour favoriser l'orientation de NBT suivant la direction $[111]_P$ (*i.e.* le long de la diagonale du pseudo-cube), qui correspond à l'orientation du vecteur de polarisation [100]. En effet, si le vecteur de polarisation est orienté selon la normale de la surface de l'échantillon [260], l'amplitude de la polarisation devrait alors être maximale.

II. 2. Étude de la cristallisation des couches minces de NBT en fonction des différents paramètres de dépôt : étude à nombre de pulses constant (4800 pulses)

Dans ce qui suit, nous avons travaillé à nombre de pulses constant (4800 pulses), ce qui conduit dans la plupart des cas à une bonne vitesse de dépôt ($\sim 0,04 \text{ nm/pulse}$). Nous avons essayé d'établir un "jeu" de conditions de dépôt (sélection de la température du substrat T_{substrat} , la pression en oxygène PO₂, la fluence f et la fréquence F) dans le but d'élaborer des films minces de NBT monophasés. Les paramètres de dépôt par PLD étant nombreux et interdépendants, dans chaque série, nous n'avons modifié qu'un seul paramètre de dépôt, les autres étant fixés. Certains échantillons sont donc communs à une ou plusieurs séries. Tous les films ont été déposés avec la cible enrichie 10 mol% en Na (Cible-10+0 : Cible "standard"), une distance cible-substrat de 5 cm, une montée en température de 10°C/min et un refroidissement sous une atmosphère de 330 Torr d'oxygène.

La qualité cristalline du film a été systématiquement contrôlée par diffraction des rayons X (DRX) et la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB). Par

ailleurs, dans le cas des diagrammes de DRX, les raies (110) (raies les plus intenses pour la phase rhomboédrique de NBT) sont systématiquement "ramenées à la même intensité" ($I = 999$ arb. units) [Fiche JCPDS n° 01-070-9850].

II. 2. 1. Influence de la température de substrat sur la cristallisation des couches minces de NBT

Une première série d'échantillons a été élaborée afin de déterminer l'influence de la température du substrat sur la qualité cristalline de NBT. En effet, il est bien connu que le chauffage du substrat permet une diffusion accrue des espèces à la surface du substrat, synonyme de meilleures densification et cristallinité du film, mais également d'une possible ré-évaporation des éléments légers comme les alcalins (sodium) et le bismuth.

II.2.1. a) Échantillonnage

Le Tableau 14 présente les paramètres de dépôt utilisés. L'influence de la température de dépôt a été étudiée sur une faible gamme de température ($T_{\text{substrat}} = 520 - 600^{\circ}\text{C}$), zone de stabilité de la phase pérovskite.

II.2.1. b) Analyses par diffraction des rayons X

La Figure 62 montre l'influence de la température de dépôt sur la cristallisation des couches minces de NBT déposées sur Pt/Si.

Quelle que soit la température de dépôt, les films sont monophasés et présentent une structure pérovskite. En effet, les diffractogrammes présentent les réflexions (100) et (110) de NBT au voisinage des angles $22,86^{\circ}$ et $32,6^{\circ}$, respectivement. Le pic (111) de NBT n'est pas visible, car vraisemblablement noyé dans celui du Pt, compte tenu de la proximité angulaire de ces deux réflexions ($2\theta = 39,764^{\circ}$ pour Pt et $2\theta = 40,026^{\circ}$ pour NBT). Il en est de même pour la raie de surstructure, située à $2\theta = 38,4^{\circ}$.

Le film commence à cristalliser à partir d'une température de dépôt égale à 520°C et possède un caractère polycristallin, mais les pics de diffraction ne sont pas très bien définis. Une augmentation de la température de dépôt se traduit par un affinement des raies de diffraction et donc une nette amélioration de la qualité cristalline (Figure 63).

Nous constatons que les pics de Bragg de type ($h00$) tendent à être exaltés lorsque la température de dépôt augmente (Figure 62), ce qui est caractéristique d'une orientation préférentielle ($h00$). Cette même texturation a déjà été observée par Dinescu *et al.* dans le cas de films minces de NBT-BT déposés sur MgO par PLD et RF-PLD [166] : dans ce cas, la nature du substrat joue un rôle clé dans le contrôle de la texture.

Échantillon n°	T _{substrat} (°C)	PO ₂ (mbar)		Fluence f (J/cm ²)	Fréquence F (Hz)	Temps de dépôt (min)	Épaisseur (nm)
		Enceinte	Buse				
NBT 2	520	0,2	6 × 10 ⁻³	5	10	8	170
NBT 3	560	0,2	6 × 10 ⁻³	5	10	8	230
NBT 4	600	0,2	6 × 10 ⁻³	5	10	8	180

Tableau 14 : Échantillonnage concernant l'influence de la température de dépôt sur les caractéristiques structurales et microstructurales de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si (Étude à 4800 pulses).

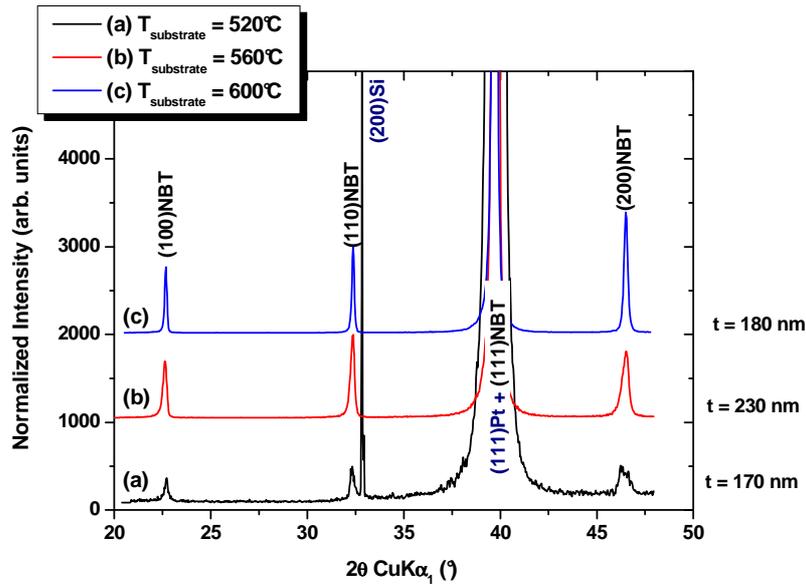


Figure 62 : Influence de la température du substrat sur la cristallisation de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si : (a) 520°C, (b) 560°C, (c) 600°C.

Les échantillons de NBT sont élaborés d'après les conditions définies dans le Tableau 14.

Les épaisseurs des échantillons sont données à droite des diagrammes.

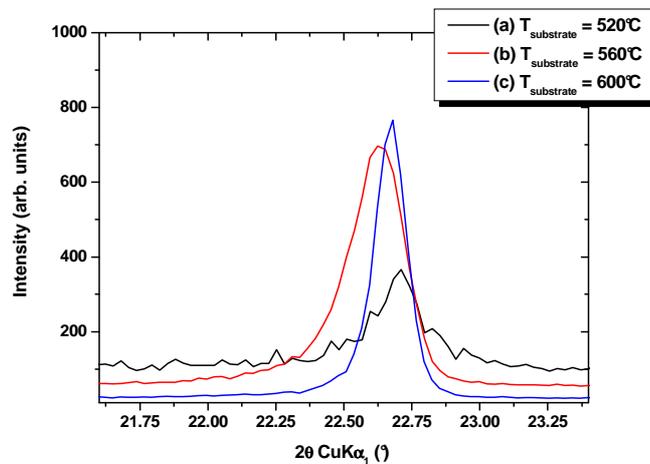


Figure 63 : Agrandissement de la zone angulaire [21,5-23,5°] des diffractogrammes de la série d'échantillonnage en fonction de la température de dépôt.

Le pic représenté correspond à la raie (100) de NBT.

Par ailleurs, une asymétrie des raies de type ($h00$) (Figure 63) est observée. Cette asymétrie est ici plus fortement prononcée que dans le cas des films déposés sur Si/SiO₂.

Cependant, il nous est difficile de répondre à notre problématique de recherche d'une texturation suivant la direction $[111]_p$. Il nous est en effet impossible par diffraction des rayons X, en utilisant cette géométrie θ - 2θ , de quantifier l'influence du paramètre température sur une éventuelle orientation préférentielle (111). Des expériences de diffraction des rayons X en configuration asymétrique permettraient de lever le voile sur la présence ou non de cette orientation.

II.2.1. c) Caractéristiques morphologiques

La Figure 64 montre l'évolution de la microstructure des couches minces de NBT en fonction de la température de dépôt.

À basse température ($T_{\text{substrat}} = 520^\circ\text{C}$), la morphologie est assez homogène et se compose de grains de forme arrondie de taille inférieure à 100 nm, en accord avec le caractère polycristallin mis en évidence par diffraction des rayons X. À température intermédiaire ($T_{\text{substrat}} = 560^\circ\text{C}$), trois types de grains sont observés : des grains plats (100 nm) constituant le fond continu, des grains en forme de bâtonnets ou toits d'usine (200×50 nm) et des grains pyramidaux (100 nm). Cette morphologie particulière résulte de la compétition entre les 3 orientations de croissance caractéristiques de la structure pérovskite, *i.e.* (100), (110) et (111), mise en évidence par diffraction des rayons X. Un travail détaillé sera présenté dans la suite afin d'identifier clairement la relation entre la forme des grains et l'orientation. Enfin, à plus haute température ($T_{\text{substrat}} = 600^\circ\text{C}$), la microstructure présente un aspect plus fondu, où coexistent des grains plats constituant le fond continu et des bâtonnets arrondis ; les triangles (pyramides) ne sont plus présents.

Notons que dans la plupart des cas publiés dans la littérature, les films de NBT sont polycristallins et constitués quasiment que de grains sphériques [133][134][137].

Par ailleurs, étant donné que la réflexion (111) de NBT est noyée dans le pied de la raie (111) du Pt, afin de déterminer le ou les paramètre(s) permettant une orientation préférentielle selon la direction $[111]$, nous nous sommes basés sur un critère morphologique. En effet, si nous prenons les plans (111) d'un pseudo-cube, il apparaît des cristallites de forme triangulaire ou pyramidale. Nous pouvons alors faire l'hypothèse suivante : les grains plats correspondent aux cristallites orientées (100), les grains en forme de toits d'usine aux cristallites orientées (110) tandis que les pyramides aux cristallites orientées (111). Toutefois,

à ce stade, la morphologie des films de NBT obtenue sur le platine texturé est relativement délicate à commenter et des arguments plus sérieux seront avancés par la suite (cf. Chapitre IV).

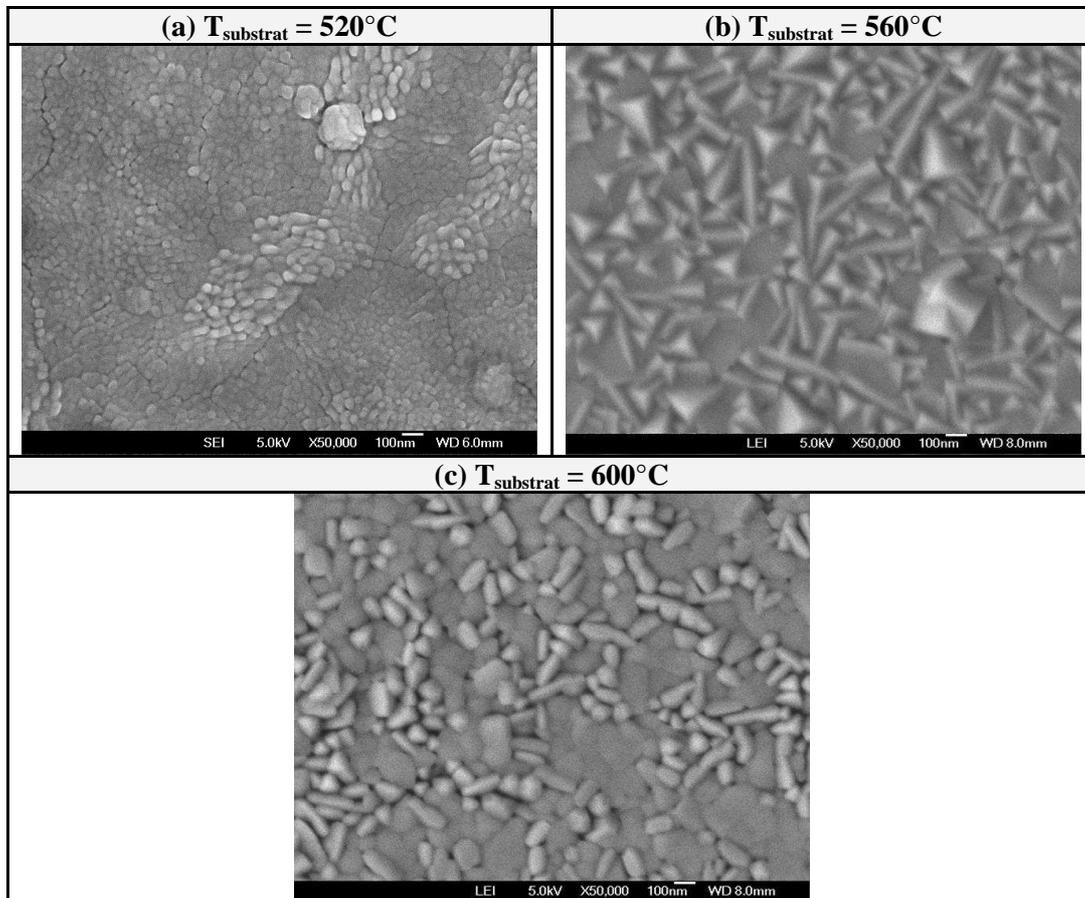


Figure 64 : Observation au MEB FEG (grandissement $\times 50\,000$) de la série d'échantillons réalisée à différentes températures de dépôt : (a) $T_{\text{substrat}} = 520^\circ\text{C}$, (b) $T_{\text{substrat}} = 560^\circ\text{C}$ et (c) $T_{\text{substrat}} = 600^\circ\text{C}$.

II.2.1. d) Conclusion intermédiaire

La température de dépôt est l'élément clé pour obtenir une bonne cristallisation du NBT sur silicium platiné :

- Les couches minces de NBT sont monophasées dans les trois cas, ce qui nous permet de dire que l'on se situe dans la gamme de stabilité de NBT,
- Au moins 560°C sont nécessaires pour une cristallisation correcte du NBT,
- Une augmentation de la température semble renforcer l'orientation préférentielle ($h00$).

Nous avons choisi de retenir plutôt 560°C que 600°C afin de nous placer à la température la plus basse possible mais permettant tout de même une qualité cristalline suffisante du film.

II. 2. 2. Influence de la pression en oxygène

Lors de la réalisation de couches minces oxydes par PLD, la pression en oxygène régnant dans l'enceinte joue un rôle prépondérant sur la cristallisation des couches minces, leurs caractéristiques morphologiques et leur composition non seulement pendant la phase de dépôt mais également lors de l'étape de refroidissement. Lors du dépôt, la pression en oxygène doit permettre un bon transport des espèces de la cible jusqu'au substrat via le panache. Généralement, une faible pression d'oxygène ($< 0,1$ mbar) conduit à la formation de phases pyrochlores (en effet, en raison de la forte pression de vapeur du Bi, une ré-évaporation de celui-ci de la surface du film en croissance peut avoir lieu) et ne permet pas une oxygénation suffisante du film pendant sa croissance. Une plus forte pression en oxygène est alors requise pour permettre la formation de la phase pérovskite et assurer une bonne stoechiométrie [197].

Dans notre dispositif, l'oxygène peut être injecté dans l'enceinte par deux voies : une première dite par "la buse" où de l'oxygène est injecté directement vers le substrat et une deuxième dite "résiduelle" où celui-ci est injecté dans toute l'enceinte. Nous allons étudier l'influence de ces deux voies d'injection sur les caractéristiques structurales et microstructurales des couches minces de NBT déposées sur Pt/Si.

II.2.2. a) Effet de la pression résiduelle en oxygène

- **Échantillonnage**

Précédemment, nous avons vu qu'une température de 560°C constituait un bon compromis entre qualité cristalline et qualité morphologique. Or, le paramètre PO₂ à sélectionner est intimement lié à la température de substrat [197]. Nous avons donc conservé ce paramètre température et fait varier la PO₂ de 0,1 à 0,3 mbar (dont 6×10^{-3} mbar injecté par la buse). Les paramètres de dépôt utilisés sont récapitulés dans le Tableau 15.

Échantillon n°	T _{substrat} (°C)	PO ₂ (mbar)		Fluence f (J/cm ²)	Fréquence F (Hz)	Temps de dépôt (min)	Épaisseur (nm)
		Enceinte	Buse				
NBT 5	560	0,1	6×10^{-3}	5	10	8	240
NBT 3	560	0,2	6×10^{-3}	5	10	8	230
NBT 6	560	0,3	6×10^{-3}	5	10	8	140

Tableau 15 : Échantillonnage concernant l'effet de la pression en oxygène régnant dans l'enceinte sur les caractéristiques structurales et microstructurales de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si (Étude à 4800 pulses).

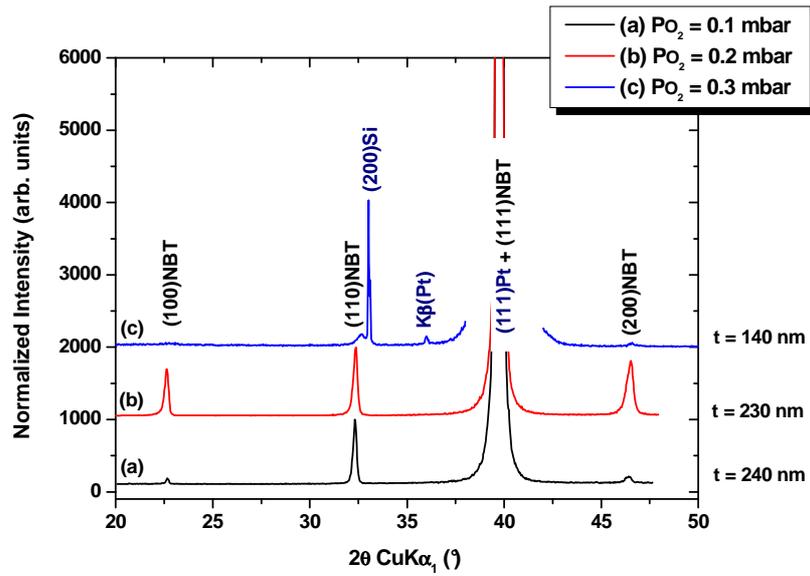


Figure 65 : Influence de la pression en oxygène régnant dans l'enceinte de dépôt sur la cristallisation de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si : (a) 0,1 mbar, (b) 0,2 mbar et (c) 0,3 mbar. Les échantillons de NBT sont élaborés selon les conditions définies dans le Tableau 15. Les épaisseurs des différents échantillons sont données à droite des diagrammes de diffraction.

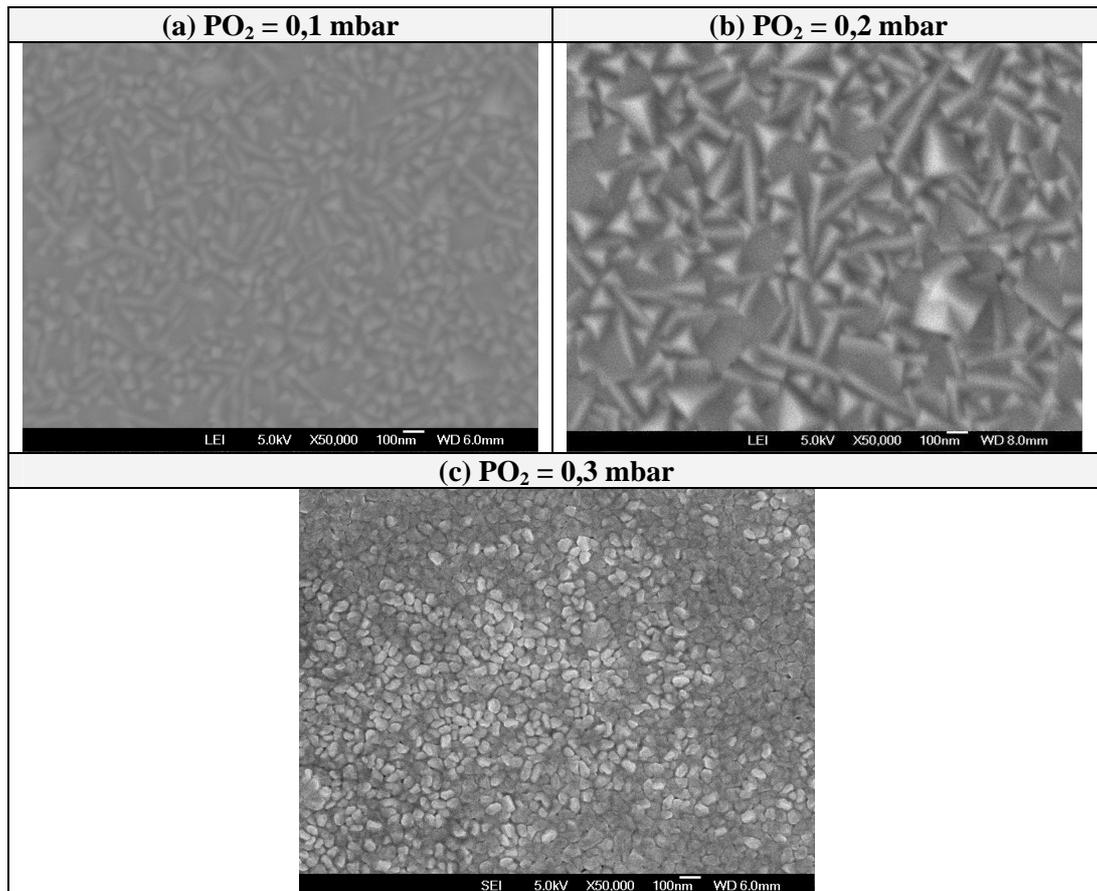


Figure 66 : Évolution de la morphologie de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si en fonction de la pression en oxygène régnant dans l'enceinte (a) 0,1 mbar, (b) 0,2 mbar et (c) 0,3 mbar.

- **Caractérisations structurales**

La Figure 65 présente les diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de NBT déposées sous différentes pressions d'oxygène.

Tout d'abord, il faut souligner que les diagrammes de DRX ne correspondent pas tous à la même épaisseur de couche. En effet, l'augmentation de la pression en oxygène va de pair avec l'augmentation des collisions entre les éléments constituant la plume et l'oxygène, résultant alors en un confinement de la plume et donc une diminution de l'épaisseur de la couche. Une faible pression (0,1 mbar) permet tout de même la cristallisation de NBT mais conduit à l'obtention d'un film polycristallin. Néanmoins, à une telle pression, les raies de diffraction sont moyennement définies. Pour une pression en oxygène de 0,2 mbar, les pics sont mieux définis et en particulier, les pics de Bragg ($h00$) sont exaltés, caractérisant une texturation suivant l'axe c . À la pression de 0,3 mbar, hormis le pic (110) de NBT, aucun autre pic de diffraction relatif à la couche n'est visible. De plus, l'intensité de ce pic est très faible, ce qui suggère une qualité cristalline médiocre et une épaisseur réduite. Ainsi, il semble qu'une telle pression défavorise la cristallisation en ne permettant pas un apport suffisamment énergétique des espèces incidentes.

- **Caractéristiques morphologiques**

Pour des pressions de 0,1 et 0,2 mbar, la morphologie se compose des trois types de grains évoqués précédemment (Figure 66a, b) ; la principale différence résidant dans la taille des grains : celle-ci est plus petite pour une pression de 0,1 mbar. Cette variation de la taille de grains a déjà été observée dans le cas de films minces déposés par PLD [261]. Cette réduction de taille de grains peut s'expliquer par le taux de dépôt sensiblement plus élevé par rapport aux autres pressions de dépôt, ce qui limite la migration des atomes à la surface du substrat. Le caractère mal cristallisé et polycristallin du film déposé sous une pression de 0,3 mbar se confirme par une morphologie composée de grains très petits et mal définis (Figure 66c). Il est à noter que, sous une forte atmosphère d'oxygène, le panache est freiné par le gaz ambiant, l'énergie cinétique des particules arrivant sur le substrat est donc moins importante que sous plus faible pression d'oxygène et ainsi, l'énergie disponible pour favoriser la cristallisation est plus faible.

- **Conclusion**

Le couple (température du substrat/pression en oxygène) a une influence notable sur la cristallisation et l'orientation du matériau déposé. D'après cette étude, pour un bon compromis entre taux de dépôt et qualité cristalline, mais également pour prévenir la formation de lacunes d'oxygène préjudiciables aux propriétés physiques, **une pression en oxygène de 0,2 mbar durant la phase de dépôt est requise.** À noter que ces valeurs sont inférieures à celles reportées dans le cas des films à base de Na/Bi par PLD [139][163][164],[166]-[168].

II.2.2. b) Effet de la pression en oxygène par la buse

Une certaine quantité d'oxygène peut être injectée via une buse orientée directement vers le substrat [200]. Ce système a pour but d'augmenter la quantité d'oxygène au voisinage de la couche en croissance, sans pour autant augmenter la pression résiduelle dans l'enceinte (cette dernière étant fixée), et permet de remédier en partie à une possible déficience en oxygène à l'interface film/électrode.

- **Échantillonnage**

Les paramètres pression en oxygène dans l'enceinte, température du substrat, fréquence et fluence sont fixes et seule la pression en oxygène injectée par la buse a varié. Les conditions utilisées sont récapitulées dans le Tableau 16.

Échantillon n°	T _{substrat} (°C)	PO ₂ (mbar)		Fluence f (J/cm ²)	Fréquence F (Hz)	Temps de dépôt (min)	Épaisseur (nm)
		Enceinte	Buse				
NBT 7	560	0,2	0	5	10	8	270
NBT 3	560	0,2	6 × 10⁻³	5	10	8	230
NBT 8	560	0,2	10⁻²	5	10	8	240

Tableau 16 : Échantillonnage concernant l'effet de la pression en oxygène injectée par la buse dans le cas de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si (étude à 4800 pulses).

- **Caractéristiques structurales**

Dans le cas où rien n'est injecté par la buse, le film est polycristallin et mal cristallisé (Figure 67). Lorsque la pression en oxygène via cette buse augmente, les pics de diffraction tendent à être mieux définis. Cependant, dans le cas d'une pression en oxygène par la buse de 6×10^{-3} mbar, la raie (100) possède une largeur à mi-hauteur plus faible que dans le cas du film déposé avec une pression de 10^{-2} mbar, indiquant alors une meilleure cristallisation du film et/ou des tailles de cristallites plus grandes (Figure 68). En outre, la texture suivant l'axe *c* est plus prononcée.

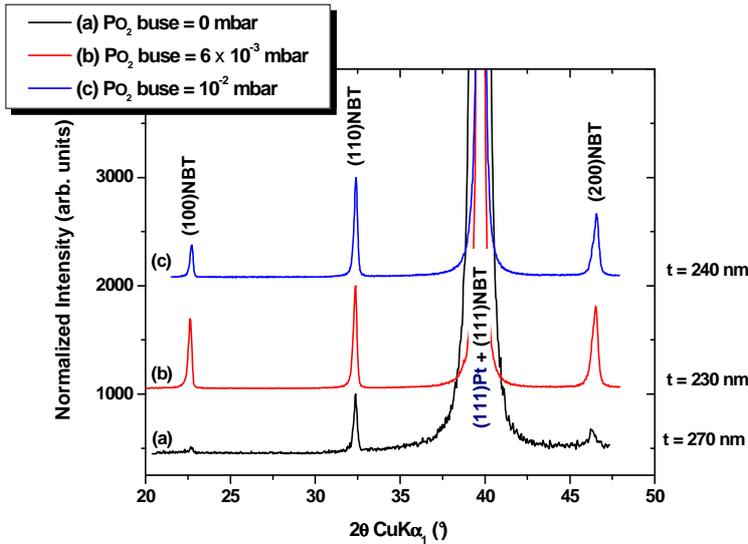


Figure 67 : Influence de la pression en oxygène injectée par la buse sur la cristallisation de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si : (a) 0 mbar, (b) 6×10^{-3} mbar et (c) 10^{-2} mbar. Les échantillons de NBT sont élaborés selon les conditions définies dans le Tableau 16. Les épaisseurs des différents échantillons sont données à droite des diagrammes de diffraction.

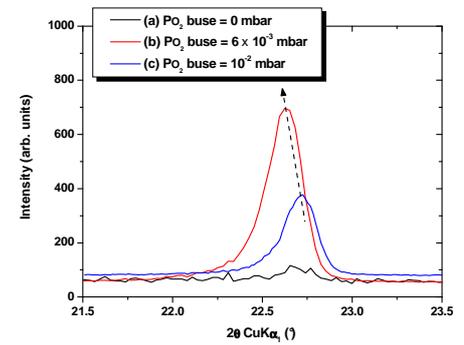


Figure 68 : Agrandissement de la zone [21,5-22,5°] des diffractogrammes de la série d'échantillonnage en fonction de la pression en oxygène injectée par la buse. Le pic présenté correspond à la réflexion (100) de NBT.

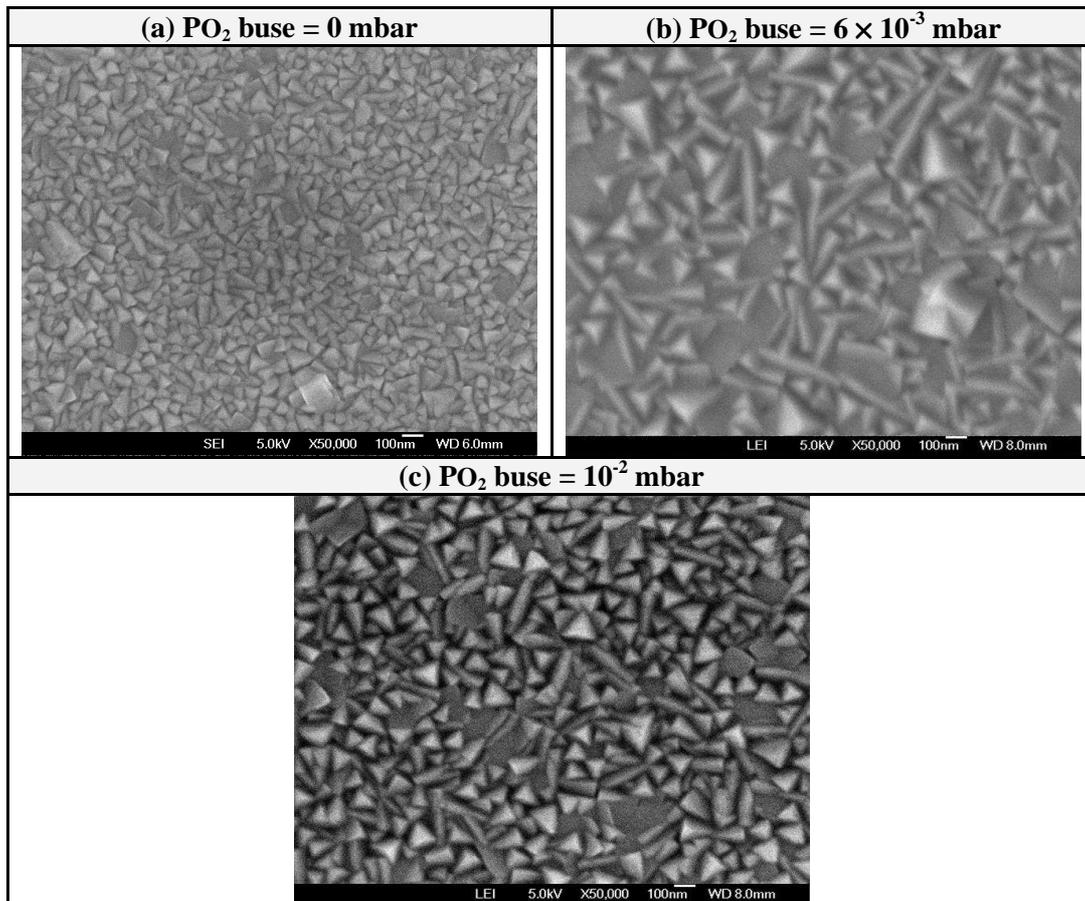


Figure 69 : Influence de la pression en oxygène injectée par la buse sur la morphologie de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si : (a) 0 mbar, (b) 6×10^{-3} mbar et (c) 10^{-2} mbar.

- **Caractéristiques morphologiques**

Lorsque rien n'est injecté par la buse, la morphologie se compose de grains de très petites tailles (~ 50 nm) tandis qu'elle est davantage similaire dans les deux autres cas (Figure 69) : la principale différence qualitative étant la densité de triangles/pyramides. En effet, on dénombre un plus grand nombre de triangles/pyramides pour une pression de 10⁻² mbar. Cependant, d'après les données de DRX, cet échantillon semble plus polycristallin et légèrement moins bien cristallisé que celui réalisé à 6 × 10⁻³ mbar (cf. largeur à mi-hauteur des raies).

Nota bene : un dépôt a été envisagé avec tout l'oxygène injecté par la buse, mais a conduit à l'obtention d'un film amorphe.

- **Conclusion**

À ce stade, le paramètre retenu est le suivant : **une pression en oxygène injectée via la buse de 6 × 10⁻³ mbar.**

Dans les deux parties suivantes, nous allons étudier l'effet de la fluence et de la fréquence laser, ces deux paramètres étant connus pour jouer un rôle crucial sur le mode croissance de la couche. En effet, Blank *et al.* [262] ont montré qu'il était possible de passer d'une croissance couches par couches à une croissance en îlots, ou un mélange des deux, en jouant simplement sur la fréquence et/ou la fluence du laser.

II. 2. 3. Effet de la fluence laser

Dans notre cas, la fluence laser a été modifiée en ajustant l'énergie en sortie du laser, la taille d'impact étant gardée constante (2 mm²). La correspondance entre l'énergie en sortie de laser et la fluence, pour une surface de spot laser de 2 mm², est donnée dans le Tableau 17.

Énergie en sortie du laser (mJ)	240	200	100	50
Énergie avant le hublot (mJ)	120	100	50	25
Fluence f (J/cm²)	6	5	2,5	1,25

Tableau 17 : Correspondance entre l'énergie en sortie de laser et la fluence mesurée.

II.2.3. a) Échantillonnage

Les paramètres de dépôt utilisés sont récapitulés dans le Tableau 18. Dans ce cas, la fluence a varié de 1,25 à 6 J/cm².

Échantillon N°	T _{substrat} (°C)	PO ₂ (mbar)		Fluence f (J/cm ²)	Fréquence F (Hz)	Temps de dépôt (min)	Épaisseur (nm)
		Enceinte	Buse				
NBT 9	560	0,2	6 × 10 ⁻³	1,25	10	8	130
NBT 10	560	0,2	6 × 10 ⁻³	2,5	10	8	190
NBT 3	560	0,2	6 × 10 ⁻³	5	10	8	230
NBT 11	560	0,2	6 × 10 ⁻³	6	10	8	300

Tableau 18 : Échantillonnage concernant l'effet de la fluence laser dans le cas de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si (étude à 4800 pulses).

Noter l'augmentation de la vitesse de dépôt avec la fluence.

II.2.3. b) Caractérisations structurales

La Figure 70 montre l'effet de la fluence sur la cristallisation des couches minces de NBT. Pour des fluences comprises entre 2,5 et 6 J/cm², les pics de diffraction caractéristiques de la structure rhomboédrique de NBT sont présents et bien définis tandis que pour une faible fluence (1,25 J/cm²), les pics sont peu intenses, indiquant une mauvaise cristallisation de la couche. En outre, pour cette valeur de fluence, une réflexion supplémentaire ($2\theta = 32^\circ$) apparaît. Cette phase pourrait être attribuée à la formation d'une phase secondaire, telle qu'une phase pyrochlore (Bi₂Ti₂O₇) ou une phase d'Aurivillius (Bi₄Ti₃O₁₂).

Par ailleurs, les pics de diffraction tendent à être mieux définis pour une fluence de 5 J/cm². Jusqu'à cette même valeur de fluence, le rapport des intensités relatives I_{100}/I_{110} augmente, puis redécroit pour une fluence de 6 J/cm².

II.2.3. c) Caractérisations morphologiques

La présence d'une phase secondaire (pyrochlore ou fluorine) semble se confirmer sur les micrographies MEB. En effet, la microstructure est vraiment différente de celle observée dans les trois autres cas et pour cette valeur de fluence (Figure 71a), on observe des grains carrés, de taille 100 nm, qui sont absents dans les trois autres (Figure 71b, c et d). La morphologie est similaire pour 2,5 et 5 J/cm², la différence résidant dans la taille des grains. Enfin, dans le cas du film réalisé à 6 J/cm², la morphologie se compose principalement de grains à forme triangulaire.

Cependant, nous avons préféré retenir une fluence plus basse (5 J/cm²) afin d'éviter la formation, à trop haute énergie, d'un trop grand nombre de gouttelettes dans les films.

II.2.3. d) Conclusion

Une fluence de **5 J/cm²** semble constituer un bon compromis entre qualité cristalline et morphologie.

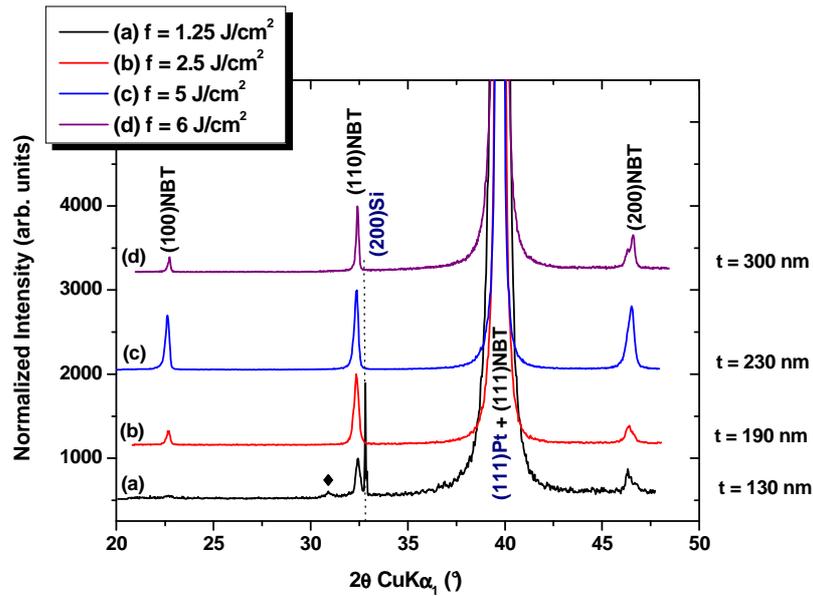


Figure 70 : Effet de la fluence laser sur la cristallisation de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si.
 Les différents échantillons de NBT sont élaborés selon les paramètres décrits dans le Tableau 18.
 Les épaisseurs des différents échantillons sont reportées à droite des diffractogrammes.
 Le symbole ♦ correspond à une phase secondaire.

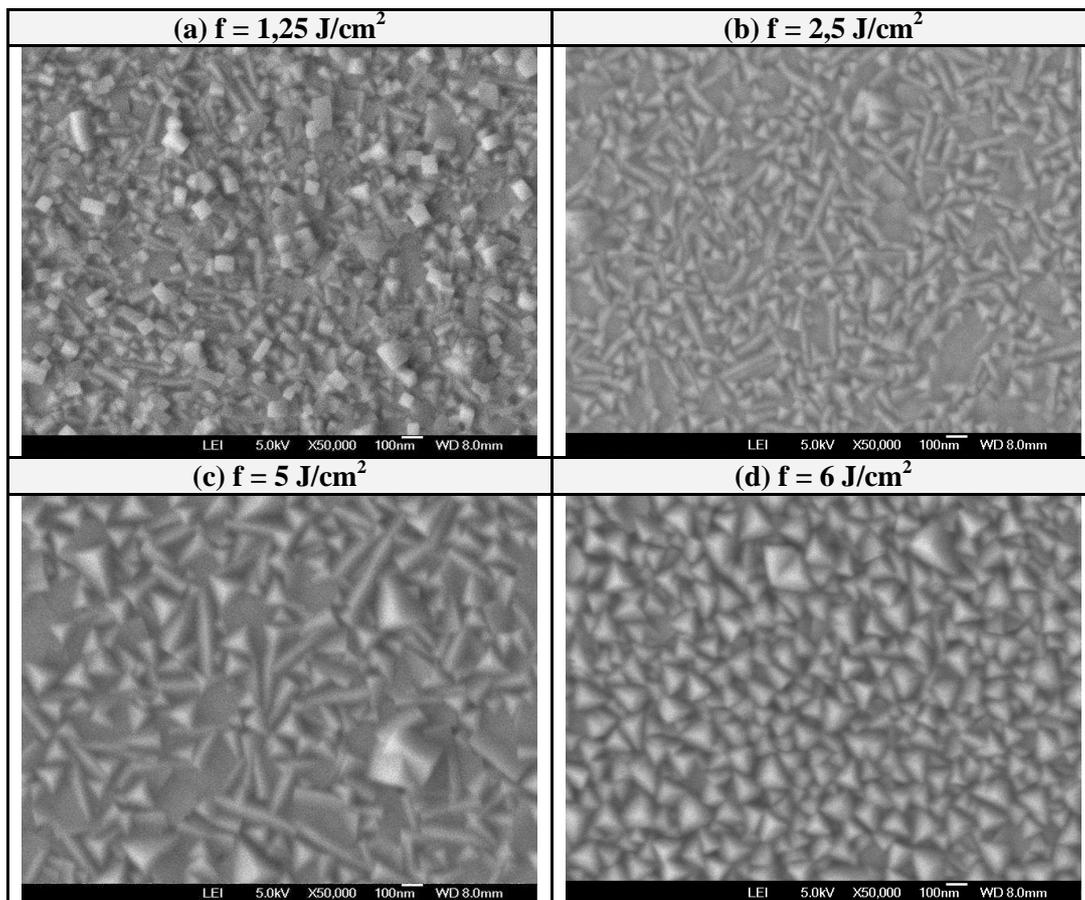


Figure 71 : Effet de la fluence f sur la morphologie (grandissement $\times 50\,000$) de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si : (a) $f = 1,25\text{ J/cm}^2$, (b) $f = 2,5\text{ J/cm}^2$, (c) $f = 5\text{ J/cm}^2$ et (d) $f = 6\text{ J/cm}^2$.

II. 2. 4. Influence de la récurrence laser.

La fréquence F de répétition du laser, ou récurrence laser, correspond à l'intervalle de temps entre deux impulsions. C'est pendant cet intervalle de temps que s'opère la croissance de la couche.

II.2.4. a) Échantillonnage

Les paramètres de dépôt utilisés sont récapitulés dans le Tableau 19, la récurrence laser variant de 2 à 20 Hz.

Échantillon n°	T _{substrat} (°C)	PO ₂ (mbar)		Fluence f (J/cm ²)	Fréquence F (Hz)	Temps de dépôt (min)	Épaisseur (nm)
		Enceinte	buse				
NBT 12	560	0,2	6×10^{-3}	5	2	40	220
NBT 13	560	0,2	6×10^{-3}	5	5	16	230
NBT 3	560	0,2	6×10^{-3}	5	10	8	230
NBT 14	560	0,2	6×10^{-3}	5	20	4	200

Tableau 19 : Échantillonnage en fonction de la récurrence laser dans le cas de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si (Étude à 4800 pulses). En gras, le paramètre qui varie.

II.2.4. b) Caractérisations structurales

La Figure 72 présente les diagrammes de diffraction des RX de couches minces de NBT synthétisées pour différentes fréquences. Dans tous les cas, les films sont monophasés et présentent une orientation préférentielle ($h00$). Celle-ci devient largement prédominante pour une fréquence de 2 Hz.

II.2.4. c) Caractérisations morphologiques

La fréquence possède une influence notable sur la morphologie des couches en atteste la Figure 73. En effet, à basse fréquence ($F = 2$ Hz), un seul type de grains est présent : les grains dits "plats", avec une forme légèrement sphérique et une taille de l'ordre de 100 nm. Ceci est en accord avec les données de diffraction des RX où l'orientation (100) est quasi-majoritaire. Pour une fréquence de 5 Hz, la morphologie se compose essentiellement de grains triangulaires (150 à 300 nm), ce qui s'avère très intéressant par rapport à notre problématique. Avec l'augmentation de la fréquence (10 et 20 Hz), les trois types de grains précédemment décrits coexistent (grains plats constituant le fond continu, grains en forme de toits d'usine et grains pyramidaux). Cela est en accord avec les diffractogrammes où le rapport I_{100}/I_{110} diminue avec la fréquence, signifiant l'apparition de la compétition d'orientations de croissance. Enfin, une augmentation de la fréquence de 10 à 20 Hz se traduit par une diminution de la taille moyenne des grains.

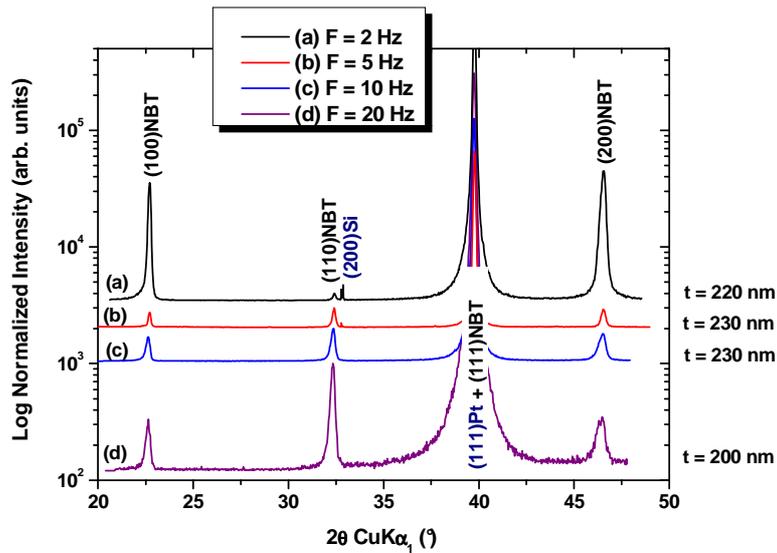


Figure 72 : Influence de la récurrence laser sur la cristallisation de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si (4800 pulses) : (a) F = 2 Hz, (b) F = 5 Hz, (c) F = 10 Hz et (d) F = 20 Hz.

Les échantillons de NBT sont élaborés d'après les conditions définies dans le Tableau 19. Les épaisseurs des différents échantillons sont données à droite des diagrammes de diffraction.
 Note : l'axe des ordonnées correspond au logarithme décimal de l'intensité diffractée.

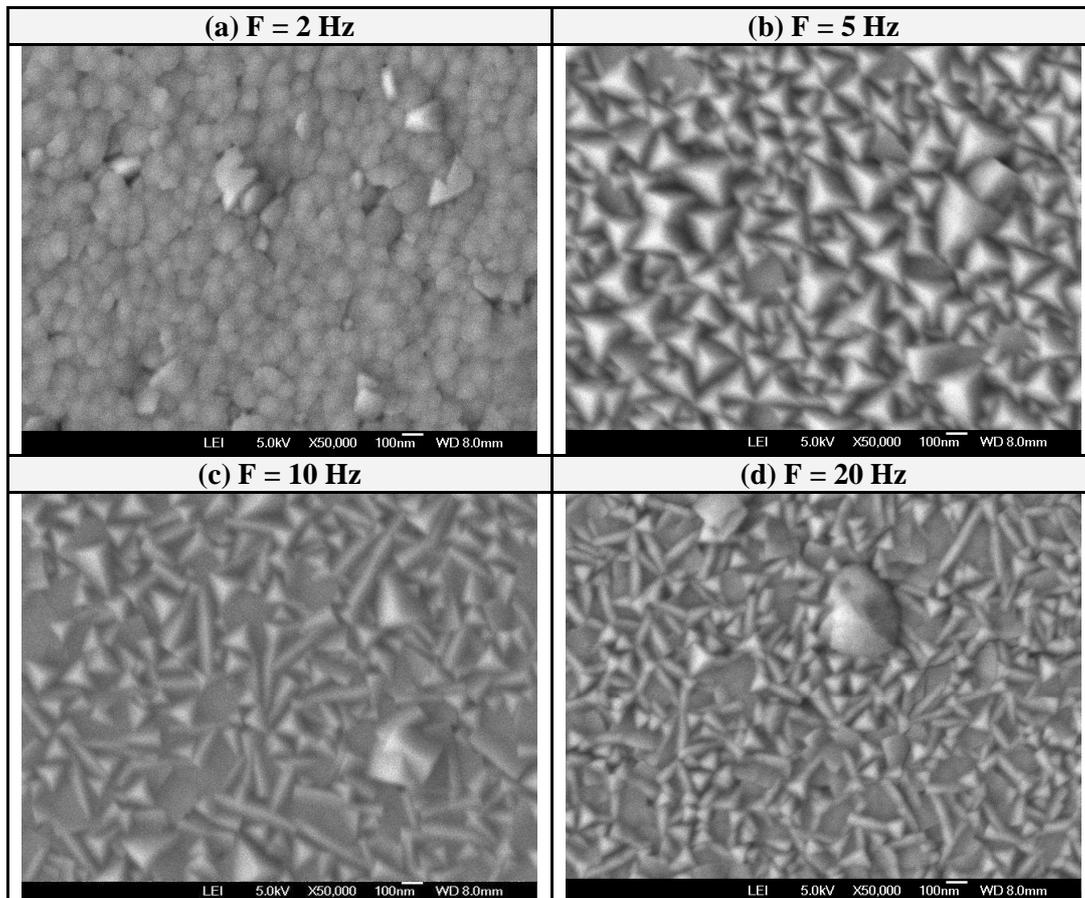


Figure 73 : Influence de la récurrence laser (fréquence) sur la morphologie de couches minces de NBT déposées sur Pt/Si (a) F = 2 Hz, (b) F = 5 Hz, (c) F = 10 Hz et (d) F = 20 Hz.

À première vue, il semblerait qu'il faille se "précipiter" sur la sélection d'une fréquence de répétition de 5 Hz, d'après le critère morphologique : densité de grains pyramidaux la plus forte observée. Néanmoins, compte tenu des éléments volatils présents dans la couche (Na+Bi), nous devons également considérer la composition chimique quant au choix de la récurrence laser. Dans le cas de couches minces de PZT, Kreutz et Gottman [263] ont ainsi montré que la perte du Pb peut être limitée en augmentant la récurrence laser. En effet, quand le taux de répétition augmente, pour une température de substrat donnée, un grand nombre de particules arrive à la surface du substrat et le taux de dépôt augmente, conduisant alors en une diminution des pertes en Pb dans le film. Dans le cas présent, nous pouvons supposer que la même chose se produise dans le cas du Bi, compte tenu de la similarité des deux éléments Pb et Bi (présence dans les deux cas d'une paire électronique libre). En outre, on peut supposer que pour des temps de dépôt trop longs, l'ablation continue de la cible puisse conduire à une déficience en ses éléments les plus volatils.

II.2.4. d) Conclusion

Dans l'optique d'élaborer des dépôts plus épais à partir d'une seule cible, pour réaliser des mesures électriques, et afin de limiter le temps total de dépôt, nous avons décidé de retenir comme fréquence de tir laser **20 Hz** et non 5 Hz, malgré les critères morphologiques évidents, *i.e.* la présence d'une densité de triangles/pyramides la plus importante. La seconde raison nous ayant poussé à retenir une fréquence de 20 Hz, plutôt que 5 Hz, est l'espoir de réduire les pertes en Bi au sein des films.

II. 2. 5. Bilan sur la cristallinité des couches dans le cadre de l'étude à nombre de pulses constant (4800 pulses)

II.2.5. a) Définition des conditions de dépôt retenues dans le cas de l'ablation d'une cible de NBT enrichie à 10 mol% en sodium

Ces différentes études nous ont permis de trouver un compromis entre qualité cristalline/morphologie/épaisseur et de définir une combinaison de paramètres de dépôt permettant une cristallisation *in situ* de couches minces de NBT monophasées par ablation laser sur Pt/Si, en utilisant une cible de NBT enrichie en sodium (10 mol%). En effet, d'après les analyses par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage, certaines conclusions peuvent être déduites quant à l'influence des paramètres expérimentaux sur la cristallisation des couches de NBT :

- La température minimale du substrat pour une cristallisation satisfaisante se situe aux alentours de 560-580°C,
- La pression en oxygène doit être de 0,2 mbar, dont 6×10^{-3} mbar injecté par la buse,
- Une fluence de 5 J/cm²,
- Une fréquence de 20 Hz.
- Par ailleurs, les raies de type (*h00*) se caractérisent par une asymétrie aux bas angles de diffraction. Cette asymétrie sera commentée lors du Chapitre IV.

II.2.5. b) Définition du critère morphologique

Dans la plupart des cas, la morphologie des couches de NBT déposées sur Pt/Si, avec la combinaison de paramètres évoquée précédemment, est relativement perturbée et se compose principalement de trois types de grains (Figure 74) : des grains plats constituant le fond continu, des grains en forme de bâtonnets/"toits d'usine" et des grains triangulaires/pyramidaux. Cette forme de grains peut être liée aux différentes cristallites constituant la couche, à savoir celles orientées (100), (110) et finalement (111). Pour les grains plats, l'exemple le plus frappant est la couche réalisée à 2 Hz (NBT 12, cf. Figure 73a), où l'échantillon est majoritairement texturé (*h00*).

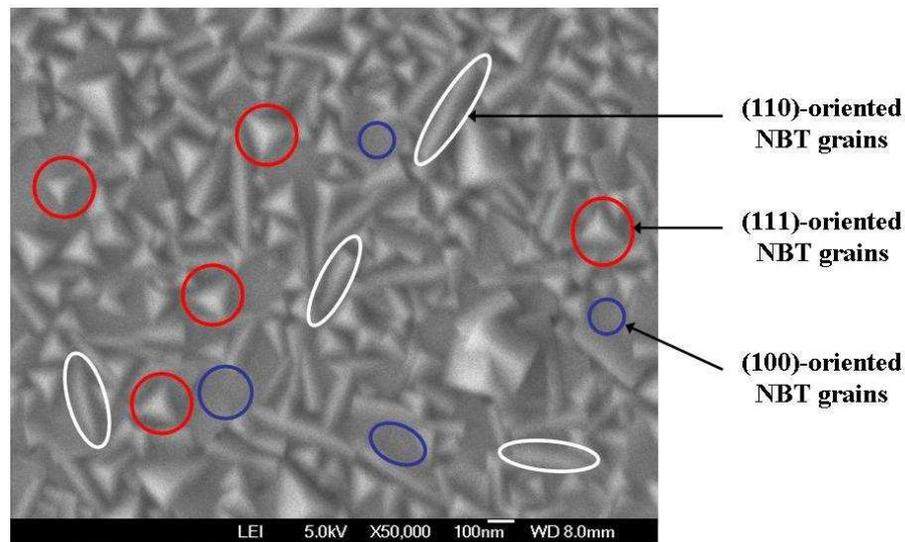


Figure 74 : Micrographie MEB (x50 000) d'une couche mince de NBT présentant une morphologie perturbée où coexistent trois types de grains : des grains "plats" constituant le fond continu, surplombés par des grains "pyramidaux" et des "bâtonnets".

Notre hypothèse d'attribution d'une forme de grain à une orientation cristalline est en accord avec la morphologie présentée dans le cas de couches minces épitaxiées de

BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ [264] et BiFeO₃ [265] déposées sur SrRuO₃/SrTiO₃. Notons toutefois que certains auteurs attribuent cette forme triangulaire à une orientation préférentielle (110) de la pérovskite dans le cas de films minces de PLZT 9/65/35 [269]. Par ailleurs, nous rappelons que l'attribution d'une orientation cristallographique bien précise à chaque forme de grains sera discutée en détail lors du Chapitre IV.

II. 2. 6. Caractérisations des couches minces de NBT à l'échelle locale

Les films issus de cette série à 4800 pulses présentent une épaisseur de 200-250 nm, ce qui n'est pas suffisant pour supporter le champ électrique appliqué lors des mesures macroscopiques. Par le biais de la mesure de piézocycles à l'échelle locale, il est possible d'accéder aux propriétés électriques à l'échelle nanométrique, et ce, même dans le cas de films très minces. L'imagerie PFM a été mise à profit afin de visualiser l'architecture des domaines ferroélectriques, l'outil spectroscopique pour évaluer les propriétés de basculement des domaines et l'activité piézoélectrique des grains.

À cet égard, nous avons sélectionné deux échantillons présentant des morphologies sensiblement différentes : NBT 14 (mélange des trois types de grains) et NBT 13 (majorité de grains pyramidaux). Nous rappelons ici que nous recherchons une texture (111) pour les films de NBT et que nous supposons que cette morphologie "particulière" (triangle/pyramide) correspond à des grains de NBT orientés (111).

Ces mesures ont été réalisées sur deux microscopes différents (Nanoscope III, Digital Instruments et Nanoscope V, Dimension 3100 Veeco).

II.2.6. a) Cas d'une morphologie composée exclusivement de grains triangulaires

L'état de surface des couches minces a été caractérisé par AFM en mode contact sur des zones de dimensions latérales égales à $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$.

La morphologie observée par AFM est en parfait accord avec celle obtenue par MEB (Figure 75a). Elle se compose de grains pyramidaux, d'une hauteur moyenne de 17,5 nm, et de taille voisine de 300 nm. La rugosité de surface R_{rms} mesurée sur une telle zone est de 6,6 nm.

Nous observons des contrastes noirs, blancs et intermédiaires sur l'image VPFM (Figure 75b). Les domaines blancs correspondent à des domaines dont le vecteur de polarisation est orienté vers la surface des films (domaines c^+), tandis que les domaines noirs sont la signature de domaines possédant leur vecteur de polarisation pointant vers l'électrode inférieure (domaines c^-).

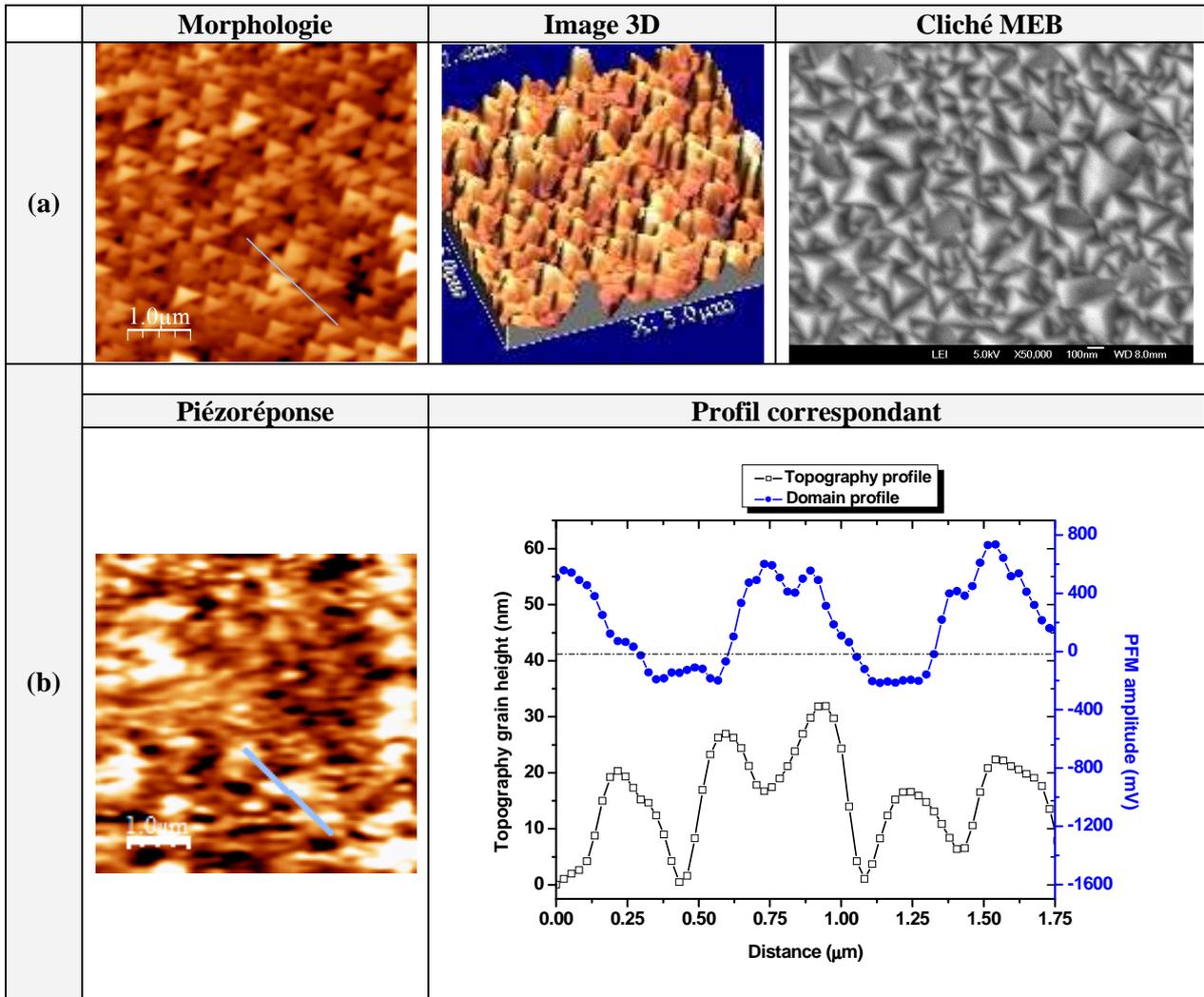


Figure 75 : Étude du film NBT 13 ($t = 230$ nm) par microscopie à force atomique en mode piézoréponse :
 (a) Morphologie (gauche), 3D (milieu) et cliché MEB correspondant (droite).
 (b) Piézoréponse (gauche), obtenues à l'aide du Nanoscope III et profil correspondant (droite).

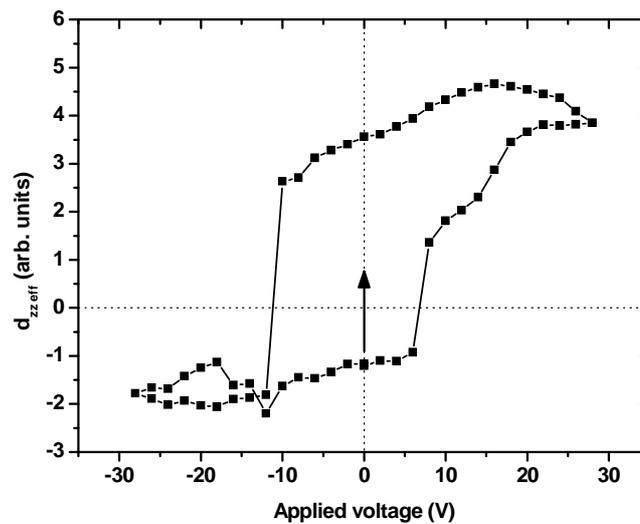


Figure 76: Piézocycle $d_{zz}^{eff} = f(V)$ obtenu dans le cas de NBT 13 (après une pré-polarisation du grain à une tension de -15 V).

La flèche indique le déplacement du cycle le long de l'axe des ordonnées.

Les contrastes intermédiaires (contrastés "gris") visibles sur l'image peuvent correspondre à : (i) la présence de domaines orientés dans le plan du film (domaines a) ou possédant leur vecteur de polarisation fortement dévié par rapport à la normale au plan de la surface, (ii) des zones vierges de toute polarisation externe.

D'après les données topographiques et piézoélectriques couplées (cf. line profile, Figure 75b), la taille moyenne des grains est de 300 nm tandis que celle des domaines ferroélectriques est de l'ordre de 400 nm. Cela signifie que la plupart des domaines ont une taille légèrement supérieure à celle des grains, mais également que des grains adjacents peuvent avoir leur polarisation orientée dans le même sens. Enfin, l'analyse du profil de la piézoréponse montre que l'amplitude des domaines à 0° et 180° n'est pas rigoureusement identique, ce qui suggère un état de polarisation préférentiel.

L'origine de ce phénomène de *self-polarization* au sein de nos films de NBT peut être due à l'existence d'un gradient de composition chimique (ce gradient sera discuté lors du Chapitre IV). Succinctement, ce gradient pourrait résulter de plusieurs facteurs, dont :

- Une variation intrinsèque de la composition de la cible au cours du processus d'ablation ; la cible perdant une partie de ses éléments les plus volatils sous l'impact du faisceau laser,
- Une éventuelle interdiffusion de certains éléments, notamment du Bi avec le Pt (cf. § III. 6. 1.), qui sont connus pour avoir une forte affinité chimique [266].

La Figure 76 montre que les piézoloops $d_{zz\text{ eff}} = f(V)$ sont systématiquement décalés le long de l'axe des ordonnées (côté positif), et ce, en dépit d'une pré-polarisation du grain par une tension fortement négative (-15 V). Une telle observation à l'échelle locale corrobore "en partie" les propriétés mesurées macroscopiquement pour des échantillons plus épais (cf. § III. 4. 1.). Ce genre de phénomène apparaît quand les domaines ferroélectriques sont en partie "bloqués" dans un sens et ce, malgré l'application du champ coercitif inverse. Ceci est en parfait accord avec l'allure du profil commenté précédemment et qui montrait que l'amplitude des domaines positifs est sensiblement différente de celle des domaines négatifs. Par ailleurs, la forme arrondie du piézoloop pour les forts champs atteste du caractère de diélectrique à pertes de nos films minces de NBT.

À titre de comparaison, dans le cas de films minces de NBT obtenus par voie chimique [148], les auteurs ne mentionnent pas la présence d'un état de polarisation préférentiel contrairement à [163], dans le cas de films minces de Bi_{0,5}(Na_{0,7}K_{0,2}Li_{0,1})_{0,5}TiO₃ sur Pt/Ti par PLD. De même, dans le cas de film minces de PZT obtenus par sol-gel et pulvérisation, un état préférentiel de polarisation est mis en évidence par PFM [267][268].

II.2.6. b) Cas d'une morphologie où coexistent trois types de grains

b) 1. Cartographie des domaines ferroélectriques par PFM

L'état de surface de couches minces où coexistent des grains plats, des grains pyramidaux et des grains en forme de bâtonnets (Figure 77a) a été caractérisé par AFM en mode contact sur des zones de dimensions latérales égales à $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$.

La plus forte activité piézoélectrique (amplitude) semble correspondre aux grains allongés et à certains grains pyramidaux (Figure 77b). L'homogénéité de la phase sur une majorité de la surface suggère l'existence d'un état préférentiel de la polarisation dans une direction donnée (Figure 77c). Par ailleurs, cette étude PFM indique qu'il est très difficile de trouver une relation entre la forme des grains et l'orientation du vecteur de polarisation.

Cette fois-ci, aucun piézoloop n'a pu être mesuré sur n'importe quel grain que ce soit ; ceux-ci présentant la plupart du temps une forme aplatie. Il faut néanmoins préciser que la tension continue appliquée à cet échantillon n'a pu excéder les 10 V avec ce dispositif (Nanoscope V, Dimension 3100 Veeco), alors que dans le cas précédent, la tension maximale appliquée était proche de 30 V (Nanoscope III, Digital Instruments). La différence de comportement pourrait donc venir simplement de la nature même du dispositif utilisé, ou d'autres paramètres non déterminés à ce jour.

b) 2. Cartographie des courants de fuite par TUNA

Les courants de fuite locaux sont mesurés via un AFM fonctionnant en mode TUNA. Comme dans le cas de la PFM, la morphologie et la cartographie des courants de fuite sont acquises simultanément.

Dans ce cas, une tension continue de +10 V est appliquée entre la pointe et l'électrode de platine, tandis que le courant passant dans l'échantillon est enregistré. Les régions claires correspondent à des zones "fuiteuses" tandis que les parties noires ne fuient pas. Il apparaît que les fuites de courant sont localisées principalement au niveau des grains plats (Figure 78). À ce stade, il est difficile d'attribuer cette localisation des fuites clairement à un effet d'épaisseur et/ou d'orientation (nous rappelons que nous pensons que les grains "plats" correspondent probablement à une orientation locale de type (100)). En effet, la différence de hauteur moyenne entre une zone plate et une zone triangulaire est voisine de 40 nm.

À l'échelle locale, le matériau synthétisé se caractérise par un comportement de diélectrique dans le sens où aucun courant ne passe avant qu'une certaine tension de seuil ne soit appliquée (ici, de l'ordre de 9 – 10 V). Par ailleurs, les courants mesurés dans le cas présent sont faibles : l'échelle indiquée sur la Figure 78 varie de 0 à 100 fA.

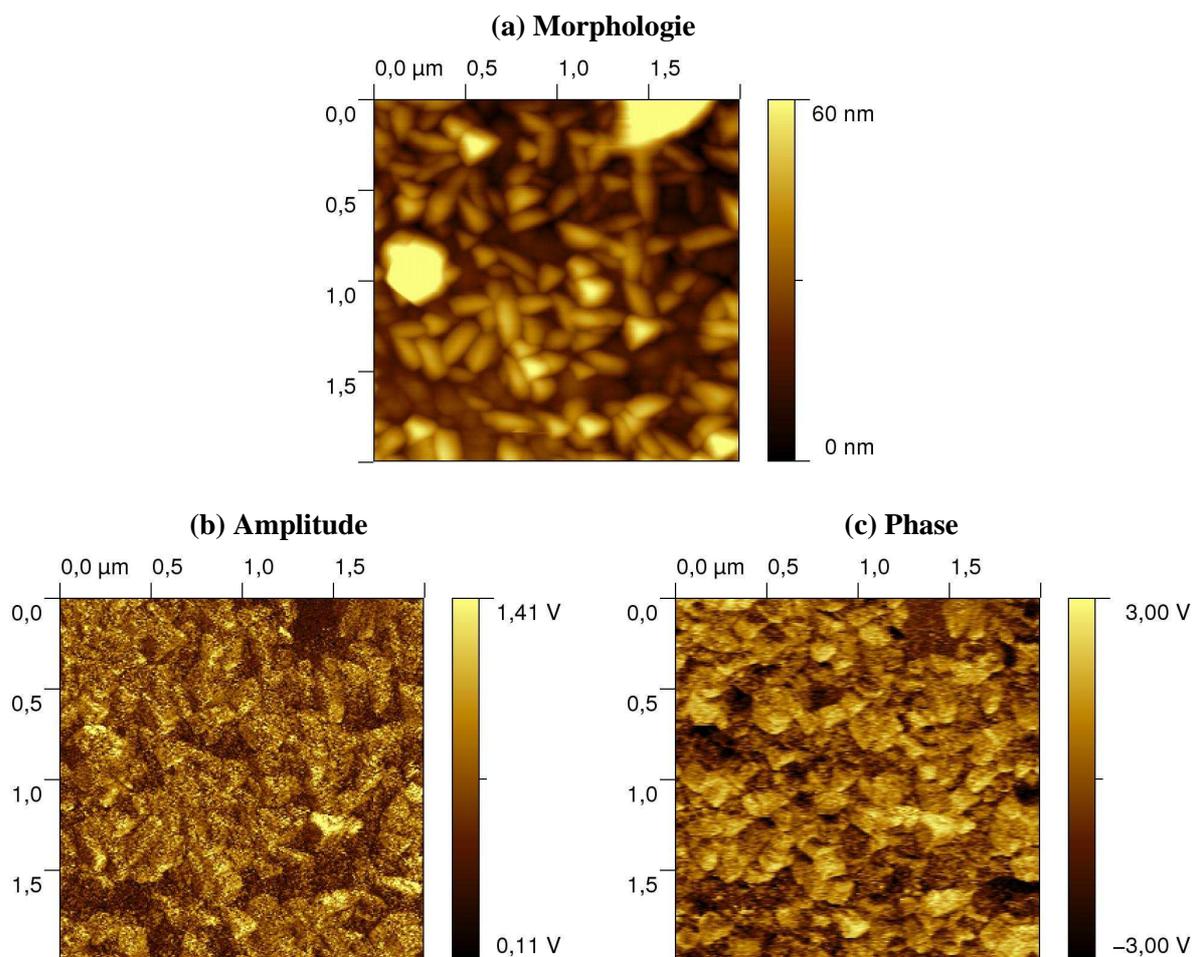


Figure 77 : (a) Morphologie, (b) Amplitude et (c) Phase de la piézoréponse dans le cas de NBT 14 (Nanoscope V, Dimension 3100 Veeco).

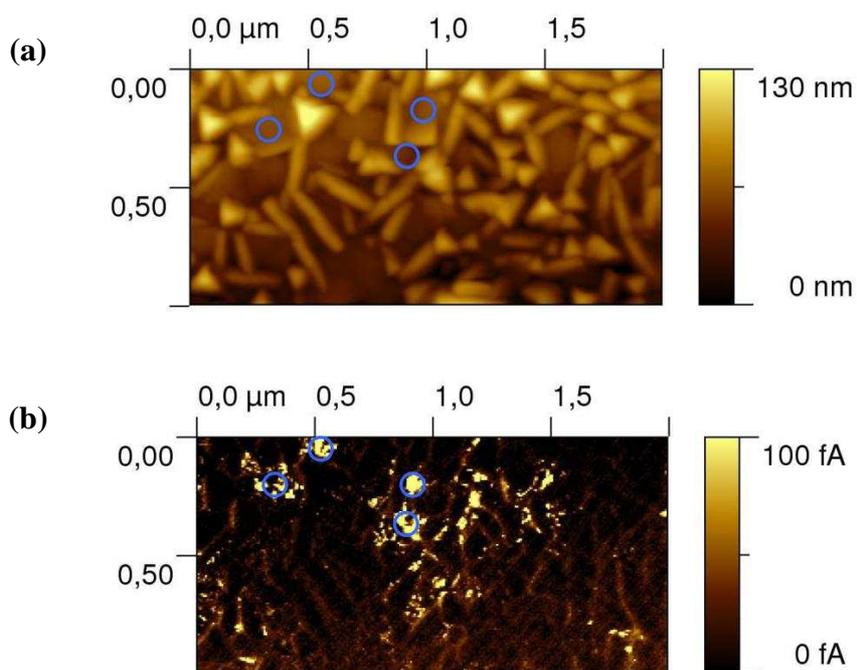


Figure 78 : (a) Morphologie et (b) TUNA (Tension appliquée : + 10V) dans le cas de NBT 14. Noter le claquage localisé au niveau des grains plats.

II. 2. 7. Conclusion

L'imagerie PFM a mis en évidence une activité piézoélectrique locale, liée à l'existence de domaines ferroélectriques dont la taille et la structure dépendent du type de grain sondé. Par ailleurs, un état préférentiel de la polarisation dans une direction donnée a été clairement identifié. Enfin, l'analyse des courants de fuite à l'échelle locale a permis de montrer que les fuites étaient principalement localisées au niveau des grains "plats" constituant le fond continu. Ces différentes observations feront l'objet d'une étude approfondie sur films minces épitaxiés dans le cadre du Chapitre IV.

Afin de pouvoir caractériser macroscopiquement les propriétés ferroélectriques de nos films minces de NBT, l'épaisseur de la couche doit être augmentée. Les couches déposées pour un nombre de pulses constant (4800 pulses) ont une épaisseur maximale avoisinant les 200-250 nm, ce qui ne permet pas de réaliser de bonnes mesures ferroélectriques, l'épaisseur n'étant pas assez importante pour supporter le champ électrique appliqué. En effet, tous les essais réalisés sur ces films ont conduit au claquage des condensateurs testés.

III. Film mince de NBT, d'épaisseur 620 nm, déposé sur Pt/Si

En prenant en compte les différents paramètres définis dans la première partie, des couches de NBT sur Pt/Si ont été réalisées pour une épaisseur plus importante (620 nm). L'épaisseur va être régulée en jouant sur le temps de dépôt. L'augmentation de l'épaisseur permet de réduire les contraintes induites par le substrat et donc de s'approcher du paramètre de maille du NBT massif, mais également de minimiser la contribution de la couche interfaciale lors des mesures physiques (ferroélectriques et diélectriques).

Nota Bene : L'échantillon présenté dans ce qui suit a été réalisé lors d'une campagne d'expérience différente (campagne de dépôt n°3) de celle dont les résultats ont été présentés précédemment. Ceci implique que la température de dépôt n'est probablement pas rigoureusement la même, du fait du "vieillissement" de la lampe halogène servant pour le chauffage du substrat (cf. Chapitre II).

III. 1. Conditions de dépôt

Les conditions de dépôt utilisées sont récapitulées dans le Tableau 20.

Échantillon n°	T _{substrat} (°C)	PO ₂ (mbar)		Fluence f (J/cm ²)	Fréquence F (Hz)	Temps de dépôt (min)	Épaisseur (nm)
		Enceinte	buse				
NBT 15	560-580	0,2	6 × 10 ⁻³	5	20	15	620

Tableau 20 : Conditions de dépôt utilisées pour obtenir un film mince de NBT, d'épaisseur 620 nm, à partir d'une cible de NBT-10+0 ("Cible standard"). Le film a été réalisé lors de la campagne de dépôt n°3.

III. 2. Caractéristiques structurales

Le diagramme de diffraction des rayons X (Figure 79) est caractéristique d'un film mince de NBT monophasé. En outre, le film mince de NBT présente une légère texture ($h00$). Celle-ci est moins importante que celle observée précédemment dans le cas du film NBT 3, en raison principalement de l'épaisseur plus grande du film d'une part, et que les deux couches n'ont pas été synthétisées lors de la même campagne de dépôt d'autre part. Enfin, comme précédemment, une asymétrie aux bas angles de diffraction des raies de type ($h00$) est observée.

III. 3. Caractéristiques microstructurales

D'après la micrographie MEB (Figure 80), on retrouve les trois types de grains décrits précédemment, à savoir des grains plats constituant le fond continu, des grains pyramidaux et des grains en forme de toits d'usine, correspondant aux trois orientations de la pérovskite (*i.e.* (100), (110) et (111)). Par ailleurs, dans ce cas, l'augmentation de l'épaisseur semble se traduire par une augmentation de la taille apparente des grains.

III. 4. Caractéristiques ferroélectriques et diélectriques

III. 4. 1. Caractérisations ferroélectriques

Des mesures de cycles d'hystérésis à température ambiante ont été réalisées afin d'attester du comportement ferroélectrique du matériau synthétisé. Celles-ci ont été menées sur plusieurs plots et seules les caractéristiques du meilleur condensateur sont présentées. Il faut toutefois noter que les propriétés sont relativement similaires d'une électrode à l'autre, mettant en évidence la bonne homogénéité du matériau synthétisé.

Un cycle d'hystérésis ferroélectrique est obtenu pour des tensions appliquées allant de 12 à 20 V (Figure 81). Cependant, dans notre dispositif, la tension maximale ne peut excéder les 20 V (soit ici, un champ électrique maximal appliqué de 330 kV/cm). On constate donc l'absence d'une réelle saturation des cycles et l'impossibilité d'aligner tous les domaines dans la direction du champ électrique. Notons également que les cycles ferroélectriques représentés sont systématiquement recentrés par rapport à l'origine, afin de symétriser les grandeurs P_{\max}^+ et P_{\max}^- . Le décalage effectué correspond à ce que nous nommons l'*offset* de polarisation. Cet *offset* correspond strictement au même phénomène que le décalage des piézo-loops locaux évoqués lors du paragraphe II. 2. 6. Enfin, deux cycles consécutifs sont tracés, et seul le second cycle est représenté.

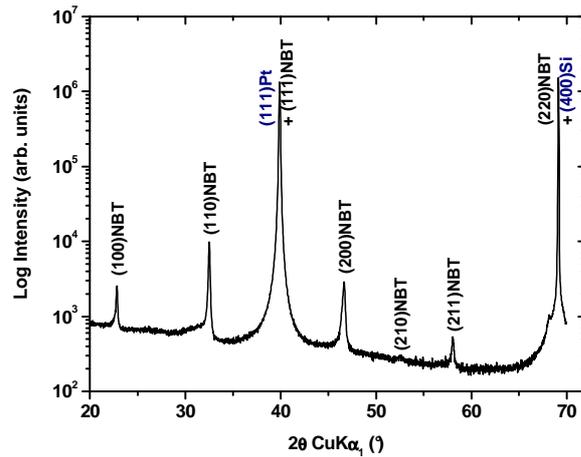


Figure 79 : Diagramme de diffraction des rayons X (θ -2 θ) d'une couche mince de NBT, d'épaisseur 620 nm, déposée sur Pt/Si à l'aide des paramètres définis dans le Tableau 20.

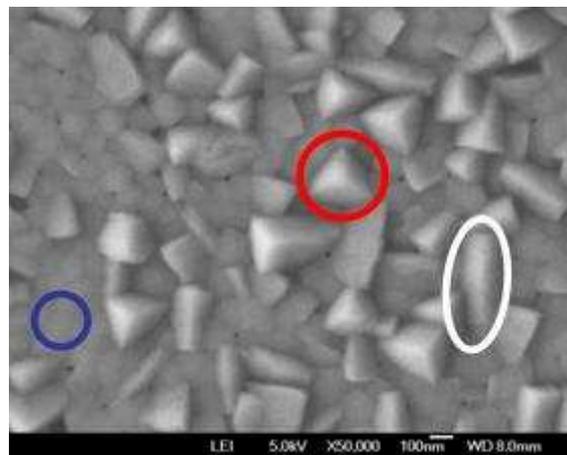


Figure 80 : Micrographie MEB ($\times 50\,000$) d'une couche mince de NBT, d'épaisseur 620 nm, déposée sur Pt/Si. Noter la morphologie "perturbée" avec la présence de grains plats constituant le fond continu (bleu), des grains en forme de bâtonnets (blanc) et des grains en forme de triangles (rouge).

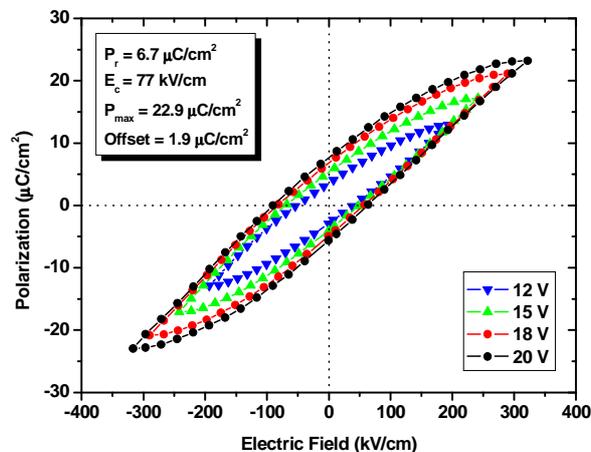


Figure 81 : Cycle ferroélectrique $P = f(E)$ obtenu pour un film de NBT d'épaisseur 620 nm (NBT 15), pour des tensions de 12 à 20 V. Conditions expérimentales : température ambiante, durée de scan = 5 ms (RT, 5 ms). Le cycle est recentré par rapport à l'offset de polarisation ($Offset = 1,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

La polarisation rémanente P_r et le champ coercitif E_c mesurés sont respectivement de 6,7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et 77 kV/cm. La polarisation rémanente obtenue est très inférieure à celle du massif ($P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) tandis que le champ coercitif est, quant à lui, similaire à la valeur obtenue sur massif ($E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$). Par rapport aux valeurs de polarisation rémanente classiquement reportées dans la littérature (Tableau 21), nos valeurs de polarisation sont relativement décevantes. Elles se situent plutôt autour de la moyenne basse de toutes les valeurs publiées. Par ailleurs, notons que nos valeurs de champ coercitif sont plus faibles que celles reportées dans la littérature. Finalement, le point le plus important n'est, à ce stade, pas tant la performance (nous verrons lors du Chapitre IV que de bien meilleures performances sont atteintes dans le cas de films minces épitaxiés de NBT), mais bien le fait que ces premiers résultats attestent du comportement ferroélectrique du matériau déposé, à l'échelle macroscopique. Il en ressort également de cette première mesure ferroélectrique :

- La forme en "boucle" du cycle, caractéristique d'un diélectrique à pertes, ne montre aucune saturation, et suggère l'existence de courants de fuite non négligeables au sein de l'échantillon [134]. Ceux-ci peuvent résulter de la présence de défauts piégés aux joints de grains et/ou accumulés aux interfaces film/électrode, mais également du caractère intrinsèque de diélectrique à pertes de NBT [114]. Les lacunes en oxygène, associées à d'autres défauts tels que les lacunes en site A, créent des dipôles pouvant également influencer la forme du cycle d'hystérésis et conduire à la valeur peu élevée de la polarisation.

- Un *offset* dans la direction verticale, dont l'origine sera discutée plus en détail dans le cadre du Chapitre IV.

- Une asymétrie selon l'axe des champs électriques, *i.e.* $|E_c^+| \neq |E_c^-|$. Une telle différence est à mettre sur le compte du phénomène d'*imprint*, champ interne associé aux charges d'espace, en raison du piégeage des porteurs électroniques au voisinage des interfaces *FE/BE* [134] et/ou à l'existence de contraintes dans le film mince [268].

III. 4. 2. Caractérisations diélectriques

Les mesures diélectriques tendent à confirmer ce caractère de diélectrique à pertes. En effet, pour une fréquence de 100 kHz, la permittivité relative est $\epsilon_r \sim 250$ tandis que les pertes sont de $\tan \delta \sim 0,08$.

En conclusion, le matériau synthétisé, bien que présentant de bonnes propriétés structurales et morphologiques, ne peut être pour l'instant qualifié de "bon ferroélectrique", mais plutôt de "diélectrique à pertes" ou "mauvais ferroélectrique".

[Réf] Auteurs (Année)	Technique de dépôt	Hétérostructure TE/NBT/BE Épaisseur t	Orientation préférentielle	Propriétés ferroélectriques			Propriétés diélectriques		
				E_{appl} (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Fréquence de mesure	ϵ_r	Tan δ
[133] Tang <i>et al.</i> (2004)	SG	Au/NBT/Pt/Ti $t = 300$ nm	(111)	200	20,9	112	100 kHz	171	0,024
[134] Zhou <i>et al.</i> (2004)	RF magnetron sputtering	X/NBT/Pt/Ti $t = 170$ nm	Polycristallin	147	11,9	37,9	100 kHz	470	0,05
[135] Wang <i>et al.</i> (2006)	X	X/NBT/X X	Polycristallin	X	0,5	$V_c = 0,9$ V	X	X	X
[136] Yang (2005)	CSD	X/NBT/Pt/Ti $t = 300$ nm	(110)	100	0,45	15	1 MHz	375	0,087
[137] Yu <i>et al.</i> (2007)	SG	Au/NBT/Pt/Ti $t = 600$ nm	Polycristallin	1100	8,3	200	100 kHz	277	0,02
[138] Hayashi <i>et al.</i> (2007)	CSD	Pt/NBT/Pt/Si $t = 400$ nm	Polycristallin	~ 550	15	160	X	X	X
[139] Duclère <i>et al.</i> (2008)	PLD	(Au,Pd)/NBT/Pt/c-Al ₂ O ₃ $t = 370$ nm	Polycristallin, Épitaxie (111)	~ 540	15,9	126	X	X	X
[140] Xu <i>et al.</i> (2008)	MOD	Au/NBT/Pt/Si $t = 450$ nm	Polycristallin	550	~ 10	130	1 kHz	464	0,04
[141] Quignon <i>et al.</i> (2009)	RF magnetron sputtering	Pt/NBT/Pt/Si $t = 750$ nm	(110)	700	5	55	X	520	0,03

Tableau 21 : Synthèse des résultats de mesures ferroélectriques et diélectriques reportées dans la littérature concernant les couches minces de NBT.

Le symbole X correspond à une donnée non reportée.

En gras, sont présentées les meilleures propriétés reportées à ce jour.

III. 5. Solutions envisagées pour améliorer les propriétés électriques

Plusieurs possibilités s'offrent à nous afin d'améliorer les propriétés diélectriques et ferroélectriques de nos couches minces de NBT : diminuer un peu l'épaisseur des couches, jouer sur la composition en site A [122], doper le matériau par du Mn [127], former une solution solide [129], un recuit *ex situ* sous O₂ [148] ou sous une atmosphère riche en Bi [134], un dépôt à basse température *in situ* suivi d'un recuit *ex situ* [270], changer la nature de l'électrode inférieure, etc.

Dans notre cas, nous allons diminuer l'épaisseur ($t \sim 450$ nm), changer la qualité cristalline de l'électrode inférieure et regarder l'influence de la composition en site A, et plus particulièrement en Bi (cf. Chapitre IV).

III. 6. Essais d'explication des performances électriques réduites

III. 6. 1. Mise en évidence de phénomènes d'interdiffusion

Dans la majorité des cas, les raies de diffraction ($h00$) présentent une asymétrie aux bas angles de diffraction, dont l'origine probable serait l'existence d'un gradient de composition chimique dans l'épaisseur de la couche de NBT. La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), couplée à la RBS, va nous permettre d'avoir une estimation de la variation du Bi dans l'épaisseur de la couche.

Les analyses RBS réalisées sur des couches minces de NBT déposées sur MgO (cf. Chapitres IV et V), dans les mêmes conditions expérimentales utilisées pour la croissance sur Pt/Si, ont montré une déficience en Bi à proximité de l'interface NBT/substrat. Celle-ci peut provenir de :

(i) Une évolution de la composition de la cible de NBT au cours du dépôt (phénomène d'érosion de la cible). En effet, les analyses EDS ont montré que la zone ablatée de la cible était plus riche en Bi que les zones centrale et périphérique, indiquant ainsi une évaporation sélective du Na au niveau de la cible sous l'impact des tirs laser répétés. Une solution pour pallier ce problème serait alors de diminuer le temps de dépôt et/ou effectuer l'ablation sur plusieurs cibles lors d'un même dépôt.

(ii) Une interdiffusion du Bi dans l'électrode de Pt, et réciproquement, mise en évidence par SIMS (Figure 82). Le Bi "sollicité" par la couche de Pt n'est donc plus "disponible" pour la couche, d'où le déficit en l'élément Bi proche de l'interface couche/substrat (cf. discussions aux Chapitres IV et V). Ces mécanismes d'interdiffusion peuvent résulter de l'évolution de la microstructure du substrat lors du chauffage, conduisant à

une porosité locale, avec la formation d'escarbilles de Pt [271][272]. L'utilisation d'une couche tampon ultrafine (barrière anti-diffusion) d'oxyde de cérium CeO₂ [273] entre le Pt et le NBT pourrait éventuellement permettre de limiter ces phénomènes d'interdiffusion.

Ces phénomènes d'interdiffusion, et au sens plus général de réactivité entre couche et substrat, conduisent très vraisemblablement à réduire les performances ferroélectriques.

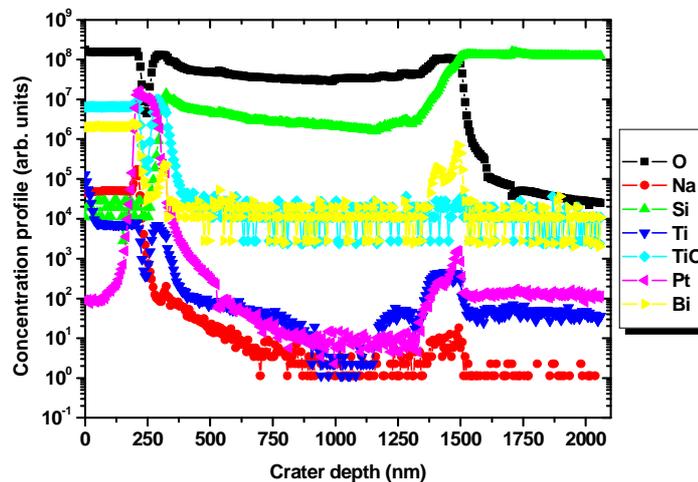


Figure 82 : Profil de concentration obtenu par SIMS d'une hétérostructure NBT/Pt/TiO₂/SiO₂/Si, mettant notamment en évidence le phénomène d'interdiffusion du Bi dans le Pt.

III. 6. 2. Étude de la structure de NBT à température ambiante par microscopie électronique en transmission (MET)

III.6.2. a) Préparation de l'échantillon et conditions d'observation

L'observation d'une couche mince par microscopie électronique en transmission est une affaire délicate. En effet, l'échantillon doit être suffisamment mince (quelques nm d'épaisseur seulement). Cette condition n'est pas toujours réalisable car l'amincissement peut entraîner l'apparition de contraintes dans l'échantillon, contraintes pouvant occasionner la perte de la couche ou entraver l'observation. Ainsi, les résultats présentés dans cette partie sont donnés à titre indicatif et devront être complétés par la suite.

III.6.2. b) Motivations de l'étude

À température ambiante, la plupart des raies de diffraction peuvent être indexées dans la maille pseudo-cubique de paramètres de maille : $a_p = 3,89 \text{ \AA}$ et $\alpha_p = 89,829^\circ$.

Dans le cas d'une couche mince de NBT polycristalline déposée sur Si/SiO₂ (NBT 1, cf. § I. 2.), le diffractogramme est caractéristique d'une symétrie rhomboédrique : en effet, les

raies (200) ne sont pas dédoublées. Le *split* de la raie (111) semble néanmoins très exacerbé par rapport au cas de la structure rhomboédrique classique, ce qui laisse suggérer des déformations de la maille de NBT. De plus, la raie de surstructure (reliée au basculement en antiphase des octaèdres TiO₆), d'indice ½ (311), de faible intensité, se situant à 38,4°, n'est pas visible. Nous suggérons son absence liée à : (i) l'existence d'une phase purement tétragonale, voire même cubique, (ii) la coexistence d'une phase tétragonale et rhomboédrique.

Enfin, sous certaines conditions "particulières" de dépôt (NBT 11), on obtient la signature d'une forte déformation tétragonale, à température ambiante, en atteste le dédoublement de la raie (200) de NBT (Figure 83b).

Pour tenter d'apporter des éléments de réponse à toutes ces observations, une étude partielle du réseau réciproque de NBT a été entreprise par diffraction des électrons.

III.6.2. c) Observation par microscopie électronique en transmission

La Figure 84 présente la vue plane d'un film mince de NBT déposé sur Si/SiO₂ ainsi qu'un cliché de diffraction en mode sélection d'aire obtenu après rotation autour d'une des rangées [100]^{*} du réseau réciproque de la maille pseudo-cubique. Le cliché de diffraction obtenu dans le cas d'un film de NBT déposé sur Pt/Si (NBT 11) est identique (Figure 84b).

En plus des taches de fortes intensités liées à la structure rhomboédrique $R3c$ de NBT, on peut noter la présence de taches supplémentaires (entourées sur la Figure 84c). D'après une étude antérieure réalisée sur matériau massif, la présence de ces taches de diffraction supplémentaires est liée à l'existence de plaquettes tétragonales (système de rotation $a^0a^0c^+$ des octaèdres, groupe d'espace $P4bm$), orientées perpendiculairement aux trois directions cristallographiques principales du sous-réseau pérovskite [93]. Elles ne sont observées que très localement dans les parties cristallines où la microstructure est modulée. Ces plaquettes tétragonales (001)_T présentes au sein de la matrice rhomboédrique de NBT expliquent les écarts observés à la symétrie rhomboédrique et sont ainsi responsables de la modulation monodimensionnelle [100]_P qui se développe localement au sein des cristaux [92].

Dans le cas présent, l'intensité des taches liées aux plaquettes tétragonales est nettement plus exacerbée que sur massif [92]. Cette déformation tétragonale serait alors fortement stabilisée dans le cas de nos couches minces. Cette conclusion reste néanmoins à confirmer par une étude plus complète du réseau réciproque. Quoi qu'il en soit, la présence de cette phase tétragonale à température ambiante est susceptible d'affecter les propriétés physiques (ferroélectriques) de NBT.

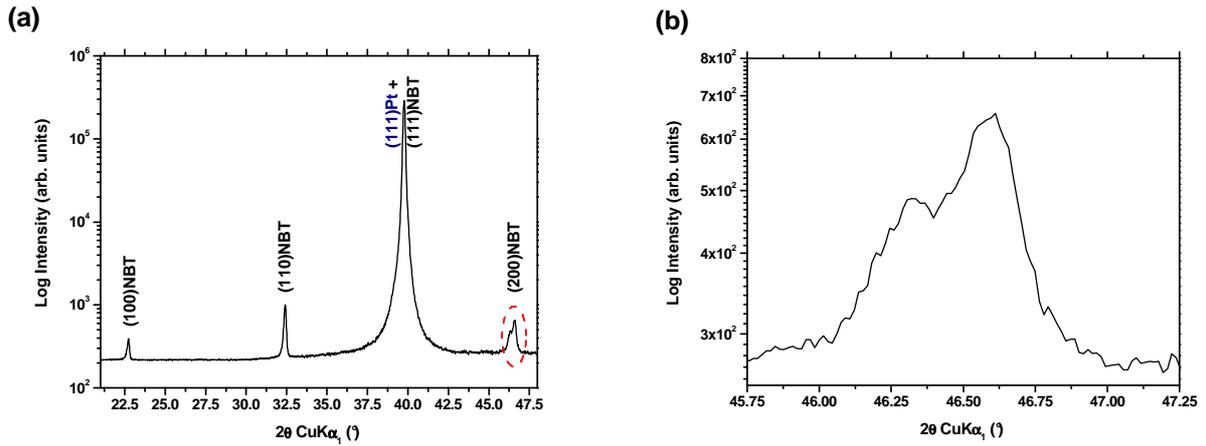


Figure 83 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X (0-2 θ) d'une couche mince de NBT déposée sur Pt/Si (NBT 11), (b) Zoom sur la raie (200) de NBT, mettant en évidence un dédoublement de celle-ci.

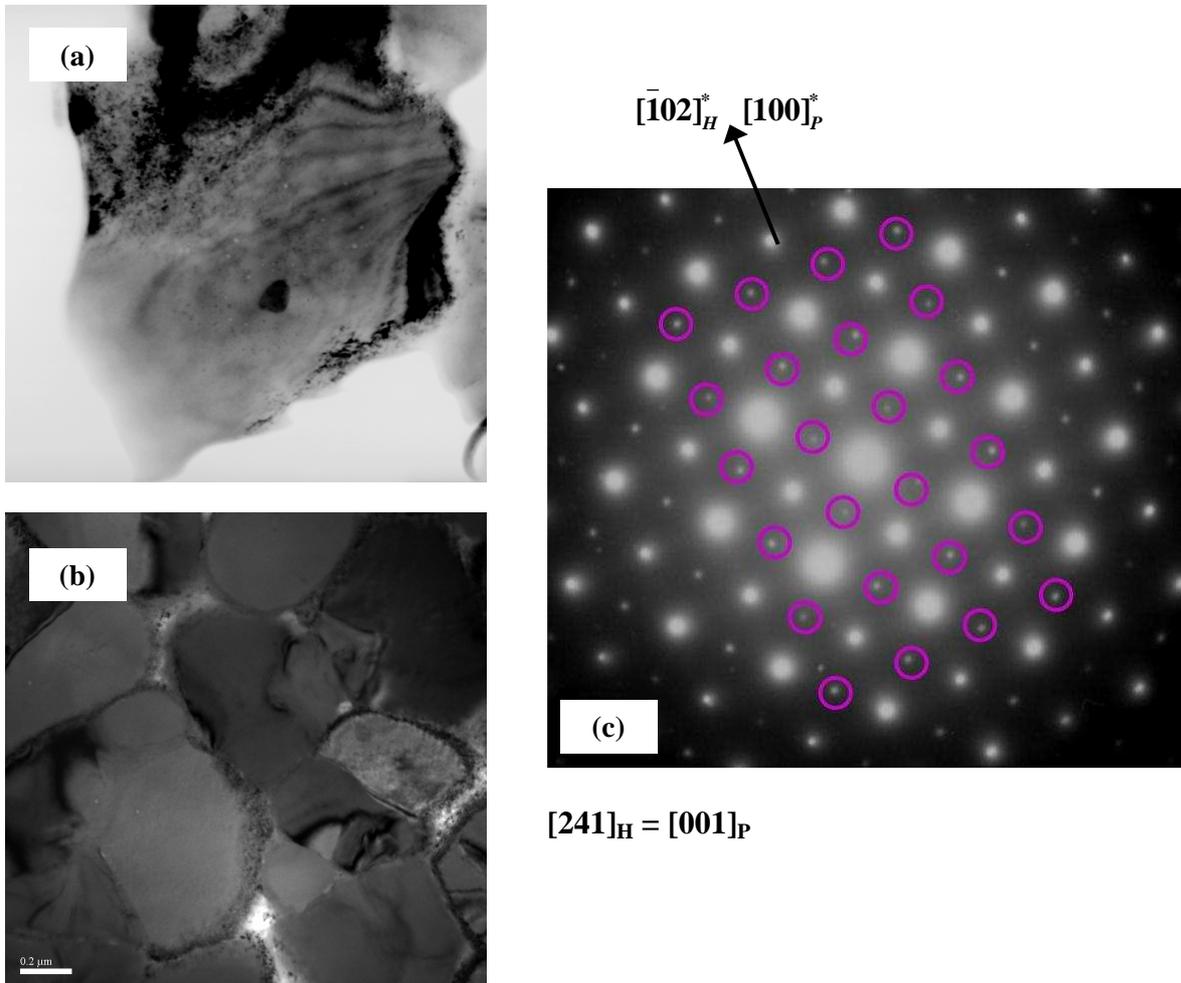


Figure 84 : Étude en microscopie électronique en transmission (MET) de la vue plane d'un film mince polycristallin de NBT déposé sur Si/SiO₂ et Pt/Si : (a), (b) mode image, (c) cliché de diffraction obtenu en axe de zone [100]^{*}_P.

Les taches entourées correspondent aux taches liées aux taches de surstructure de type $\frac{1}{2}(i,i,p)$ de la variété tétragonale de NBT.

IV. Conclusion du Chapitre III

L'objectif de ce chapitre, à savoir l'obtention de film mince de NBT monophasé par ablation laser, a été rempli. En effet, l'étude de l'influence des conditions de dépôt sur les caractéristiques structurales et microstructurales des couches minces de NBT nous a permis de définir une combinaison de paramètres conduisant à l'obtention *in situ* de couches minces monophasées de NBT par ablation laser. Cette combinaison, bien que non optimisée, constitue un bon compromis entre qualité cristalline et propriétés. Ces conditions de dépôt seront donc adoptées par la suite (cf. Chapitres IV et V). Les conditions définies ne sont pas optimisées dans le sens où l'influence de certains paramètres n'a pas été explorée comme par exemple l'effet d'un post traitement thermique (recuit sous O₂ ou atmosphère riche en Bi ou Na), ainsi qu'une étude concernant l'effet de l'épaisseur sur les propriétés.

Les films obtenus sont polycristallins et une compétition de croissance entre les 3 orientations principales de la pérovskite, *i.e.* (100), (110) et (111), est systématiquement observée. L'orientation (100) est relativement aisée à obtenir, contrairement à l'orientation (111). En effet, pour cette dernière, il nous a été impossible de la quantifier précisément par diffraction des rayons X et nous n'avons pu dégager que des tendances, basées sur un critère morphologique. Par ailleurs, en raison de la complexité du système chimique étudié, il est très difficile d'effectuer un contrôle rigoureux de la composition des couches minces de NBT.

En outre, les observations préliminaires par microscopie électronique en transmission ont révélé l'existence d'une forte déformation tétragonale au sein de nos couches minces de NBT. Cette déformation tétragonale pourrait résulter de la déficience en Bi proche de l'interface, ainsi que des phénomènes d'interdiffusion mis en évidence par SIMS.

Malgré ces déformations structurales, une activité piézoélectrique, liée à l'existence de domaines ferroélectriques dont la taille et la structure dépendent du type de grain sondé, a été révélée à l'échelle locale par PFM.

Un comportement ferroélectrique a été mis en évidence à température ambiante, validant ainsi nos conditions de synthèse. Les performances ferroélectriques obtenues sont dans la moyenne basse de celles reportées dans la littérature ($P_r = 6,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $E_c = 77 \text{ kV}/\text{cm}$), mais nous sommes encore très loin des propriétés du massif. En outre, les couches minces de NBT ainsi synthétisées présentent des pertes indéniables, suggérant un caractère de ferroélectrique à pertes. L'amélioration de ces propriétés passe donc par l'obtention d'hétérostructures épitaxiées Pt/NBT et fera l'objet du chapitre IV.

**Chapitre IV : Réalisation
d'hétérostructures épitaxiées
Monocristal/Pt/NBT.**

Les trois principaux domaines d'applications des couches minces ferroélectriques sont les microsystèmes, les mémoires et les composants électroniques. L'intégration des films dans ces dispositifs et l'obtention des meilleures propriétés pour une application donnée passent par une croissance épitaxiale. En effet, les couches minces ferroélectriques fortement orientées selon l'axe polaire conduisent à une amélioration des propriétés ferroélectriques [274][275]. *A contrario*, les couches minces polycristallines auront tendance à favoriser la fatigue, le vieillissement du film, ainsi que les fortes valeurs de courant de fuite mesurées. De nombreuses études concernant l'effet de l'orientation sur les propriétés électriques ont ainsi été entreprises, principalement dans le cas du système $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) [204][276][277] et plus récemment pour BiFeO_3 (BF) [172][265][278]. ***Mais qu'en est-il dans le cas de NBT ?*** Pour celui-ci, la majorité des travaux ont été réalisés sur des substrats polycristallins (Pt/Si) et très peu d'études sont dédiées l'élaboration et la caractérisation de ce matériau sous forme de couches minces épitaxiées [139][168].

Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé une combinaison de paramètres permettant d'obtenir des films minces monophasés de NBT sur Pt/Si et un comportement ferroélectrique a été révélé. Cependant, les films étaient polycristallins et des phénomènes d'interdiffusion ont été mis en évidence. Afin d'améliorer les performances électriques, il est préférable de réaliser des hétérostructures épitaxiées *TE/FE/BE* de bonne qualité. À cet effet, deux types d'électrode peuvent être utilisées : des électrodes oxydes (LaNiO_3 , RuO_2 , SrRuO_3) ou des électrodes métalliques (Pt, Cu, Au).

Le but étant d'obtenir des films minces épitaxiés de NBT, ceux-ci ont été déposés sur des électrodes de Pt épitaxiées présentant différentes orientations : Pt(111), Pt(100) et Pt(110). En effet, la potentialité du Pt épitaxié a déjà fait ses preuves dans le cas de films d'oxydes ferroélectriques tels que SBN, KTN, NBT [139][279][280]. Compte tenu de la proximité des paramètres de maille ($a_{\text{NBT}} = 3,89 \text{ \AA}$ et $a_{\text{Pt}} = 3,92 \text{ \AA}$), l'utilisation de telles électrodes doit nous permettre (en principe) d'obtenir des films minces épitaxiés de NBT et, par suite, d'accéder à l'anisotropie des propriétés physiques, principalement électriques.

Ce chapitre présente donc les résultats obtenus concernant la croissance et les propriétés de couches minces de NBT déposées sur électrodes de platine épitaxiées, soutenues par différents substrats monocristallins : $\text{SrTiO}_3(111)$, $\text{SrTiO}_3(110)$ et $\text{MgO}(100)$. Des études détaillées concernant leurs caractéristiques structurales et microstructurales en corrélation directe avec leurs propriétés électriques (ferroélectrique et diélectrique), aussi bien à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle locale, seront présentées. Enfin, dans une dernière partie, les propriétés de ces différentes hétérostructures seront comparées.

I. Réalisation de l'électrode inférieure en Pt avec diverses orientations :

Les hétérostructures Pt/monocristal ont été réalisées au sein de l'Unité Sciences Chimiques de l'Université de Rennes par S. Députier et M. Guilloux-Viry (UMR CNRS 6226, Équipe Chimie du solide).

L'électrode de platine a été déposée par pulvérisation cathodique continue. Les conditions de dépôt du film de platine ont été optimisées afin d'obtenir une bonne qualité structurale (faible mosaïcité) et une bonne qualité de surface (la rugosité de surface R_{rms} mesurée par AFM sur une surface de $(1 \times 1) \mu m^2$ est égale à 2,8 nm [270]) : une température de dépôt $T_{dépôt} = 450^\circ C$, une pression d'argon $P_{Ar} = 9 \times 10^{-2}$ mbar et une tension de pulvérisation égale à -1,5 kV. L'épaisseur de l'électrode de platine est de 200 nm.

Les trois orientations de platine utilisées au cours de notre étude : Pt(111), Pt(100) et Pt(110), ont été déposées respectivement sur substrat monocristallin de (111)SrTiO₃, (100)MgO et (110)SrTiO₃ [270]. Par la suite, aucun traitement de surface particulier par recuit n'a été réalisé sur les électrodes de Pt. Celles-ci sont directement transférées dans l'enceinte de dépôt d'ablation laser.

I. 1. Film de Pt orienté (111) : Pt(111)/SrTiO₃(111)

La croissance des films de platine orienté (111) a été réalisée sur substrat monocristallin de SrTiO₃ (111). Ainsi, nous espérons fortement améliorer la qualité cristalline des films de Pt par rapport aux résultats précédemment obtenus pour les films de Pt déposés sur *c*-Al₂O₃ [139] ; le but final étant bien entendu de favoriser une croissance épitaxiale (111) de NBT. Dans ce cas, la valeur de *rocking-curve* mesurée est de l'ordre de 0,21° pour la raie (111) du Pt (0,07° pour STO).

La croissance épitaxiale des films de Pt sur SrTiO₃ (111) a été prouvée à l'aide de clichés ECP (Figure 85). Une symétrie d'ordre 6, caractéristique d'une croissance selon l'axe (111), est clairement mise en évidence. Par ailleurs, la très bonne qualité de cette épitaxie se traduit par un très bon contraste du cliché ECP.

Les relations d'épitaxie sont alors les suivantes :

$$\text{Pt}(111) // \text{SrTiO}_3(111) \text{ et } [1-10]\text{Pt} // [1-10]\text{SrTiO}_3.$$

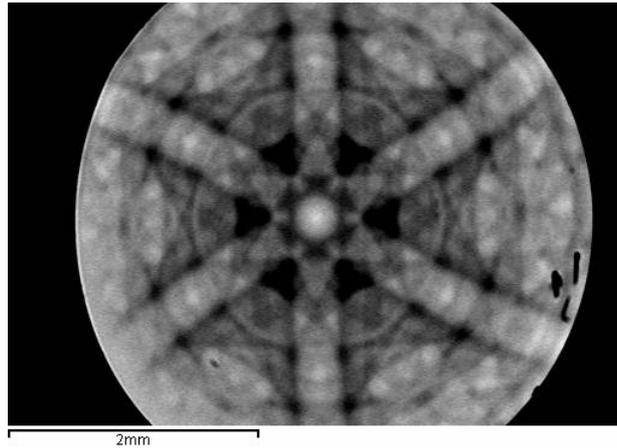


Figure 85 : Cliché ECP d'une couche de Pt épitaxiée sur SrTiO₃(111).
Noter la symétrie d'ordre 6 observée, caractéristique d'une orientation (111).

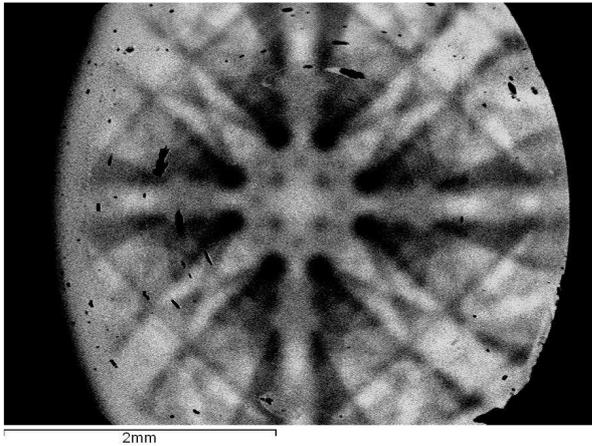


Figure 86 : Cliché ECP d'une couche de Pt épitaxiée sur MgO(100).
Noter la symétrie d'ordre 4 observée, caractéristique d'une orientation (100).

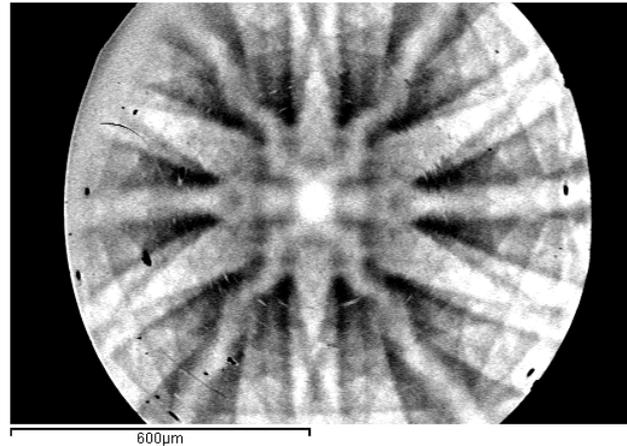


Figure 87 : Cliché ECP d'une couche de Pt épitaxiée sur SrTiO₃(110).
Noter la symétrie d'ordre 2 observée, caractéristique d'une orientation (110).

I. 2. Film de Pt orienté (100) : Pt(100)/MgO(100)

La croissance épitaxiale des films de platine est mise en évidence par canalisation d'électrons (Figure 86). Ainsi, la symétrie d'ordre 4 observée sur les clichés atteste d'une croissance selon l'axe (100). La netteté et le fort contraste du cliché reflètent par ailleurs la qualité de la croissance. Les valeurs de *rocking-curves* mesurées sont de l'ordre de 0,25-0,3° pour la raie (200) du Pt.

Les relations de croissance épitaxiale sont les suivantes :



traduisant une croissance "cube sur cube" du platine sur l'oxyde de magnésium.

I. 3. Film de Pt orienté (110) : Pt(110)/SrTiO₃(110)

Les dépôts de platine sont réalisés sur substrats monocristallins de (110)SrTiO₃. Il faut préciser qu'il ne s'agit pas d'une orientation de croissance qui s'obtient aisément contrairement aux orientations (111) et (100) qui correspondent aux plans de plus forte densité atomique de la structure du platine. Ceci explique en partie pourquoi les échantillons réalisés sur ce type de substrat présentent en minorité les raies (100) et (111) du Pt. Les valeurs de *rocking-curves* mesurées sont de 0,30° pour la raie (110) du Pt et 0,08° pour la raie (220) du SrTiO₃.

Le cliché ECP met en évidence une symétrie d'ordre 2 (Figure 87), caractéristique d'une croissance selon l'axe [110]. Les relations d'épitaxie sont les suivantes :

$$\text{Pt}(110) // \text{SrTiO}_3(110) \text{ et } [001]\text{Pt} // [001]\text{SrTiO}_3.$$

II. Caractérisations structurales, microstructurales et ferroélectriques d'hétérostructures épitaxiées NBT/platine/substrat :

Dans cette partie, nous allons présenter les caractéristiques structurales, microstructurales et ferroélectriques des différentes hétérostructures réalisées : NBT/Pt(111), NBT/Pt(110) et NBT/Pt(100).

Les conditions de dépôt de NBT adoptées sont celles définies lors du Chapitre 3, à savoir une température de substrat de 560-580°C, une pression en oxygène de 0,2 mbar (dont 6×10^{-3} mbar injecté via la buse), une fluence de 5 J/cm² et une récurrence laser de 20 Hz. Dans ces conditions, le taux de dépôt est voisin de 0,036 nm/pulse.

Cependant, les échantillons ayant été réalisés lors de campagnes de dépôt différentes, la température réelle de dépôt peut varier, expliquant en partie les problèmes de reproductibilité observés. Ainsi, bien que les conditions (PO₂, fluence, fréquence, cible) soient identiques, les dépôts ne sont pas complètement comparables. Les campagnes de dépôt auxquelles appartiennent les différents échantillons seront donc systématiquement mentionnées (cf. Tableau ci-dessous).

Échantillons n°	Paragraphe	Campagne de dépôt n°	Température de dépôt (°C)
NBT 16, 17, 18	II. 1.	1	560
NBT 19, 20, 21	II. 2.	4	585
NBT 22, 23	II. 3. 2.	4	585
NBT 24, 25, 26	II. 3. 3.	3	580

II. 1. Réalisation d'hétérostructure NBT(100)/Pt(100)/MgO(100) :

II. 1. 1. Introduction

Dans le cas d'une pérovskite rhomboédrique, l'orientation ($h00$) est à obtenir préférentiellement pour rechercher les meilleures performances piézoélectriques [281].

Dans la littérature, une telle orientation préférentielle (100) a déjà été obtenue par Guo *et al.* [157] dans le cas de films minces de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ déposés sur $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ par CSD, mais également par Scarisoreanu *et al.*, toujours dans le cadre de cette solution solide NBT-BT, sur MgO par PLD [166] et Pt/Si par PLD assisté par décharge RF [167]. Plus récemment, des films minces épitaxiés (100) de $0,88\text{NBT}-0,08\text{KBT}-0,04\text{BT}$ ont été déposés sur une électrode oxyde conductrice $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ par Abazari *et al.* [168].

En ce qui nous concerne, nous avons constaté que l'orientation ($h00$) était l'orientation naturelle de NBT. En effet, celle-ci est quasiment toujours présente, quelles que soient les conditions de dépôt utilisées et ce malgré l'utilisation d'un substrat texturé ou épitaxié (111). L'utilisation d'une électrode de Pt(100) épitaxiée, déposée sur substrat monocristallin de MgO(100), laisse espérer une croissance épitaxiale ($h00$) pure. Ainsi, dans cette partie, nous allons étudier plusieurs couches minces de NBT, de différentes épaisseurs, et déposées sur Pt(100)/MgO(100). Cette étude est davantage détaillée dans [282].

II. 1. 2. Étude des propriétés de films minces de NBT, de différentes épaisseurs, et déposées sur Pt(100)/MgO(100)

II.1.2. a) Caractérisations structurales

a) 1. Orientation de croissance des films

La Figure 88 présente les diagrammes de diffraction des rayons X en géométrie (θ - 2θ) obtenus dans le cas de couches minces de NBT, déposées sur Pt(100)/MgO(100), et présentant différentes épaisseurs (230, 400 et 610 nm).

Quelle que soit l'épaisseur finale, les films minces sont monophasés et présentent une orientation ($h00$) soit quasi-pure, soit fortement majoritaire. En effet, dans les deux premiers cas (230 et 400 nm), la raie principale (110) de NBT est quasiment éteinte, tandis que pour une épaisseur de 610 nm, l'intensité de celle-ci est du même ordre que la raie (100).

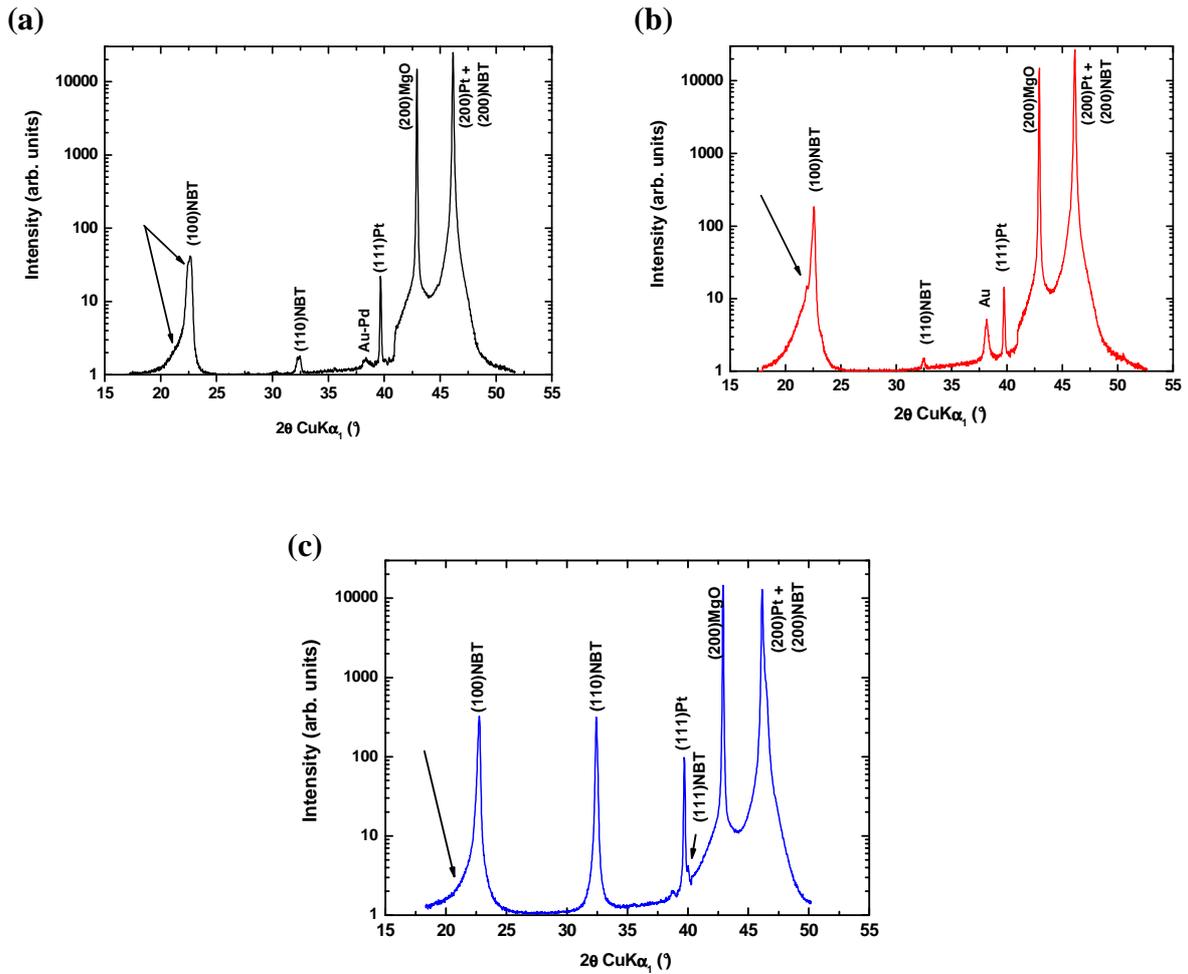


Figure 88 : Diagramme de diffraction des RX en géométrie (θ -2 θ) de couches minces de NBT déposées sur Pt(100)/MgO(100), présentant différentes épaisseurs :
 (a) 230 nm (NBT 16), (b) 400 nm (NBT 17) et (c) 610 nm (NBT 18).
 La flèche indique l'asymétrie aux bas angles de diffraction de la raie (100) de NBT (cf. Figure 89).

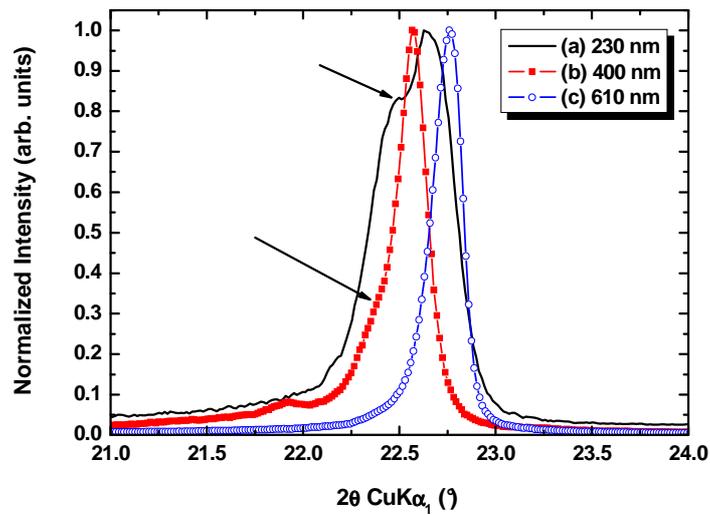


Figure 89 : Zoom sur la zone angulaire $[21^\circ - 24^\circ]$.
 La flèche indique l'asymétrie aux bas angles de diffraction de la raie (100) de NBT.
 Note : l'intensité est normalisée.

En outre, il est possible de calculer la fraction volumique x relative à chaque orientation de croissance, d'après l'équation donnant l'intensité intégrée I d'un pic de Bragg :

$$I = C \cdot P \cdot L \cdot m_{hkl} \cdot |F|^2 \cdot \frac{V}{v_m}$$

Où V est le volume irradié par le faisceau de RX,

C est une constante (dépendant de l'intensité du faisceau et du temps de comptage),

P et L sont respectivement les facteurs de polarisation et de Lorentz,

v_m est le volume de la maille élémentaire,

m_{hkl} et F : la multiplicité et le facteur de structure de la réflexion (hkl) considérée. Le film étant épitaxié, le facteur de multiplicité m_{hkl} relatif à chaque réflexion est réduit à 1.

Selon l'épaisseur de la couche de NBT et le degré de désorientation de l'électrode de Pt (c'est-à-dire la proportion de cristallites de Pt orientées (111) par rapport aux cristallites de Pt orientées (100)), la fraction volumique de cristallites de NBT(110) varie de 0 (cas des films d'épaisseur 230 et 400 nm) à 14,5 vol% (cas du film d'épaisseur 610 nm).

On serait tenté, en première intention, d'imputer la variation de cette fraction volumique à la variation d'épaisseur de la couche de NBT. Néanmoins, ceci serait partiellement faux. En effet, lors du changement d'épaisseur de 230 à 400 nm, la fraction volumique de cristallites de NBT(110) ne change pas d'un iota, en restant proche de 0 vol%.

L'évolution de cette fraction volumique est en fait à attribuer majoritairement au degré de désorientation du Pt. En effet, le ratio R entre les intensités des réflexions $I_{111Pt}/I_{200Pt+NBT}$ est quasiment le même dans le cas des couches d'épaisseur 230 et 400 nm (respectivement $R = 22/24925$ et $R = 14,5/26584 \sim 10^{-3}$), tandis qu'il est à peu près 10 fois supérieur ($R = 98/12900 \sim 8 \times 10^{-3}$) dans le cas du film d'épaisseur 610 nm.

Ainsi, la proportion de cristallites (111)Pt varie d'un échantillon à l'autre, soulignant la difficulté de contrôler précisément ce paramètre. De ce fait, nous attribuons alors la présence de cristallites (110)NBT pour l'échantillon le plus épais à la présence des cristallites (111)Pt et supposons donc que les cristallites (110) de NBT croissent dès l'interface Pt/NBT. Cependant, de telles hypothèses doivent être confirmées ultérieurement par des observations de la tranche du film par MET.

a) 2. Asymétrie des raies de diffraction ($h00$) de NBT

Par ailleurs, la forte asymétrie aux bas angles de diffraction des raies ($h00$) de NBT est clairement visible et semble fonction de l'épaisseur de la couche de NBT, comme l'atteste la Figure 89. Cette asymétrie est très prononcée dans le cas du film d'épaisseur 230 nm et tend à s'estomper lorsque l'épaisseur augmente.

Une telle asymétrie peut résulter d'un gradient de composition chimique et/ou d'un gradient de contraintes ; les deux pouvant être intimement liés.

L'origine du gradient de contraintes est diverse et variée : elle peut résulter du désaccord de maille existant entre le MgO ($a_{\text{MgO}} = 4,21 \text{ \AA}$), le Pt ($a_{\text{Pt}} = 3,92 \text{ \AA}$) et le NBT ($a_{\text{NBT}} = 3,89 \text{ \AA}$), mais également des différences de coefficients de dilatation thermique ($\alpha_{\text{NBT}} = 5,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [283], $\alpha_{\text{Pt}} = 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{MgO}} = 14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Cependant, compte tenu de la proximité des paramètres de maille entre le Pt et le NBT, nous supposons que l'effet du gradient de contraintes est plutôt de second ordre comparativement à l'impact du gradient de composition chimique.

Ce gradient de composition chimique peut provenir :

- du phénomène d'érosion de la cible, où l'impact successif du laser provoque un enrichissement de la cible en ses éléments les moins volatils
- mais également des phénomènes d'interdiffusion précédemment décrits.

Pour étayer de telles hypothèses, des analyses de composition chimique (RBS et SIMS) ainsi qu'une étude du réseau réciproque par diffraction des RX haute résolution ont été réalisées.

Les profils de concentration obtenus par analyse SIMS mettent en évidence des effets d'interdiffusion marqués, notamment la diffusion du Pt dans la couche (un exemple de données SIMS est fourni en Figure 90). La forte affinité chimique entre le Bi et le Pt est connue et ces deux éléments peuvent aisément former ensemble un alliage intermétallique Pt_xBi_y . Il est à noter que la formation d'un tel alliage n'a cependant pas pu être mise en évidence dans les diagrammes de diffraction des RX. En outre, le fait de détecter nettement le signal du Mg laisse supposer la diffusion de cet élément au sein de la couche de NBT, au travers de la couche de Pt (Figure 90). Il est probablement très facile au Mg^{2+} d'aller se positionner en site A de la pérovskite. Enfin, le profil du Na est à peu près constant à travers l'épaisseur du film tandis que ceux du Ti et du Bi fluctuent : leurs concentrations tendent à diminuer en s'approchant de la surface libre de l'échantillon.

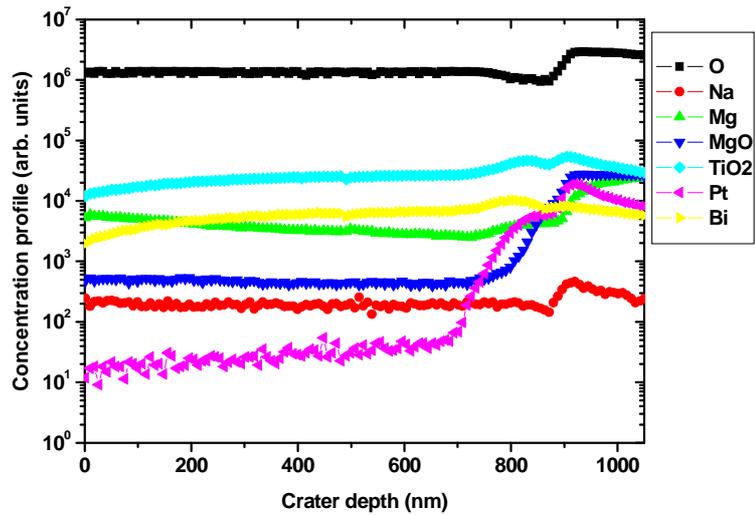


Figure 90 : Profil de concentration obtenu par analyse SIMS dans le cas d'une couche mince de NBT, d'épaisseur 550 nm, déposée sur Pt(100)/MgO(100).

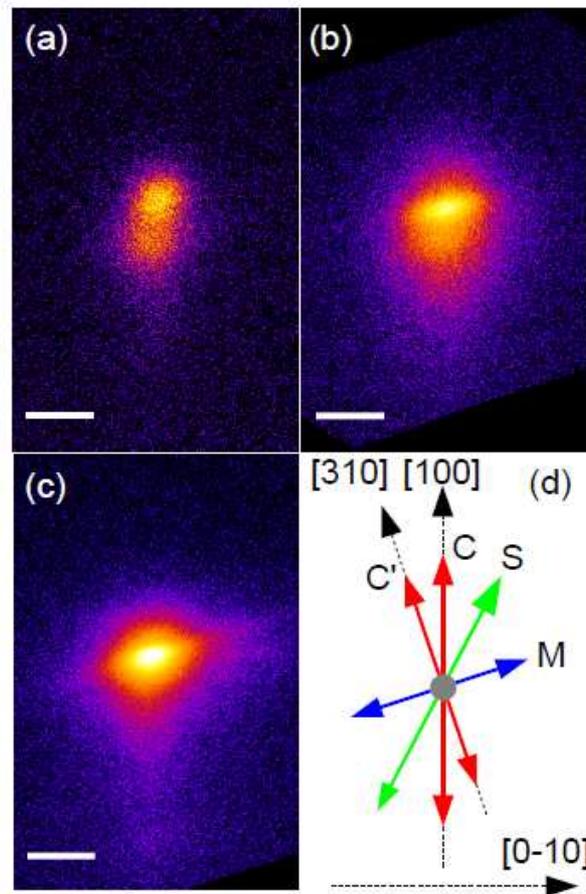


Figure 91 : Cartographies du réseau réciproque (*Reciprocal Space Maps* - RSMs) de la réflexion asymétrique (310) de NBT dans le cas de films de NBT déposés sur Pt(100)/MgO(100), présentant différentes épaisseurs :
 (a) 230 nm (NBT 16), (b) 400 nm (NBT 17) et (c) 610 nm (NBT 18).
 (d) Schéma des différentes directions selon lesquelles la raie (310) peut être élargie, suivant le type de défauts impliqués.

Par ailleurs, des analyses RBS comparatives réalisées sur un film de NBT épitaxié (100), d'épaisseur 330 nm (mesure effectuée par profilométrie sur les bords du film), sur un substrat de (100)MgO, ont également permis de fournir des informations d'ordre chimique. Le rapport Bi/Ti, mesuré avec grande précision dans le cas d'un film de 365 nm d'épaisseur, a été trouvé égal à 0,49 (précision de $\pm 1\%$), c'est-à-dire très proche de la valeur idéale de 0,5 tandis que le rapport Na/Ti reste constant et égal à 0,53 (marge d'erreur $\pm 25\%$). Nous précisons que nous ne commenterons pas davantage cette valeur étant donné qu'elle est entachée de beaucoup d'erreurs expérimentales : en effet, le signal relatif au Na est très faible du fait de la faible valeur du numéro atomique ($Z = 11$), et de plus, il est superposé au signal de rétrodiffusion du substrat. Un film de NBT nettement plus fin (75 nm d'épaisseur) et déposé sur *c*-Al₂O₃, a également été analysé. Dans le cas d'un tel film, le rapport Bi/Ti chute à 0,45, tandis que le rapport Na/Ti demeure constant. Ainsi, une déficience en Bi semble être rencontrée à proximité de l'interface film/substrat (cf. Chapitre V).

Ces deux analyses directes de la composition chimique des échantillons suggèrent donc l'existence d'une variation de composition le long de l'épaisseur du film.

En parallèle, les cartographies du réseau réciproque (RSMs) acquises sur le nœud asymétrique (310) de NBT révèlent d'autres informations. La Figure 91d indique schématiquement les différentes directions selon lesquelles le nœud (310) peut être élargi, en fonction de la nature des défauts impliqués. Dans le cas d'un gradient de composition à travers l'épaisseur du film, le nœud est élargi asymétriquement soit le long de la direction [100] (Direction **C**) dans le cas d'un film totalement contraint sur le substrat, soit selon la direction [310] (Direction **C'**) pour un film libre de contraintes.

Dans le cas d'un gradient de contraintes, le nœud est élargi asymétriquement le long de la direction **S**. Mentionnons que dans le cas présent, les épaisseurs de film sont suffisamment grandes pour pouvoir négliger l'élargissement symétrique du nœud associé à l'épaisseur finie, par rapport aux autres effets précédemment présentés. Dans les trois cas, d'après la Figure 91, les nœuds sont tous asymétriques, et principalement élargis le long des directions $\langle 100 \rangle^*$, indiquant alors la présence d'un gradient de composition. Cet élargissement est notamment moins exacerbé dans le cas du film d'épaisseur 610 nm, corroborant ainsi les résultats obtenus par RBS, à savoir un "quasi-respect" de la "stœchiométrie" pour des films présentant une épaisseur suffisamment importante. Enfin, les nœuds sont également élargis le long des directions **M**, perpendiculaires à la direction [310], en particulier pour les films d'épaisseur 400 et 610 nm (Figure 91b, c), révélant aussi l'existence d'une structure mosaïque [284].

a) 3. Croissance épitaxiale

La Figure 92 présente les diagrammes de RX obtenus en mode φ -scan dans le cas des couches minces de NBT déposées sur Pt(100)/MgO(100). Compte tenu de la proximité des paramètres de maille de NBT et du Pt, pour éviter toute confusion, nous avons sélectionné les raies (310)NBT et (311)Pt. Les réflexions (310) de NBT sont séparées de 90° entre elles et localisées à 45° des azimuts des réflexions (311) du Pt. Cela signifie que seules les cristallites (100) de NBT croissent de manière épitaxiale (symétrie d'ordre 4) sur la couche de Pt. Ainsi, les relations d'hétéroépitaxies suivantes peuvent être déduites :

$$(100)\text{NBT} // (100)\text{Pt} // (100)\text{MgO}.$$

$$[001]\text{NBT} // [001]\text{Pt} // [001]\text{MgO}.$$

Ceci correspond simplement à une croissance de type "cube sur cube", *i.e.* du pseudo-cube de NBT sur le cube de Pt.

Cette épitaxie est confirmée par le cliché ECP (Figure 93) où une symétrie d'ordre 4 est clairement visible. La même figure de canalisation des électrons est obtenue, quelle que soit l'épaisseur de la couche, montrant alors que même pour le film le plus épais, les cristallites (100) de NBT restent épitaxiées et ce, en dépit de la présence de cristallites (110) mise en évidence par DRX (Figure 88c).

II.1.2. b) Caractérisations microstructurales

Enfin, les caractérisations microstructurales obtenues par MEB et AFM (Figure 94) tendent à corroborer les observations de diffraction des RX. En effet, dans le cas des films d'épaisseur 230 et 400 nm, où la proportion de cristallites de NBT(110) est proche de zéro, la microstructure se caractérise par la présence de grains fins, de forme sphérique et de taille 50-100 nm. Dans le cas du film plus épais (610 nm), la morphologie se compose de grains sphériques et de grains allongés (bâtonnets/"toits d'usine"). Or, dans ce dernier cas, les analyses de DRX mettent en évidence la coexistence des cristallites (110) (14,5 vol%) et des cristallites (100) majoritaires (Figure 88c).

À ce stade, par comparaison des caractéristiques structurales et microstructurales, il nous est possible de supposer avec confiance que les cristallites orientées (100) et (110) correspondent respectivement aux grains arrondis et aux grains allongés (bâtonnets). Cette hypothèse sera confirmée ultérieurement par une étude des propriétés piézoélectriques à l'échelle locale de ces différents types de grains (cf. § III. 2.).

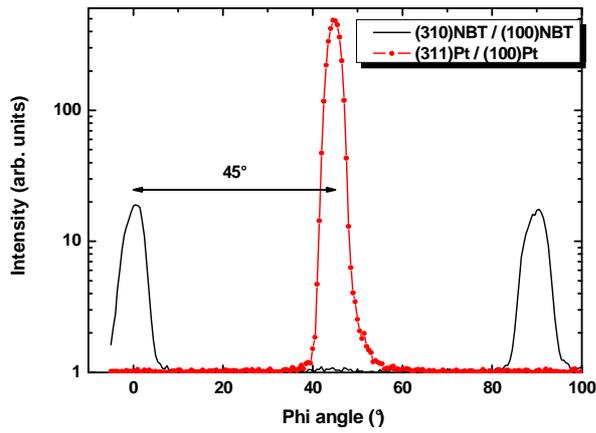


Figure 92 : Diagramme de diffraction des RX en mode ϕ -scan typique des couches minces de NBT déposées sur Pt(100)/MgO(100) dans le cas des réflexions (311) du Pt et (310) de NBT.

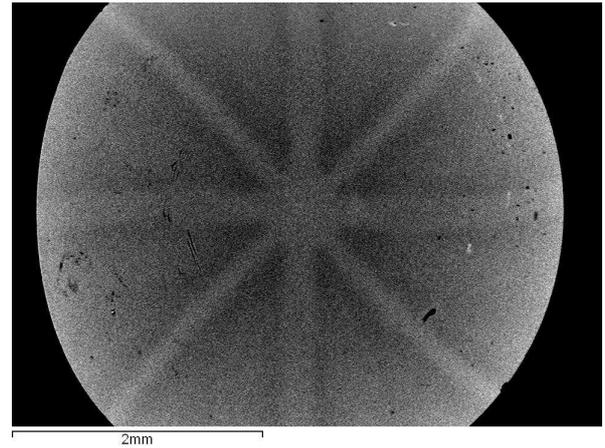


Figure 93 : Cliché ECP typique obtenu dans le cas de films minces épitaxiés (100)NBT sur Pt(100)/MgO(100).

Noter la symétrie d'ordre 4 observée, caractéristique de l'orientation ($h00$).

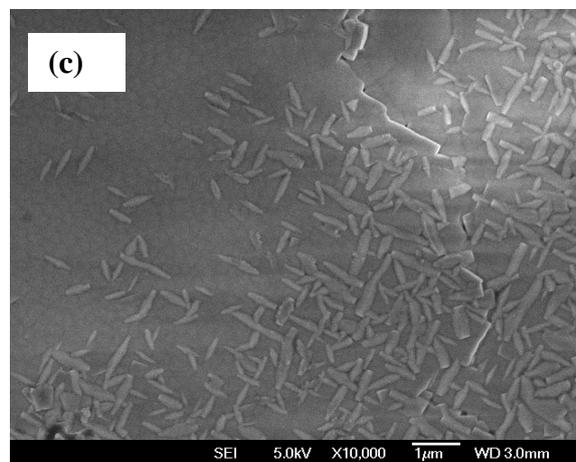
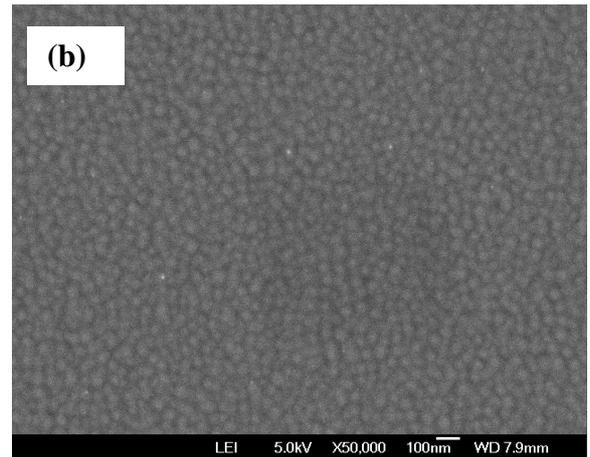
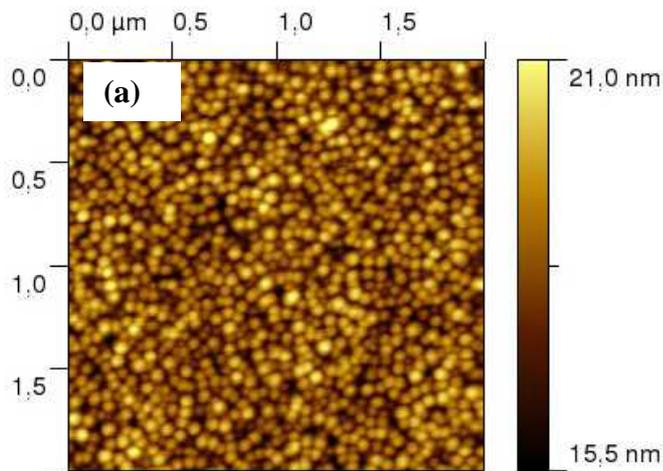


Figure 94 : Évolution de la microstructure de couches minces de NBT déposées sur Pt(100)/MgO(100), pour diverses épaisseurs : (a) 230 nm : Image AFM (2×2) μm^2 , (b) 410 nm et (c) 610 nm (clichés MEB).

II.1.2. c) Propriétés électriques macroscopiques

c) 1. Cycle d'hystérésis ferroélectrique $P = f(E)$

La Figure 95 présente le cycle ferroélectrique obtenu dans le cas de l'échantillon d'épaisseur 610 nm. Lorsque l'amplitude du champ électrique augmente, le cycle présente quelques distorsions, dues vraisemblablement à l'existence de courants de fuite non négligeable aux forts champs. Les mesures de courant de fuite présentées dans le paragraphe suivant tendront à confirmer une telle observation.

La première observation étonnante est que les cycles d'hystérésis sont fortement décalés le long de l'axe des polarisations. Ainsi, un fort *offset* ($\sim 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) dans la direction verticale peut être quantifié. L'origine de cet *offset* sera discutée dans ce qui suit.

Après recentrage du cycle acquis pour une tension maximale de 20 V (soit un champ de 330 kV/cm), les propriétés ferroélectriques obtenues sont les suivantes : une polarisation rémanente P_r de $12,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, associée à un champ coercitif E_c de 94 kV/cm.

La valeur de la polarisation rémanente obtenue est inférieure à celle donnée théoriquement pour une telle orientation ($P_r(100)_{th} = 38 \times \cos(54,74^\circ) = 22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Par ailleurs, le champ coercitif mesuré est supérieur à celui du matériau massif (73 kV/cm), suggérant un ancrage des parois de domaines ferroélectriques.

c) 2. Mesure des courants de fuite macroscopiques $J_{\text{fuite}} = f(E_{\text{appliqué}})$

L'origine du déplacement vertical (*offset*) évoqué précédemment est double :

- Tout d'abord, ce déplacement vertical peut résulter de l'asymétrie existante dans l'hétérostructure *BE/FE/TE*, c'est-à-dire l'asymétrie entre les deux interfaces Pt/NBT. En effet, ce déplacement vertical trouve son origine dans la conduction asymétrique de la capacité pour différentes tensions appliquées, comme l'illustre la Figure 96. Ainsi, le courant de fuite mesuré dans ces deux directions opposées est limité par les deux interfaces film/électrode. En effet, suivant le signe de la tension appliquée, on observe une différence de 2 ordres de grandeur entre les valeurs de courant de fuite mesurées : $1,8 \times 10^{-4}$ et $1,4 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$, pour des tensions appliquées respectivement de -15 et +15 V (soit un champ de $\pm 250 \text{ kV}/\text{cm}$). Ainsi, les courants de fuite mesurés sont plus importants lorsqu'une tension positive est appliquée. Dans ce cas, l'électrode inférieure étant reliée à la masse, le courant de fuite "positif" est limité par l'interface supérieure (*FE/TE*) tandis que le courant de fuite "négatif" par l'électrode inférieure (*BE/FE*).

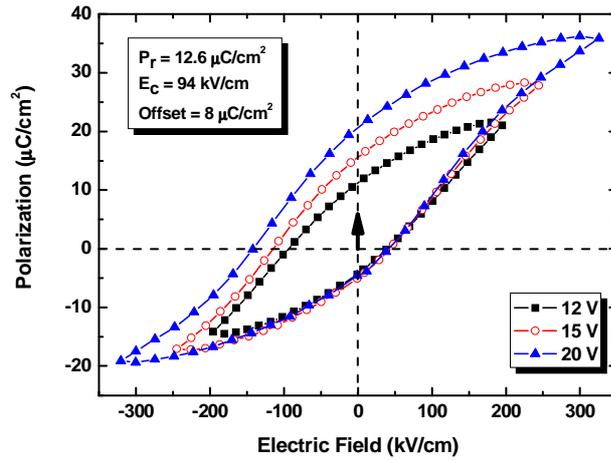


Figure 95 : Cycle ferroélectrique obtenu dans le cas d'une couche mince de NBT, d'épaisseur 610 nm, déposée sur Pt(100)/MgO(100). Conditions : RT, 5 ms. Le cycle n'est pas recentré, la flèche indique le déplacement vertical (*offset*) du cycle par rapport à l'origine, le long de l'axe des ordonnées.

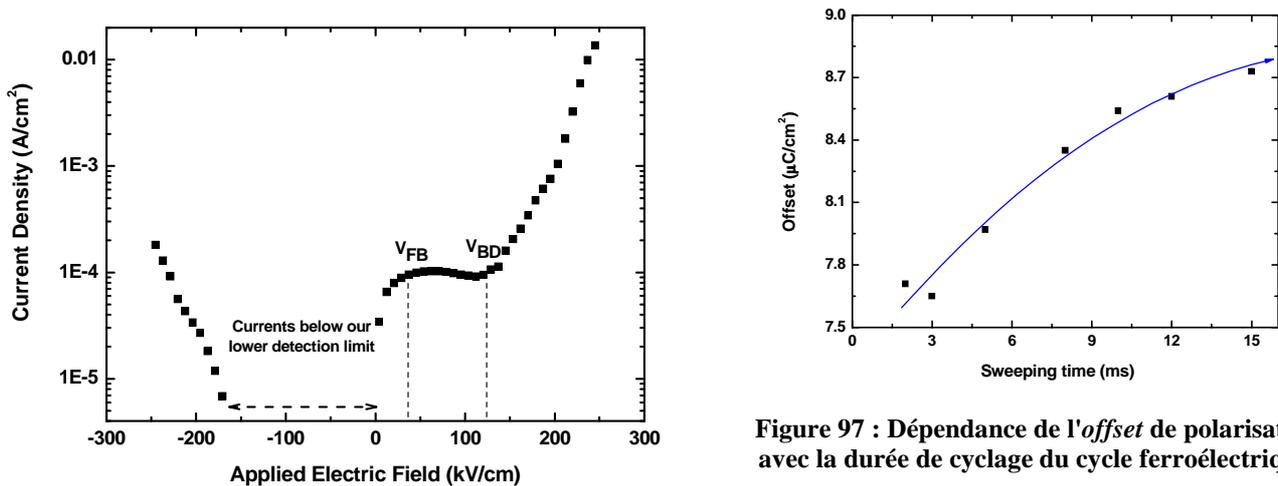


Figure 97 : Dépendance de l'*offset* de polarisation avec la durée de cyclage du cycle ferroélectrique.

Figure 96 : Densité de courant de fuite en fonction du champ électrique appliqué dans le cas du film mince de NBT, d'épaisseur 610 nm, déposée sur Pt(100)/MgO(100). Les notations V_{FB} et V_{BD} correspondent respectivement aux tensions de "bande plate" et "d'avalanche" ($V_{FB} = 3$ V et $V_{BD} = 8$ V).

[Réf]	Auteurs (Année)	Voie utilisée	Hétérostructure (TE/NBT/BE) Épaisseur	E_{appl} (kV/cm)	J_{fuite} (A/cm^2)
[133]	Tang <i>et al.</i> , (2004)	Sol-Gel	Au/NBT/Pt/Ti $t = 300$ nm	167	$4,5 \times 10^{-5}$
[134]	Zhou <i>et al.</i> , (2004)	Pulvérisation RF magnétron	X/NBT/Pt/Ti $t = 170$ nm	100	$\sim 6 \times 10^{-5}$
[137]	Yu <i>et al.</i> , (2007)	Sol-Gel	Au/NBT/Pt/Ti $t = 600$ nm	100	$1,66 \times 10^{-5}$
[282]	Cas présent	PLD	Pt/NBT/Pt(100)/MgO(100) $t = 610$ nm	<ul style="list-style-type: none"> • 100 • 170 	<ul style="list-style-type: none"> • $9,3 \times 10^{-5}$ • 3×10^{-4}

Tableau 22 : Bibliographie concernant les valeurs de courant de fuites mesurées dans le cas de films minces de NBT monophasés. X dénote une information manquante.

Ainsi, le courant de fuite dépend de la polarité, menant alors à une asymétrie de comportement électrique des deux interfaces. Cette asymétrie a une origine liée à l'élaboration des électrodes. En effet, bien que chimiquement identiques (Pt), ces deux électrodes diffèrent de par leur histoire thermique : l'électrode inférieure (substrat) est épitaxiée et subit les conditions de dépôt (traitement thermique et oxygène) tandis que l'électrode supérieure est simplement déposée à température ambiante par pulvérisation.

Ces deux interfaces sont finalement différentes, conduisant à différentes hauteurs de barrière et donc à l'asymétrie de courant de fuite observées. En effet, d'après Zheng *et al.* [285], basé sur les travaux de [286][287] :

- Cette asymétrie de "comportement électrique" résulte de la formation de contacts de Schottky asymétriques. Les auteurs ont modélisé la forme leurs courbes J-V en considérant une jonction Schottky totalement déplétée et en tenant compte de la différence de hauteurs de barrière supérieure et inférieure. Ainsi, nous supposons que la formation de contacts de Schottky asymétriques Pt/NBT se produit dans notre hétérostructure Pt/NBT/Pt, par analogie avec leur condensateur Pt/PZT/Pt. Un tel déplacement résulte donc de l'existence de différentes hauteurs de barrières de Schottky aux interfaces supérieure et inférieure.

- La courbe J-E (J-V) se caractérise par deux points particuliers : une tension de bande plate (*flatband*) V_{FB} , pour laquelle le courant de fuite reste plus ou moins constant, et une tension d'avalanche (*breakdown*) V_{BD} , où le courant de fuite augmente considérablement (Figure 96). Dans notre cas, les tensions de bande plate et d'avalanche valent respectivement $V_{FB} = 3 \text{ V}$ et $V_{BD} = 8 \text{ V}$.

- La valeur du décalage vertical du cycle (*offset* de polarisation) augmente avec la durée de cyclage (Figure 97), ce qui est en accord avec [285]. En effet, ces auteurs montrent que l'augmentation de la fréquence (inverse de la durée) conduit à une diminution de l'amplitude du *drift voltage*. Ce *drift* est directement relié à l'ensemble du décalage le long de l'axe vertical. Cet exemple resouligne la similarité entre les hétérostructures Pt/PZT/Pt et Pt/NBT/Pt.

- Par ailleurs, cet *offset* de polarisation est aussi relié au gradient de composition chimique mis en évidence précédemment par RBS, SIMS et RSMs. Des études théoriques et expérimentales réalisées dans le cas de "*graded ferroelectrics*" à base de BST ont montré que la présence d'un tel gradient de composition est suffisante pour induire un déplacement du cycle ferroélectrique [288][289]. Dans le cas des films ferroélectriques ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$, $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) présentant un gradient de composition (normal au plan du substrat), un

déplacement du cycle ferroélectrique est observé le long de l'axe de la polarisation, menant alors à ce que l'on appelle l'*offset* de polarisation [290]-[292].

B. Vilquin *et al.* [293] ont cependant montré que dans le cas de films minces de PZT, l'existence d'un gradient de composition n'était pas une condition suffisante pour induire l'*offset* de polarisation, dans le cas d'une mesure faite à l'aide du montage Sawyer-Tower. Ils attribuent cela au fait que leur sandwich ait été réalisé *in situ*, sans post traitement thermique, ce qui peut induire la création de lacunes d'oxygène et de Pb, à partir desquelles pourrait se développer l'*offset* de polarisation.

Enfin, l'*offset* de polarisation pourrait également provenir d'un gradient de contraintes [294]. Dans le cas présent, cette hypothèse est en partie à exclure compte tenu des faibles désaccords de maille et de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et la couche.

Le Tableau 22 récapitule les valeurs de courants de fuite reportées dans la littérature concernant les films minces de NBT. Nos valeurs de courants de fuites obtenues ($J_{\text{fuite}} = 9,3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ pour $E_{\text{appl}} = 100 \text{ kV/cm}$ et $J_{\text{fuite}} = 3 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ pour $E_{\text{appl}} = 170 \text{ kV/cm}$) sont comparables à celles de Zhou *et al.* ($\sim 6 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ pour $E_{\text{appl}} = 100 \text{ kV/cm}$ [134]) mais restent supérieures à celles de Tang *et al.* ($4,5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ pour $E_{\text{appl}} = 167 \text{ kV/cm}$ [133]) et Yu *et al.* ($1,66 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ pour $E_{\text{appl}} = 100 \text{ kV/cm}$ [137]).

D'après Zhou *et al.*, l'origine des phénomènes de conduction dans les couches minces de NBT peut être liée aux électrons faiblement localisés (polarons), excités en dehors de leur puits de potentiel par le champ électrique extérieur [134]. L'existence de ces électrons résulterait de la présence de lacunes d'oxygène. Ces dernières proviendraient de la vaporisation du Bi. En effet, pour maintenir l'électroneutralité, à deux lacunes de Bi^{3+} formées, trois lacunes d'oxygène sont créées pour compenser les charges positives manquantes.

Dans le cas des matériaux ferroélectriques sans plomb sous forme de couches minces (KNN, KN [295]), la perte des éléments légers comme les alcalins (Na et K) conduit à une conductivité de type *p*. Dans nos couches minces de NBT, la situation pourrait être similaire dans le sens où nous sommes susceptibles de perdre à la fois du Na et du Bi, connus pour être des éléments volatils [114]. Une mesure par effet Hall pourrait permettre de déterminer la nature exacte des porteurs et si, effectivement, la conduction est de type *p*. À l'état du massif, pour pallier ces fuites, les auteurs préconisent un dopage par des cations donneurs (Cu^{2+} , Ba^{2+} [296], Mn [297]), voire d'ajouter un excès en Bi [114]. Quoi qu'il en soit, dans le cas de nos films minces de NBT, la forte conductivité observée est donc vraisemblablement liée conjointement à la déficience en site A et à la présence de lacunes d'oxygènes.

II.1.2. d) Caractérisations électriques à l'échelle locale

L'architecture des domaines ferroélectriques ainsi que les propriétés de basculement des domaines ont été étudiés par microscopie à force atomique en mode piézoréponse (*Piezoforce Microscopy* – PFM). Enfin, la cartographie des courants de fuite a été visualisée au moyen d'un dispositif similaire fonctionnant sur la mesure du courant tunnel traversant la couche ferroélectrique lorsque celle-ci est soumise à une différence de potentiel (*TUNneling Atomic force microscopy* – TUNA). Dans les deux cas, la pointe est reliée à la masse (contrairement aux mesures de courant de fuite macroscopiques).

d) 1. Cartographie des courants de fuite à l'échelle locale

La Figure 98 présente la cartographie des courants de fuite (TUNA) obtenu dans le cas d'une couche mince de NBT épitaxiée (100). Les fuites locales sont assez homogènes dans l'échantillon et sont moins importantes au niveau des joints de grains que dans le cœur des grains. Il n'y a pas de "points chauds" (*hots spots*) visibles, contrairement à ce qui avait déjà été reporté dans le cas de d'autres diélectriques (SrTiO_3) [298]. Ces points chauds correspondent à des zones locales de claquage de l'échantillon. Quand une tension négative est appliquée, l'échantillon présente peu, voire pas, de fuites locales jusqu'à - 8V. Au-delà de cette tension "seuil", les courants de fuite augmentent considérablement. Dans le cas d'une tension positive, les fuites sont extrêmement réduites, et ce, jusqu'à + 10 V.

Notons que les valeurs de courant de fuite mesurées dans le cas présent (~ -130 pA), sont nettement supérieures à celles reportées dans le cas de couches minces de NBT déposées sur Pt(111) et Pt(110) (cf. § II. 2. et II. 3.).



Figure 98 : Image TUNA (taille : 1 μm) obtenue dans le cas d'une couche mince de NBT, d'épaisseur 230 nm, déposée sur Pt(100)/MgO(100). La tension appliquée est de -8 V.

Échelle : noir (-130 pA) – blanc (0 pA).

Les données obtenues à l'échelle locale corroborent donc parfaitement les observations macroscopiques (Figure 96) dans le sens où il existe :

- Une "tension seuil" à partir de laquelle les fuites deviennent non négligeables,

- Une asymétrie de comportement de conduction : les densités de courant de fuites sont moins importantes lorsqu'une tension positive est appliquée.

d) 2. Cartographie des domaines ferroélectriques et réponse piézoélectrique locale

d) 2. 1. Cartographie des domaines ferroélectriques

Ayant montré l'activité ferroélectrique de ces films à l'échelle macroscopique, nous sommes attachés à étudier leurs propriétés piézoélectriques à une échelle plus adaptée à la microstructure nanométrique des films minces de NBT.

L'acquisition simultanée de la topographie et de la piézoréponse ($PR = A \cos(\varphi)$, où A est l'amplitude et φ la phase de la piézoréponse) est représentée sur la Figure 99. Dans ce cas, un contraste blanc atteste d'une réponse piézoélectrique en phase avec le signal électrique (axe de polarisation orientée vers l'électrode supérieure) tandis qu'un contraste noir correspond à un signal en antiphasse (axe de polarisation dirigée vers l'électrode inférieure).

La présence de régions nanopolaires atteste du caractère ferroélectrique à l'échelle locale. Par ailleurs, d'après le profil représenté en Figure 99c, la majorité des domaines possède les dimensions du grain (monodomaine), quelques domaines ont des tailles supérieures, indiquant que des domaines adjacents peuvent avoir leur vecteur de polarisation orienté dans le même sens.

d) 2. 2. Piézoloops locaux $d_{zz \text{ eff}} = f(V_{dc})$

L'activité piézoélectrique locale a été évaluée via le mode spectroscopique du PFM. La Figure 100 présente les piézoloops ($d_{zz \text{ eff}} = f(V_{dc})$) obtenus pour deux tensions appliquées (20 et 25 V). Dans les deux cas, les cycles locaux obtenus sont distordus, ne se renversent pas proprement et restent dans le côté positif, et ce, en dépit d'une augmentation de la tension appliquée. Cependant, si l'on augmente trop cette tension dans le but de symétriser le cycle, une fonte de la pointe est observée en raison du passage d'un courant de fuite trop important à travers celle-ci. L'existence de forts courants de fuite au sein de l'échantillon, mise en évidence par TUNA, se traduit par une distorsion du cycle.

L'*offset* dans la direction verticale semble plus marqué que lors de la mesure des cycles ferroélectriques macroscopiques. En effet, il faut noter que le piézoloop est acquis sur un seul grain (domaine) tandis que les mesures macroscopiques représentent une moyenne de la polarisation de plusieurs domaines. L'existence de cet *offset* peut également résulter du phénomène de *self-polarization*. Pour étayer une telle hypothèse, la Figure 101 présente le piézohistogramme, issu de l'image de piézoréponse de la Figure 99b.

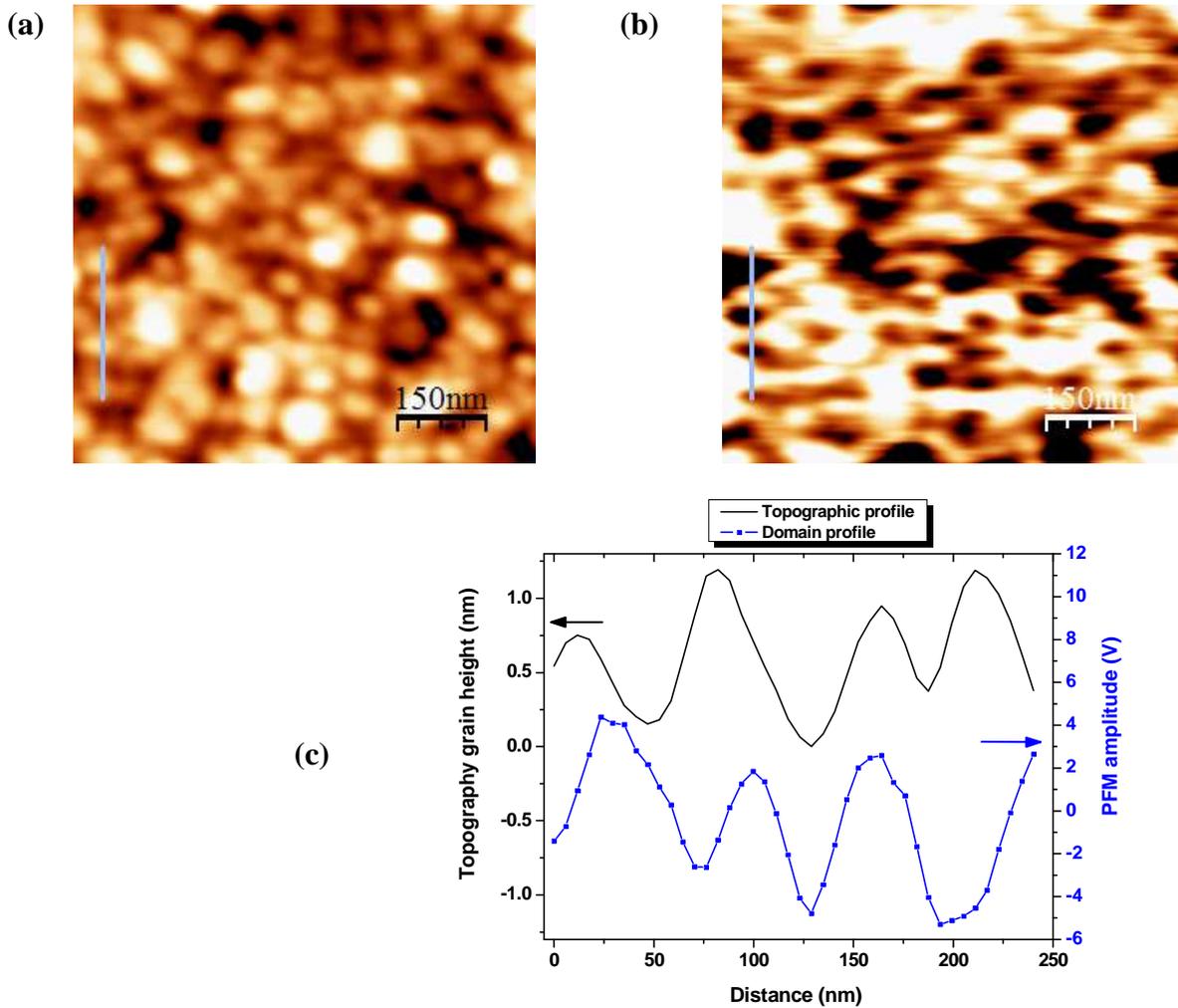


Figure 99 : (a) Morphologie et (b) image de piézoréponse obtenues dans le cas du film mince de NBT déposé sur Pt(100)/MgO(100) et d'épaisseur 230 nm. (c) Profil entre la morphologie et les domaines.

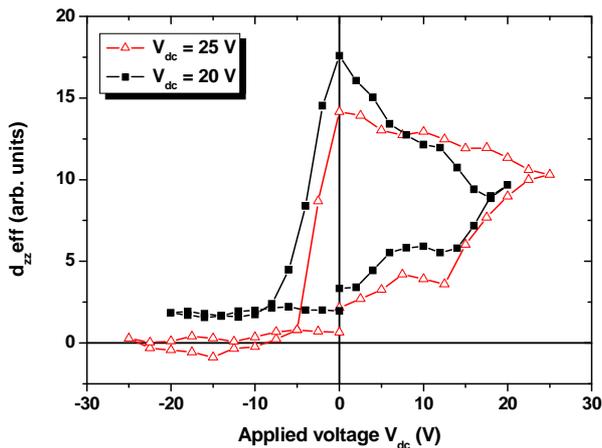


Figure 100 : Piézoloop ($d_{zz,eff} = f(V_{dc})$) obtenu dans le cas d'un film mince de NBT(100) déposé sur Pt(100)/MgO(100) pour des tensions appliquées de 20 et 25 V. Noter le décalage du cycle le long de l'axe des ordonnées.

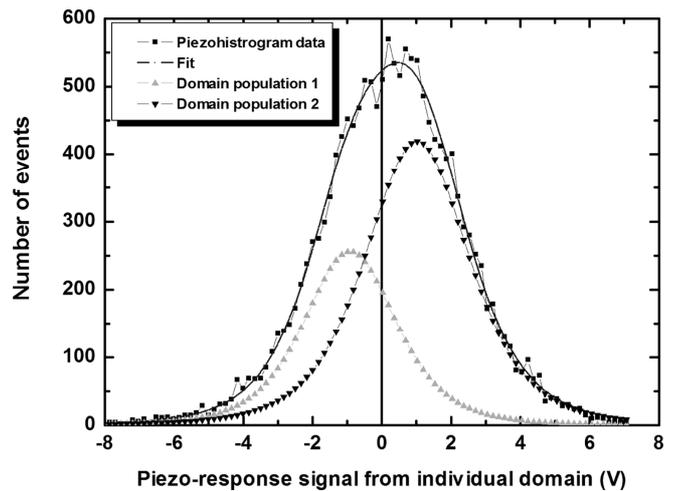


Figure 101 : Piézohistogramme (distribution statique de la réponse piézoélectrique) issu de l'image de piézoréponse présentée en Figure 99b, mettant en évidence l'asymétrie de la distribution des domaines.

Un piézohistogramme correspond à une distribution statistique du signal de piézoréponse mesuré. Il donne une signature de la configuration en domaines du film [267][299]. La décomposition du piézohistogramme selon deux fonctions de type Pearson VII nous donne une proportion de domaines 1 à 35% et de domaines 2 à 65% ($r^2 = 0,995$).

Une telle asymétrie de la distribution entre les domaines 1 et 2 est caractéristique de l'effet de *self-polarization*, montrant alors que la plupart de ces domaines sont orientés vers la surface du film. En outre, il est connu dans le cas des PZT que la composition joue un rôle sur la manifestation de ce phénomène de *self-polarization* [300][301]. Cette hypothèse paraît d'autant plus crédible que nous avons montré précédemment que la composition chimique variait à travers l'épaisseur du film.

Enfin, nous pouvons remarquer un décalage du cycle d'hystérésis piézoélectrique local le long de l'axe des champs, qui traduit l'existence d'un champ interne au sein des films. L'origine de ce champ interne reste néanmoins à éclaircir.

II. 1. 3. Conclusion

Des films minces de NBT présentant différentes épaisseurs (230, 400 et 610 nm) ont été déposés sur Pt(100)/MgO(100) et se caractérisent par :

- Une épitaxie ($h00$) quasi-pure lorsque la sous-couche de Pt est faiblement désorientée.
- Une asymétrie des raies de diffraction ($h00$) aux bas angles, que nous attribuons à l'existence d'un gradient de composition chimique,
 - Une morphologie composée majoritairement de grains plats,
 - Les performances ferroélectriques suivantes : $P_r = 12,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 94 \text{ kV}/\text{cm}$. Les propriétés ferroélectriques des couches de NBT déposées sur ce type d'électrode présentent deux caractéristiques, à savoir un champ coercitif supérieur à celui du massif et un fort *offset* de la polarisation.
- La présence de forts courants de fuite, aussi bien à l'échelle macroscopique où une densité de courant de fuite $J_{\text{fuite}} = 9,3 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ a été mesurée, qu'à l'échelle locale où les cartographies par TUNA ont montré que les fuites étaient principalement localisées au niveau du cœur des grains, et non au niveau des joints de grains.
- Enfin, une activité piézoélectrique à l'échelle locale a été mise en évidence, avec des contrastes assez homogènes. L'étude de la réponse piézoélectrique à l'échelle locale a révélé l'existence de "*self-polarization*" dans le film, pouvant également expliquer l'origine du déplacement (*offset*) dans la direction verticale du cycle d'hystérésis ferroélectrique.

II. 2. Réalisation d'hétérostructure NBT/Pt(110)/SrTiO₃(110) :

II. 2. 1. Introduction

Précédemment, nous avons montré la possibilité d'épitaxier les films de NBT avec une orientation unique (100), en utilisant des électrodes épitaxiées de Pt(100), déposées sur des substrats monocristallins de MgO(100). *Qu'en est-il de la croissance de films de NBT sur électrodes de platine épitaxiées (110) ?*

Dans le cas des oxydes ferroélectriques, cette orientation (110) est généralement très peu présentée dans la littérature, comparativement aux orientations (100) et (111) [204]. En revanche, une telle orientation préférentielle de croissance (110) a plutôt été mentionnée sur des électrodes de type oxyde (ex : LaNiO₃ [302]) et peu sur des électrodes de nature métallique, tel que le Pt. Concernant plus particulièrement NBT et ses solutions solides dérivées, cette orientation préférentielle a été obtenue par Yang *et al.* [136] et Quignon *et al.* [141] dans le cas de films minces de NBT déposés sur Pt/Si, respectivement par CSD et pulvérisation magnétron RF. De même, dans le cas des dérivés de NBT, cette orientation (110) a été obtenue par Guo *et al.* [170] et Cheng *et al.* [165], respectivement, dans le cas de multicouches BT/0,94NBT-0,06BT/BT et de "composants" de (1-x)NBT-xBT ($x = 9$ mol%) sur LAO (100). Dans tous les cas, une orientation préférentielle (110) a été obtenue, mais aucune preuve d'épitaxie n'a jamais été présentée.

Nous présentons ici les caractéristiques structurales, microstructurales et électriques d'hétérostructures épitaxiées de (110)NBT/(110)Pt/(110)SrTiO₃ [303]. Une étude en fonction de la composition de la cible (enrichissement en Bi, appauvrissement en Na) est également présentée. Notre démarche s'inscrira toujours dans une étude des propriétés structurales et électriques aussi bien à l'échelle macroscopique (cycles d'hystérésis ferroélectriques, mesures diélectriques) qu'à l'échelle locale submicronique (PFM et TUNA) ; le but étant de comparer les propriétés macroscopiques des couches minces à leur réponse locale.

II. 2. 2. Influence de la composition de la cible dans le cas de films minces de NBT déposés sur Pt(110)/SrTiO₃(110)

II.2.2. a) Échantillonnage

Des couches minces de NBT ont été déposées sur (110)Pt/(110)SrTiO₃. L'influence de la composition de la cible (enrichissement en Bi, appauvrissement en Na) sur les propriétés a

été notamment étudiée (Tableau 23). L'utilisation de la "cible standard" (Cible-10+0) semble conduire à l'obtention de films minces de NBT "quasi-stœchiométriques". En effet, le terme "semble" est approprié car le rapport Bi/Ti = 0,51 (Tableau 23) a été mesuré par RBS pour des couches de NBT déposées sur (100)MgO dans les mêmes conditions expérimentales. Nous pouvons alors espérer que la composition chimique des couches minces de NBT déposées sur (110)Pt/(110)SrTiO₃ soit similaire. Il est malheureusement délicat, voire impossible, de quantifier directement le rapport Bi/Ti dans le cas de films de NBT déposés sur des électrodes de Pt, à cause de la superposition des signaux de rétrodiffusion du Pt et du Bi.

II.2.2. b) Caractérisations structurales

➤ Orientation de croissance des films

D'après la Figure 102, la première remarque que nous pouvons faire est que seul le film réalisé à partir de la cible "standard" (Cible-10+0) est monophasé. Le film préparé à partir de la cible déficitaire en Na et enrichie en Bi (par rapport à la cible "standard", Cible-5+5) présente clairement la coexistence de NBT avec une phase secondaire (marquée par ♦ sur la Figure 102). Enfin, le film élaboré à partir de la cible excédentaire en Bi (par rapport à la cible "standard", Cible-10+5) présente, lui aussi, la coexistence de NBT avec une phase secondaire, diffractant aux mêmes angles que la phase repérée par ♦, mais cette fois-ci en beaucoup plus faible proportion.

Dans tous les cas, les diagrammes de diffraction révèlent une orientation majoritaire (110) des films de NBT, même si la représentation graphique en échelle logarithmique ne permet malheureusement pas de bien s'en rendre compte. La Figure 103 permet de bien discerner les réflexions (*hh*0) de STO, Pt et NBT, représentées pour les ordres 1 ($2\theta = 31,5^\circ - 33,5^\circ$) et 2 de diffraction ($2\theta = 65^\circ - 70^\circ$).

Il subsiste toutefois une fraction parfois non négligeable d'orientations (100) de NBT, voire même (111), résultant probablement de la présence de cristallites de Pt orientées (111). En effet, l'orientation (110) pure du platine ne correspond pas à une orientation de croissance qui s'obtient aisément contrairement aux orientations (111) et (100), qui correspondent aux plans de plus forte densité atomique de la structure du platine (cf. § I. 3.). Ceci explique en partie pourquoi les échantillons réalisés sur ce type de substrat présentent en minorité les raies (100) et (111) du Pt.

Le calcul du ratio *R* entre les intensités des réflexions I_{111Pt}/I_{110Pt} est identique dans les 3 cas (< 1%), ce qui nous permet une comparaison directe entre ces 3 échantillons.

Échantillon n°	NBT 19	NBT 20	NBT 21
Cible utilisée-Na+Bi	Cible-5+5	Cible-10+0	Cible-10+5
Bi/Ti mesuré	0,54-0,55	0,51	0,54-0,55

Tableau 23 : Échantillonnage des couches minces de NBT, d'épaisseur 450 nm, déposées sur Pt(110)/SrTiO₃(110).

La composition des films est indiquée à titre comparatif car cette dernière a été déterminée par RBS sur des couches de NBT déposées sur (100)MgO dans les mêmes conditions. Les films ainsi synthétisés appartiennent à la campagne de dépôt n° 4.

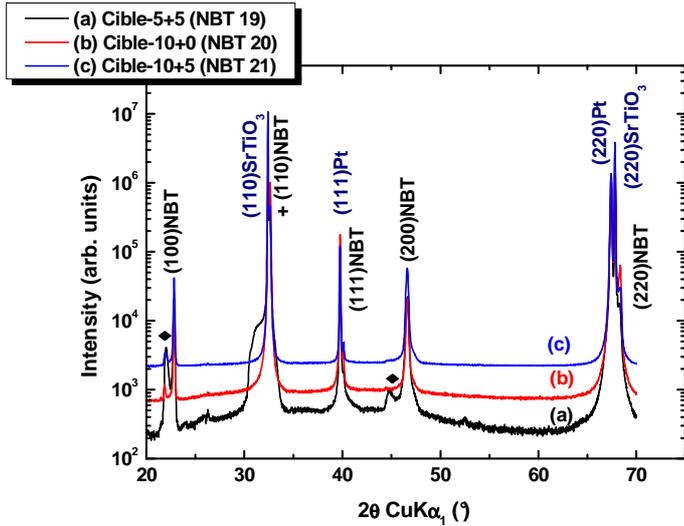


Figure 102 : Diagramme de diffraction des rayons X (θ -2 θ) de couches minces de NBT déposées sur Pt(110)/SrTiO₃(110) en fonction de la composition de la cible : (a) Cible-5+5 (NBT 19), (b) Cible-10+0 (NBT 20) et (c) Cible-10+5 (NBT 21). Le symbole "◆" correspond à une phase secondaire

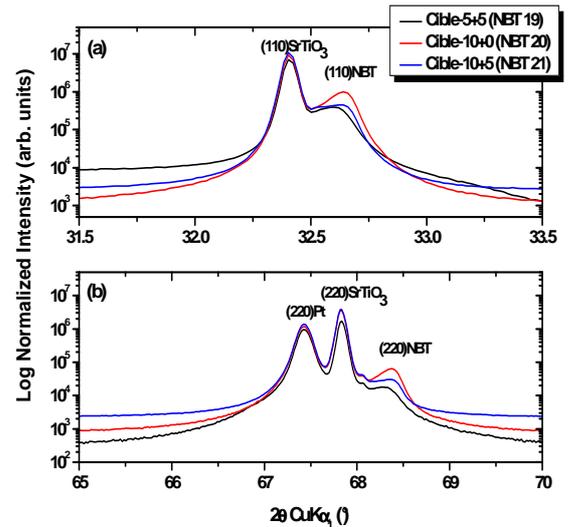


Figure 103 : Zoom sur la zone angulaire : (a) $2\theta = [31,5-33,5^\circ]$. Les pics représentés correspondent aux raies (110) respectivement du STO et NBT, (b) $2\theta = [65-70^\circ]$. Les pics représentés correspondent aux raies (220) respectivement du Pt, STO et NBT.

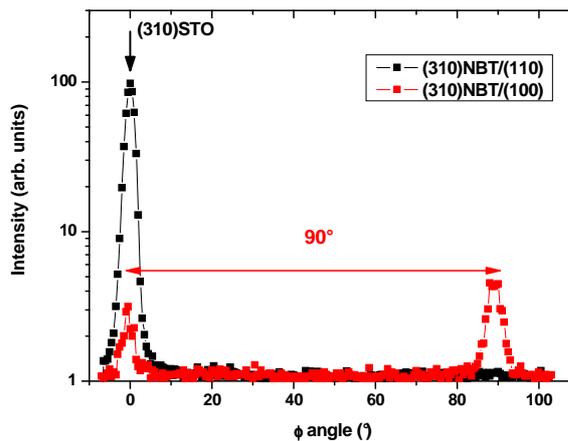


Figure 104 : Diagramme de diffraction de rayons X obtenu en mode balayage en ϕ sur les réflexions (310) de SrTiO₃ et de NBT, afin de déterminer les relations épitaxiales entre le film de NBT et le substrat de STO.

Noter la symétrie d'ordre 2 observée, caractéristique de l'orientation (110), mais également la symétrie d'ordre 4, caractéristique de l'orientation (100).

Dans les trois cas, le rapport d'intensité $I_{110\text{NBT}}/(I_{100\text{NBT}}+I_{110\text{NBT}}+I_{111\text{NBT}})$ est proche de l'unité. Par comparaison, dans le cas d'un échantillon sous forme de poudre (*i.e.* complètement polycristallin), ce même rapport est égal à 0,7 : on peut donc effectivement confirmer que les couches obtenues sont majoritairement orientées (110).

Enfin, la mesure de la largeur à mi-hauteur des balayages en θ (*rocking-curves*) permet d'évaluer la valeur de la désorientation relative des cristallites (220) de NBT à $0,49^\circ$, $0,37^\circ$ et $0,28^\circ$, respectivement dans le cas des films référencés NBT 19, 20 et 21. Sachant que celle-ci est de $0,23^\circ$ dans le cas de la raie (220) du Pt, de telles valeurs suggèrent une croissance épitaxiale des cristallites (110) de NBT. À titre de comparaison, les valeurs de RC mesurées sur la réflexion (100) de NBT sont respectivement de $0,73^\circ$ et $0,47^\circ$ dans le cas de NBT 20 et NBT 21 : ceci illustre bien le fait que la plus faible valeur de la RC correspond à l'orientation (110).

➤ Croissance épitaxiale des films

La Figure 104 montre les balayages en ϕ relatifs aux réflexions (310) de NBT et STO. De plus, la réflexion (310) de STO diffracte également aux mêmes azimuts que celle de NBT (diffraction indiquée par la flèche sur la Figure 104). Ces balayages en ϕ révèlent la présence d'un pic de diffraction situé à un azimut de 0° . Il nous était malheureusement impossible de prolonger le ϕ -scan au-delà de la centaine de degrés à cause de la configuration expérimentale du diffractomètre (cf. Chapitre II). Ceci étant, détecter un pic de Bragg à l'azimut 0° signifie que son équivalent par symétrie devrait apparaître à exactement 180° . Ainsi, il s'agit bien à proprement parlé de la présence de deux pics de diffraction, séparés de 180° , correspondant à deux familles de cristallites. Ceci reflète une symétrie d'ordre 2. La même observation est valable pour la réflexion (310) de STO. Cette coïncidence des pics montre que les films sont épitaxiés et confirme les relations épitaxiales suivantes :

$$\text{NBT}(110) // \text{Pt}(110) // \text{STO}(110)$$

$$[011]\text{NBT} // [011]\text{Pt} // [011]\text{STO}$$

En plus de cette épitaxie, les cristallites (100) s'ordonnent également dans le plan (Figure 104). Pour ce type de cristallites, l'ordre dans le plan est différent avec des pics de Bragg se retrouvant tous les 90° : cet arrangement correspond à une symétrie d'ordre 4.

Le même diagramme de diffraction des rayons X en mode balayage en ϕ est obtenu dans les trois cas analysés : ainsi, quelle que soit la composition de la cible, on a simultanément une croissance épitaxiale des cristallites (100) et (110) de NBT.

La croissance épitaxiale est confirmée dans les trois cas par la présence d'une symétrie d'ordre 2 dans le cliché ECP, caractéristique de l'orientation (110) de la maille pérovskite (Figure 105). La même figure de canalisation est obtenue indépendamment de la composition de la cible.

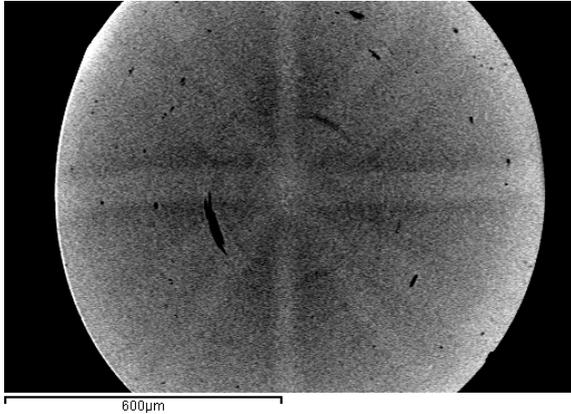


Figure 105 : Diagramme de canalisation d'électrons ECP typique d'une couche mince de NBT orientée (110) déposée sur (110)Pt/(110)SrTiO₃. Noter la symétrie d'ordre 2 observée, caractéristique de l'orientation (110).

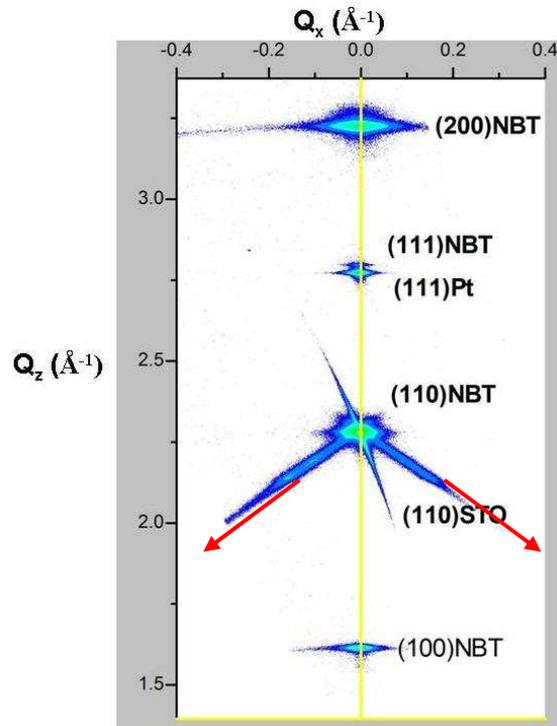


Figure 106 : Carte symétrique du réseau réciproque d'une couche mince de NBT, d'épaisseur 450 nm, déposée sur Pt(110)/SrTiO₃(110). Les flèches repèrent les traînées diffuses le long des directions $\langle 100 \rangle^*$.

➤ Cartographie du réseau réciproque

Outre la preuve d'une croissance épitaxiale avec une orientation (110) fortement majoritaire, l'analyse par cartographie du réseau réciproque met en évidence la présence de traînées diffuses très prononcées le long des rangées $\langle 100 \rangle^*$ du réseau réciproque (Figure 106). Ces traînées diffuses suggèrent l'existence d'un désordre, majoritairement d'origine chimique, à travers l'épaisseur du film, mais également peut être de la présence d'une forte densité de fautes d'empilement le long de cette même direction.

II.2.2. c) Caractérisations morphologiques

La Figure 107 met en évidence l'influence de la composition de la cible sur la morphologie des couches minces de NBT déposées sur Pt(110)/STO(110). Comme cela a déjà

été remarqué des le cas de films minces de NBT-BT déposés par CSD, un excès en Bi favorise une augmentation de la taille des grains [158].

Dans les trois cas, les grains présentent une forme de bâtonnets/"toits d'usine", allongés dans la direction $[00l]$ du substrat STO, en total accord avec la symétrie d'ordre 2 mise en évidence par les clichés ECP et suggérée dans les φ -scans. Cependant, suivant la composition de la cible de départ, l'aspect de la microstructure des films change : les toits d'usine sont mieux définis dans le cas de NBT 21, présentent un aspect flou et fondu dans le cas de NBT 20, et enfin une forme plus "plate" dans le cas de NBT 19. Cette morphologie en forme de bâtonnets est en accord avec celle présentée dans le cas de couches minces de BiFeO_3 orientées (110) [302] déposées sur $\text{LaNiO}_3/\text{Pt}/\text{Si}$.

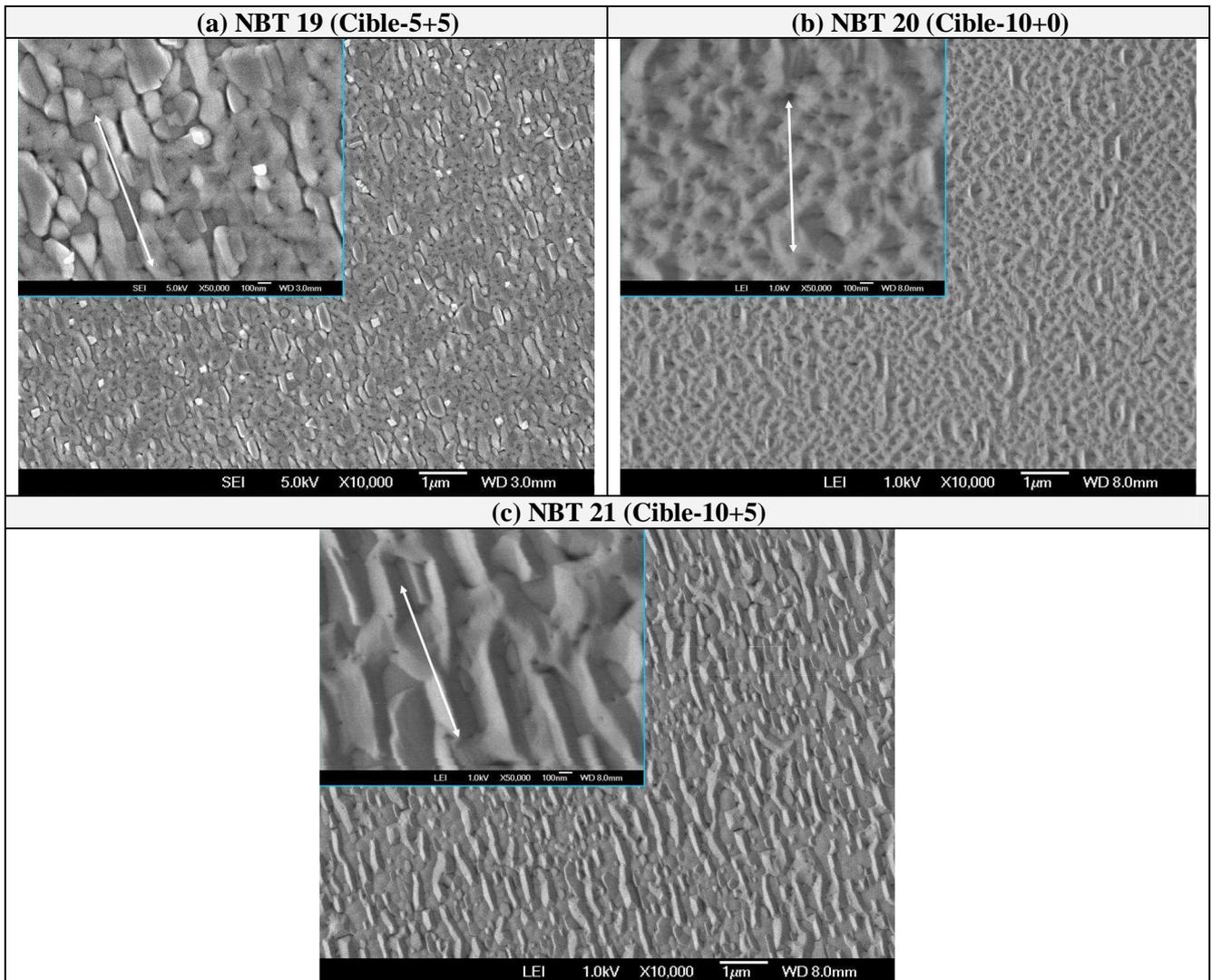


Figure 107 : Observations au MEB FEG de couches minces de NBT (110) déposées sur Pt(110)/SrTiO₃(110) en fonction de la composition de la cible :

(a) Cible-5+5 (NBT 19), (b) Cible-10+0 (NBT 20), (c) Cible-10+5 (NBT 21).

Noter l'allongement des grains selon la direction $[00l]$ de STO, représentée par la flèche.

II.2.2. d) Propriétés ferroélectriques et diélectriques

d) 1. Propriétés ferroélectriques

Les cycles d'hystérésis ferroélectriques, corrigés de leur offset, sont présentés sur la Figure 108. Des polarisations rémanentes (P_r) variant de 11 à 14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, pour un champ coercitif (E_c) allant de 68 à 85 kV/cm, sont obtenues, pour une amplitude maximale du champ appliqué de 250 kV/cm. Le champ appliqué pour atteindre une saturation du cycle est moins important que dans le cas des couches épitaxiées (100). Pour ces films, nous avons également pu noter une mauvaise tenue pour les forts champs avec des phénomènes de claquage du condensateur.

Bien qu'elles soient nettement inférieures aux valeurs du matériau massif ($P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), ainsi qu'à la plus forte valeur ($P_r = 20,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [133]) reportée à ce jour dans le cas de films minces de NBT texturés (111), ces valeurs de polarisation rémanente se positionnent parmi les bonnes valeurs mesurées sur couches minces de NBT, et plus particulièrement pour une telle orientation [136][141] (Tableau 24). En particulier, nous atteignons une valeur de P_r de 14,1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour le film de NBT monophasé (préparé à partir de la cible "standard"). Par ailleurs, les champs coercitifs mesurés (E_c variant de 68 à 85 kV/cm) sont cette fois-ci très proches de ceux mesurés sur matériau massif (73 kV/cm), ce qui caractérise un meilleur renversement des domaines que dans le cas des films de NBT épitaxiés (100).

En ce qui concerne l'influence de la stœchiométrie sur les propriétés ferroélectriques, il apparaît que le cycle d'hystérésis tend à être mieux défini (saturation plus nette) et moins incliné dans le cas d'un excès en Bi (5 mol%). En effet, même si la valeur de la polarisation rémanente diminue (de 14,1 à 11 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), la forme globale du cycle est beaucoup plus satisfaisante : elle est peu arrondie pour les forts champs, vraisemblablement en raison d'une diminution des courants de fuite au sein de l'échantillon. En outre, cet excès en Bi se traduit par une diminution du champ coercitif (de 85 à 68 kV/cm). En revanche, un déficit en sodium (5 mol%) combiné à ce même excès en bismuth (5 mol%) conduit clairement à une forte diminution de la polarisation rémanente. D'après Spreitzer, la diminution de la polarisation rémanente avec la déficience en Na est liée à la diminution de la distorsion rhomboédrique de la maille cristalline [118].

Enfin, notons que l'allure du cycle correspondant à la couche élaborée sans excès de Bi (NBT 20) est en revanche assez typique des "matériaux ferroélectriques à pertes", avec une forme globale plus arrondie et une mauvaise saturation [304].

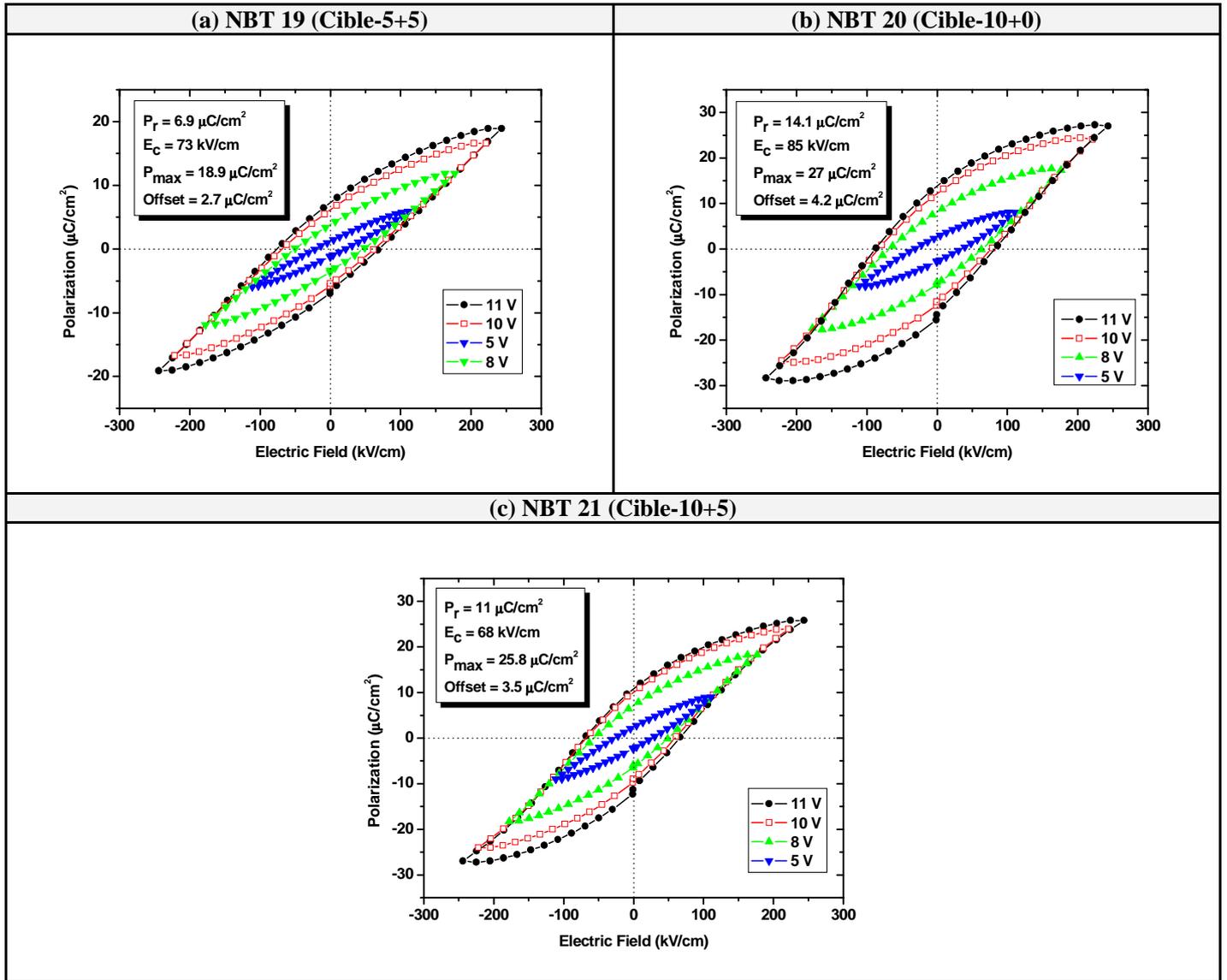


Figure 108 : Cycles ferroélectriques obtenus dans le cas de couches minces de NBT déposées sur Pt(110)/SrTiO₃(110) et présentant différents taux d'enrichissement en Na et/ou en Bi : (a) Cible-5+5 (NBT 19), (b) Cible-10+0 (NBT 20) et (c) Cible-10+5 (NBT 21). Conditions : RT, 5 ms. Les cycles sont recentrés par rapport à l'"offset", indiqué en insert.

	[Réf]	Auteurs (Année)	Hétérostructure Épaisseur	Propriétés ferroélectriques			Propriétés diélectriques		
				E _{appl} (kV/cm)	P _r (μC/cm ²)	E _c (kV/cm)	F (kHz)	ε _r	Tan δ
(a)	[136]	Yang <i>et al.</i> (2005)	Pt/NBT/Pt/Ti t = 300 nm	100	0,45	15	10 ³	375	0,087
	[141]	Quignon <i>et al.</i> (2009)	Pt/NBT/Pt/Si t = 750 nm	700	5	55	X	520	0,03
(b)	[303]	Cas présent	Pt/NBT/Pt(110)/STO(110) t = 450 nm	250			100		
			• NBT 19 (Cible-5+5)		6,9	73		320	0,057
			• NBT 20 (Cible-10+0)		14,1	85		225	0,065
		• NBT21 (Cible-10+5)		11	68	410	0,064		

Tableau 24 : Comparaison des propriétés ferroélectriques et diélectriques de couches minces de NBT présentant une orientation préférentielle (110) : (a) présentées dans la littérature et (b) obtenues dans le cas présent. Le symbole "X" correspond à une donnée non reportée.

d) 2. Propriétés diélectriques

Dans les trois cas, les mesures diélectriques indiquent une permittivité ϵ_r variant de 225 à 410, associée à une valeur de $\tan\delta \sim 0,06 - 0,07$, à 100 kHz (Tableau 24).

L'enrichissement en Bi conduit à une augmentation de la constante diélectrique, de 225 à 410, tandis que les pertes restent à peu près constantes ($\tan\delta \sim 0,065$), mettant en exergue l'influence bénéfique d'un léger excès en Bi sur les performances électriques [158].

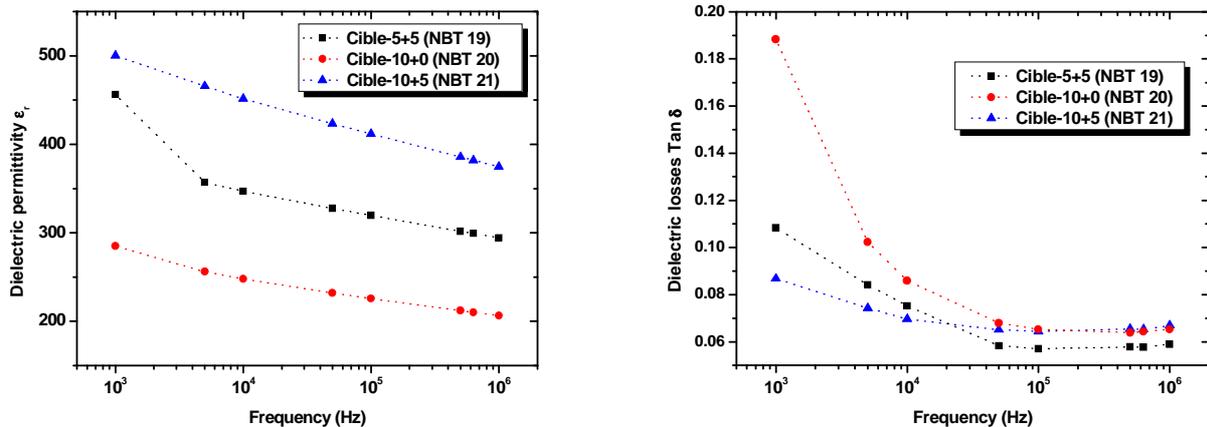


Figure 109 : Mesures diélectriques (ϵ_r , $\tan\delta$) en fonction de la fréquence dans le cas de films minces de NBT déposés sur Pt(110)/SrTiO₃(110) à partir de trois cibles de compositions différentes.

Vers les basses fréquences (< 10 kHz), on peut noter de plus fortes valeurs de permittivité et de pertes diélectriques ($\tan\delta = 0,1 - 0,19$). Ceci est caractéristique d'un effet caractéristique de conduction : les charges en excès (intrinsèques au matériau et/ou injectées par les électrodes) sont piégées au niveau des joints de grain et aux interfaces NBT/électrode. Si l'on regarde plus attentivement les courbes représentées en Figure 109, on constate en outre que les valeurs de la constante et des pertes diélectriques dépendent fortement de la composition de la cible. En particulier, à basse fréquence, un excès en Bi conduit à une forte diminution des pertes diélectriques, mais également à une augmentation de la valeur de la permittivité.

Ces observations sont en accord avec l'amélioration de la forme globale du cycle ferroélectrique avec l'ajout en Bi (Figure 108c). Les valeurs de permittivité sont dans la moyenne de celles reportées dans la littérature, même si les pertes restent néanmoins assez élevées, confirmant ainsi le caractère certain de diélectriques à pertes de NBT, en particulier dans le cas du film élaboré sans excès de Bi.

II.2.2. e) Caractérisations des propriétés électriques à l'échelle locale

e) 1. Caractérisations par microscopie à force atomique en mode piézoréponse (PFM)

En accord avec les micrographies MEB (Figure 107), la morphologie de l'échantillon se caractérise par la présence de grains plats constituant le fond continu, mélangés à des grains en forme de bâtonnets/"toits d'usine", qui sont majoritaires (Figure 110).

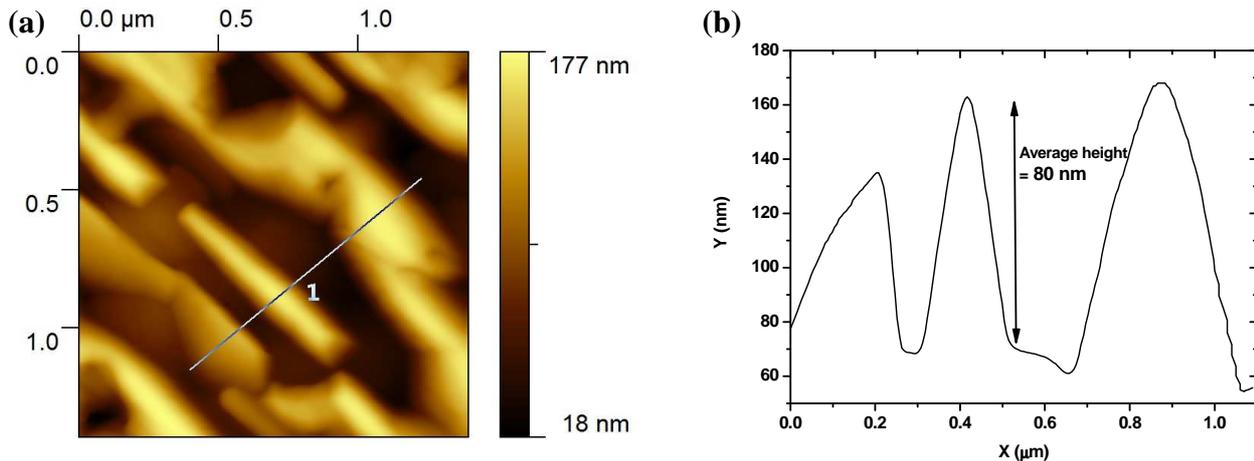


Figure 110 : Étude AFM d'une couche mince de NBT déposée sur Pt(110)/SrTiO₃(110) (NBT 21) : (a) Acquisition (1,5x1,5) µm², (b) Profil de hauteur indiquant une différence de hauteur moyenne entre les grains plats constituant le fond continu et les bâtonnets de l'ordre de 80 nm.

Conformément à la morphologie cristalline et en accord avec la diffraction des rayons X, les grains plats semblent correspondre aux cristallites de NBT orientées (100) tandis que les grains en forme de bâtonnets aux cristallites (110). La vue de dessus donne l'impression que les grains plats constituent le fond continu et qu'ils sont surplombés par ces bâtonnets/"toits d'usine". Mais il ne s'agit bien là que d'une impression car nous pensons très sérieusement que les bâtonnets et les grains plats croissent directement sur l'électrode de Pt. En effet, d'après les résultats de DRX, il a été prouvé que les cristallites de NBT orientées (110) et (100) sont épitaxiées ; et la seule façon de parvenir à une croissance épitaxiale est bien entendu de croître sur la surface du Pt, ce dernier étant épitaxié. Néanmoins, des observations de la tranche du film par microscopie électronique sont nécessaires afin de confirmer notre hypothèse.

La différence de hauteur entre les grains plats constituant le fond continu et les bâtonnets est voisine de 80 nm en moyenne, ce qui explique ainsi la forte valeur de rugosité mesurée : $R_{rms} = 29$ nm (Figure 110).

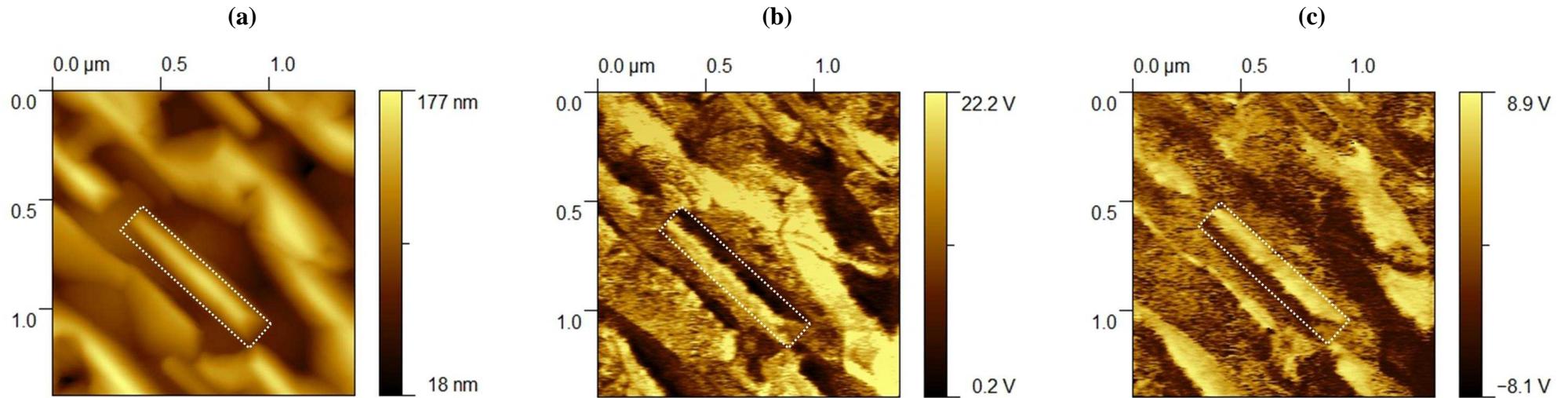


Figure 111 : (a) Topographie, (b) Amplitude PFM et (c) Phase PFM enregistrées sur la même aire ($1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$) à la surface d'un film de NBT déposé sur Pt(110)/SrTiO₃(110) (NBT 21).

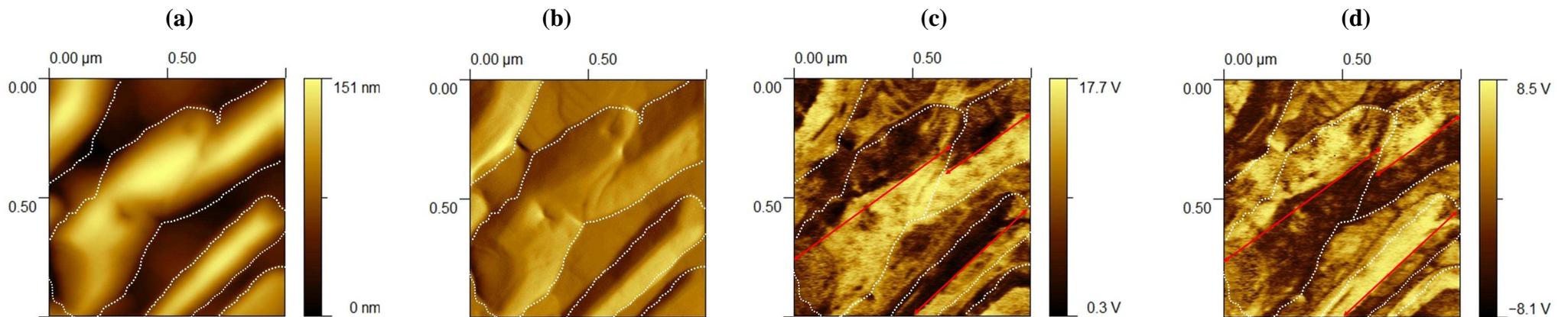


Figure 112 : Zoom montrant la complexité de la structuration en domaines des grains en forme de bâtonnet/"toit d'usine". (a) Topographie, (b) Déflexion, (c) Amplitude PFM et (d) Phase PFM enregistrées sur la même aire à la surface d'un film de NBT déposé sur Pt(110)/SrTiO₃(110) (NBT 21).

Les flèches indiquent les parois de domaines, orientées selon la longueur du bâtonnet, contenant la direction $[00l]$ du substrat.

Les images de topographie et de PFM sont acquises simultanément et sont présentées en Figure 111. Les images PFM se composent de deux images, l'une représentant l'amplitude (Figure 111b) et l'autre la phase (Figure 111c) de la réponse piézoélectrique locale. L'amplitude correspond à la déformation locale ($\Delta L = d_{zz} V_0$) tandis que la phase indique l'orientation du vecteur de polarisation. Les images PFM en amplitude et en phase se composent de contrastes noirs, blancs et intermédiaires :

- Dans le cas de l'image en amplitude, le blanc correspond à la valeur "maximale" mesurée, tandis que le noir à la plus petite valeur (contraste similaire à la topographie).
- Dans le cas de l'image de phase, un contraste blanc témoigne d'une réponse piézoélectrique en antiphase avec le signal exciteur avec un axe de polarisation orientée vers l'électrode inférieure (domaines c^-) tandis qu'un contraste noir, signe d'un signal en phase, caractérise une polarisation dirigée vers l'électrode supérieure (domaines c^+).

L'activité électromécanique mesurée à l'échelle locale par PFM (Figure 111b) est délicate à interpréter.

En fait, la phase des grains en forme de bâtonnets est nettement plus "marquée" que celle des grains plats (Figure 111c). Il semblerait que les grains en forme de bâtonnets contiennent des domaines orientés à 35° (Figure 113c) par rapport à la normale à la surface du film. En outre, ceux-ci semblent être polydomaines, voire même bidomaines. En effet, on a l'impression qu'on a une paroi de domaines, avec deux domaines orientés à 180° l'un de l'autre. La paroi de domaines serait alors orientée selon la longueur du bâtonnet, et contiendrait alors la direction $[00l]$ du substrat, comme indiqué par Figure 112.

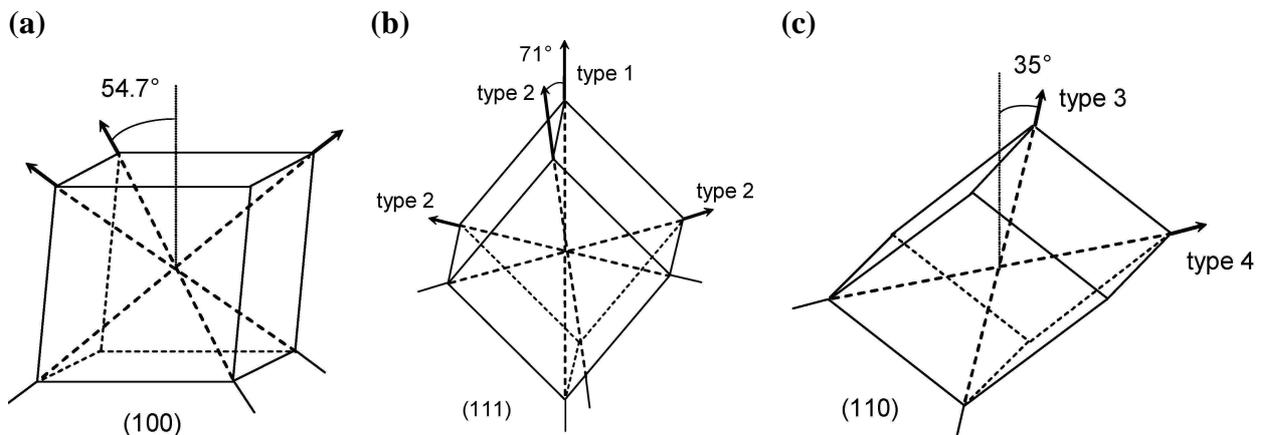


Figure 113 : Représentation schématique des différentes orientations du vecteur de polarisation dans le cas d'une maille rhomboédrique, pour des cristallites orientées suivant chacune des directions : (a) (100), (b) (111) (type 1 et 2) et (c) (110) (type 3 et 4) par rapport au plan du substrat [281][305].

Par simplicité, seules les directions de la polarisation pointant "vers le haut" sont représentées. La faible distorsion rhomboédrique est négligée et les notations se réfèrent à la maille pseudo-cubique.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'image d'amplitude (Figure 112b), on constate, sur un bâtonnet, qu'un des domaines présente une amplitude de la vibration piézoélectrique très forte (domaine de contraste blanc) tandis que celui juste à côté (avec une phase opposée) présente au contraire une amplitude de la vibration piézoélectrique quasi-inexistante (domaine de contraste noir). Ainsi, de façon globale, il est difficile de dire si les grains plats (qui présentent plutôt une amplitude de la vibration piézoélectrique intermédiaire) répondent davantage que les bâtonnets ou bien s'il s'agit de l'inverse. Ainsi, à ce stade, nous ne ferons pas davantage de commentaires.

L'image de phase proposée sur les grains plats présente des contrastes peu marqués (contrastés "intermédiaires"). Ceux-ci peuvent être interprétés comme étant : (i) Des domaines possédant des axes de polarisations fortement inclinés par rapport à la normale à la surface de l'échantillon, voire dans le plan de l'échantillon, (ii) Une phase non piézoélectrique (ex : phase pyrochlore).

Compte tenu des caractérisations structurales, la deuxième hypothèse (présence d'une phase non piézoélectrique) est à exclure. En effet, nous avons montré que les films étaient principalement orientés (110), avec une certaine proportion de (100), et surtout que ce film (NBT 21) ne présentait qu'une proportion très réduite de phases secondaires.

En réalité, la première hypothèse est celle à retenir. En effet, si l'on considère la maille rhomboédrique, présentée sur la Figure 113, dans laquelle la direction [111] représente la direction de polarisation spontanée, plusieurs types d'orientations du vecteur polarisation des domaines peuvent alors être mis en évidence : comme indiqué précédemment pour les cristallites (110), une orientation déviée de $35,26^\circ$ et 90° par rapport à la normale à la surface des films et pour les cristallites (100), une orientation déviée de $54,74^\circ$ [281][305].

Si l'on calcule la projection de chaque type de vecteur sur l'axe normal au plan du film, représenté mathématiquement par le cosinus des angles, on obtient : $\cos(54,74^\circ) = 0,58$ et $\cos(35,26^\circ) = 0,82$, $\cos(90^\circ) = 0$. Ces valeurs étant assez différentes, elles pourraient alors en partie expliquer la différence de contraste de phase observée entre les deux types de grains.

Afin de confirmer la première hypothèse, nous avons réalisé le **test standard de lecture/écriture** (test de polarisation) de zones à la surface des films de la manière suivante :

- Application (écriture) d'une tension continue négative de -10 V sur le film en mode contact sur une aire de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$.
- Application (écriture) d'une tension continue de polarisation inverse de +10 V sur une seconde zone, centrée sur la précédente zone, mais sur une aire de $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$.
- Enregistrement (lecture) simultané des images AFM et PFM sur une région de $(15 \times 15) \mu\text{m}^2$ incluant les deux zones polarisées préalablement.

À partir des manipulations décrites ci-dessus, nous obtenons des zones carrées polarisées définies par des contrastes blancs et noirs sur l'image de phase, caractéristiques de chaque direction de la polarisation (Figure 114). Le premier test consistant à renverser la polarisation (test d'écriture) montre que ces domaines correspondent vraisemblablement à des domaines dont le vecteur de polarisation est incliné par rapport à la normale du film. On constate également que les régions polarisées négativement dans un premier temps sont inversement polarisées par l'application d'une tension positive. Cela traduit la réversibilité de la polarisation des domaines : le vecteur de polarisation des domaines sondés par la pointe bascule d'un état de polarisation orienté hors du plan à un autre (c^+ à c^- ou c^- à c^+).

Cependant, ce test de lecture/écriture montre également que :

- La zone ne possède pas la forme carrée parfaite escomptée (Figure 114), ce qui laisse supposer que le matériau ne parvient pas à retenir complètement les charges apportées. Ces dernières auront tendance à se déplacer, en accord avec les fortes pertes diélectriques mises en évidence et l'existence de courants de fuite relativement importants au sein de ces échantillons (cf. données TUNA par la suite).

- La polarisation de l'échantillon se déroule de façon inhomogène (Figure 115) : il semble subsister des domaines inversement polarisés via l'application d'une polarisation négative de -10 V puis positive de +10 V à la surface du film. On parle alors de phénomène de "*flip-flap*". Les domaines suivent l'effet du champ appliqué mais ne demeurent pas dans cet état d'orientation lorsque le champ est coupé : on observe alors un rebasculement très rapide (moins de quelques secondes) de ces domaines, suggérant un état préférentiel de polarisation mis en évidence par des contrastes intermédiaires sur l'image PFM. Il semble que ce soit majoritairement les grains plats qui ont plutôt tendance à se dépolariser, mais cela reste encore à vérifier grâce à des acquisitions ayant une plus haute résolution.

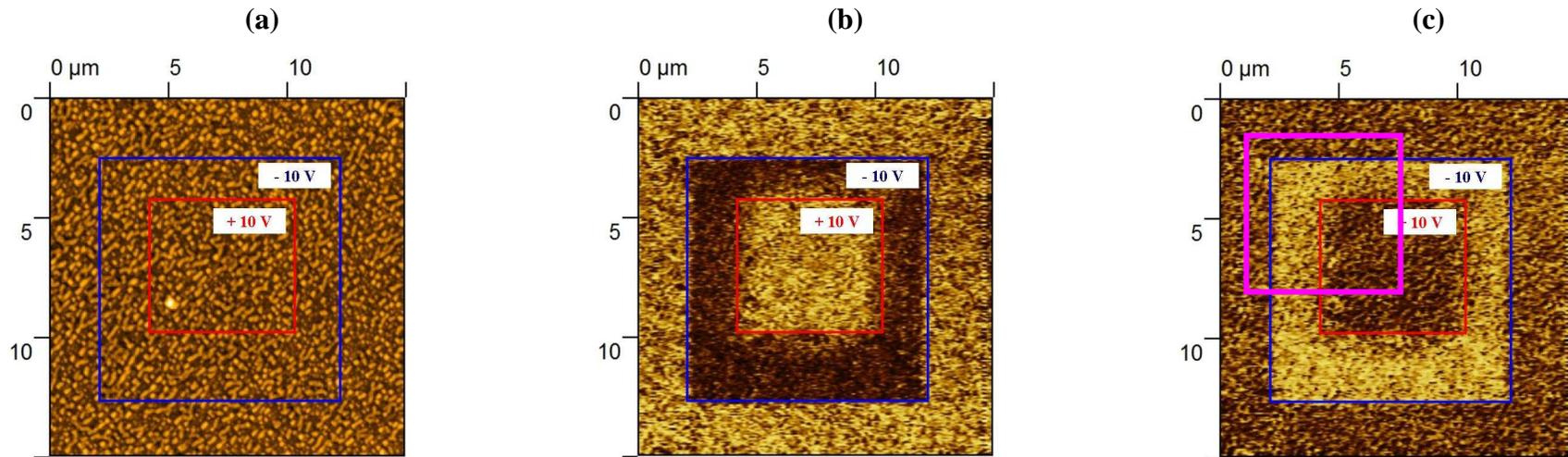


Figure 114 : Images (a) AFM et (b) Amplitude VPFM, (c) Phase VPFM enregistrées simultanément sur le film de NBT 21.

L'image PFM de phase est caractérisée par une zone centrale carrée ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) (contrastes noirs) et une zone carrée ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) (contrastes blancs) via l'application d'une tension continue respectivement de -10 V et $+10 \text{ V}$.

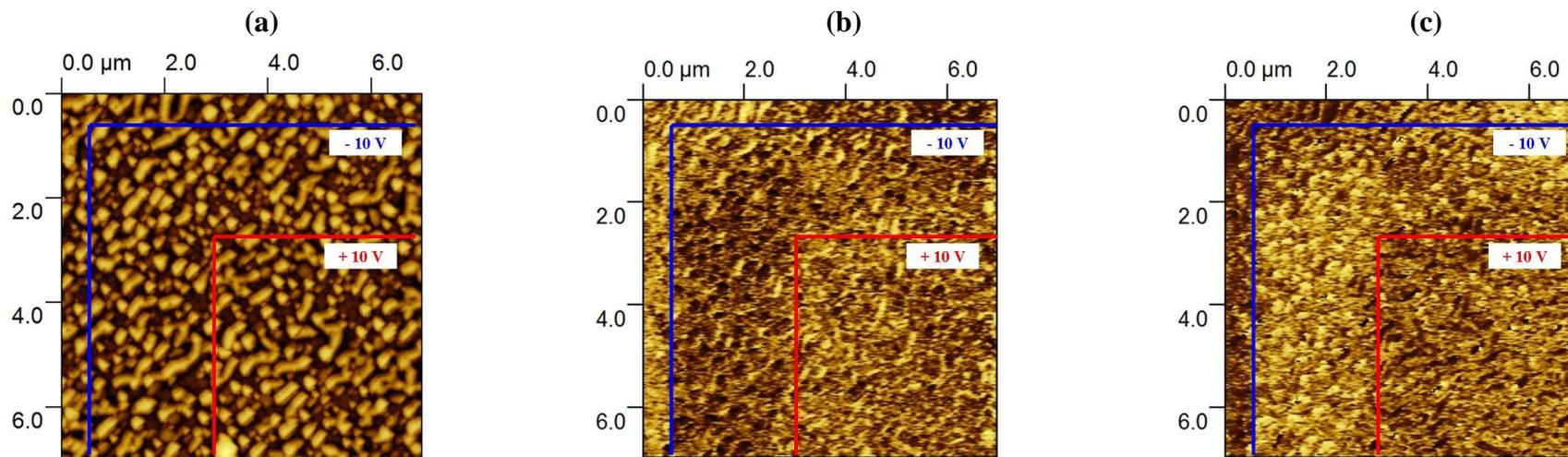
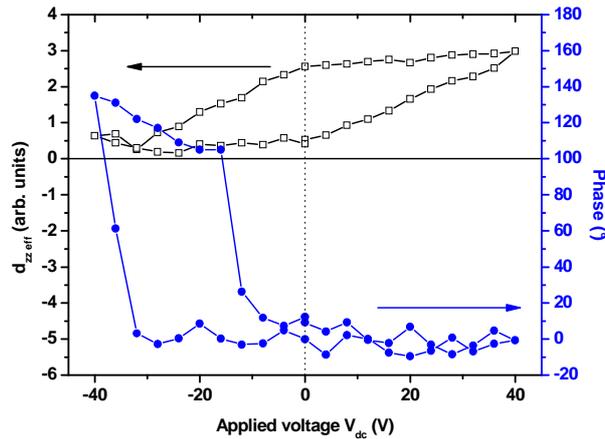


Figure 115 : Zoom sur la partie précédemment marquée par le carré rose.

Noter l'inhomogénéité des zones polarisées via l'application d'une tension continue respectivement de -10 et $+10 \text{ V}$.

Afin de confirmer une éventuelle différence d'activité électromécanique suivant le type de grain sondé, nous avons essayé de mesurer les cycles piézoélectriques locaux. Cependant, nous n'avons pas réussi à obtenir de piézoloops sur les grains plats. En outre, les cycles locaux mesurés en d_{zz} sur un bâtonnet sont systématiquement décalés du côté des valeurs positives le long de l'axe des ordonnées (Figure 116). Ceci traduit l'existence d'un état préférentiel de polarisation et corrobore la remarque citée plus haut sur le rebascullement des domaines.



**Figure 116 : Piézoloops d_{zz_eff} , $Phase = f(V_{dc})$ obtenus sur un grain en forme de "bâtonnet/toit d'usine" dans le cas d'une couche mince de NBT déposée sur Pt(110)/SrTiO₃(110).
Noter le fort décalage du cycle selon l'axe des ordonnées, révélant très clairement un état préférentiel de polarisation.**

Ces différentes observations feront l'objet d'une étude approfondie sur un échantillon présentant différentes orientations de cristallites et seront décrites en détail dans le cadre du paragraphe III. 2. 2.

e) 2. Cartographie des courants de fuite par TUNA

La Figure 117 présente les images obtenues par AFM en mode contact et en mode TUNA, pour une tension continue de + 8 V appliquée entre la pointe et l'échantillon. L'acquisition simultanée de l'image topographique et de l'image du courant permet une corrélation directe d'une zone de l'échantillon avec ses propriétés électriques locales.

Dans ce cas, les parties claires correspondent à des zones présentant davantage de courants de fuites tandis que pour les parties sombres, la fuite de courant est plus faible, voire quasi-inexistante.

À noter également que les valeurs de courant mesurées sont relativement faibles (< 150 fA), bien plus faibles que celles mesurées dans le cas de couches minces de NBT épitaxiées (100) (de l'ordre du pA, cf. § II.1.2. d) 1.).

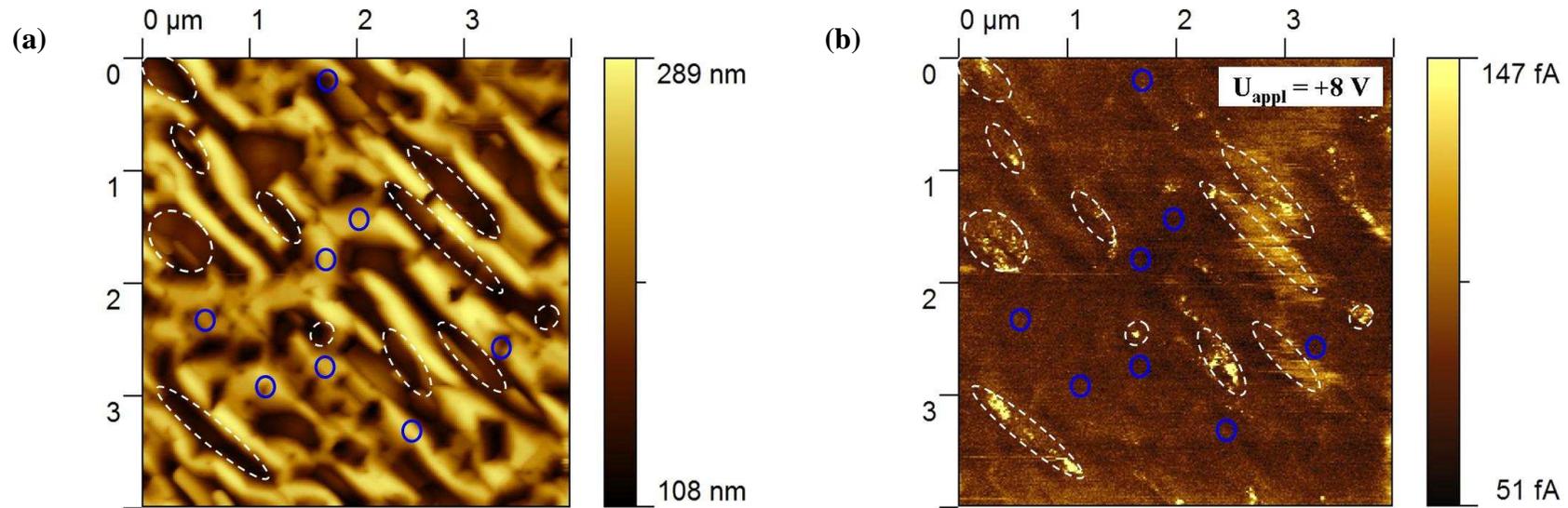


Figure 117 : (a) Morphologie et (b) image TUNA correspondante dans le cas d'une tension appliquée de + 8 V. Noter le claquage localisé entre les grains en forme de bâtonnets.

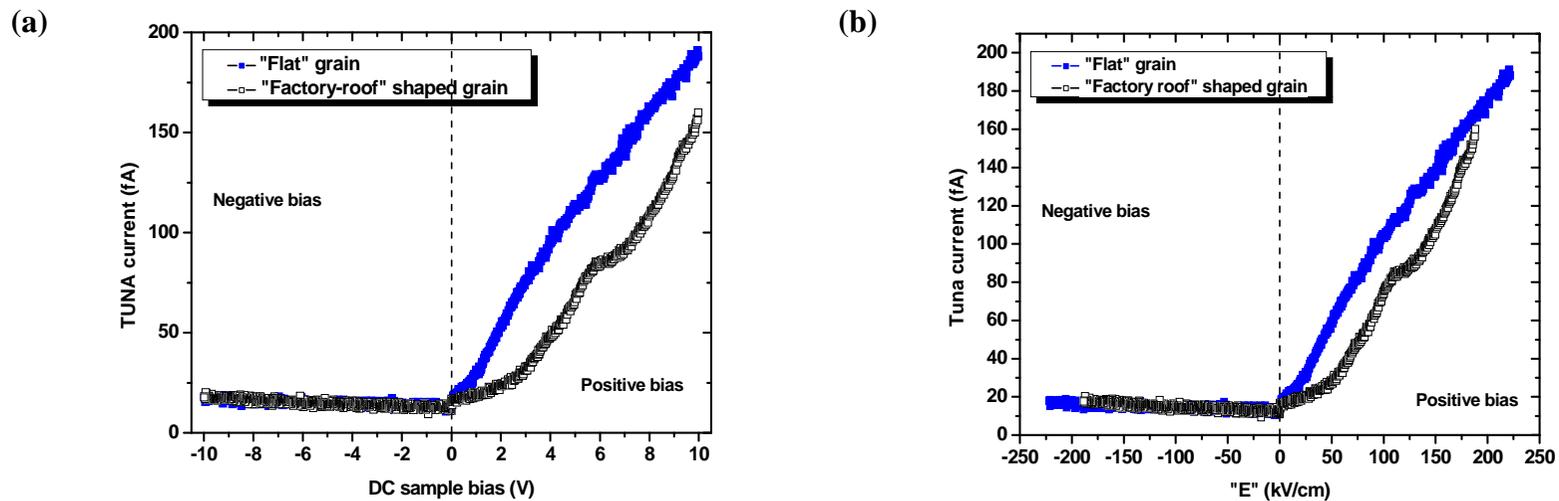


Figure 118 : Courbe locale courant-tension enregistrée sur un grain plat et sur un grain en forme bâtonnet/toit d'usine : (a) Courbe "brute", (b) Courbe "corrigée" en tenant compte de la différence de hauteur moyenne (80 nm) entre les deux types de grains.

Il apparaît que les fuites semblent principalement localisées au niveau des grains plats, *i.e.* entre les bâtonnets et/ou à l'interface grains plats/bâtonnets (Figure 117, ronds blancs). Une telle différence de contraste peut être liée à un effet d'épaisseur et/ou d'orientation : ces deux paramètres semblant tous les deux jouer un rôle important au niveau de l'amplitude des courants de fuite :

(i) **Un effet d'épaisseur** : la hauteur de la zone sondée est plus faible au-dessus de la surface de l'échantillon où le courant détecté est le plus élevé. On comprend aisément que, pour une même tension appliquée, la couche étant plus fine au niveau des grains plats (Figure 110), le champ électrique local apparent est bien évidemment plus grand dans ces zones, la probabilité pour qu'un électron puisse franchir la barrière de potentiel est plus forte et le courant de fuite sera tout simplement plus élevé. Ainsi, la morphologie la plus lisse est celle qui fuit le plus [306].

(ii) **Un effet d'orientation (effet cristallographique)** : les cartographies des courants de fuites acquises sur une couche mince de NBT épitaxiée (100) montrent que les courants de fuite locaux sont plus importants que pour les autres hétérostructures étudiées : pour ce type d'hétérostructure, nous avons mesuré des courants de l'ordre de ~ 130 pA (cf. § II.1.2. d) 1.) alors qu'ici l'ordre de grandeur est plutôt la centaine de fA. En outre, l'orientation (100) est reportée comme présentant la plus forte densité de courant de fuite à l'échelle macroscopique [172][185][186] dans le cas des systèmes à base de NBT. Enfin, les cartographies du réseau réciproque ont permis de déceler la présence de défauts structuraux le long de cette direction [100] (direction perpendiculaire aux plans (100) dans le pseudo-cube).

Pour compléter cette étude, les courbes I-V (courant-tension) locales ont également été mesurées sur ces deux types de grain (Figure 118a). Pour cela, la pointe est positionnée à un endroit précis de la surface, *i.e.* un grain, et on balaie en tension de 0 à -10 V, puis de 0 à +10 V. Comme précédemment (cf. § II.1.2. d) 1.), on observe, selon le signe de la tension appliquée, une asymétrie très nette dans le comportement électrique. En particulier, les fuites sont nettement moins importantes lorsque la tension appliquée est négative.

En outre, pour une tension appliquée de +10 V, l'amplitude mesurée du courant de fuite est plus importante dans le cas des grains plats (190 fA) que pour les bâtonnets (160 fA). Néanmoins, ces valeurs "brutes" de courants de fuite ne sont pas directement comparables. Il faut effectivement les corriger de la différence de hauteur ($h \sim 80$ nm, d'après la Figure 110) existant entre les deux types de grains, en considérant une épaisseur moyenne $e = 450$ nm (mesurée par profilométrie) pour les grains plats, et une épaisseur $e' = 450 + h = 530$ nm pour

les bâtonnets. Ainsi, pour une tension négative appliquée, il n'y a pas de différence notable entre les courants de fuite mesurés pour les deux types de grains (Figure 118b). Par contre, pour une tension positive, on constate que les deux courbes se rapprochent sensiblement, mais qu'il demeure toujours un écart (Figure 118b). Par exemple, pour un champ électrique local "E" ~ 150 kV/cm, les fuites mesurées sur les grains plats (130 fA) restent toujours supérieures à celles mesurées sur les bâtonnets (100 fA). De fait, l'effet d'épaisseur existe bien entendu, mais ne peut pas expliquer toutes les différences observées entre les deux types de grains.

Les mesures TUNA et PFM ont montré que les grains plats possèdent la plus forte activité piézoélectrique locale, mais également un comportement plus fuyant que les bâtonnets. Les deux effets épaisseur/orientation existent donc. Par ailleurs, lors du test de polarisation, nous avons vu que tous les grains ne présentaient pas le même comportement vis-à-vis du champ appliqué : les domaines des grains à forme géométrique peuvent être renversés tandis que les grains plats ont plutôt tendance à se dépolariiser très rapidement. En outre, des effets de pointe peuvent apparaître au niveau des bâtonnets, du fait de leur forme singulière. Ces effets de pointe conduiraient alors à augmenter de façon importante le champ électrique local au niveau des grains à forme géométrique et expliquerait le renversement préférentiel des bâtonnets par rapport aux grains plats. Par ailleurs, il se peut que les courants de fuite plus importants au niveau des grains plats conduisent à "récupérer" davantage de charges au niveau des bâtonnets : les charges ne "pouvant" pas rester au niveau des grains plats iraient alors se loger au niveau des grains en forme de bâtonnets. Là encore, il y aura donc apparition d'un champ électrique plus grand qui permettrait de faire basculer plus facilement les domaines.

II. 2. 3. Conclusion

L'étude de l'influence de la composition de la cible (enrichissement en Bi, appauvrissement en Na) sur les caractéristiques structurales, microstructurales et électriques d'hétérostructures épitaxiées de type NBT/(110)Pt/(110)SrTiO₃ a mis en avant les points suivants :

- Quelle que soit la composition de la cible, une croissance épitaxiale simultanée de type (110) et (100) est obtenue ; l'orientation de croissance (110)NBT restant néanmoins fortement majoritaire.
- L'existence d'un désordre chimique, en particulier le long des rangées $\langle 100 \rangle^*$ du réseau réciproque.
- Une morphologie composée principalement de grains avec une forme de bâtonnets/"toits d'usine", allongés dans une direction, et qui coexistent avec des grains plats présents en plus faible proportion.
- Les propriétés ferroélectriques suivantes : une polarisation rémanente (P_r) de l'ordre de 7 à 14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, associée à un champ coercitif (E_c) de 68 à 85 kV/cm. Ces valeurs de polarisation rémanente se positionnent parmi les bonnes valeurs mesurées sur couches, tandis que le champ se rapproche de celui mesuré sur massif. En outre, un excès en Bi dans la cible (5 mol%) conduit à une meilleure forme globale du cycle ferroélectrique (saturation plus nette). En effet, la forme est peu arrondie pour les forts champs, vraisemblablement en raison d'une diminution des courants de fuite au sein de l'échantillon. En revanche, un déficit en sodium (5 mol%), combiné à ce même excès en bismuth (5 mol%), conduit clairement à une forte diminution de la polarisation rémanente.
- Dans les trois cas, les mesures diélectriques indiquent une permittivité ϵ_r variant de 225 à 410, à 10^5 Hz, associée à une valeur de $\tan\delta \sim 0,06 - 0,07$. L'excès en Bi mène à une augmentation de la permittivité tandis que les pertes restent à peu près constantes.
- Une activité piézoélectrique a été mise en évidence à l'échelle locale par PFM. La phase des grains en forme de bâtonnets est nettement plus "marquée" que celle des grains plats. Les bâtonnets semblent polydomaines, voire bidomaines, et composés de domaines à 180° l'un de l'autre. Enfin, il apparaît une nette différence de comportement suivant le type de grain sondé : un renversement préférentiel des bâtonnets par rapport aux grains plats du fond continu ; ces derniers ne semblant pas garder pas leur état de polarisation suite à l'application d'un champ électrique, en raison vraisemblablement de leur comportement plus fuyant.

II. 3. Réalisation d'hétérostructures NBT/Pt(111)/SrTiO₃(111) :

II. 3. 1. Introduction. État de l'art

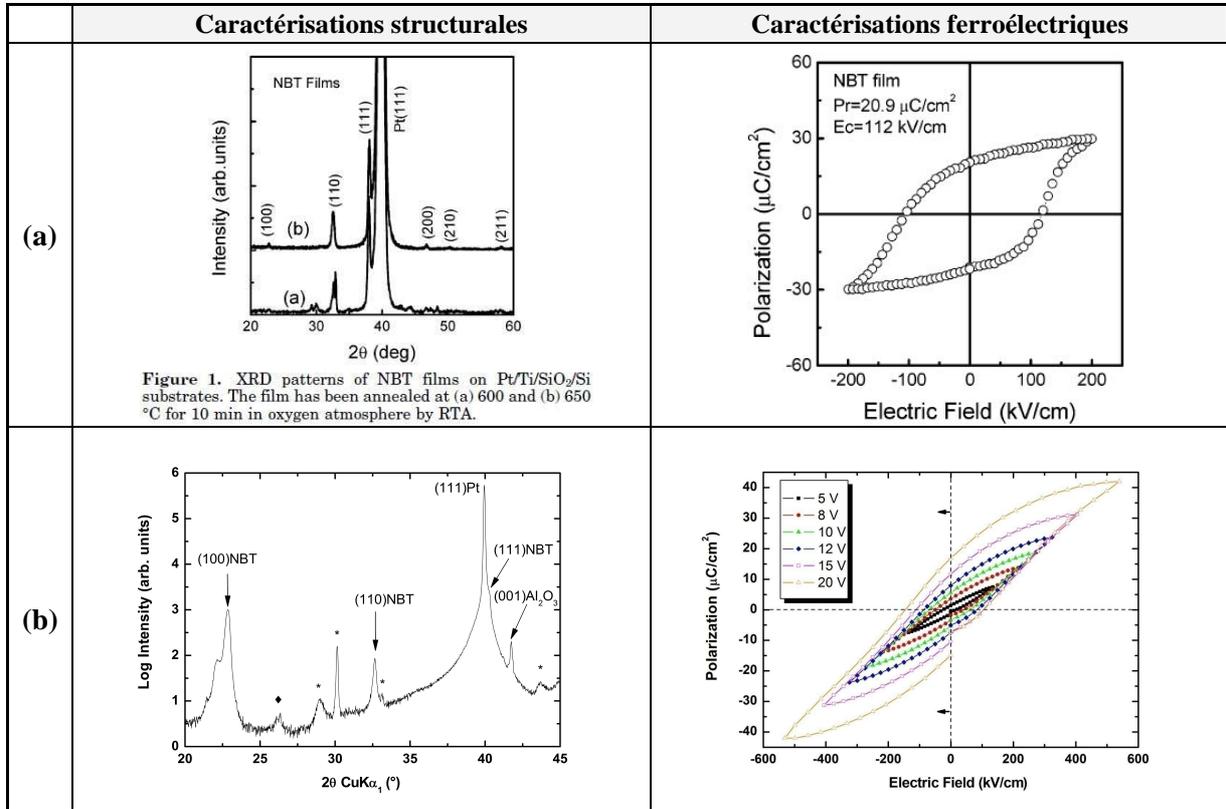


Figure 119 : Propriétés structurales et ferroélectriques de couches minces de NBT obtenues par :
(a) Tang *et al.* [133] et (b) Duclère *et al.* [139].

À ce jour, les meilleures performances ferroélectriques ont été reportées par Tang *et al.* [133], dans le cas de couches minces de NBT texturées (111), déposées par voie sol-gel sur Pt/Ti/SiO₂/Si (Figure 119a). Malgré tout, leur indexation de la réflexion (111) de NBT semble quelque peu erronée dans le sens où ces auteurs attribuent la réflexion (111) de NBT à une position angulaire de 38°¹⁵, alors que la fiche JCPDS de NBT indique que celle-ci se situe plutôt à 40,112°. La présence de l'orientation (111) dans ces films et l'interprétation des données qui en est faite est donc très incertaine.

Par ailleurs, une étude antérieure, réalisée au laboratoire [139] et concernant la croissance et les propriétés de couches minces de NBT déposées par PLD sur des électrodes épitaxiées de Pt(111) supportées par *c*-Al₂O₃, a montré l'existence d'une compétition de

¹⁵ Cette valeur angulaire de 38° correspond vraisemblablement à la réflexion (111) du Pt, irradiée par une radiation W_L. En effet, λ_{WL} = 1,47635 Å et d_{111Pt} = 2,265 Å, et conduit à 2θ = 38,04°. Un tel artefact peut être observé quand le tube de RX vieillit. En effet, l'anticathode de Cu se recouvre de tungstène (W). Le tungstène provient du filament utilisé pour extraire les électrons qui bombardent l'anticathode en Cu [139].

croissance entre les trois orientations ((100), (110) et (111)) de la maille pérovskite de NBT. Toutefois, une certaine proportion de phases secondaires (10 vol%) (Figure 119b) est constatée. En utilisant de telles hétérostructures épitaxiées, les auteurs ont mis en évidence sans équivoque la possibilité de n'épitaxier que les cristallites de NBT orientées (111).

Enfin, une épitaxie (111) pure a été obtenue dans le cas des films minces de 0,95BF-0,05NBT par Wang *et al.* sur SrRuO₃(111)/SrTiO₃ par pulvérisation RF magnétron [172].

Dans cette partie, nous nous sommes donc attachés à appréhender les paramètres permettant d'obtenir des films minces monophasés de NBT présentant une épitaxie (111) pure, associée à de bonnes performances ferroélectriques.

II. 3. 2. Films minces de NBT déposés sur Pt(111)/SrTiO₃(111) : Influence de la composition en Bi

L'utilisation d'un substrat monocristallin de (111)SrTiO₃, plutôt que de saphir-*c*, permet d'améliorer la qualité de l'épitaxie (111) de l'électrode de Pt (cf. § I. 1.). C'est la raison pour laquelle nous travaillerons avec une hétérostructure de type Pt(111)/SrTiO₃(111) et non Pt(111)/*c*-Al₂O₃ [139].

II.3.2. a) Échantillonnage et composition chimique

Nous avons vu précédemment, dans le cas de la croissance de couches minces de NBT déposées sur Pt(110)/(110)SrTiO₃, que la cible (5+5) conduisait à une forte réduction des performances ferroélectriques (chute de la valeur de la polarisation rémanente). Ainsi, dans cette étude, nous n'emploierons que les cibles (10+0) et (10+5) (Tableau 25) afin de réaliser nos dépôts.

Les films présentés dans ce paragraphe appartiennent à la même campagne de dépôt que ceux réalisés sur Pt(110) (Campagne n°4). Ainsi, d'après les analyses de composition chimique réalisées par RBS sur un film mince de NBT déposé sur (100)MgO dans les mêmes conditions expérimentales, l'ablation d'une cible de NBT enrichie en 10 mol% en Na (Cible 10+0) conduit à un film mince quasi-stoechiométrique (rapport Bi/Ti égal à 0,51).

Échantillon n°	NBT 22	NBT 23
Cible utilisée-Na+Bi	Cible-10+0	Cible-10+5
Bi/Ti mesuré	0,51	0,54-0,55

Tableau 25 : Échantillonnage de couches minces de NBT déposées sur Pt(111)/SrTiO₃(111) en fonction de la composition de la cible.

La composition chimique des films est indiquée à titre comparatif car cette dernière a été déterminée par RBS sur des couches de NBT déposées sur (100)MgO dans les mêmes conditions.

Les films ainsi préparés appartiennent à la campagne de dépôt n°4.

II.3.2. b) Caractérisations structurales

➤ Orientation de croissance des films

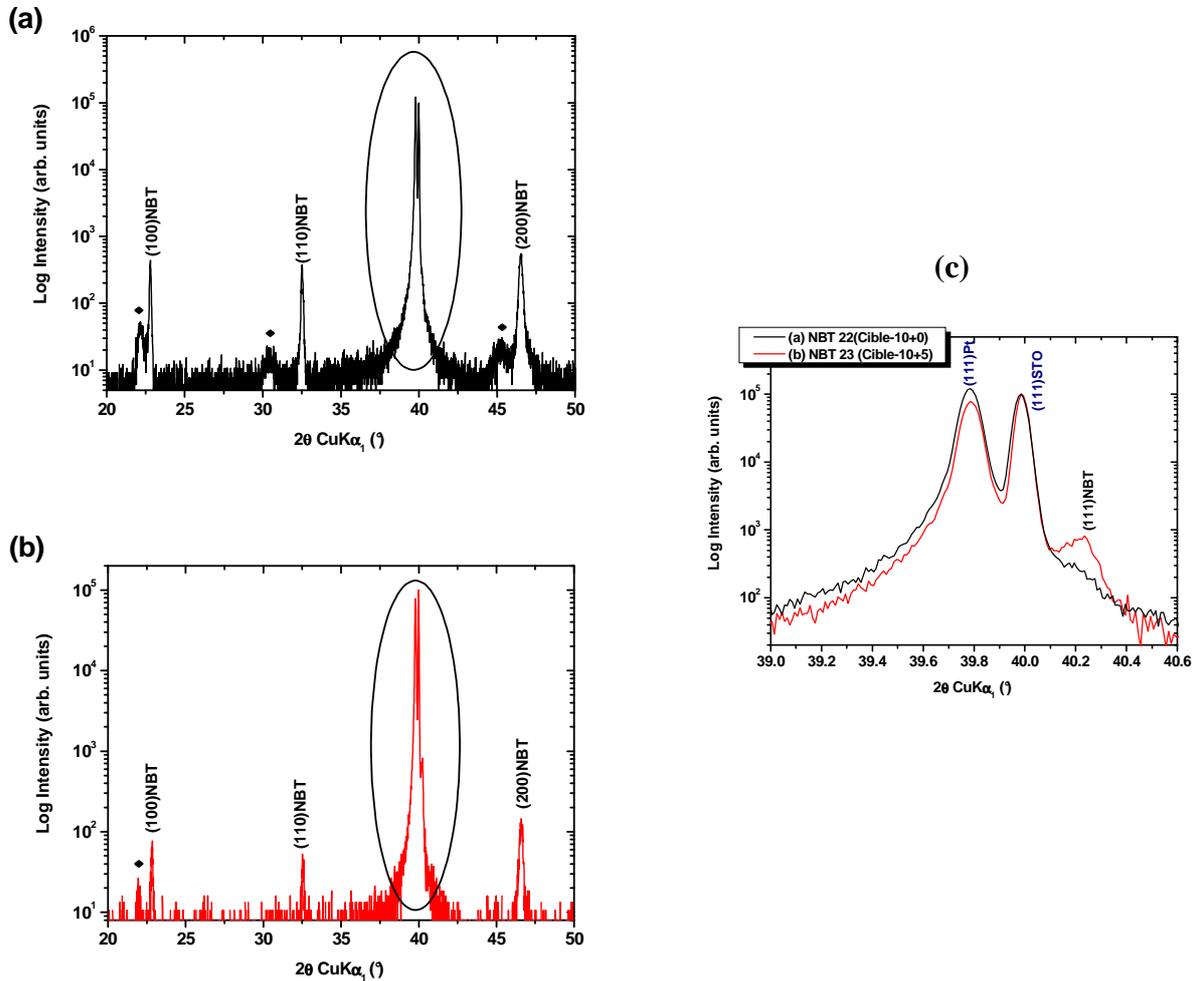


Figure 120 : Diagramme de diffraction des rayons X en mode (0-2θ) de couches minces de NBT déposées sur Pt(111)/SrTiO₃(111), d'épaisseur 450 nm, en fonction de la composition de la cible : (a) Cible-10+0 (NBT 22), (b) Cible-10+5 (NBT 23). Le symbole ♦ correspond à une phase secondaire. (c) Zoom sur la zone angulaire [39° – 40,5°] montrant les raies (111) du Pt, STO et NBT. Note : l'intensité est représentée en unité logarithmique.

La Figure 120 présente les diagrammes de diffraction des RX de couches minces de NBT déposées sur Pt(111)/SrTiO₃(111) en fonction de la composition en Bi.

Le premier point consiste à remarquer que la couche élaborée à l'aide d'une cible enrichie en Bi (5 mol%) est quasiment monophasée (des traces de phase secondaire sont néanmoins détectées) tandis que la couche élaborée à l'aide la cible "standard" (cible ne contenant pas d'excès de Bi) présente une quantité de phase secondaire (marquée par ♦ sur la Figure 120) non négligeable (même si là encore, l'impression d'une grande quantité de phase secondaire est renforcée par l'échelle logarithmique). À l'heure actuelle, il est difficile de

déterminer la nature exacte de cette phase secondaire : nous pouvons simplement supposer qu'elle doit être reliée à un déficit en Bi. Néanmoins, d'après l'observation de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (largeur beaucoup plus importante dans le cas de la phase secondaire que dans le cas de NBT), il est possible de dire que l'épaisseur de cette phase secondaire doit être nettement plus réduite que celle du film de NBT à proprement parler. Nous supposons alors que cette phase aurait plutôt tendance à se positionner au niveau de l'interface Pt/NBT, même si un mélange intime de ces deux phases tout le long de l'épaisseur du film n'est pas à exclure.

Quelle que soit la composition de la cible, le NBT est cristallisé, en atteste la présence des trois réflexions de la pérovskite. Il existe donc de nouveau une compétition entre les trois orientations de croissance (111), (100) et (110). Cependant, cette compétition est clairement plus prononcée dans le cas du film "stœchiométrique" que dans le cas du film légèrement sur-stœchiométrique en Bi. *A contrario*, la réflexion (111) est nettement plus visible dans le cas du film légèrement sur-stœchiométrique en Bi (NBT 23) que dans le cas du film "stœchiométrique" (NBT 22), où on la distingue plus difficilement (Figure 120c) : dans ce dernier échantillon, la présence de la réflexion est néanmoins bien confortée par l'observation de la morphologie (Figure 122c). Un excès en Bi semble donc favoriser une orientation préférentielle (111). Par ailleurs, l'observation très nette de la réflexion (111) de NBT, à sa position angulaire reportée ici ($2\theta \sim 40,2^\circ$), confirme bien l'indexation totalement incorrecte des couches minces de NBT, réalisée par Tang *et al.* [133].

En outre, si l'on essaie de quantifier une telle orientation à partir du rapport d'intensité $I_{111\text{NBT}}/(I_{100\text{NBT}}+I_{110\text{NBT}}+I_{111\text{NBT}})$, celui-ci vaut 0,29 et 0,86, respectivement pour NBT 22 et NBT 23. Étant donné que celui-ci est de l'ordre de 0,16 dans le cas d'un échantillon de NBT pulvérulent, ces valeurs soulignent une forte orientation préférentielle (111) de nos couches.

Les valeurs de *rocking-curves* mesurées sur la réflexion (100) sont voisines de $0,5^\circ$ dans les deux cas tandis que pour la réflexion (110), elles valent respectivement $0,75^\circ$ et $1,4^\circ$ dans le cas des films élaborés à partir de la "cible standard" (NBT 22) et de la cible enrichie en Bi (NBT 23). Enfin, dans le cas de NBT 23, la valeur de la RC mesurée sur la réflexion (111) de NBT est de $0,48^\circ$, ce qui est caractéristique d'une faible mosaïcité.

➤ Croissance épitaxiale des films

Aucun cliché ECP n'a été obtenu dans le cas de NBT 22, confirmant l'absence d'une éventuelle croissance épitaxiale, et ce, probablement en raison d'une compétition plus

prononcée entre les 3 orientations de croissance ((100), (110) et (111)) de la maille pérovskite de NBT.

Dans le cas de NBT 23, la relation dans le plan a été confirmée par canalisation d'électrons (Figure 121) ; en effet, celle-ci corrobore la présence d'une symétrie d'ordre 6 à travers la visualisation de 3 bandes orientées à 60° les unes par rapport aux autres et qui se rencontrent au centre de la projection, en définissant le pôle (111). On en déduit une épitaxie de type "cube sur cube", avec le pseudo-cube de NBT déposé sur un de ses sommets et orienté

avec sa diagonale parallèle à la direction normale au film :
$$\left\{ \begin{array}{l} [\bar{1}\bar{1}0] \text{Pt} // [\bar{1}\bar{1}0] \text{NBT} \\ (111) \text{Pt} // (111) \text{NBT} \end{array} \right.$$

II.3.2. c) Caractérisations microstructurales

- Dans le cas du film issu de la "cible standard", les trois familles de grains (grains plats, grains triangulaires/pyramidaux et grains en forme de bâtonnets/"toits d'usine") précédemment rencontrées d'aspect nettement différents sont observées (Figure 122a), en accord avec la compétition entre les trois orientations de croissance révélée par DRX.

- Dans le cas du film issu de la cible enrichie en Bi, la morphologie est plutôt homogène, avec un aspect "fondu" (Figure 122b), où les grains de forme pyramidale prédominent (en accord là aussi avec les données de diffraction des RX). Ces grains, nettement définis et facettés présentent clairement un ordre dans le plan, en accord avec la symétrie d'ordre 6 mise en évidence par canalisation d'électrons.

II.3.2. d) Caractérisations ferroélectriques et diélectriques

La présence d'un cycle ferroélectrique dans les deux cas (Figure 123) atteste du comportement ferroélectrique du matériau ainsi élaboré.

Dans le cas du film présentant un excès en Bi (NBT 23), *i.e.* le film présentant une croissance épitaxiale fortement marquée selon l'orientation (111), nous n'avons malheureusement pas pu appliquer un champ plus fort en raison d'importants courants de fuite. Ceux-ci peuvent être liés à la forte densité de joints de grains et à la rugosité importante de cet échantillon ; cette dernière est effectivement susceptible d'entraîner un mauvais contact électrique entre la couche et les plots supérieurs de Pt. Ainsi, l'échantillon majoritairement épitaxié (111) ne conduit qu'à des performances relativement décevantes (rappelons que l'orientation (111) correspond à la configuration supposée "idéale" où le vecteur polarisation se trouve aligné perpendiculairement à la surface).

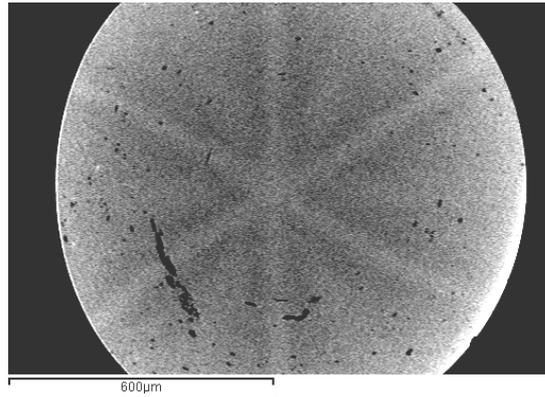


Figure 121 : Diagramme de canalisation d'électrons (ECP) obtenu dans le cas d'un film de NBT épitaxié sur (111)Pt/(111)SrTiO₃ (NBT 23).
La symétrie d'ordre 6 mise en évidence est caractéristique de l'orientation (111) des films de NBT.

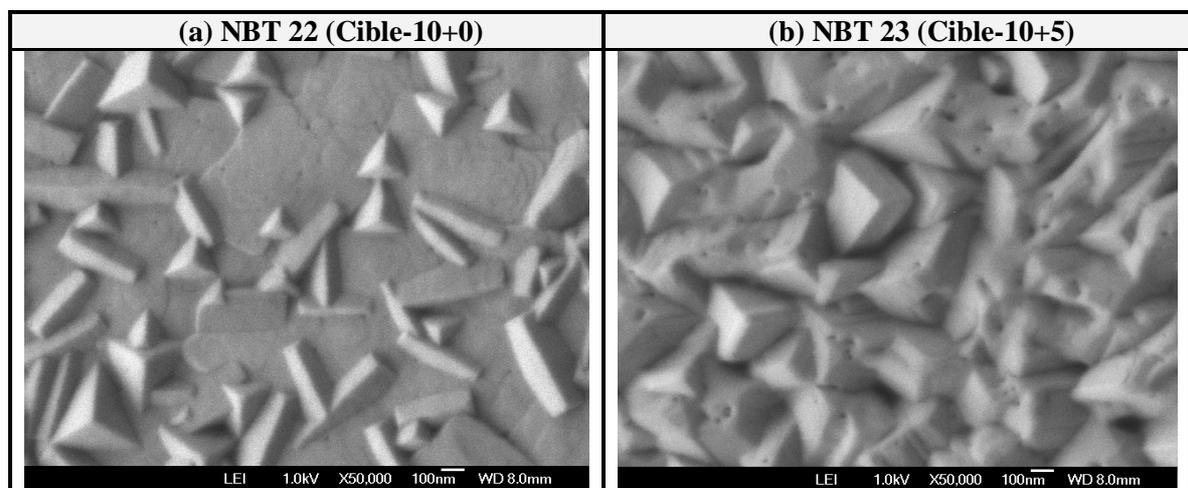


Figure 122 : Microstructure typique observée par MEB ($\times 50\,000$) de films minces de NBT déposés sur Pt(111)/SrTiO₃(111) dans le cas :

- (a) d'une compétition prononcée des diverses orientations de croissance (100), (110) et (111),
- (b) d'une croissance épitaxiale selon l'orientation (111).

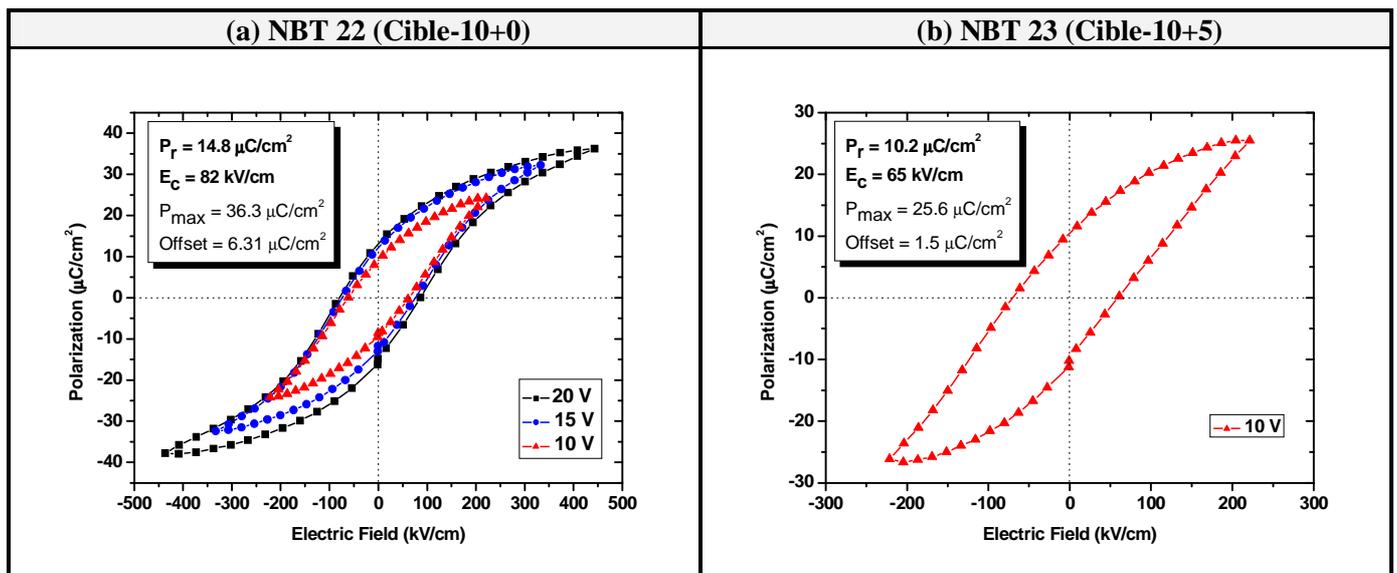


Figure 123 : Cycles d'hystérésis P(E) de films minces de NBT déposés sur Pt(111)/SrTiO₃(111) en fonction de la composition de la cible : (a) Cible-10+0 (NBT 22) et (b) Cible-10+5 (NBT 23).

Conditions : RT, 5 ms. Les cycles sont recentrés par rapport à l'"offset" de polarisation, indiqué en insert.

En effet, la forme du cycle d'hystérésis n'est pas satisfaisante (cycle déformé sans saturation) et les valeurs atteintes de polarisation rémanente et de champ coercitif sont respectivement : $P_r = 10,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 65 \text{ kV}/\text{cm}$ (Figure 123b). Néanmoins, si l'on compare les propriétés ferroélectriques des deux échantillons élaborés, pour un même champ appliqué de $220 \text{ kV}/\text{cm}$ (soit une tension de 10 V , pour les épaisseurs mises en jeu), on constate que celles-ci sont relativement similaires.

Les meilleures performances sont finalement obtenues dans le cas de NBT 22, où une polarisation rémanente $P_r = 14,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un champ coercitif $E_c = 82 \text{ kV}/\text{cm}$ sont mesurés pour un champ appliqué $E_{\text{appl}} = 450 \text{ kV}/\text{cm}$ (Figure 123a). Les valeurs de polarisation rémanente restent inférieures à celles de Tang *et al.* ($20,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [133]), mais de l'ordre de grandeur de celles déjà obtenues au laboratoire ($15,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [139]). Le point important est l'obtention d'un champ coercitif E_c beaucoup plus faible ($82 \text{ kV}/\text{cm}$) que ceux mesurés par Tang *et al.* ($112 \text{ kV}/\text{cm}$ [133]) et par Duclère *et al.* ($126 \text{ kV}/\text{cm}$ [139]), et qui se rapproche de celui mesuré sur matériau massif ($73 \text{ kV}/\text{cm}$). Ceci atteste d'une meilleure efficacité dans le renversement des domaines ferroélectriques.

En outre, dans le cas de NBT 22, les propriétés diélectriques suivantes ont été mesurées : une permittivité de $\epsilon_r \sim 440$ associée à des pertes $\tan \delta \sim 0,058$.

II.3.2. e) Conclusion

Il a été remarqué qu'un excès en Bi dans la cible permet de favoriser l'épitaxie (111) recherchée. En revanche, bien que l'orientation la plus favorable pour obtenir de bonnes performances ferroélectriques soit fortement majoritaire, les propriétés ferroélectriques ne "suivent" paradoxalement pas, vraisemblablement en raison de la microstructure (forte rugosité de surface impliquant d'importants courants de fuite). L'échantillon issu de la cible "standard" conduit à un film où les trois orientations de croissance sont en compétition et pour lequel une phase secondaire coexiste clairement avec NBT. Dans ce cas, les meilleures performances ferroélectriques ont été mesurées dans notre gamme d'échantillonnage : $P_r = 14,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 82 \text{ kV}/\text{cm}$.

Ces résultats soulignent plusieurs questions :

- Quelle est la nature exacte de cette phase secondaire ?
- Quel est son impact sur l'amélioration des performances ferroélectriques ?
- S'agit-il d'une phase de composition réellement différente ou bien de composition modérément déficitaire en Bi ?

- Quelle est la symétrie cristalline de cette phase : Tétraogonale ? Rhomboédrique ?
- Avons-nous au sein de nos films minces de NBT l'"équivalent" d'une zone de transformation morphotropique, où nous aurions la coexistence de NBT rhomboédrique et stœchiométrique avec NBT tétraogonale et déficitaire en Bi, voire d'une autre symétrie ? Il est en effet connu, qu'au sein de ces zones, les performances électriques du matériau sont nettement améliorées.

Tous ces points seront discutés plus loin dans ce chapitre.

Enfin, l'échantillon NBT 22 présente de manière très distincte trois types de grains et constituera un cas d'école pour relier la forme de la cristallite, son orientation et ses propriétés piézoélectriques et diélectriques locales par une étude PFM et TUNA (cf. fin du chapitre).

II. 3. 3. Solution proposée pour obtenir une épitaxie pure (111) de NBT

Les difficultés rencontrées quant à la réalisation d'une épitaxie pure de NBT selon les plans (111) sur une électrode de Pt épitaxiée (111) nous ont conduits à modifier la nature même de l'électrode inférieure. En effet, la littérature regorge d'articles relatant l'utilisation d'électrodes type oxyde, de structure pérovskite, parmi lesquelles : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [307], $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ [308], SrRuO_3 [168], LaNiO_3 [309], etc. L'utilisation d'une telle électrode permettrait ainsi de favoriser une croissance épitaxiale quasi-pure.

Notre choix s'est porté sur le titanate de strontium SrTiO_3 (STO) légèrement dopé en Nb (0,2 *at.* %) et orienté (111). Ce dopage confère au STO un certain caractère conducteur et permet "dans l'idée" son utilisation à la fois comme substrat et électrode inférieure. Nous précisons "dans l'idée" car, en réalité, les niveaux requis de dopage de STO par Nb, afin d'avoir un niveau de conduction suffisant, doivent être au moins 10 fois supérieur à 0,2 *at.* %. Nous n'avons donc malheureusement pas pu utiliser ce substrat afin de réaliser des mesures ferroélectriques.

En outre, ce type de substrat ne possède pas de transition de phase aux températures où nous allons l'utiliser et son paramètre de maille ($a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$) est très proche de celui de NBT ($a_{\text{NBT}} = 3,89 \text{ \AA}$). Ainsi, des films minces de NBT (Tableau 26) possédant différentes compositions en site A ont été déposés sur ces substrats monocristallins de STO:Nb (111).

II.3.3. a) Échantillonnage et composition chimique des films minces de NBT

Les analyses de composition chimique ont été effectuées par RBS sur des couches de NBT déposées sur MgO à l'aide des différentes cibles dans des conditions identiques. Le rapport Bi/Ti obtenu dans les trois cas est donné dans le Tableau 26.

Échantillon n°	NBT 24	NBT 25	NBT 26
Cible utilisée-Na+Bi	Cible-5+5	Cible-10+0	Cible-10+5
Bi/Ti mesuré	0,54	0,51	0,54

Tableau 26 : Échantillonnage de couches minces de NBT déposées sur SrTiO₃ (0,2at% Nb).

La composition chimique des films est indiquée à titre comparatif car cette dernière a été déterminée par RBS sur des couches de NBT déposées sur (100)MgO dans les mêmes conditions. Les films ainsi réalisés appartiennent à la campagne de dépôt n° 3.

II.3.3. b) Caractérisations structurales

➤ Orientation de croissance

La Figure 124 présente le diagramme de diffraction des RX de couches minces de NBT déposées sur substrat monocristallin SrTiO₃(111):Nb, en fonction de la composition de la cible. Lorsque le film de NBT est synthétisé à partir d'une cible enrichie en 10 mol% de Na (NBT 25, NBT 26), seules les réflexions (111) de STO et de NBT sont observées, aux positions angulaires respectives de 39,985° et 40,112° (Figure 125). Ceci témoigne au minimum d'une texture (111) pure. En revanche, dans le cas du film issu de la cible-5+5 (NBT 24), le pic (110) de NBT est présent tandis que la raie (111) semble absente, probablement noyée dans le pied du pic du substrat : on retrouve alors davantage la signature d'un échantillon polycristallin.

➤ Croissance épitaxiale

Les clichés ECP obtenus dans le cas des couches déposées à partir de la cible enrichie par 10 mol% Na sont identiques (Figure 126c) et sont caractéristiques de la symétrie d'ordre 6 de l'orientation (111) de NBT, montrant ainsi que l'arrangement des films dans le plan est inchangé avec la teneur en Bi (de 0 à 5 mol% dans la cible).

Dans ce cas, les relations d'épitaxie sont les suivantes : $\left\{ \begin{array}{l} (111)_{ST} // (111)_{NBT} \\ [111]_{ST} // [111]_{NBT} \end{array} \right.$.

Cependant, le diagramme de canalisation n'est pas aussi bien défini que celui observé dans le cas du substrat monocristallin (Figure 126a). Ceci s'explique par la forte rugosité de surface des échantillons (cf. Chapitre V).

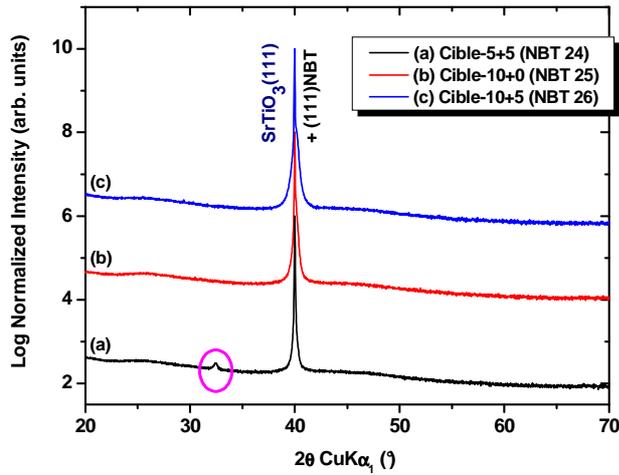


Figure 124 : Diagramme de diffraction des RX (θ - 2θ) de couches minces de NBT déposées sur substrat monocristallin $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ en fonction de la composition de la cible : (a) Cible-5+5 (NBT 24), (b) Cible-10+0 (NBT 25) et (c) Cible-10+5 (NBT 26).

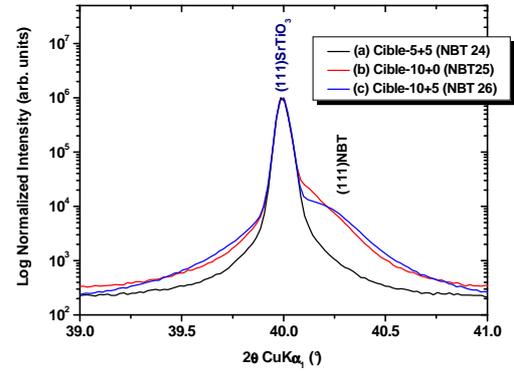


Figure 125 : Zoom autour des réflexions (111) du substrat de SrTiO_3 et de la couche mince de NBT.

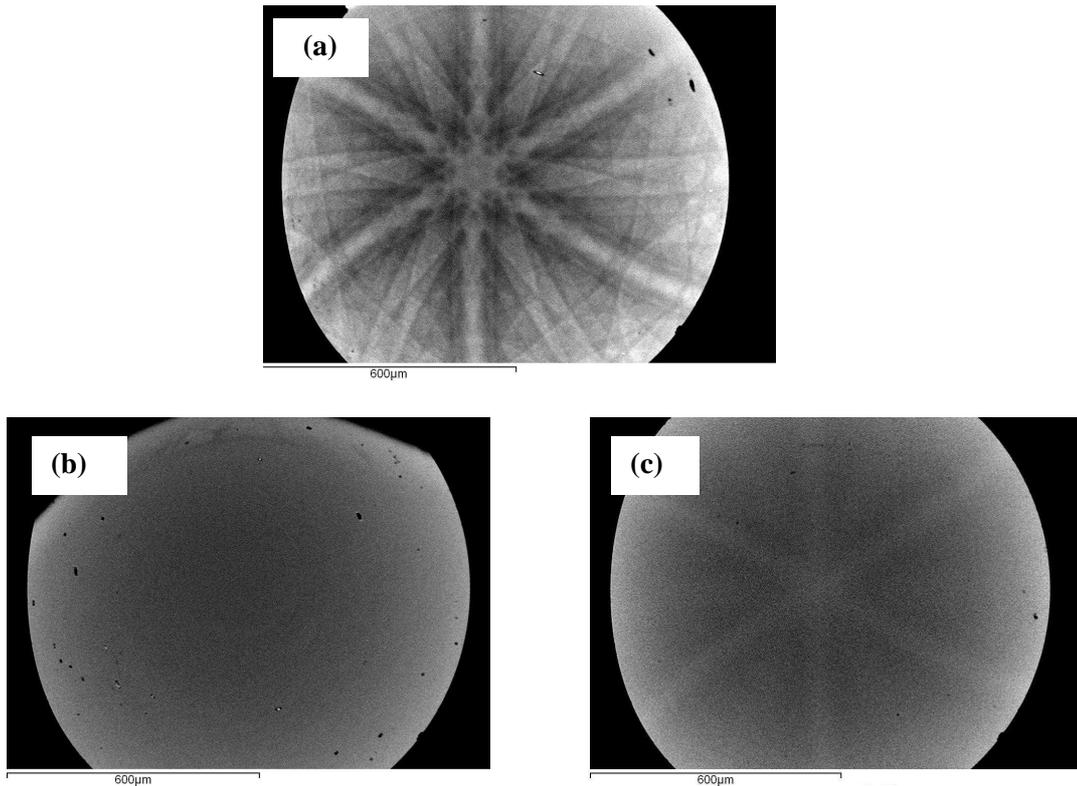


Figure 126 : Diagrammes de canalisation d'électrons (ECP) :

(a) du substrat $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ (0,2 at. %) (111).

(b) d'une couche de NBT, présentant une déficience en Na et un excès en Bi, déposée sur $\text{STO}:\text{Nb}$ (111).
Noter l'absence de contraste en accord avec la microstructure (cf. Figure 127).

(c) d'une couche de NBT épitaxiée (111) sur $\text{STO}:\text{Nb}$ (111). Noter la symétrie d'ordre 6 caractéristique de l'orientation (111) de la couche.

Dans le cas de la couche mince de NBT obtenue à partir de la cible-5+5, un cliché sans contraste est observé (Figure 126b). Les électrons incidents sont alors rétrodiffusés dans toutes les directions, signe de l'absence de croissance épitaxiale pour cet échantillon.

II.3.3. c) Caractérisations microstructurales

La Figure 127 présente l'évolution de la microstructure de films minces de NBT déposées sur STO:Nb en fonction de la composition de la cible.

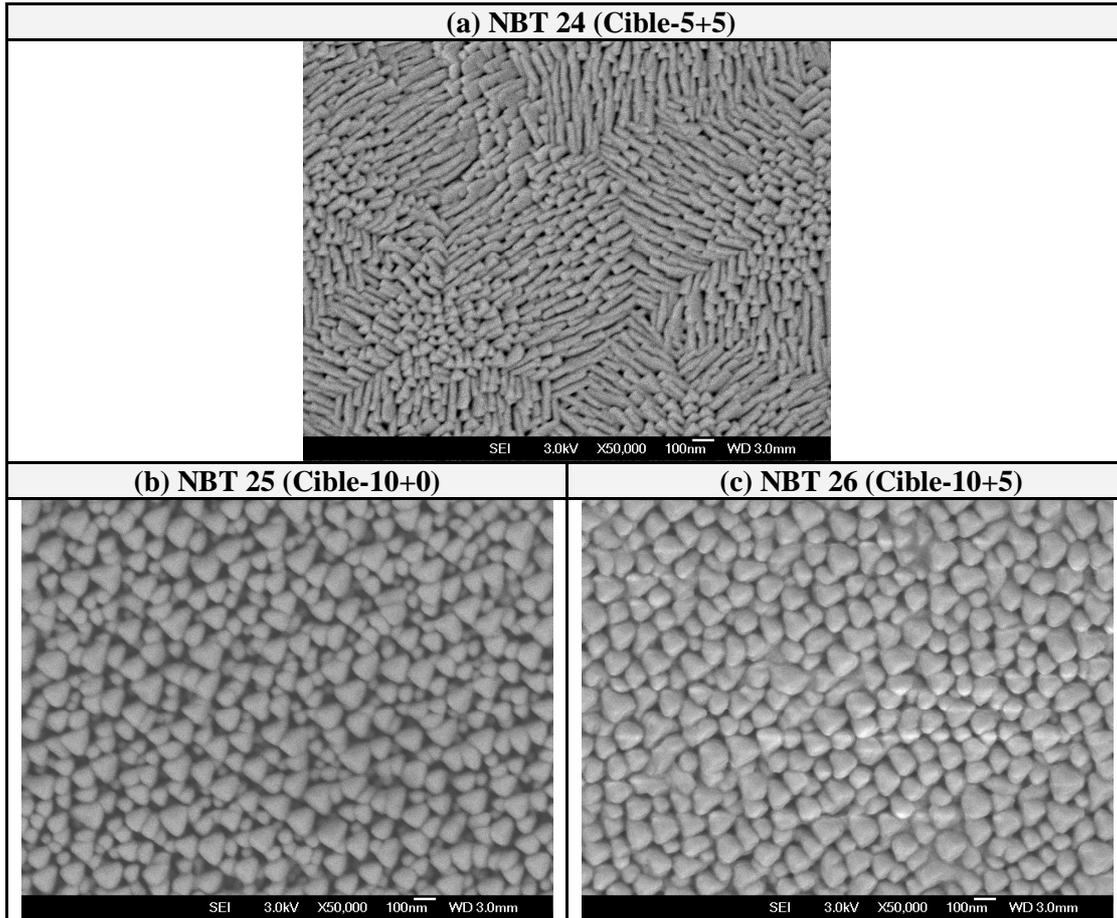


Figure 127 : Observation au MEB FEG de la microstructure ($\times 50\,000$) de couches minces de NBT déposées sur substrat de SrTiO_3 dopé 0,2 at. % Nb, en fonction de la composition de la cible :

(a) Cible-5+5 (NBT 24), (b) Cible-10+0 (NBT 25) et (c) Cible-10+5 (NBT 26).

Noter l'aspect "désordonné" de la surface de l'échantillon issu de la cible 5+5 (NBT 24), ainsi que la forme pyramidale des grains dans le cas des 2 derniers échantillons épitaxiés.

Dans le cas du film réalisé à partir de la cible-5+5, où un caractère polycristallin a été mis en évidence par DRX, la morphologie de compose de grains allongés, aléatoirement répartis (Figure 127a), tandis que dans les deux autres cas, seuls des grains pyramidaux, présentant un net arrangement dans le plan sont présents (Figure 127b, c). Notons enfin une augmentation de la densification de ces grains pyramidaux avec la teneur en bismuth.

II.3.3. d) Conclusion

Ces résultats sont très prometteurs car ils montrent qu'en utilisant un substrat monocristallin oxyde de $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ et en jouant sur la composition de la cible, il est possible d'obtenir des films minces de NBT monophasés et purement épitaxiés (111), *i.e.* sans compétition de diverses orientations de croissance comme ce fut le cas lors de croissance sur électrodes de Pt(111) épitaxiées. Ainsi, sous réserve de réaliser la croissance sur un substrat de SrTiO_3 fortement dopé en Nb, les mesures ferroélectriques peuvent être clairement envisagées.

Remarque : La croissance de NBT sur substrat monocristallin $\text{SrTiO}_3(111)$ non dopé sera abordée dans le cadre du Chapitre V.

II. 3. 4. Bilan : Films minces de NBT déposées sur des électrodes orientées (111)

L'une des grandes améliorations par rapport aux résultats antérieurs [139] est l'obtention de films minces de NBT monophasés ou quasi-monophasés sur électrodes de Pt épitaxiées (111). Ainsi, des films majoritairement épitaxiés (111) ont pu être élaborés même si une épitaxie (111) pure semble difficile à obtenir sur ce type d'électrode. La composition de la cible joue, dans le cadre de cette problématique, un rôle clé quant à l'orientation des cristallites dans le plan :

- Un film de NBT apparemment "polycristallin" est obtenu à partir de la cible standard (Cible-10+0),
- Seules les cristallites (111) de NBT s'épitaxient dans le cas du film issu de la cible enrichie en Bi (Cible-10+5).

L'introduction du film de Pt modifie complètement la croissance de NBT. Une croissance unique selon une orientation (111) est obtenue sur STO, indépendamment du taux de Bi dans la cible. Ainsi, pour une même orientation (111) de l'électrode inférieure et pour des structures possédant des paramètres de maille très proches ($a_{\text{Pt}} = 3,92 \text{ \AA}$ et $a_{\text{ST}} = 3,905 \text{ \AA}$), selon la nature de l'arrangement de la structure (cubique faces centrées (CFC) pour Pt, cubique simple (CS) pour STO), l'orientation de croissance est totalement modifiée. Les différences d'orientation de croissance observées peuvent provenir de :

(i) La différence de distribution de potentiel de surface entre les plans (111) pour les empilements CFC et CS qui influe sur les liaisons chimiques s'établissant entre NBT et les atomes de surface du Pt ou de STO,

(ii) La différence intrinsèque existant entre un métal et un oxyde,

(iii) La présence d'octaèdres oxygénés dans le cas de STO. Dans ce cas, la croissance est gouvernée par la continuité du réseau d'oxygènes. Par ailleurs, pour espérer obtenir du NBT (111) monophasé sur de telles hétérostructures, un contrôle des plans atomiques en surface du monocristal est nécessaire.

Quoi qu'il en soit, un comportement ferroélectrique a été mis en évidence. Les meilleures performances obtenues sont les suivantes : une polarisation rémanente $P_r = 14,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un champ coercitif de 82 kV/cm. Nous pouvons situer nos performances comme prometteuses en ce qui concerne les trois critères suivants : la saturation du cycle, la forme du cycle et les valeurs de champ coercitif et de polarisation. En outre, les valeurs de pertes diélectriques sont plutôt encourageantes ($\epsilon_r = 440$, $\tan \delta = 0,058$). L'amélioration de celles-ci est en grande partie à attribuer à l'orientation de l'électrode inférieure, qui permet une croissance de NBT selon la direction polaire. Notons enfin que dans certains cas, bien que l'épitaxie des cristallites (111) soit obtenue, les propriétés ferroélectriques restent inférieures en raison vraisemblablement d'un argument morphologique (forte rugosité de l'échantillon).

III. Bilan : Anisotropie des propriétés physiques (macroscopiques et locales) de couches minces de NBT épitaxiées déposées sur électrode de Pt :

III. 1. Propriétés macroscopiques de couches minces de NBT

Dans les paragraphes précédents, l'étude des propriétés structurales, microstructurales et ferroélectriques des couches minces de NBT déposées sur électrodes de platine épitaxiées présentant différentes orientations (NBT/Pt(111), NBT/Pt(100) et NBT/Pt(110)) ont mis en exergue à l'échelle macroscopique les caractéristiques résumées dans le Tableau 27¹⁶. À titre de comparaison, les propriétés obtenues dans le cas de films minces polycristallins de NBT déposés sur Pt/Si (cf. Chapitre III) sont également rappelées.

III. 1. 1. Propriétés structurales de couches minces de NBT

- Dans le cas de la **croissance sur électrodes de Pt épitaxiées (111)**, nous n'avons pas réussi à obtenir des films de NBT purement épitaxiés (111). En effet, il subsiste systématiquement une compétition d'orientations de croissance. Néanmoins, dans certains cas, l'orientation de croissance (111)NBT peut être fortement majoritaire.

- Dans le cas de la **croissance sur électrodes de Pt épitaxiées (110)**, les orientations (100) et (110) de NBT sont toutes deux présentes et épitaxiées ; l'orientation de croissance (110)NBT restant néanmoins fortement majoritaire.

- Dans le cas de la **croissance sur électrodes de Pt épitaxiées (100)**, l'orientation de croissance des films de NBT est purement (100) (sous réserve d'avoir peu de désorientation de l'électrode de Pt).

Ainsi, on constate qu'il est assez délicat de parvenir à une orientation pure des cristallites de NBT dans certains cas de figure traités. Cette étude devra donc être davantage poussée en essayant, par exemple, d'optimiser les paramètres de dépôt, tels que fluence et fréquence. Malgré tout, ces résultats sont prometteurs et une première tendance peut être présentée quant à la relation entre structure, orientation, morphologie et propriétés ; l'étude à l'échelle locale faisant l'objet de la deuxième partie.

¹⁶ Remarque : les résultats ne sont pas "directement comparables" entre eux car : (i) les films ont été élaborés lors de campagnes de dépôt différentes (donc légère variation de la température de dépôt), (ii) les films ne présentent pas d'orientation unique (en particulier, NBT 22) et (iii) les films ne possèdent pas tous la même épaisseur (donc le champ électrique réellement appliqué n'est pas le même).

		NBT/Pt(111)	NBT/Pt(100)	NBT/Pt(110)	NBT/Pt/Si
PROPRIÉTÉS STRUCTURALES		Compétition de croissance : (100)NBT + (110)NBT + (111)NBT (pouvant parfois être majoritaire)	(100)NBT	(100)NBT + (110)NBT majoritaire	Compétition de croissance
PROPRIÉTÉS MORPHOLOGIQUES		Trois types de grains	Grains plats	Grains en toit d'usine (majoritaire) + fond continu	Trois types de grains
PROPRIÉTÉS FERROÉLECTRIQUES	E_{appl} (kV/cm)	440	330	240	320
	P_r ($\mu C/cm^2$)	14,8	12,6	14,1	6,7
	E_c (kV/cm)	82	94	85	77
	P_r/P_{max}	0,41	0,47	0,52	0,29
	Offset ($\mu C/cm^2$)	6,3	8	4,2	1,9

Tableau 27 : Récapitulatif des principales caractéristiques de couches minces de NBT déposées sur des électrodes de Pt présentant différentes orientations : Pt(111), Pt(100), Pt(110) et Pt/Si.

Les propriétés reportées dans ce tableau ont été mesurées sur films de NBT déposés à partir de la cible "référence" (Cible 10Na).

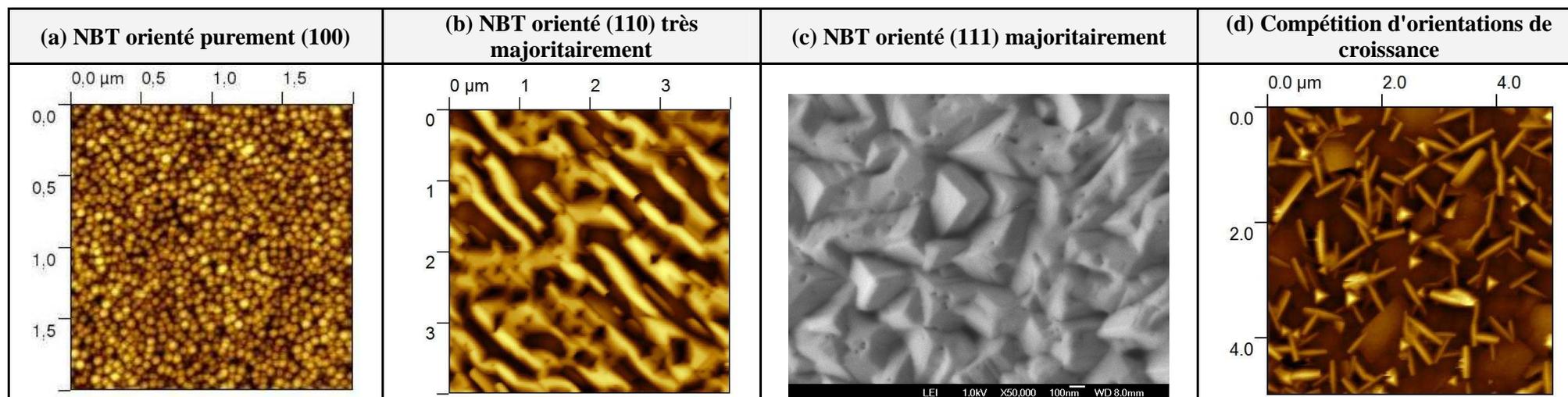


Figure 128 : Propriétés microstructurales de couches minces de NBT déposées sur des électrodes de platine épitaxiées présentant différentes orientations :

(a) NBT/Pt(100)/MgO(100), (b) NBT/Pt(110)/SrTiO₃(110), (c) NBT/Pt(111)/SrTiO₃(111) : cas d'une orientation majoritairement (111) et (d) NBT/Pt(111)/SrTiO₃(111) : cas d'une compétition d'orientations de croissance.

Par ailleurs, une autre caractéristique de nos films minces est la présence d'une forte asymétrie aux bas angles de diffraction des raies ($h00$). Une telle asymétrie est particulièrement très exacerbée lors de la croissance de films de NBT sur Pt(100). D'après les cartographies du réseau réciproque, cette asymétrie peut notamment s'expliquer par l'existence d'un gradient de composition chimique s'opérant dans l'épaisseur de la couche. En effet, dans le cas de la croissance de films de NBT sur Pt(110), les cartographies du réseau réciproque indiquent même la présence de traînées diffuses très prononcées le long des rangées $\langle 100 \rangle^*$ (Figure 106), qui trouvent leur origine dans l'existence d'un désordre, majoritairement d'origine chimique, à travers l'épaisseur des films, combiné probablement aussi à une forte densité de fautes d'empilement le long de ces mêmes directions.

Dans le même registre, l'apparition d'un pic de diffraction supplémentaire (marqué par ♦ sur les Figures 102 et 120), et situé à une plus faible valeur angulaire ($2\theta = 22 - 22,15^\circ$) que les raies ($h00$), peut également se produire en fonction de la composition des cibles utilisées. Ce pic est clairement mis en évidence dans le cas des films réalisés lors de la campagne de dépôt n°4.

L'origine d'un tel pic est délicate à appréhender :

- 1) Il peut s'agir simplement d'une **phase secondaire**, de composition chimique probablement plus pauvre en Bi. En effet, dans le cas de la croissance de films de NBT sur Pt(111), la présence de cette phase secondaire est clairement réduite lors de l'emploi d'une cible excédentaire en Bi (Cible-10Na+5Bi). Cette phase aurait alors tendance à être localisée plutôt à l'interface NBT/Pt, en raison de la très forte affinité du Bi et du Pt. Cependant, un mélange intime de NBT et de cette phase secondaire le long de l'épaisseur n'est pas à exclure.
- 2) Ce pic supplémentaire pourrait également résulter de la **coexistence de deux variétés polymorphiques de NBT**, comme par exemple des phases tétragonale et rhomboédrique de NBT. Le problème reviendrait alors à la création de l'équivalent d'une zone de transformation morphotropique (MPB). M. Ahart *et al.* [310] ont en effet montré la possibilité de créer une MPB au sein de PbTiO_3 pur, sous l'effet de la pression. De même, Zeches *et al.* ont montré qu'il était possible d'induire une *strain driven MPB*, en jouant sur l'état de contraintes du film de BiFeO_3 [88]. Dans le cas de notre étude sur les films de NBT, l'effet de la pression serait remplacé principalement par l'effet de composition chimique, ainsi que l'effet de contraintes. En outre, il faut souligner que la signature d'une forte déformation tétragonale avait été mise en évidence par DRX et TEM lors de l'étude de films de NBT polycristallins déposés sur Pt/Si (cf. Chapitre III). Cette hypothèse de la présence d'une phase

tétragonale, stabilisée par des effets chimique (déficit en Bi par exemple) et/ou de contraintes, apparaît donc tout à fait sérieuse. Des études structurales complémentaires sont néanmoins nécessaires pour étayer une telle hypothèse de l'existence d'une MPB au sein de nos échantillons.

- 3) Enfin, la présence d'un désordre chimique pourrait conduire à la **coexistence de deux phases pérovskites, de symétrie identique, mais de compositions chimiques différentes** (une avec la composition nominale $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ et l'autre d'une composition très probablement déficitaire). Ces deux pérovskites présenteraient alors deux valeurs nettement différentes de paramètres de maille : $a = 3,89 \text{ \AA}$ pour la phase stœchiométrique et $a = 4,01 \text{ \AA}$ pour la phase supposée déficitaire en Bi.

De toutes ces hypothèses, nous pensons que les deux premières sont les plus plausibles. La dernière apparaît moins probable car les paramètres de la maille pseudo-cubique sont très différents. De plus, l'existence d'un déficit en Bi proche de l'interface NBT/substrat apparaît crédible suite aux mesures comparatives effectuées par RBS sur des films de NBT déposés sur substrats de $c\text{-Al}_2\text{O}_3$, et aux mesures EDS, qui ont montré que la composition de la cible changeait au cours du dépôt et que la zone ablatée devenait excédentaire en Bi. Il est donc possible, en raison de la modification de la stœchiométrie de la cible, que celle des films soient déviées.

III. 1. 2. Propriétés microstructurales de couches minces de NBT

La Figure 128 résume les caractéristiques microstructurales des diverses couches minces épitaxiées étudiées dans le cadre de ce chapitre. Ainsi,

- Dans le cas d'un film de NBT purement orienté (100), la morphologie se compose de petits grains présentant une forme arrondie,
- Dans le cas d'un film de NBT orienté très majoritairement (110), la morphologie se caractérise par la présence de grains en forme de bâtonnets/"toits d'usine",
- Dans le cas d'un film de NBT orienté majoritairement (111), la morphologie se compose de grains de forme triangulaire/pyramidale.
- Dans le cas d'un film où règne une compétition de croissance entre les trois orientations principales de NBT (i.e. (100), (110) et (111)), on retrouve les trois types de grains précédemment cités, à savoir : des grains plats constituant le fond continu, en apparence surplombés par les toits d'usine et les pyramides.

À travers tous ces exemples, le critère morphologique précédemment défini, à savoir grains plats = (100)NBT, bâtonnets = (110)NBT et triangles/pyramides = (111)NBT, est vérifié. Cette attribution forme de la cristallite/orientation est couramment rapportée dans la littérature, comme par exemple dans le cas de couches minces épitaxiées de $\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ [264] et BiFeO_3 [172][265], déposées sur $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$.

III. 1. 3. Propriétés ferroélectriques de couches minces de NBT présentant différentes orientations.

Dans le cas d'une structure rhomboédrique, le vecteur polarisation \vec{P} étant orienté selon la direction [111] du pseudo-cube, toutes les cristallites, qu'elles soient orientées (100), (110) ou (111), participent à la signature du comportement ferroélectrique.

Si l'on considère maintenant l'angle entre le plan sondé et le vecteur de polarisation, les valeurs "théoriques" de polarisation rémanente obtenues sont les suivantes :

- Pour un **film de NBT orienté (100)** : $P_r(100) = 38 \times \cos(54,74^\circ) = 22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,
- Pour un **film de NBT orienté (110)** : $P_r(110) = 38 \times \cos(35,26^\circ) = 31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.
- Pour un **film de NBT orienté (111)** : $P_r(111) = 38 \times \cos(0^\circ) = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Où les valeurs $54,74^\circ$, $35,26^\circ$ et 0° sont respectivement les angles entre le vecteur polarisation et la normale aux cristallites (110) et (100) et (111).

Dans le cas de nos couches minces de NBT déposées sur électrodes de Pt épitaxiées, les valeurs extraites indiquent une polarisation rémanente allant de 12,5 à 14,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, associées à une valeur de champ coercitif voisine de 80 – 95 kV/cm. Par rapport à la littérature, nous pouvons situer les performances mesurées comme vraiment correctes. En effet, les cycles présentent une bonne saturation d'une part, et le champ coercitif obtenu se rapproche de celui mesuré sur matériau massif d'autre part. Nos valeurs de polarisation rémanente P_r se situent parmi les plus fortes mesurées, mais restent toutefois inférieures aux meilleures performances reportées à ce jour par Tang *et al.* (20,9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [133]).

La Figure 129 récapitule les propriétés ferroélectriques de films minces de NBT en fonction de l'orientation de l'électrode inférieure. Celles-ci sont données à titre indicatif étant donné que les champs appliqués ne sont pas les mêmes pour les trois films présentant différentes orientations. En effet, ce dernier est égal à 330, 250 et 450 kV/cm, respectivement dans le cas des films orientés (100), (110) et (111).

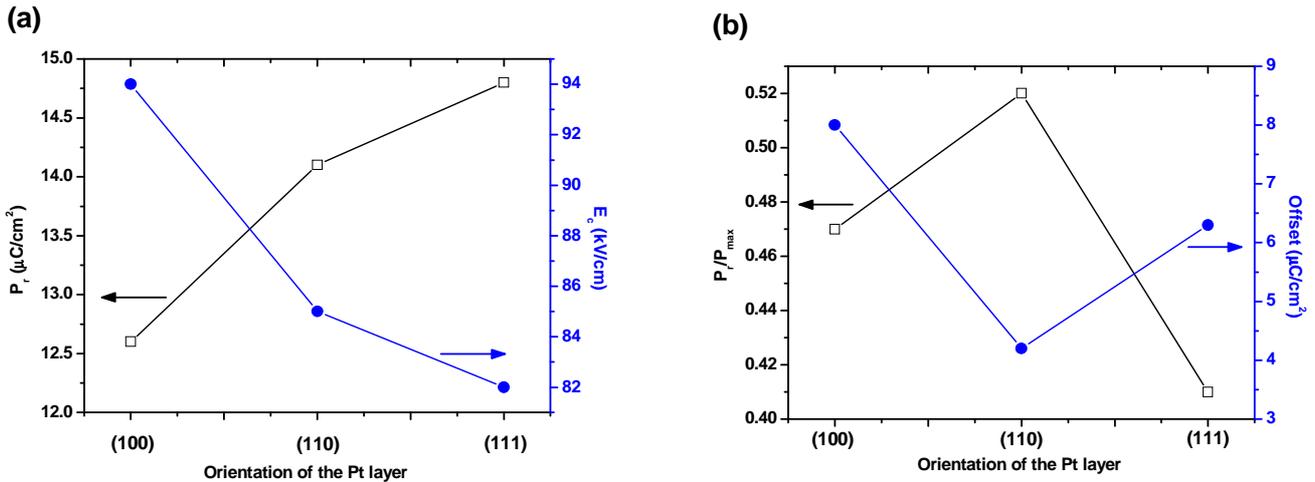


Figure 129 : Récapitulatif des propriétés ferroélectriques macroscopiques dans le cas de couches minces de NBT en fonction de l'orientation ((100), (110) et (111)) :

(a) Polarisation rémanente P_r et champ coercitif E_c ,

(b) Stabilité de la polarisation P_r/P_{max} et offset de polarisation.

Les résultats sont présentés à titre indicatif car le champ électrique appliqué n'est pas le même dans les 3 cas (330, 250 et 450 kV/cm, respectivement dans le cas des films orientés (100), (110) et (111)).

Bien que le film épitaxié (100) possède la plus petite valeur de polarisation rémanente et le film orienté (111) la plus grande valeur ($P_r = 14,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), nous ne pouvons rigoureusement rien en conclure quant à un effet d'orientation. En effet, dans ces deux cas, le champ appliqué n'est pas identique (respectivement 330 et 450 kV/cm) et la différence observée peut simplement résulter d'un effet d'amplitude de champ. Cependant, nous pouvons tout de même conclure que P_r (110) est réellement supérieure à P_r (100). En effet, dans ce cas, l'effet d'orientation et de champ jouent dans le "même" sens.

Dans la phase rhomboédrique, la direction de croissance suivant les plans (111) devrait théoriquement conduire aux valeurs maximales de polarisation. Nous avons partiellement mis en évidence une telle affirmation : en effet, l'hystérésis ferroélectrique est beaucoup plus marqué (meilleure qualité de la saturation, tenue aux forts champs) dans le cas du film orienté (111). Cependant, des conclusions définitives ne peuvent être tirées car, bien que l'orientation (111) soit présente, l'orientation (100) contribue très fortement au signal ferroélectrique (cf. observations morphologiques et données DRX). D'autre part, concernant les couches minces de NBT étudiées, il nous est difficile à ce stade d'affirmer avec certitude que celles-ci présentent effectivement une maille purement rhomboédrique. En effet, bien qu'à l'état massif NBT soit rhomboédrique, les contraintes induites par le substrat et le désordre chimique

rencontré, peuvent déformer le rhomboèdre, comme en atteste parfois la présence d'un éclatement des pics ($h00$), mais également l'absence du pic de surstructure rhomboédrique.

Une autre tendance concerne l'*offset* de polarisation avec l'orientation considérée. En effet, celui-ci semble fonction de l'orientation, avec une dépendance encore non élucidée. Néanmoins, si l'on se réfère aux graphes (Figure 129b), celui-ci est plus important lorsque la couche est orientée purement ($h00$). Ainsi, l'amplitude de l'*offset* pourrait être favorisée par la présence du désordre chimique mis en évidence dans les RSMs et qui se caractérise notamment par une asymétrie très prononcée des raies de diffraction ($h00$).

Enfin, la tendance concernant la stabilité de la polarisation, définie par le rapport P_r/P_{sat} , est à ce stade difficile à commenter. Celle-ci est maximale pour le film épitaxié (100).

III. 1. 4. Comparaison à des systèmes similaires

Le manque de données concernant les propriétés anisotropes de NBT nous a conduit à regarder des systèmes similaires (pérovskite rhomboédrique) tels que les PZT et BiFeO₃. Généralement, dans la littérature, les orientations (100) et (111) sont comparées, l'orientation (110) étant délaissée au profit des données mesurées sur matériau polycristallin.

- Résultats obtenus sur monocristaux de NBT-BT

Ge *et al.* ont étudié l'influence de l'orientation dans le cas de monocristaux de 0,95NBT-0,05BT [185] et ont établi le classement suivant :

$$P_r(111) > P_r(110) > P_r(100) \text{ et } E_c(100) > E_c(110) > E_c(111)$$

- État de l'art sur les couches minces de PZT

Dans le cas des PZT rhomboédrique, l'étude d'Oikawa *et al.* [277][311], menée sur matériaux massifs, dresse l'évolution suivante : $P_r(111) > P_r(110) > P_r(100)$. Cependant, il ne semble pas y avoir d'évolution claire en ce qui concerne la dépendance du champ coercitif avec l'orientation.

Dans le cas d'un PZT rhomboédrique, mis sous forme de couches minces [312], la tendance suivante a été présentée : $P_r(111) > P_r(100)$ et $E_c(111) > E_c(100)$. L'évolution du champ coercitif suivant l'orientation considérée a été expliquée de la manière suivante. Dans le cas d'une structure rhomboédrique, deux types de domaines existent dans les films orientés (111) : des domaines normaux à la surface du film (type I) ou inclinés d'un angle de 71° par rapport à cette normale (type II). Le renversement de la polarisation passe du type I au type II et change les dimensions du film, induisant alors des contraintes internes (Figure 113b). Dans

le cas de films orientés (100), les 4 orientations de la polarisation sont équivalentes et inclinées d'environ 55° par rapport à la normale de la surface (Figure 113a) et contribuent de manière équiprobable à la polarisation mesurée. Ainsi, le renversement de ces domaines n'implique pas de déformation du film, ce qui explique pourquoi le champ E_c requis est plus important dans le cas d'un film orienté (111).

- État de l'art sur les couches minces de BiFeO_3

Wang *et al.* ont montré qu'en jouant sur les contraintes hétéroépitaxiales, il était possible d'améliorer les propriétés ferroélectriques [87]. Li *et al.* ont reporté que suivant l'orientation, la structure du film de BF était différente [278] : rhomboédrique pour une orientation (111) et monoclinique pour les films (101) ou (001), en raison des contraintes épitaxiales. Wu *et al.* [265] ont étudié l'évolution des propriétés ferroélectriques de couches minces de BF et de $0,95\text{BF}-0,05\text{NBT}$ [172], déposées sur $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$, en fonction de l'orientation. Ces différents résultats sont résumés en Figure 130.

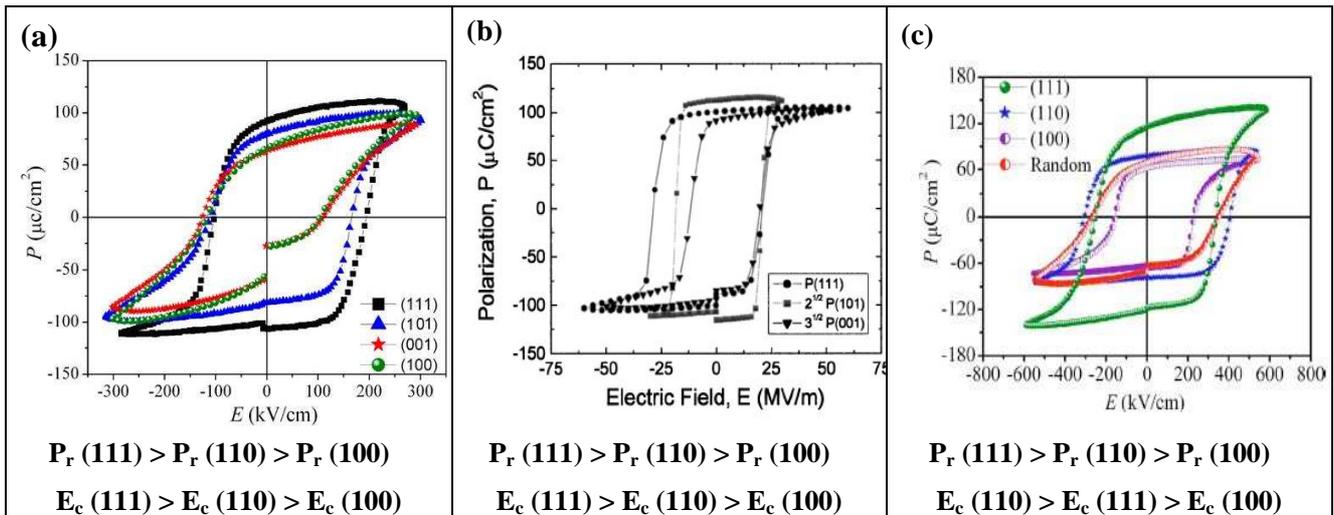


Figure 130 : Dépendance des propriétés ferroélectriques ($2P_r$ et $2E_c$) en fonction de l'orientation dans le cas de couches minces : (a) $0,95\text{BiFeO}_3-0,05\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ [172], et (b), (c) BiFeO_3 [278] [265].

Par rapport à nos mesures réalisées sur couches minces de NBT, nous voyons qu'une tendance très claire se dégage en ce qui concerne l'évolution de la polarisation rémanente avec l'orientation considérée, à savoir $P_r(111) > P_r(110) > P_r(100)$. Il existe cependant moins de consensus pour le champ coercitif.

III. 2. Anisotropie des propriétés à l'échelle locale

III. 2. 1. Rappel(s) sur cet échantillon

Afin d'avancer dans la compréhension des propriétés électriques anisotropes de nos couches minces de NBT, nous nous sommes intéressés à un échantillon déposé sur électrode de Pt épitaxiée (111) et présentant un mélange de diverses orientations de croissance¹⁷.

- L'étude par diffraction des rayons X (θ - 2θ , φ -scan) révèle une compétition de croissance entre les 3 orientations cristallines de la structure pérovskite : (100), (110) et (111) (Figure 120a). Nous faisons ici abstraction de la phase secondaire (car cela ne présente que très peu d'intérêt dans le cadre de cette étude).

- La morphologie met en exergue cette compétition de croissance (Figure 131). En effet, la surface de l'échantillon se compose de trois types de grains, à savoir des grains plats (indexés (100)) constituant le fond continu, surplombés en apparence par des grains à forme pyramidale (indexés (111)) et des grains en forme de bâtonnets/"toits d'usine" (indexés (110)).

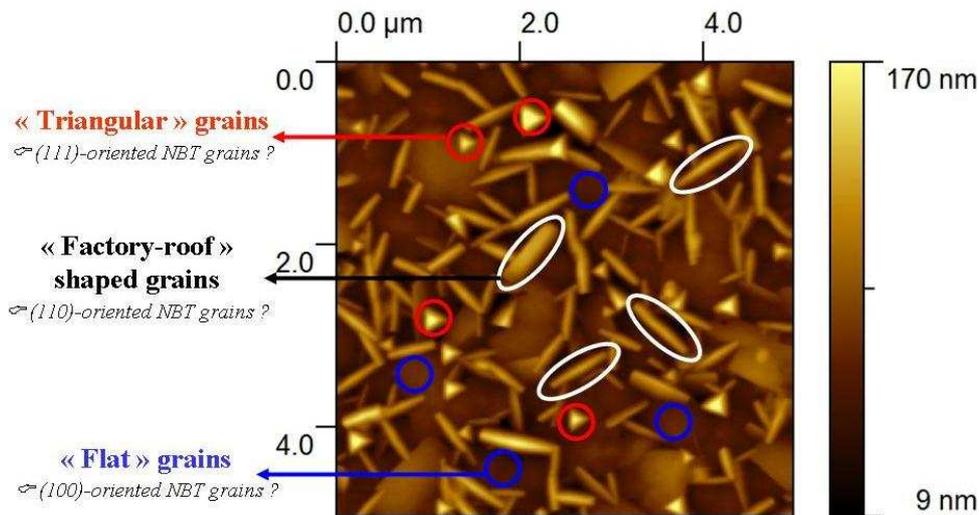


Figure 131 : Topographie obtenue par AFM d'une couche mince de NBT déposée sur Pt(111)/SrTiO₃(111), où coexistent 3 types de grains : des grains plats constituant le fond continu (bleu), des grains en forme de bâtonnets ou "toits d'usine" (blanc) et des grains pyramidaux (rouge). Zone balayée : (5 × 5) μm².

Ce type d'échantillon est très "précieux" dans le sens où il va nous permettre de sonder les propriétés locales de chaque famille de grains. Chaque famille de grains correspondant à une orientation cristallographique différente, il sera alors envisageable d'accéder à l'anisotropie des propriétés locales (piézoélectriques et électriques).

¹⁷ Cet échantillon est présenté en détail dans le cadre du paragraphe II. 3.

III. 2. 2. Propriétés piézoélectriques à l'échelle locale

Le but de cette partie est de **corrélér la réponse piézoélectrique et diélectrique de la cristallite sondée avec son orientation cristalline** à savoir :

- Triangles/pyramides = cristallites de NBT(111) : quelle réponse PFM et diélectrique ?
- Grains plats = cristallites de NBT(100) : quelle réponse PFM et diélectrique ?
- Bâtonnets/toits d'usine = cristallites de NBT(110) : réponse PFM et diélectrique ?

III.2.2. a) Étude de la répartition des domaines ferroélectriques

L'image de topographie obtenue par AFM (Figure 132a) confirme le caractère relativement perturbé de la morphologie, avec la coexistence de trois types de grains. Compte tenu de la différence de hauteur moyenne existante entre ces trois types de grains, la rugosité est assez élevée : $R_{rms} = 24,7$ nm.

Plus précisément, la hauteur moyenne mesurée pour chaque type de grain (Figure 132b) est la suivante : $h_{\text{pyramide}} (170 \text{ nm}) > h_{\text{toit d'usine}} (125 \text{ nm}) > h_{\text{plat}} (75 \text{ nm})$. On en déduit donc la différence de hauteur entre les pyramides et les grains plats, ainsi que celle entre les toits d'usine et les grains plats, à savoir environ 100 et 50 nm, respectivement.

La Figure 133 montre l'image AFM et de piézoréponse acquises simultanément en mode contact. Le signal PFM se présente sous deux formes : l'amplitude (A) et la phase (φ) de la réponse piézoélectrique ($PR = A \cos \varphi$).

On peut établir une corrélation directe entre les zones qui répondent et la différence d'orientation cristallographique supposée des différents types de grains. Toutes les zones sondées donnent lieu à un contraste sur l'image PFM. En effet, l'imagerie PFM atteste de la présence de contrastes noirs et blancs pour tous les types de grains, mais principalement "gris", la différence entre ceux-ci étant l'amplitude de la réponse piézoélectrique (Figure 133b). Notons que celle-ci est plus importante dans le cas des grains plats. La nuance entre les grains pyramidaux et ceux en forme de bâtonnets est plus difficile à appréhender, mais il semblerait que la réponse des pyramides soit plus forte que celle des bâtonnets.

Les différences de réponse piézoélectrique (directement proportionnelles au d_{zz} local et à la tension appliquée, et non au "champ électrique" perçu comme on serait en droit de le penser de façon intuitive) obtenues sont liées aux différences d'orientation de chaque cristallite. Nous constatons également la présence de contrastes intermédiaires (contrastés "gris") sur l'image de phase [224]. Pour expliquer leur origine, des considérations structurales et des manipulations locales de polarisation des domaines ont été entreprises.

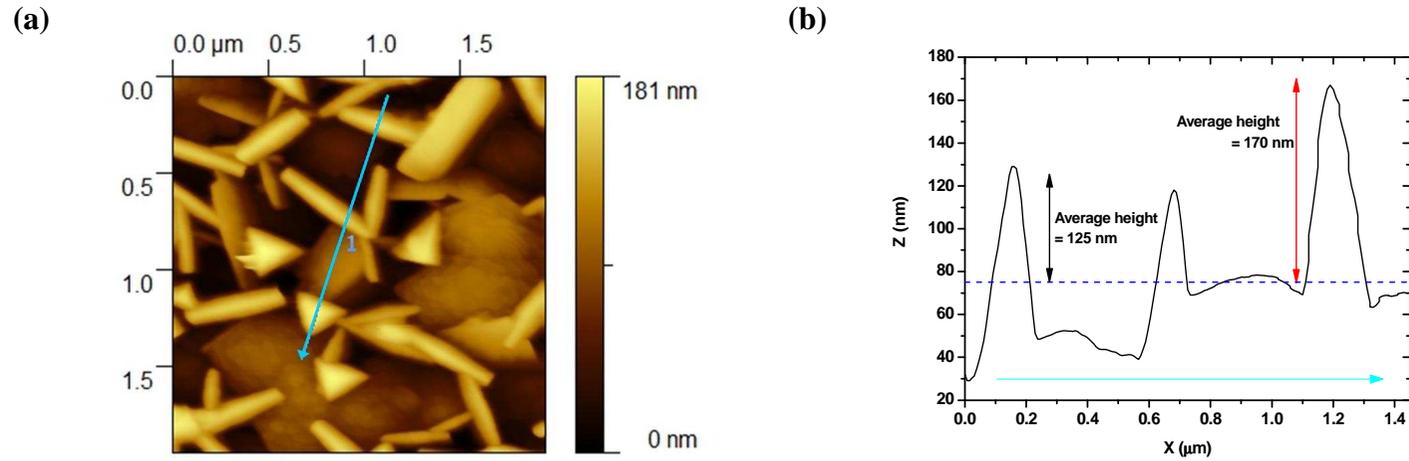


Figure 132 : Profil de hauteur indiquant une hauteur moyenne des grains pyramidaux et des bâtonnets/toits d'usine respectivement de l'ordre de 170 nm et 125 nm dans le cas d'une couche mince de NBT déposée sur Pt(111)/SrTiO₃(111) et présentant une compétition d'orientations de croissance.

La ligne en pointillés indique la hauteur moyenne de la surface de l'échantillon ; cette dernière peut être considérée comme la hauteur de référence.

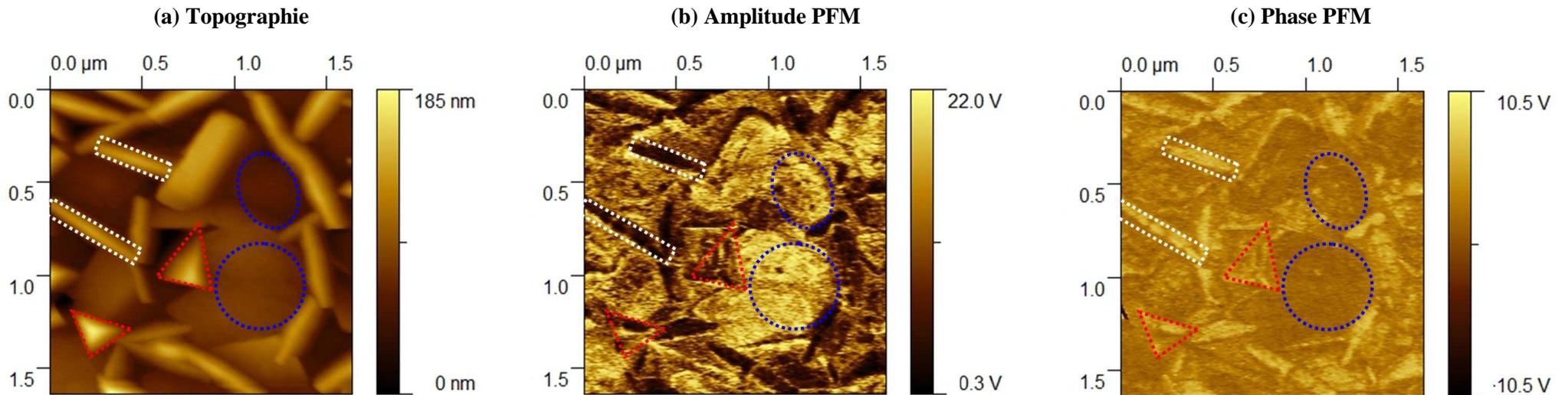


Figure 133 : (a) Topographie, (b) Amplitude et (c) Phase de la piézoréponse dans le cas d'un film mince de NBT déposée sur Pt(111)/SrTiO₃(111).

Noter la différence de contraste observé suivant le type de grain sondé.

a) 1. Considérations structurales

Si nous considérons la maille rhomboédrique, pour laquelle la polarisation spontanée est dirigée suivant la direction cristallographique [111], trois types d'orientations du vecteur de polarisation des domaines sont mis en évidence (Figure 113) :

- Pour des cristallites orientées (100), toutes les directions du vecteur polarisation sont inclinées d'un même angle par rapport à la normale à la surface du film, c'est-à-dire d'environ $54,74^\circ$. Ainsi, chaque direction possible des domaines contribuera à l'amplitude globale du signal piézoélectrique mesuré perpendiculairement à la surface du film.
- Dans le cas de cristallites orientées (111), le vecteur de polarisation peut être soit normal à la surface du film (domaine de type 1), soit incliné d'environ 71° par rapport à cette normale (domaine de type 2). Si les domaines orientés normalement à la surface conduiront à une réponse piézoélectrique très importante perpendiculairement à la surface du film, les domaines inclinés de 71° participeront peu à la piézoréponse globale.
- Pour des cristallites orientées (110), le vecteur de polarisation est soit incliné d'environ $35,26^\circ$ par rapport à la normale au plan du film (domaine de type 3), soit parallèle à la surface du film (domaine de type 4). Les domaines parallèles à la surface conduiront à une réponse nulle perpendiculairement à la surface du film tandis que les domaines inclinés de $35,26^\circ$ participeront fortement à l'amplitude de la piézoréponse globale.

La différence de contraste en amplitude, mesurée sur chaque type de grain, sera commentée plus loin dans ce chapitre car elle est complexe à interpréter dans le cas d'une structure rhomboédrique.

Il est néanmoins possible d'expliquer en partie les différences de contrastes de phase observées. En effet, si l'on considère la projection sur l'axe normal au plan du film de chaque type de vecteur évoqué plus haut, cette dernière est représentée mathématiquement par le cosinus des angles. Ici, les différents cosinus des angles sont : $\cos(54,74^\circ) = 0,58$, $\cos(35,26^\circ) = 0,82$, $\cos(0^\circ) = 1$ et $\cos(71^\circ) = 0,33$.

Dans le cas des cristallites orientées (111) et (110), le contraste de phase est assez difficile à appréhender en raison, à chaque fois, de l'existence de deux types d'orientation du vecteur polarisation pour les domaines : types 1 et 2, puis types 3 et 4, respectivement. De fait, ces deux types de domaines se traduisent dans l'image de phase par une gamme étendue de contraste. Cependant, il semble que le contraste de phase (Figure 133c) soit plus marqué ("en valeur absolue") pour les bâtonnets (cristallites (110)) que pour les grains plats

(cristallites (100)), ce qui suggèrerait que les bâtonnets seraient majoritairement structurés avec des domaines de type 3, et non de type 4. Une étude par PFM combinant imagerie PFM dans le plan (IPP) et hors du plan (OPP) pourrait permettre de compléter ces observations et distinguer au premier abord les contrastes observés [313].

Il existe une profonde différence dans la structuration des domaines ferroélectriques entre les films de NBT déposés sur Pt(110) et Pt(111). En effet, alors que dans le premier cas, les bâtonnets étaient polydomaines, ceux-ci sont, dans le cas présent, monodomaines. Une telle différence reste à être élucidée, mais nous savons d'ores et déjà que les cristallites (110) sont épitaxiées dans le premier cas, alors qu'aucune croissance épitaxiale de ces mêmes cristallites n'a été constatée dans le deuxième cas. L'observation attentive de la structuration des pyramides montre que celles-ci sont polydomaines (voir notamment la pyramide entourée en rouge, et située en bas à gauche sur la Figure 133b). Enfin, les domaines constituant les grains plats semblent être orientés dans le même sens.

a) 2. Test standard de renversement de la polarisation

Nous avons d'autre part réalisé des expériences de polarisation (test de lecture/écriture) à la surface du film de la même manière que précédemment (cf. § II. 2. e) 1.).

La Figure 134 présente les images PFM en phase et en amplitude obtenues à l'issue du test standard, ainsi que l'image AFM correspondante. Nous constatons que la polarisation de la surface a été globalement inversée par l'application de la tension. En effet, on obtient un carré de dimension $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$, qui apparaît noir sur l'image de phase autour duquel se trouve un carré de dimension $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$, au contraste opposé. Cela signifie que le vecteur de polarisation des domaines sondés par la pointe bascule d'un état de polarisation orienté hors du plan à un autre (domaines c^+ à c^- ou c^- à c^+).

Une observation plus attentive des zones polarisées suite au test de lecture/écriture indique en revanche l'inhomogénéité de ce *poling* (Figure 135). En effet, il subsiste des zones où la polarisation des grains/domaines ne s'est pas renversée suite à l'application de la tension.

Cette anisotropie très nette dans le retournement/basculement des domaines peut s'expliquer de deux façons :

(i) La présence de domaines éventuellement "gelés", dont la polarisation reste figée et ne peut donc être basculée par l'application d'un champ électrique externe. Ce "gel" des domaines est généralement attribué à la restriction du mouvement des parois de domaines et/ou à l'existence de lacunes d'oxygène [314].

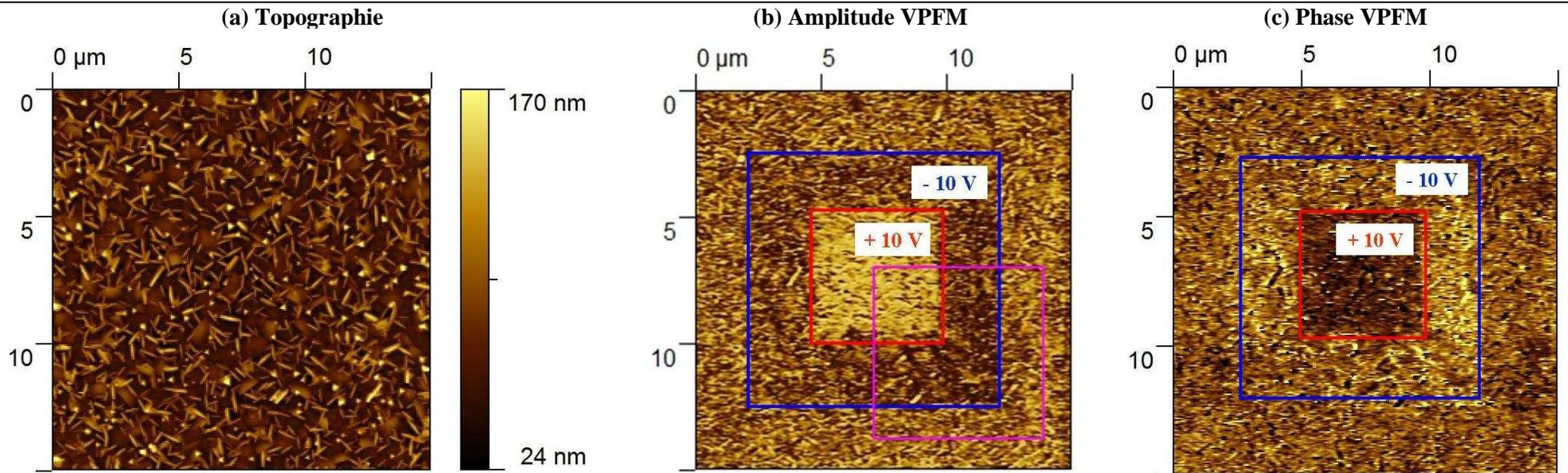


Figure 134 : (a) Image AFM, (b) Amplitude et (c) Phase de la VPFM, illustrant l'écriture à l'aide de la pointe de domaines ferroélectriques de polarisation opposée : -10 V ($10 \times 10\ \mu\text{m}^2$) et $+10\text{ V}$ ($5 \times 5\ \mu\text{m}^2$).

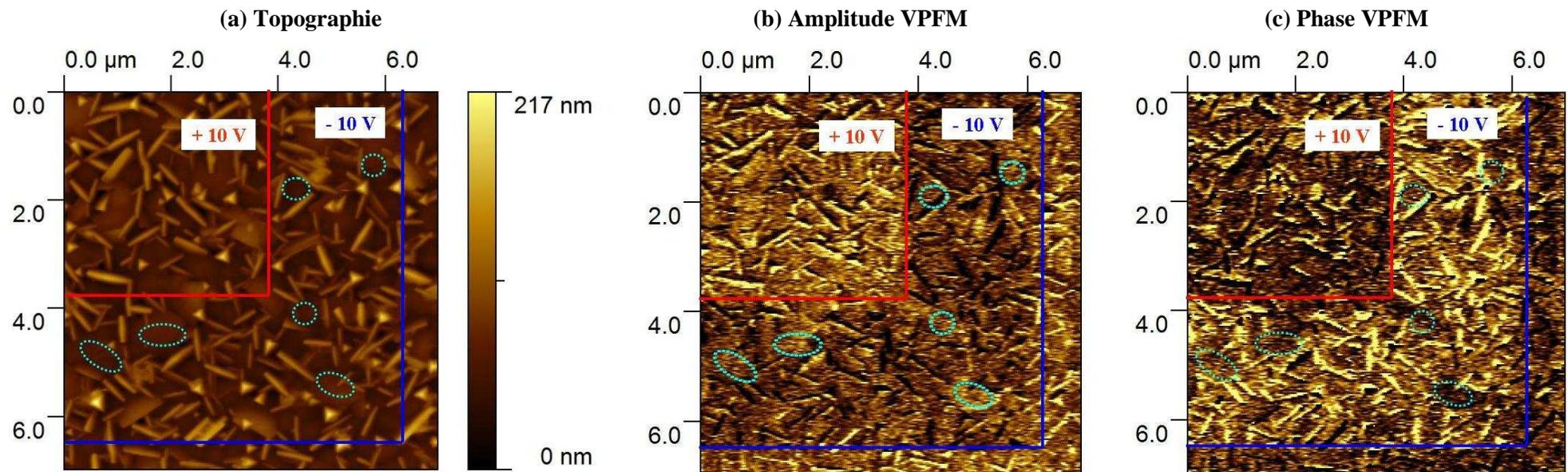


Figure 135 : (a) Image AFM, (b) Amplitude et (c) Phase de la VPFM, issu du zoom (carré rose) indiqué sur la Figure 134.

(ii) Tous les grains n'ont pas le même comportement vis-à-vis du champ appliqué. Ainsi certaines zones se polarisent normalement sous l'effet de la tension appliquée et demeurent polarisées suite à l'arrêt de l'application de la tension. En comparant minutieusement les images d'amplitude et de phase avec celle de la topographie, on s'aperçoit que ces zones correspondent aux grains en forme de pyramides et de bâtonnets. Les autres zones, qui semblent correspondre aux grains plats, se dépolariseraient (et ce, en moins de quelques secondes) suite à l'arrêt de l'application de la tension (phénomène de "flip-flap").

À ce stade, nous devons alors nous poser deux questions :

- Pourquoi les domaines ferroélectriques se trouvant au niveau des grains pyramidaux et des bâtonnets se renverseraient-ils, et pas ceux localisés au niveau des grains plats ?
- Pourquoi les grains pyramidaux et les bâtonnets resteraient-ils polarisés, alors que les grains plats auraient tendance à se dépolarisier ?

Tout d'abord, un effet d'épaisseur ne permet pas d'expliquer les observations expérimentales. En effet, compte tenu de la "différence de hauteur" existant entre ces trois types de grains (Figure 132), localement, le champ électrique "réel" vu par les différents grains n'est pas le même. Ainsi, pour une tension de 10 V, le champ électrique réel "subi" par un grain plat, un bâtonnet et une pyramide vaut respectivement : 222, 200 et 180 kV/cm. Le champ électrique local devrait donc permettre un renversement préférentiel au niveau des grains plats par rapport aux deux autres types de grains ; or, c'est totalement l'inverse que nous observons.

Plusieurs effets doivent donc être considérés en parallèle :

- Les **courants de fuite locaux détectés semblent légèrement plus importants au niveau des grains plats que pour les deux autres types de grains** (l'origine de cette anisotropie dans les courants de fuite sera discutée plus loin dans ce chapitre lors de l'analyse des données TUNA). Si les courants de fuite sont plus importants au niveau des grains plats, on comprend alors aisément que ces derniers aient de plus grandes difficultés pour "retenir" les charges électriques. Finalement, les grains pyramidaux et les bâtonnets resteraient polarisés tandis que les grains plats auraient plutôt tendance à se dépolarisier.
- L'**accumulation de charges résultant d'un effet de pointe** et apparaissant au niveau des pyramides et des bâtonnets, du fait de leur forme singulière. Ces effets de pointe conduiraient à une augmentation du champ électrique local au niveau de ces grains à forme

géométrique, ce qui expliquerait alors le renversement préférentiel des bâtonnets et pyramides par rapport aux grains plats.

- Les **facteurs cinétique et thermodynamique dans la nucléation du domaine situé sous la pointe**. Les RSMs ont mis en évidence la présence d'un désordre chimique et/ou d'une forte densité de fautes d'empilement le long de la direction $\langle 100 \rangle$. Dans ce cas, les défauts structuraux interviennent en bloquant le renversement de domaines, expliquant alors le meilleur renversement des deux autres types de grains par rapport aux grains plats.

III.2.2. b) Caractérisation des grains individuellement : Cycle d'hystérésis locaux

Dans le but de corréler la forme des cristallites avec l'orientation cristalline, des mesures de cycles d'hystérésis locaux ont été réalisées sur les trois types de grains selon la procédure "rémanente". Dans ce cas, la tension alternative et les pulses de tension continue sont appliqués simultanément. Par contre, la mesure est réalisée après l'application du pulse, c'est-à-dire pour une tension continue nulle [250]. Le cycle mesuré est ainsi représentatif de la réponse piézoélectrique rémanente du domaine sondé. La durée de chaque impulsion de tension est de $t_{\text{bias}} = 0,20$ s et le temps entre l'application de la tension et la mesure est de $t_{\text{delay}} = 0,20$ s. Chaque cycle contient 40 points de mesure et le palier de tension est de 4 V. Les piézoloops mesurés ont été obtenus en appliquant une tension continue V_{dc} de ± 40 V.

La présence d'un cycle d'hystérésis est un moyen rapide de confirmer le caractère ferroélectrique du grain sondé situé sous la pointe. La Figure 136 présente les cycles locaux obtenus (d_{zz} et phase) sur les trois types de grains précédemment cités. Les valeurs de $d_{\text{zz, eff}}$ et V_c correspondantes ont été moyennées sur une dizaine de grains d'une même famille et sont récapitulées dans le Tableau 28. Dans le cas présent, V_c est exprimé en Volts tandis que $d_{\text{zz, eff}}$ est exprimé en unités arbitraires étant donné qu'aucune calibration n'a été faite en ce qui concerne le déplacement vertical du levier [315]. Les différents cycles présentés ont été corrigés de l'"offset" (défini de la même façon que celui obtenu lors des cycles ferroélectriques macroscopiques) dans le but de symétriser les valeurs $d_{\text{zz, max}}$.

b) 1. Piézocycles en phase : Phase = f(V_{dc})

L'acquisition de piézoloops en phase (Figure 136a) sur ces différents types de grains révèle des différences de comportement (tension coercitive, imprint, aire du cycle, etc.).

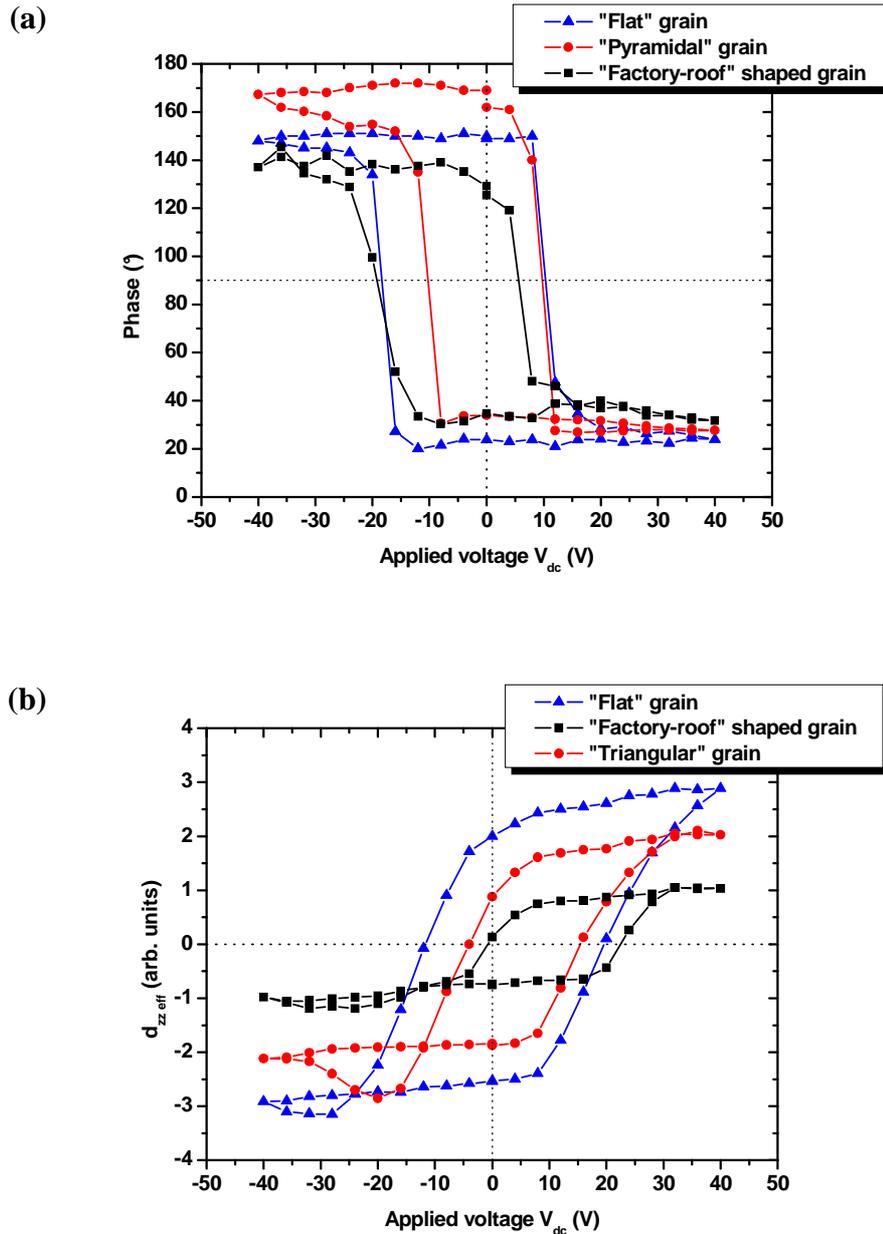


Figure 136 : Cycles d'hystérésis locaux (a) en phase et (b) en d_{zz} , obtenus sur les trois types de grains composant la morphologie d'une couche mince de NBT présentant une compétition de diverses orientations de croissance.

Les cycles ont été obtenus selon la procédure "rémanente", avec les paramètres suivants : $t_{bias} = 0,2$ s, $t_{delay} = 0,2$ s, Nombre points/cycles = 40.

	d_{zz}^{eff} (unités arbitraires)	d_{zz}^{offset} (unités arbitraires)	V_c (V)
(a) Grain plat	2,3	1,65	15,9
(b) Grain en bâtonnet/"toit d'usine"	0,4	0,65	11,7
(c) Grain pyramidal	1,4	1,35	9,6

Tableau 28 : Récapitulatif des valeurs de d_{zz}^{eff} , d_{zz}^{offset} et V_c , issues des cycles d'hystérésis locaux en d_{zz} et en phase (Figure 136) mesurés sur : (a) des grains plats, (b) des grains en forme de toits d'usine et (c) des grains pyramidaux.

b) 1. 1. Évolution de la tension coercitive V_c avec la cristallite sondée

L'analyse de ces cycles locaux nous permet d'associer une tension coercitive à chaque type de cristallite sondée. La valeur de la tension coercitive locale V_c se définit par :

$$V_c = \frac{|+V_c| + |-V_c|}{2}. \text{ Où } +V_c, -V_c \text{ sont respectivement les valeurs de tensions coercitives}$$

"positives" et "négatives" correspondant à $(d_{zz})_{\text{eff}} = 0$.

Nous voyons très clairement que la tension coercitive est fonction de la cristallite sondée et le classement suivant peut être établi : V_c (**pyramide**) < V_c (**bâtonnet**) < V_c (**plat**).

Celui-ci stipule donc qu'une tension plus grande sera requise pour renverser un grain plat qu'un grain triangulaire. Cette observation corrobore le test standard de polarisation, montrant que pour une même tension appliquée, les grains de forme géométrique se retournent préférentiellement par rapport aux grains plats.

S'il n'existe pas d'anisotropie, la différence d'épaisseur ne permet pas d'expliquer l'évolution des tensions coercitives V_c (cf. précédemment). Il semble vraisemblablement qu'une telle tendance soit liée à un effet d'orientation. En effet, l'évolution de la tension coercitive V_c sur chaque type de cristallite (Tableau 28) et celle du champ coercitif sur film (Tableau 27) sont sensiblement identiques aux résultats obtenus sur monocristaux de NBT-BT [185][186]. Les auteurs indiquent dans ce cas un champ coercitif supérieur pour l'orientation (100) par rapport à (111). Par contre, dans le cas de composés similaires (NBT-BF, PZT), celui-ci est supérieur pour l'orientation (111) (cf. § III. 1. 4.) [172][265][278].

Ainsi, nous supposons que la plus forte valeur de champ/tension coercitive est simplement la conséquence de la valeur de l'angle θ existant entre le vecteur de polarisation \vec{P} (orienté selon la direction [111]) et l'orientation supposée des cristallites sondées lorsque le champ appliqué est perpendiculaire au film. La tension coercitive V_c augmenterait alors de façon monotone avec la valeur de l'angle de déviation θ .

b) 1. 2. Évolution de l'aire du cycle avec la cristallite sondée

Par ailleurs, **l'aire du cycle varie selon la cristallite sondée**. Dans ce cas, les facteurs thermodynamique et de cinétique d'évolution de la taille des domaines ferroélectriques sont à prendre en compte. En effet, lors de la mesure du piézoloop, la croissance des domaines peut être un phénomène cinétiquement limité [316]. La limitation cinétique résulte alors de la force

de piégeage des domaines dans le matériau par les défauts structuraux, lacunes d'oxygène, lacunes cationiques, etc.

Cette force de piégeage est alors liée à l'aire du piézoloop : plus le cycle s'élargit et plus l'aire mesurée est grande, traduisant alors une force de piégeage des domaines dans le matériau plus importante [317]. Dans notre cas, il apparaît une force de piégeage des défauts plus importante dans le cas des cristallites (100). Cela induit donc un blocage des domaines plus important, que nous pouvons relier à l'application d'une tension plus importante pour renverser le(s) domaine(s).

b) 2. Piézoloop en amplitude $d_{zz \text{ eff}} = f(V_{dc})$

À l'instar des mesures de tensions coercitives, des mesures d'activité piézoélectrique locale ont été menées. Les cycles représentent l'évolution du coefficient piézoélectrique $d_{zz \text{ eff}}$ en fonction de la tension appliquée (Figure 136b). De surcroît, le coefficient piézoélectrique moyen $(d_{zz})_{av}$ et l'offset piézoélectrique $(d_{zz})_{offset}$ peuvent être définis de la manière suivante :

$$\bullet (d_{zz})_{offset} = \frac{|+d_{zz \text{ eff}}| - |-d_{zz \text{ eff}}|}{2}, \text{ l'offset piézoélectrique (similaire à l'offset de}$$

polarisation macroscopique),

$$\bullet (d_{zz})_{av} = \frac{|+d_{zz \text{ eff}}| + |-d_{zz \text{ eff}}|}{2}, \text{ le coefficient piézoélectrique moyen.}$$

Où $+d_{zz \text{ eff}}$, $-d_{zz \text{ eff}}$ sont respectivement les valeurs de d_{zz} "positives" et "négatives" correspondant à $V_{dc} = 0$.

Nous voyons que les valeurs de la réponse locale en amplitude sont différentes selon le type de grain sondé et le classement suivant peut être établi :

$$d_{zz} (\text{plat}) > d_{zz} (\text{pyramide}) > d_{zz} (\text{bâtonnet}).$$

Les mesures de la réponse piézoélectrique locale sur ces différentes formes de grains corroborent parfaitement nos observations plus "qualitatives" quant à l'origine des contrastes observées sur l'image PFM en amplitude (Figure 133b). Sur cette image, nous constatons nettement que les bâtonnets présentaient un contraste noir, caractéristique d'une amplitude faible de la piézoréponse, tandis que les grains plats, au contraire, une forte amplitude de la piézoréponse, transcrite par un contraste très clair.

Enfin, une dernière remarque peut être faite concernant l'*offset* le long de la direction verticale, où l'on a : $(d_{zz})_{\text{offset}}(\text{plat}) > (d_{zz})_{\text{offset}}(\text{pyramide}) > (d_{zz})_{\text{offset}}(\text{bâtonnet})$.

Les piézoloops sont plus décalés selon l'axe des ordonnées quand ils sont acquis sur un grain plat. Cette observation est analogue à celle des cycles macroscopiques et sera présentée dans la partie "bilan".

b) 3. Classement des propriétés locales avec la cristallite sondée : Bilan

Les valeurs de la réponse locale en amplitude et en phase sont différentes selon le type de grain sondé. D'après nos mesures, il est possible d'établir le classement suivant concernant les caractéristiques piézoélectriques des différents grains sondés :

$$V_c(\text{plat}) > V_c(\text{bâtonnet}) > V_c(\text{pyramide}).$$

$$d_{zz}(\text{plat}) > d_{zz}(\text{pyramide}) > d_{zz}(\text{bâtonnet}).$$

$$(d_{zz})_{\text{offset}}(\text{plat}) > (d_{zz})_{\text{offset}}(\text{pyramide}) > (d_{zz})_{\text{offset}}(\text{bâtonnet}).$$

b) 4. Phénomènes d'asymétrie

Enfin, à l'instar des mesures ferroélectriques macroscopiques, deux types d'asymétries sont observés sur les cycles locaux :

- Un premier type suivant l'axe des abscisses, se traduisant par un **décalage systématique des piézoloops vers les valeurs de tensions positives**. De façon générale, une telle asymétrie est attribuée au développement des charges d'espace à l'interface film/électrode inférieure qui conduit à la création d'un champ interne E_{bi} [318]-[321]. Ce champ interne peut également résulter de l'asymétrie des conditions limites aux interfaces supérieure et inférieure dans l'hétérostructure pointe/film/électrode inférieure [268][322].

- Un second type concernant l'amplitude de vibration, qui se manifeste par un **décalage du cycle le long de l'axe des ordonnées**. Cette forme d'asymétrie peut être liée à l'existence d'un champ de polarisation interne qui résulte du travail de sortie différent entre la pointe et l'électrode inférieure [268], mais également d'un phénomène de *self-polarization*. Ce phénomène peut résulter de l'asymétrie de la configuration pointe/couche/électrode inférieure [321][323], l'existence de charges d'espaces aux interfaces pointe/film et film/BE, la présence de domaines "gelés", un gradient de composition chimique [282], la création de jonction de type Schottky avec des hauteurs de barrières de potentiel différentes [285], etc.

b) 5. Comparaison avec d'autres systèmes – Relation entre V_c , d_{zz} mesurés et orientation cristallographique

La littérature recense très peu d'études concernant une éventuelle corrélation entre les propriétés morphologiques et électriques des cristallites dans les films minces épitaxiés, par étude de la différence de piézoréponse et de renversement. Généralement, les propriétés d'orientation sont comparées sur des films présentant une orientation unique et non un mélange de plusieurs orientations [324]-[326].

Une corrélation entre la forme de grains et l'orientation a déjà été effectuée sur des structures très anisotropes comme les phases d'Aurivillius ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) [250][327][328]. Les différences observées dans les piézoloops entre les différents grains sont dues aux différentes orientations : le coefficient piézoélectrique d_{zz} est le plus faible et la tension coercitive V_c la plus grande quand l'angle entre le domaine sondé et l'axe polaire (orienté selon la normale à l'échantillon) est le plus grand.

Dans le cas des pérovskites tétraogonales, où le vecteur polarisation est orienté selon l'axe a , Poyato *et al.* [329] ont noté une diminution du d_{zz} quand l'angle θ entre la direction considérée et l'axe a augmente. La tension coercitive V_c augmente avec l'angle de déviation θ selon la loi : $V_c(\theta) = \frac{V_c(0)}{\cos \theta}$, avec $V_c(0)$ qui correspond à la tension coercitive pour un grain orienté avec les plans parallèles à l'axe polaire.

Dans le cas des pérovskites rhomboédriques, l'étude d'Harnagea montre que les cristallites de BiFeO_3 orientées (100) sont moins rugueuses et possèdent une taille plus grande que les cristallites (111) [330]. Les auteurs constatent de surcroît que la tension coercitive mesurée dans le cas des cristallites orientées (111) est inférieure à celle mesurée dans le cas des cristallites orientées (100). Notons que nous observons la même hiérarchie dans le cas de nos films minces épitaxiés de NBT.

b) 6. Attribution forme de la cristallite sondée/orientation

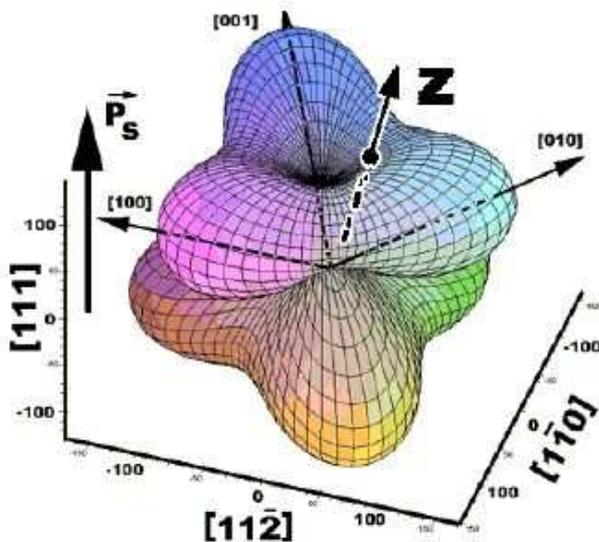
Du *et al.* ont prédit la différence du pouvoir piézoélectrique avec l'orientation du film mince ferroélectrique [331][332]. Ils ont calculé le d_{33} dans les directions [100] et [111] dans le cas de structures tétraogonale et rhomboédrique et ont montré que dans les deux cas, le coefficient piézoélectrique était maximal suivant la direction [100]. Ainsi, dans une maille rhomboédrique, bien que la direction [111]_C soit la direction de la polarisation spontanée, l'orientation (111) ne conduit pas à la réponse piézoélectrique la plus élevée.

Par ailleurs, d'après les travaux de Du *et al.* [331][332], tous les composés pérovskites sont supposés suivre ce comportement, en particulier les relaxeurs ferroélectriques comme PZN-PT et PMN-PT [15][333][334]. Un tel résultat a été confirmé expérimentalement par Taylor *et al.* qui ont montré qu'un film orienté (100) conduit à un coefficient piézoélectrique d_{33} supérieur à celui d'un film polycristallin [281][335]. Enfin, un film orienté (111) présente un d_{33} inférieur à celui d'un film polycristallin.

En ce qui concerne les propriétés à l'échelle locale, Harnagea *et al.* ont étendu le formalisme développé par Du *et al.* et ont montré que le coefficient piézoélectrique longitudinal d_{zz} mesuré par PFM est extrêmement complexe. En effet, si le coefficient piézoélectrique d_{zz} n'est pas mesuré le long de la direction de la polarisation spontanée, il n'est pas simplement proportionnel à la projection de la polarisation dans cette direction [238][244] (par exemple : $d_{zz}(\theta) \neq d_{33} \cos \theta$). En ce sens, dans le cas d'une structure rhomboédrique (groupe d'espace $3m$), la relation entre le coefficient piézoélectrique longitudinal d_{zz} , le d_{33} et l'angle θ dépend des autres constantes piézoélectriques (d_{31} , d_{22} et d_{15}), mais également de l'angle φ (rotation autour de l'axe z) et s'écrit comme suit [244] :

$$d_{zz}(\theta) = d_{22} \sin^3 \theta (3 \cos \varphi \sin^2 \varphi - \cos^3 \varphi) + (d_{31} + d_{15}) \cos \theta \sin^2 \theta + d_{33} \cos^3 \theta.$$

Cependant, le coefficient piézoélectrique d_{22} de NBT n'est pas connu dans la littérature. On supposera donc que la tendance est la même que pour PZT 60/40 (Tableau 29).



	d_{22} (pm/V)	d_{31} (pm/V)	d_{15} (pm/V)	d_{33} (pm/V)
PZT 60/40 [244]	75	-11	360	70
NBT [114]	X	-15,0	87,5	72,9

Tableau 29 : Valeurs des coefficients piézoélectriques (d_{22} , d_{31} , d_{15} , d_{33}) reportés dans la littérature dans le cas de PZT60/40 et NBT, pérovskites rhomboédriques. Le symbole "X" correspond à une donnée non reportée.

Figure 137 : Évolution du coefficient piézoélectrique d_{zz} dans le cas d'un PZT de structure rhomboédrique. Dans ce cas, l'amplitude d_{zz} ne reflète en rien le maximum de la composante P_z de la polarisation [244].

La Figure 137 représente l'évolution du coefficient piézoélectrique d_{zz} en fonction de l'orientation considérée dans le cas d'un PZT rhomboédrique. Très clairement, le coefficient piézoélectrique d_{zz} est maximum selon une direction à $56,7^\circ$ ($59,4^\circ$ en théorie) de l'axe de polarisation [111], ce qui se situe approximativement le long des 3 axes cristallographiques principaux du pseudo-cube pérovskite. En outre, on voit que plus on s'éloigne de la direction (100), plus le coefficient piézoélectrique diminue. Ainsi, on comprend qu'en théorie, l'orientation (110) doit donc conduire à un coefficient piézoélectrique plus élevé que celui correspondant à l'orientation (111).

III. 2. 3. Comparaison des propriétés macroscopiques/locales de couches minces de NBT

Le Tableau 30 résume les résultats des propriétés macroscopiques précédemment mesurées sur couches minces que nous comparons par rapport à l'activité électromécanique locale. Ainsi, comme nous venons de le voir théoriquement, dans le cas d'une maille rhomboédrique, bien que la direction (111) soit la direction de la polarisation spontanée, les cristallites (111) ne présentent pas la réponse piézoélectrique la plus élevée. Ces résultats de la réponse piézoélectrique à l'échelle locale sont différents de ceux obtenus dans le cas des cycles ferroélectriques macroscopiques. En effet, la tension coercitive et le coefficient piézoélectrique d_{zz} sont les importants dans le cas d'une cristallite de NBT(100) (grain plat).

	PROPRIETES MACROSCOPIQUES				PROPRIETES LOCALES		
	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	V_c (V)	Offset ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$d_{zz \text{ eff}}$ (arb. units)	V_c (V)	$d_{zz \text{ offset}}$ (arb. units)
(100)	12,6	94	5,7	8,2	2,3	15,9	1,65
(110)	14,1	85	3,8	4,2	0,4	11,7	0,65
(111)	14,8	82	3,7	6,3	1,4	9,6	1,35

Tableau 30 : Comparaison des propriétés ferroélectriques macroscopiques et piézoélectriques locales de couches minces de NBT présentant différentes orientations de croissance.

Les valeurs de tension coercitive obtenues à l'échelle locale reproduisent la même tendance que celle mise en évidence lors des mesures ferroélectriques macroscopiques. Cependant, la tension coercitive mesurée à l'échelle locale est nettement supérieure à celle obtenue macroscopiquement. Les tensions plus élevées mesurées par PFM résultent de l'imperfection du contact pointe-surface, qui se traduit par la présence d'un gap diélectrique, d'une épaisseur de quelques Å, entre la pointe et le film.

Par ailleurs, le cycle d'hystérésis macroscopique $P = f(E)$ est fondamentalement différent de la réponse piézoélectrique locale $d_{zz} = f(V)$ mesurée par PFM. En effet, macroscopiquement, le cyclage est "continu" et l'hystérésis se produit grâce à la nucléation et à l'interaction de multiples domaines. Dans le cas de la PFM, la mesure est "rémanente", l'hystérésis se produit grâce à la nucléation d'un unique domaine se produit sous la pointe : le signal de piézoréponse transcrit donc uniquement la croissance de ce domaine localisé [226]. Il est donc délicat de comparer les cycles macroscopiques et locaux. Néanmoins, il est intéressant de souligner que les cycles piézoélectriques locaux présentent un offset nettement plus marqué que les cycles macroscopiques.

III. 2. 4. Cartographie des courants de fuite par TUNA

La Figure 138 présente les images obtenues par AFM en mode contact et en mode TUNA pour une tension appliquée de +10 V entre la pointe et l'échantillon.

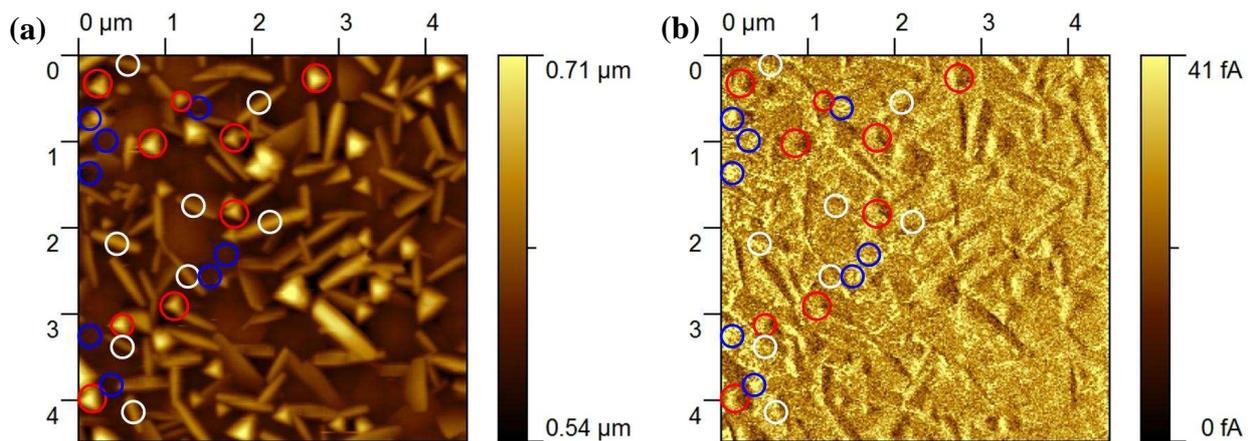


Figure 138 : (a) Morphologie et (b) image TUNA correspondante dans le cas d'une tension appliquée de +10 V. Noter la présence des fuites localisées entre les grains de forme géométrique.

Comme dans le cas du film de NBT déposé sur Pt(110)/SrTiO₃(110) (cf. § II. 2.), il semble que ce soit de nouveau les grains plats qui fuient davantage et les bâtonnets qui fuient le moins. Toutefois, la nuance est assez difficile à appréhender car dans le cas présent, l'échantillon présente globalement peu de fuites. À titre d'illustration, pour une tension appliquée de +10 V, l'échelle de courant maximale choisie est ici de 41 fA, alors qu'elle était de 147 fA pour une tension appliquée de +8 V dans le cas de NBT/ Pt(110)/SrTiO₃(110). En outre, les courants de fuite mesurés dans le cas de NBT/Pt(100)/MgO(100) étaient de l'ordre de la centaine de fA. Là encore, les effets combinés de l'épaisseur moindre au niveau des

grains plats et de l'orientation cristallographique de ces derniers justifient cette anisotropie dans les courants de fuite. Nous rappelons que dans la littérature, les données sur monocristaux à base de NBT montrent que les courants de fuites sont les plus importants dans le cas de l'orientation (100) [185][186].

III. 2. 5. Conclusion

L'architecture des domaines ferroélectriques, mise en évidence par PFM, démontre une corrélation claire entre les domaines ferroélectriques, l'orientation et la forme des différentes cristallites. Nous avons pu montrer une différence de comportement sur la réponse piézoélectrique locale et diélectrique, l'anisotropie dans le renversement et dans le comportement de conduction. Les propriétés de basculement sondées via le test de lecture/écriture ont ainsi montré que les grains plats ne gardent pas l'état de polarisation. L'activité électromécanique mesurée sur chaque type de grain indique que l'activité piézoélectrique moyenne est plus importante sur les grains plats, mais également que les triangles se renversent le mieux. Cette tendance piézoélectrique à l'échelle locale doit néanmoins être confirmée par une mesure des constantes piézoélectriques macroscopiques.

L'exploitation conjointe des piézoloops locaux et des images de PFM a mis en exergue une différence de comportement local en attribuant une valeur de d_{zz} et de V_c pour chaque type de grain, *i.e.* pour chaque orientation cristallographique différente. À travers ces études menées par PFM et TUNA, des relations structure/propriétés de surface/propriétés électriques locales ont ainsi été mises en lumière. L'orientation cristallographique joue un rôle primordial sur les propriétés de basculement des différents domaines. Ainsi, une cristallite de NBT orientée (100) possède la réponse piézoélectrique la plus forte, mais une tension plus élevée est requise pour renverser la polarisation. Pour cette même orientation, les courants de fuite sont également les plus importants. Ces résultats obtenus après analyse de la piézoréponse d'hétérostructures NBT/Pt(111)/SrTiO₃(111) seront complétés ultérieurement, nous l'espérons, grâce à des mesures de microdiffraction X réalisées au synchrotron.

IV. Conclusion du chapitre IV

L'un des premiers objectifs de ce chapitre, à savoir l'obtention de films minces de NBT monophasés et épitaxiés, sur des hétérostructures épitaxiées NBT/Pt/Monocristal, d'orientations de croissance différentes est atteint. En effet :

- Une croissance épitaxiale (100) quasi-pure et (110) très majoritaire a été obtenue respectivement dans le cas des hétérostructures (100)NBT/(100)Pt/(100)MgO et (110)NBT/(110)Pt/(110)SrTiO₃.
- Dans le cas de l'hétérostructure NBT/(111)Pt/(111)SrTiO₃, bien que les cristallites de NBT(111) soient épitaxiées, les orientations (100) et (110) sont systématiquement présentes. Certaines conditions opératoires (notamment la modification de la composition de la cible) permettent néanmoins d'atteindre une orientation (111) majoritaire. La croissance sur STO nu permet de pallier le problème de la compétition de diverses orientations de croissance et d'obtenir une pure épitaxie (111).

Outre l'orientation de l'électrode, la composition de la cible, et en particulier la quantité de Bi semble jouer un rôle non négligeable sur les propriétés structurales.

Par ailleurs, l'orientation cristallographique de chaque type de grain a pu être attribuée, grâce à l'analyse des données de diffraction des rayons X, couplée aux observations morphologiques de la surface des échantillons.

L'asymétrie des raies ($h00$) de NBT aux bas angles de diffraction est toujours présente, attestant de l'existence d'une variation de la composition chimique avec l'épaisseur du film. Parfois, de très fortes trainées diffuses le long des directions $\langle 100 \rangle^*$ ont même pu être mises en évidence par cartographie du réseau réciproque. Enfin, un second pic de diffraction, situé à plus faible valeur en 2θ que la réflexion ($h00$) habituelle de NBT rhomboédrique, peut parfois être présent en fonction des conditions expérimentales employées. L'attribution de ce pic supplémentaire n'est, pour l'heure, pas définitive mais deux explications plausibles se dégagent : (i) L'existence d'une phase secondaire, (ii) La création d'une zone de transformation morphotropique au sein de nos films minces de NBT.

Les performances ferroélectriques obtenues sont prometteuses et se situent parmi les meilleures reportées à ce jour, aussi bien en ce qui concerne la qualité de la saturation du cycle, que les valeurs de polarisation rémanente et de champ coercitif. En particulier, dans le

cas de l'hétérostructure NBT/(111)Pt/(111)SrTiO₃ une polarisation rémanente de 14,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ associée à un champ coercitif de 82 kV/cm. Là encore, la composition de la cible a un impact important ; cette fois-ci sur les propriétés électriques.

La deuxième partie de ce chapitre a été de sonder les propriétés piézoélectriques et électriques à l'échelle locale et, par la même, de confirmer l'orientation déjà choisie pour chaque type de grains, basée sur des considérations structurales et morphologiques. Quelle que soit l'orientation, une activité piézoélectrique à l'échelle locale a été mise en évidence. Celle-ci est liée à la présence de domaines ferroélectriques dont la taille et l'amplitude sont fonction du type de cristallite sondée. Les mesures PFM et TUNA ont également mis en avant une anisotropie de la piézoréponse, du renversement de la polarisation, mais également un phénomène de dépolarisation des cristallites de NBT(100) au cours du temps, probablement relié aux plus forts courants de fuite mesurés pour cette famille de cristallite.

Les propriétés de chaque type de cristallite peuvent alors être déterminées :

$$V_c (\text{plat} = \text{NBT}(100)) > V_c (\text{bâtonnet} = \text{NBT}(110)) > V_c (\text{pyramide} = \text{NBT}(111)).$$

$$d_{zz} (\text{plat} = \text{NBT}(100)) > d_{zz} (\text{pyramide} = \text{NBT}(111)) > d_{zz} (\text{bâtonnet} = \text{NBT}(110)).$$

$$(d_{zz})_{\text{offset}} (\text{NBT}(100)) > (d_{zz})_{\text{offset}} (\text{NBT}(111)) > (d_{zz})_{\text{offset}} (\text{NBT}(110)).$$

**Chapitre V : Croissance de NBT sur
substrats monocristallins. Caractérisation
des propriétés optiques et diélectriques
dans le domaine des hyperfréquences.**

Ce chapitre a pour buts :

- Tout d'abord, de **maîtriser la croissance épitaxiale des films de NBT sur différents substrats monocristallins** : l'oxyde de magnésium MgO(100), l'aluminate de lanthane LaAlO₃(100), le saphir (*c*-Al₂O₃ et *r*-Al₂O₃) et le titanate de strontium SrTiO₃(111).
- Également, d'accéder à des données sur certaines propriétés physiques pour lesquelles la littérature est, pour l'heure, assez pauvre : les **propriétés optiques** (mesures en transmission et en réflexion, application d'un modèle permettant d'en déduire certaines grandeurs optiques tels que l'indice de réfraction *n*, le coefficient d'extinction *k*, la valeur du gap optique *E_g* et sa nature (transition directe/indirecte)) et les **propriétés diélectriques dans le domaine des hyperfréquences** mesurées en collaboration avec l'équipe de Valérie Madrangeas, de l'institut XLIM (UMR CNRS n°6172).

I. Croissance de NBT sur différents substrats monocristallins.

Les caractéristiques des différents substrats monocristallins utilisés sont présentées dans le Tableau 31. L'un des points clé quant à l'obtention d'une croissance épitaxiale est la valeur du *misfit*, caractérisant la différence de paramètres de maille entre le substrat et la couche mince déposée.

SUBSTRAT	Propriétés cristallines			Propriétés diélectriques		Coefficient de dilatation thermique 10 ⁻⁶ (K ⁻¹)
	Maille cristalline	Paramètres de maille (Å)	Substrat maclé	ε _r (300 K)	Tan δ	
SrTiO ₃ (111)	Cubique	<i>a</i> = 3,905	NON	330	3 × 10 ⁻²	10
MgO (100)	Cubique	<i>a</i> = 4,203	NON	9,6	4 × 10 ⁻⁵	13,8
Al ₂ O ₃	Trigonal (Hexagonal)	<i>a'</i> = 4,73 <i>c'</i> = 13,03	NON	ε [⊥] : 9,5 ε [∥] : 11,5	2 × 10 ⁻⁴ 1,5 × 10 ⁻⁶	8,6 ⊥ <i>c</i> 7,8 ⊥ <i>c</i>
LaAlO ₃ (100)	Rhomboédrique	<i>a</i> = 3,788 α = 90°4'	OUI	24,5	5,8 × 10 ⁻⁴	10,2

Tableau 31 : Principales caractéristiques des principaux substrats monocristallins utilisés lors du dépôt des films minces de NBT.

Tout au long de ce chapitre, les substrats monocristallins ont été simplement nettoyés par bains à ultrasons dans le trichloroéthylène, l'acétone et enfin l'éthanol. Ceux-ci n'ont subi aucun traitement thermique et/ou chimique particulier.

Par ailleurs, tous les films présentés dans ce chapitre ont été réalisés lors de la même campagne de dépôt (Campagne n°1), avec la même combinaison de paramètres utilisée lors du Chapitre IV (Cible NBT-10+0, T_{substrat} = 560-580°C, PO₂ = 0,2 mbar, f = 5 J/cm²), la fréquence F étant cette fois-ci fixée à 5 Hz (afin de réduire le nombre de gouttelettes dans le film, mais également diminuer la rugosité de surface).

I. 1. Influence du substrat sur la nature des phases en présence

Dans ce qui suit, nous allons décrire l'influence du substrat sur la croissance cristalline de NBT, à savoir la croissance de NBT sur substrat monocristallin orienté ($h00$) (MgO et LaAlO_3), sur saphir ($r\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $c\text{-Al}_2\text{O}_3$) et enfin, à titre de comparaison, sur $\text{SrTiO}_3(111)$. Les caractéristiques des échantillons sont récapitulées dans le Tableau 32.

Échantillon n°	Substrat	Épaisseur (nm)
NBT 27	MgO (100)	300
NBT 28	LaAlO_3 (100) (LAO)	310
NBT 29	$c\text{-Al}_2\text{O}_3$	290
NBT 30	$r\text{-Al}_2\text{O}_3$	290
NBT 31	$\text{SrTiO}_3(111)$ (STO)	250

Tableau 32 : Échantillonnage décrivant l'influence du substrat sur la croissance de film mince de NBT. Les couches ainsi réalisées appartiennent à la campagne de dépôt n°1.

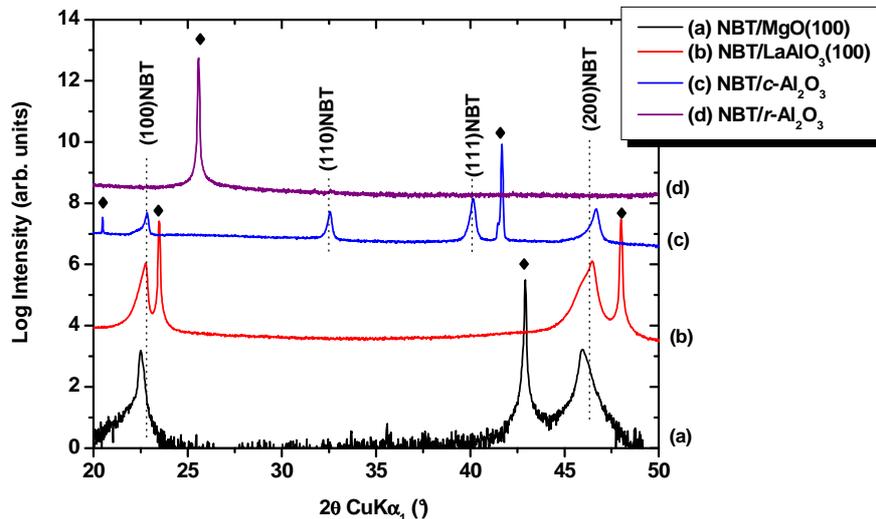


Figure 139 : Diagramme de diffraction des rayons X (θ - 2θ) de couches minces de NBT déposées sur différents substrats monocristallins : (a) $\text{MgO}(100)$, (b) $\text{LaAlO}_3(100)$, (c) $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ et (d) $r\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Le symbole ♦ correspond aux pics relatifs au substrat. L'intensité est en unité logarithmique et les diagrammes ont été décalés le long de l'axe des ordonnées pour plus de clarté.

Noter l'asymétrie des raies de diffraction ($h00$).

La Figure 139 présente les diagrammes de diffraction de RX en géométrie θ - 2θ des couches ainsi obtenues. Quel que soit le substrat monocristallin utilisé, les films minces de NBT sont monophasés. Nous voyons très clairement que la cristallinité et le degré d'orientation des films dépendent du substrat utilisé : ceux-ci présentent une très forte texture suivant les plans ($h00$) lorsqu'ils sont déposés sur MgO et LaAlO_3 tandis que dans le cas du saphir- c , NBT présente plutôt une texturation (111). Le cas de la croissance de NBT sur saphir- r demeure plus complexe à analyser, en raison de l'absence de pics de Bragg autres que ceux du substrat. Ces quatre cas vont être détaillés au cours des paragraphes suivants.

I. 2. Croissance de films minces de NBT sur MgO(100)

I. 2. 1. Orientation de croissance des films

L'orientation hors du plan des couches a été déduite des cartographies du réseau réciproque enregistrées à proximité des nœuds (100) de NBT et (200) de NBT et de MgO (Figure 140). Les axes Q_x et Q_z sont respectivement parallèles aux directions [010] et [100] de NBT. La tache peu étendue correspond à la diffraction par le substrat de MgO ; les deux autres, plus étalées, correspondent respectivement aux réflexions (100) et (200) de la couche de NBT. L'alignement des nœuds (200) du substrat et de la couche suivant la direction Q_z montre que les plans ($h00$) de NBT sont parallèles aux plans ($h00$) du substrat MgO. Il n'y a pas d'autres réflexions présentes, ce qui atteste d'une orientation ($h00$) pure du film.

Le degré de mosaïcité se reflète à travers la largeur ΔQ_x le long des réflexions du réseau réciproque (Q_x scans). Ce degré de mosaïcité, défini par $\Delta\theta = \frac{\Delta Q_x}{Q_z}$, est égal à $0,6^\circ$ dans le cas de la raie (100) de NBT. Bien qu'une telle valeur suggère une relativement faible désorientation des cristallites dans le plan, celle-ci pourrait être encore nettement améliorée.

L'orientation dans le plan des cristaux constitutifs de la couche par rapport au substrat a été étudiée par DRX en mode balayage en φ ainsi que par canalisation d'électrons (ECP).

La Figure 141 montre le cliché ECP d'une couche mince de NBT déposée sur un substrat monocristallin de MgO(100). Le contraste du cliché ECP (présence de bandes claires) obtenu est révélateur de la bonne qualité épitaxiale du film obtenu. Une symétrie d'ordre 4 est clairement visible sur le cliché, en parfait accord avec l'orientation ($h00$) du film et les données issues des diagrammes de DRX en mode balayage en φ .

La croissance épitaxiale du film de NBT est confirmée par les diagrammes de diffraction des RX en mode balayage en φ enregistrés pour la raie (310) de NBT (Figure 142). Un tel balayage en φ est configuré de telle manière à ce que l'azimut $\varphi = 45^\circ$ corresponde à la direction [100] de NBT tandis que les azimuts $\varphi = 0^\circ$ et 90° correspondent respectivement aux directions [100] et [010] de MgO. Ce résultat implique une rotation à 45° de la maille de NBT par rapport à celle de MgO. Le diagramme de diffraction des rayons X en mode balayage en φ suggère une périodicité de 90° , en accord avec la symétrie d'ordre 4 observée sur les clichés ECP. Aucun autre pic de diffraction, représentatif d'une autre orientation dans le plan, n'est présent.

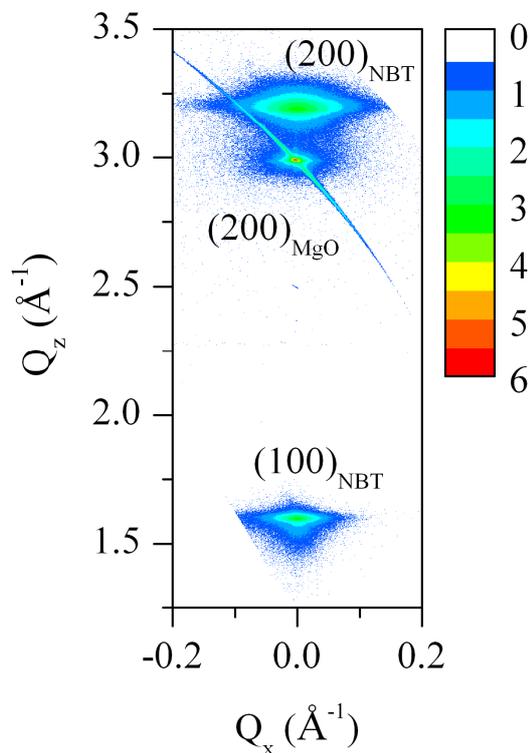


Figure 140 : Cartographie du réseau réciproque d'un film mince de NBT, d'épaisseur 365 nm, déposé sur MgO(100). Note : l'intensité est en unité logarithmique.

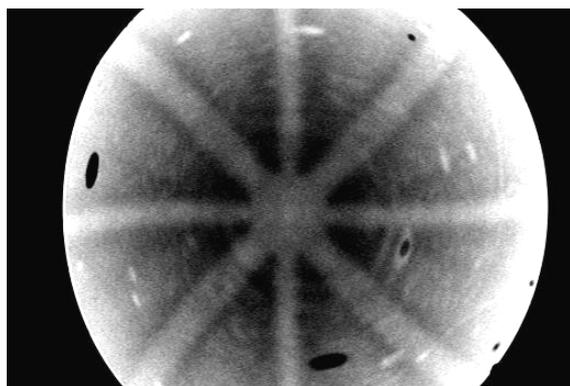


Figure 141 : Diagramme de canalisation d'électrons (ECP) obtenu dans le cas d'une couche mince de NBT déposée sur MgO(100).

Noter la symétrie d'ordre 4 observée, caractéristique de l'orientation (100).

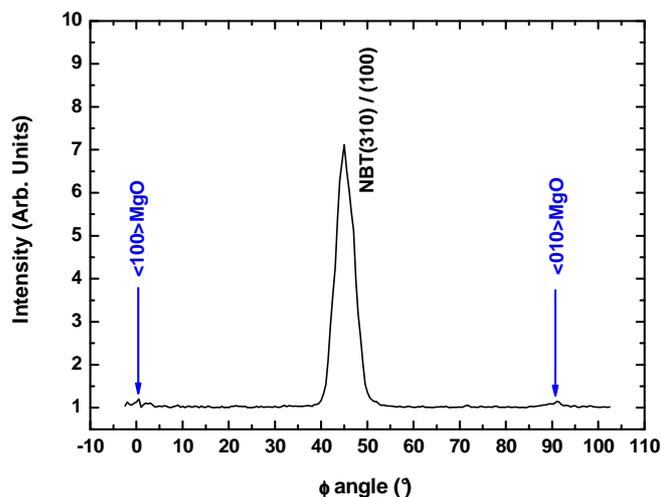


Figure 142 : Diagramme de diffraction des RX en mode balayage en ϕ sur la réflexion (310) de NBT dans le cas d'un film de NBT épitaxié (100) sur MgO(100).

Les angles $\phi = 0^\circ$ et 90° correspondent respectivement aux directions [100] et [010] de MgO.

D'après ces données (ECP et ϕ -scan), les relations d'hétéroépitaxies sont les suivantes :

$$(100)\text{NBT} \parallel (100)\text{MgO} \text{ et } [011]\text{NBT} \parallel [001]\text{MgO},$$

caractérisant une **rotation de 45°** du pseudo-cube de NBT sur celui de MgO. De manière intuitive, on aurait effectivement pensé à une épitaxie "cube sur cube", fréquemment observée lors du dépôt de pérovskites sur un substrat cubique (ex : $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ sur MgO, BaTiO_3 sur LaAlO_3), qui n'est pas vérifiée dans le cas présent.

Cette rotation à 45° est probablement induite par le fort *misfit* (m) existant entre le NBT et MgO. Leurs paramètres de maille valant respectivement 3,89 et 4,21 Å, cela conduit alors à une valeur m de *misfit* dans le plan de :

$$m = \frac{(a_{\text{film}} - a_{\text{substrat}})}{a_{\text{substrat}}} \cdot 100 = \frac{(3,89 - 4,21)}{4,21} \cdot 100 = -7,6 \text{ \% (Contraintes de tension)}$$

Pour éviter toute confusion dans la partie qui va suivre, nous allons maintenant introduire la notion de contrainte de *misfit* planaire (e_{xx}), définie par :

$$e_{xx} = \frac{(a_{\text{substrat}} - a_{\text{film}})}{a_{\text{film}}} \cdot 100 = \frac{(4,21 - 3,89)}{3,89} \cdot 100 = +8,2 \text{ \%}$$

Une valeur de e_{xx} de +8,2% "équivalent" à la valeur $m = -7,6 \text{ \%}$ précédemment calculée. Il est à noter qu'une valeur positive de déformation correspond à l'existence de contraintes de tension.

Une telle rotation à 45° peut s'expliquer par l'existence d'un réseau de coïncidence (modèle NCSL – *Near Coincidence Site Lattice*). La Figure 143 fournit un modèle graphique présentant la bonne coïncidence le long des directions $\langle 100 \rangle$ de MgO, entre les plans atomiques (100)(Na,Bi)O et (100)MgO. L'apparition de ces sites de coïncidence correspond à la continuité du réseau atomique d'oxygène à l'interface NBT/MgO. En effet, la Figure 143 montre indubitablement la superposition des atomes d'oxygène localisés dans les deux plans (100)(Na,Bi)O et (100)MgO : une relativement bonne coïncidence apparaît lorsque 3 diagonales de la maille pseudo-cubique de NBT ($3 \times 3,89 \times \sqrt{2} = 16,50 \text{ \AA}$) correspondent approximativement à 4 mailles de MgO ($4 \times 4,21 = 16,84 \text{ \AA}$). Dans cette direction, la contrainte de *misfit* e_{xx} est alors réduite à +2,1% (toujours contrainte de tension).

Or, les analyses par diffraction des rayons X des nœuds asymétriques du réseau réciproque ont révélé que la couche est en compression dans le plan ($e_{xx} = -0,88\%$). Ce

résultat expérimental paraît étonnant d'après ce que nous venons de discuter précédemment : on s'attendrait effectivement à mesurer une contrainte de tension et non de compression.

Cependant, il faut également tenir compte des contraintes dues à la différence de coefficients de dilatation thermique entre NBT et MgO. Le coefficient de dilatation thermique moyen de NBT est $\alpha_f = 5,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [283] tandis que celui de MgO est $\alpha_s = 14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Lors du refroidissement depuis la température de dépôt, T_g (560-580°C), jusqu'à la température ambiante, T_{amb} , le film subit alors une contrainte thermique de compression, telle que : $e_{th} = (\alpha_f - \alpha_s)(T_g - T_{amb}) = -0,47 \%$. Cette valeur de e_{th} obtenue est certes différente de la contrainte dans le plan réellement mesurée ($e_{xx} = -0,88\%$), mais atteste déjà de l'existence de contraintes de compression présentes dans le film, d'origine thermiques, qui apparaissent lors du refroidissement.

La Figure 144 présente la cartographie du réseau réciproque acquise sur les nœuds asymétriques (310) et (311) de la couche de NBT et du substrat de MgO, respectivement. La mesure d'un nœud asymétrique par cartographie du réseau réciproque permet de remonter précisément à la valeur de paramètre de maille et, par suite, d'étudier l'état de déformation de la couche. D'après la position des nœuds, et en supposant que NBT cristallise dans une structure pseudo-cubique, un paramètre de maille $a = 3,923 \text{ \AA}$ peut être extrait. Un tel écart entre la valeur déterminée expérimentalement et la valeur du massif ($a_{bulk} = 3,890 \text{ \AA}$) pourrait provenir d'une différence de stœchiométrie.

Par ailleurs, l'analyse minutieuse de la cartographie du réseau réciproque acquise sur la réflexion (310)NBT peut nous fournir de précieuses informations. En effet, celle-ci montre un élargissement du nœud (310)NBT selon deux directions, notées **C** (direction [100]) et **M** (Figure 144).

L'élargissement fortement asymétrique du nœud selon la direction **C** (vers les valeurs décroissantes de Q_z) traduit l'existence d'un gradient de composition chimique tandis que celui selon **M** révèle la présence d'une structure mosaïque [282]. Par ailleurs, si l'on regarde de nouveau la carte des nœuds symétriques (Figure 140), on constate que cette forte asymétrie est également observable aux bas angles pour la réflexion (100) de NBT. Cette asymétrie reflète donc une fluctuation de composition chimique dans l'épaisseur du film. Des méthodes directes d'analyse chimique, telles que la RBS et le SIMS (voir ci-après), vont venir conforter ces résultats de diffraction des rayons X.

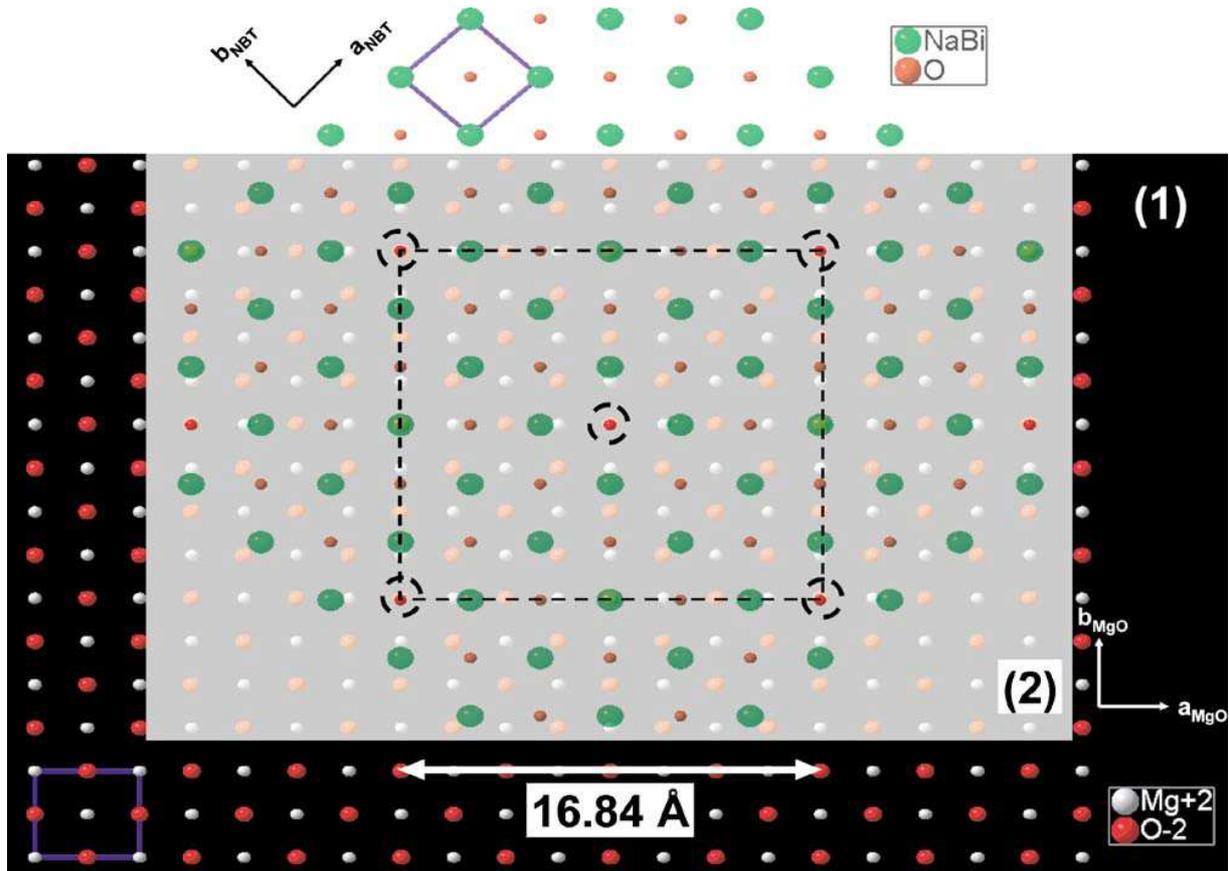


Figure 143 : Représentation schématique de l'interface entre les plans (100) de NBT et du MgO. Les plans de MgO (1) et (Na,Bi)O (2) sont superposés. Le plan (2) est tourné de 45° par rapport au plan (1), en accord avec les relations d'épitaxie. Les sites de coïncidence sont mis en évidence par le symbole (⊕).

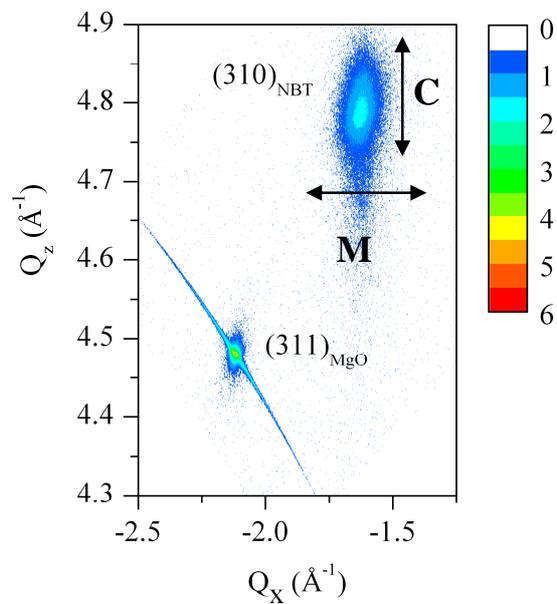


Figure 144 : Cartographie du réseau réciproque autour des nœuds (311)_{MgO} et (310) de NBT. La flèche indique la direction dans laquelle le nœud (310) de NBT est élargi, en fonction du type particulier de défauts impliqués.

I. 2. 2. Analyse de la composition chimique

La Figure 145 présente le spectre RBS obtenu dans le cas d'une couche mince de NBT, d'épaisseur 365 nm, déposée sur substrat monocristallin de MgO. Tout d'abord, nous rappelons le fait que l'épaisseur de 300 nm, mentionnée précédemment (Tableau 32), correspond à l'épaisseur mesurée par profilométrie sur le bord de la couche. L'épaisseur réelle, au centre de la couche, est plus importante ; elle est en fait de 365 nm. En effet, dans le cas de couches minces déposées par PLD, le centre de la plume contient une plus grande densité de particules, conduisant à une inhomogénéité de l'épaisseur du film. Ainsi, l'épaisseur au centre est toujours plus importante que sur les bords de l'échantillon.

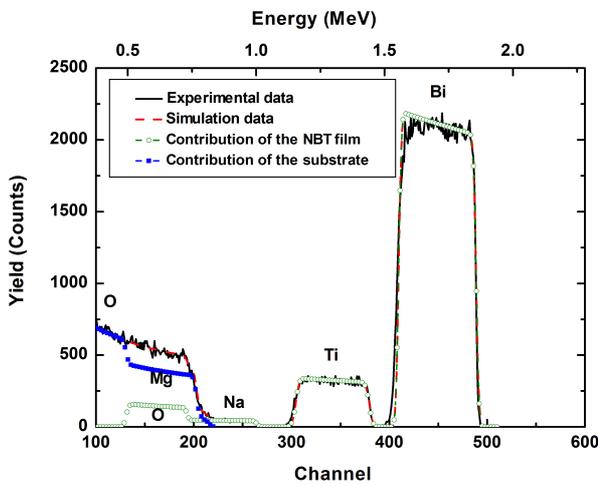


Figure 145 : Spectre RBS d'une couche mince de NBT déposée sur substrat monocristallin de MgO(100).

La courbe noire correspond à la courbe expérimentale, la courbe rouge à la courbe simulée à l'aide du logiciel RUMP.

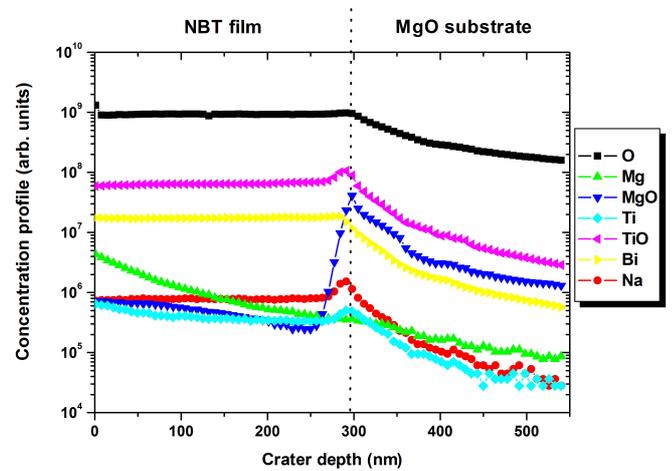


Figure 146 : Profils de concentration obtenus par analyse SIMS d'un film mince de NBT déposé sur MgO(100).

Noter l'existence d'un gradient de concentration en Ti et Mg, tandis que les teneurs en Na et Bi restent stables.

Par ailleurs, les données RBS tendent à confirmer l'existence du gradient de composition chimique évoqué précédemment. En effet, celles-ci indiquent un rapport Bi/Ti = 0,49 (proche du rapport idéal de 0,50) pour la couche de NBT, d'épaisseur 365 nm, déposée sur MgO(100). En revanche, des mesures RBS comparatives réalisées sur une couche mince plus fine (75 nm) et déposée sur substrat de $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ révèlent un rapport Bi/Ti plus faible (Bi/Ti = 0,45). Ainsi, bien que les mesures ne soient pas directement comparables (substrats différents), elles suggèrent cependant une interface NBT/substrat plus pauvre en Bi. La raison d'une telle déficience en Bi au voisinage de l'interface est en cours d'étude. En outre, les mesures RBS indiquent aussi un rapport Na/Ti qui demeure constant avec l'épaisseur du film (Na/Ti = 0,53). Toutefois, l'erreur sur le dosage du Na est importante ($\sim 25\%$) alors que l'erreur sur le dosage du Bi est faible ($\sim 1\%$) : c'est pourquoi nous ne commenterons que

l'évolution du rapport Bi/Ti. La simulation du spectre RBS est en assez bon accord avec les données expérimentales. Cependant, si les fronts de rétrodiffusion avant peuvent être correctement simulés, il n'en est pas de même pour les fronts de rétrodiffusion arrière, et ce, particulièrement pour le Bi (Figure 145). Ce résultat suggère une diffusion des éléments du film dans le substrat.

L'évolution des profils de concentration dans l'épaisseur du film a été étudiée par SIMS (Figure 146) afin de déterminer l'origine de cette déficience en Bi près du substrat. La transition dans les profils de concentration des éléments du substrat et du film ne se fait pas de façon abrupte, ce qui laisse effectivement supposer la diffusion de certains éléments. On note d'ailleurs une diffusion très nette de Mg au sein du film, mais également un léger gradient de composition en Ti au sein de la couche, avec une surface et une interface, respectivement, plus riche et plus pauvre en Ti. Ces résultats confirment l'existence d'un gradient de composition chimique suggérée par diffraction des rayons X, mais ne permettent pas d'expliquer une déficience proche de l'interface film/substrat.

I. 2. 3. Caractéristiques microstructurales

La morphologie, observée par AFM (Figure 147), met en évidence la présence de grains sphériques, relativement fins et regroupés sous forme d'amas assez denses, dont la taille moyenne avoisine les 50 nm. La rugosité de surface RMS est de 3 nm.

Un seul type de grain est présent, confirmant bien l'orientation unique ($h00$) de la couche mince de NBT.

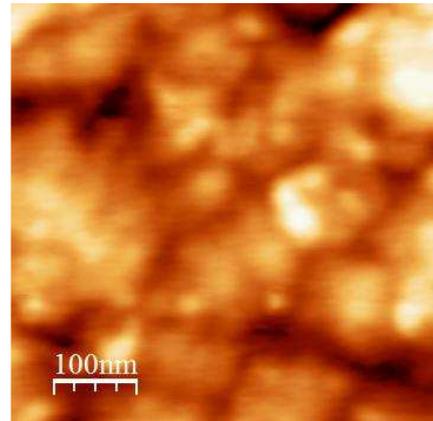


Figure 147 : Observation par AFM de la morphologie d'une couche mince de NBT déposée sur MgO(100).

Surface balayée : 500 × 500 nm.

I. 2. 4. Conclusion

Contrairement à M. Dinescu *et al.* [166], des films minces de NBT épitaxiés (100) ont été obtenus sur MgO. La croissance est quelque peu surprenante dans le sens où il y a rotation de 45° de la maille de NBT par rapport à celle de MgO. Par ailleurs, les cartographies du réseau réciproque ont mis en évidence l'existence de fortes déformations de compression, ainsi qu'une déviation à la stœchiométrie "théorique" $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$.

I. 3. Croissance de films minces de NBT sur LaAlO₃(100)

La Figure 148 présente l'influence de la température de dépôt sur les caractéristiques structurales de couches minces de NBT déposées sur LaAlO₃ (LAO).

Dans les deux cas, les films sont monophasés et orientés (100). Par ailleurs, la valeur de la *rocking-curve* mesurée sur la réflexion (100) de NBT augmente avec la température de dépôt (de 0,3° à 0,5°).

Les clichés ECP (Figure 149) mettent en évidence une symétrie d'ordre 4, caractéristique de l'orientation (*h00*), indiquant alors une croissance épitaxiale des films de NBT sur LAO. La croissance de NBT sur LaAlO₃ est fortement similaire à celle sur MgO. Cependant, l'épitaxie est dans ce cas de type "pseudo-cube sur pseudo-cube". En effet, la différence fondamentale entre LAO et MgO réside dans leur structure : LAO est une pérovskite rhomboédrique tandis que MgO possède une structure de type NaCl. La déformation rhomboédrique implique un maillage systématique des substrats. Par ailleurs, le désaccord de paramètre de maille est différent : $m = -7,4\%$ dans le cas de MgO contre $+2,7\%$ dans le cas de LAO. Ce substrat est donc plus favorable à une croissance "cube sur cube" (similitude chimique et faible désaccord de maille).

Les films possèdent également un aspect globalement dense, avec un seul type de grains (Figure 150). La rugosité RMS mesurée est égale à 7,7 nm : le film apparaît donc plus rugueux que celui déposé sur MgO.

La croissance sur substrat de MgO et LaAlO₃ orienté (*h00*) conduit dans chaque cas à une orientation de croissance (*h00*) pure du film de NBT. On préférera néanmoins employer MgO plutôt que LaAlO₃, ce dernier présentant des mâcles. En effet, comme nous souhaitons par la suite mesurer les propriétés optiques linéaires et diélectriques dans le domaine des hyperfréquences de nos films (voir plus loin dans ce chapitre), l'existence de ces mâcles sera tout simplement rédhibitoire à l'utilisation de LaAlO₃.

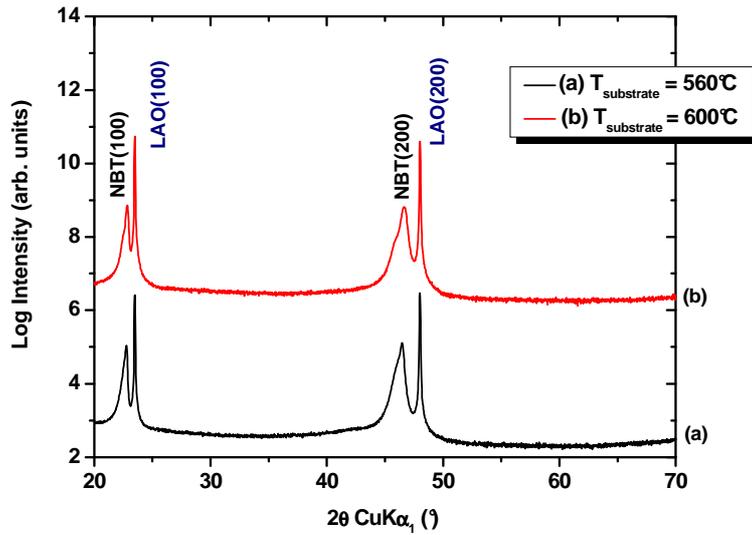


Figure 148 : Diagramme de diffraction des rayons X (θ - 2θ) dans le cas de couches minces de NBT déposées sur LaAlO₃(100) en fonction de la température de dépôt :

(a) $T_{\text{substrat}} = 560^\circ\text{C}$ (NBT 28) et (b) $T_{\text{substrat}} = 600^\circ\text{C}$ (NBT 32).

Note : l'intensité est en unité logarithmique. Les diagrammes sont décalés suivant l'axe des ordonnées pour une meilleure lisibilité.

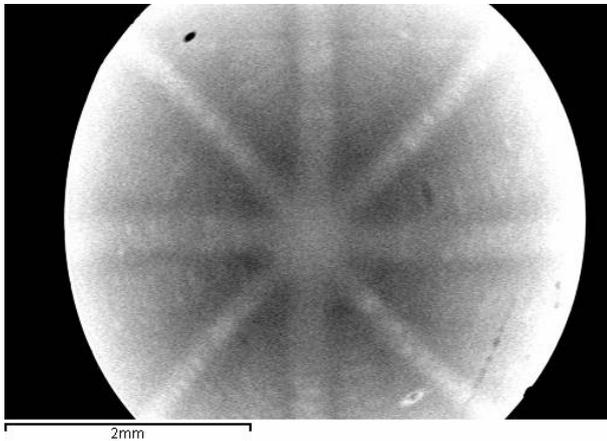


Figure 149 : Diagramme de canalisation d'électrons (ECP) d'un film mince de NBT épitaxié sur LaAlO₃(100).
La symétrie d'ordre 4 mise en évidence est caractéristique de l'orientation (100) des films de NBT.

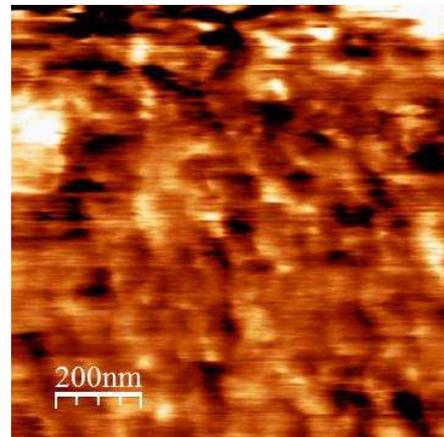


Figure 150 : Observation par AFM de la microstructure d'une couche mince de NBT déposée sur LAO(100).
Surface balayée : 1 μm × 1 μm.

I. 4. Croissance de films minces de NBT sur Saphir

I. 4. 1. Position du problème

La Figure 151 présente le diagramme de diffraction des rayons X (θ - 2θ) de couches minces de NBT déposées sur saphir *r* et *c*. Très clairement, la croissance de NBT sur saphir se distingue de celle sur substrat MgO et LAO par l'absence de croissance épitaxiale. En effet :

- Dans le **cas du saphir-*c***, le film est polycristallin : les 3 orientations principales (*i.e.* (100), (110) et (111)) de la pérovskite sont observables, avec toutefois une tendance assez nette à une texturation (111). Le pic de diffraction (111)NBT est effectivement anormalement intense. On retrouve d'ailleurs un signe de cette texturation dans l'observation de la morphologie de cette couche (voir ci-dessous). La compétition de croissance est similaire à celle reportée sur substrat recouvert de platine épitaxié (111) [139].

- Dans le **cas du saphir-*r***, seuls les pics relatifs au substrat sont présents.

Cette observation est conforme à celle de K.S. Hwang *et al.* dans le cas de couches minces de PZT déposées sur divers substrats monocristallins [336]. Ces auteurs notent la présence d'une croissance épitaxiale dans le cas films minces de PZT déposés sur MgO, LAO et STO, tandis qu'un caractère polycristallin, voire amorphe, est mis en évidence lorsque ceux-ci sont déposés sur saphir et Si.

Dans les deux cas envisagés, l'absence de croissance épitaxiale se traduit par un cliché ECP sans traits distinctifs (Figure 152) : en effet, il n'y a aucun alignement des axes cristallographiques, les électrons incidents étant rétrodiffusés dans toutes les directions.

Par ailleurs, la morphologie des couches de NBT observée par AFM est en parfait accord avec les données de diffraction. En effet, dans le cas de la croissance sur *c*-saphir, nous observons une morphologie où coexistent des grains plats, des bâtonnets, mais surtout des pyramides (Figure 153a), en accord avec la compétition d'orientations de croissance et la forte texturation (111) évoquées précédemment. Dans le cas de la croissance sur *r*-saphir (Figure 153b), des grains fins et peu définis sont observés (on rappelle qu'aucun pic de diffraction du film n'était observable).

L'absence de croissance épitaxiale de NBT sur saphir peut être attribuée au désaccord de paramètre de maille, mais également à une possible réaction avec l'aluminium contenu dans le substrat. En effet, dans ce dernier cas, les profils de concentration déterminés par SIMS indiquent une légère diffusion de l'aluminium Al sein de la couche (Figure 154).

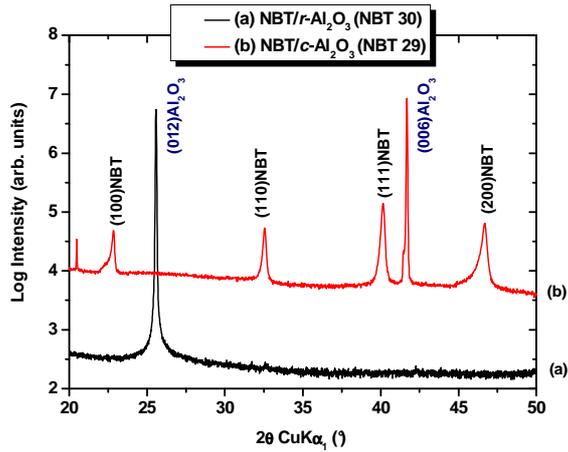


Figure 151 : Diagramme de diffraction des RX (θ-2θ) de couches minces de NBT déposées sur saphir *r* et *c*.

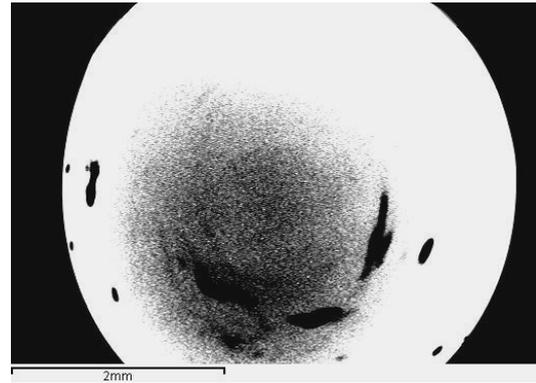


Figure 152 : Cliché ECP obtenu dans le cas d'une couche mince de NBT déposée sur Al₂O₃ (*r* et *c*).

Noter l'absence de contraste.

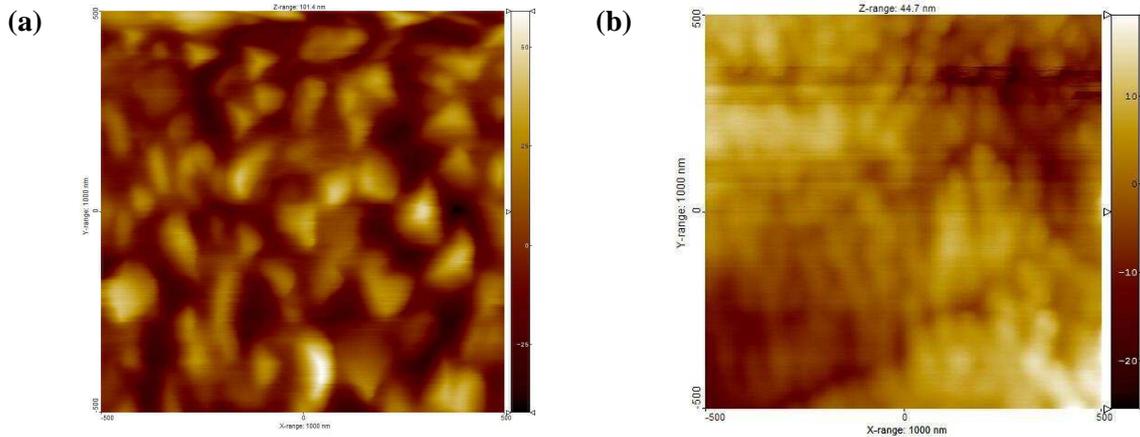


Figure 153 : Observation par AFM de la morphologie de couches minces de NBT déposées sur (a) *c*-Al₂O₃ et (b) *r*-Al₂O₃. Surface balayée : 1 μm × 1 μm.

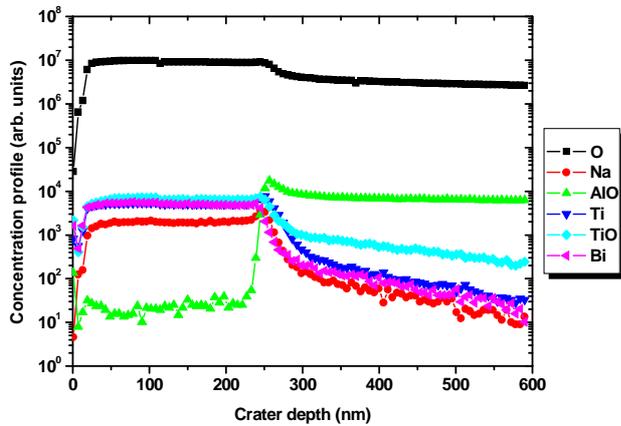


Figure 154 : Profil de concentration SIMS d'une couche mince de NBT, d'épaisseur 290 nm, déposée sur *c*-Al₂O₃. Noter la diffusion de l'aluminium dans la couche de NBT.

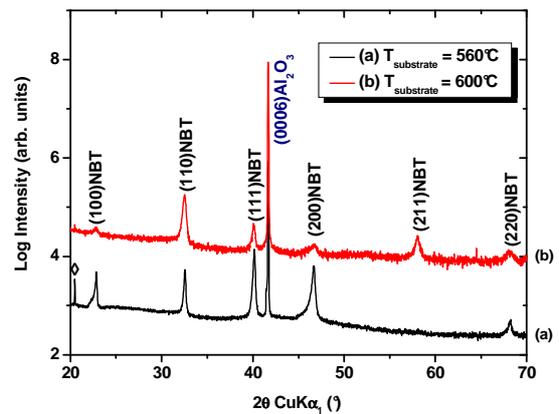


Figure 155 : Diagramme de diffraction des RX (θ-2θ) de couches minces de NBT déposées sur *c*-Al₂O₃ en fonction de la température de dépôt : (a) T_{substrat} = 560°C (NBT 29) et (b) T_{substrat} = 600°C (NBT 33).

I. 4. 2. Solutions envisagées

Afin d'essayer de favoriser une croissance épitaxiale de NBT sur ce type de substrat, plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- Dans le cas de la croissance sur saphir-*c*, il faudrait reconsidérer la combinaison de paramètres de dépôt, en jouant en particulier sur le couple (fluence, fréquence) [203]. L'orientation épitaxiale recherchée pour NBT serait alors (111) car nous avons constaté une certaine texturation selon cette orientation. Cette première voie n'a, pour l'heure, pas été étudiée. En revanche, l'effet de la température de dépôt sur la qualité cristalline de films de NBT déposés sur *c*-Al₂O₃ (Figure 155) a été examiné. On note une détérioration de la qualité cristalline pour une température de dépôt de 600°C, qui peut être due à une diffusion plus importante de l'aluminium à plus haute température.

- Dans le cas de la croissance sur saphir-*r*, il faudrait insérer une sous-couche d'adaptation ("couche tampon"), par exemple d'oxyde de cérium (CeO₂). L'orientation épitaxiale recherchée pour NBT serait alors (*h00*). X. Castel *et al.* [273] ont montré l'intérêt de la sous-couche de CeO₂ dans le cas de l'hétérostructure YBaCuO/CeO₂/*r*-Al₂O₃. En effet, CeO₂ est de structure cubique, avec une maille type fluorine (*F3m*, $a = 5,411 \text{ \AA}$) et possède un coefficient d'expansion thermique proche de celui du saphir-*r* ($9,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour CeO₂ et $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour saphir). L'insertion d'une telle sous-couche permettrait alors de favoriser une croissance selon les plans (*h00*) de NBT tout en jouant le rôle de barrière anti-diffusion (notamment pour bloquer la diffusion de l'aluminium).

I. 5. Croissance de films minces de NBT sur SrTiO₃(111)

Des couches minces de NBT ont été déposées sur substrat nu de SrTiO₃ (111) afin de favoriser l'orientation (111) de NBT. SrTiO₃ (STO) apparaît en effet comme le substrat idéal du fait de sa structure pérovskite présentant un faible désaccord de maille avec NBT ($m \sim -0,39\%$).

I. 5. 1. Orientation de croissance des films

L'enregistrement des nœuds STO (111) et NBT (111) nous permet de tirer les orientations normales suivantes : (111)NBT // (111)STO (Figure 156). Par ailleurs, d'après cette cartographie du réseau réciproque, seul le nœud (111) de NBT est observé : il n'existe ici aucune compétition d'orientation de croissance, contrairement à ce que nous avons observé dans le cas de couches minces de NBT déposées sur STO (111) recouvert de platine épitaxié (111) (cf. Chapitre IV).

I. 5. 2. État de contraintes du film

L'analyse des maps asymétriques autour des nœuds (411) de SrTiO₃ et NBT (Figure 157) conduit à extraire le paramètre de maille libre de contraintes de NBT : $a_{\text{exp}} = 3,887 \text{ \AA}$. Ce paramètre de maille est donc très légèrement inférieur à celui de NBT "stœchiométrique" ($a_{\text{pseudo-cubique}} = 3,890 \text{ \AA}$) et conduit à une augmentation du *misfit* couche/substrat qui passe alors de 0,39% à 0,46% (le paramètre de maille de STO étant égal à 3,905 Å). La couche n'est cependant pas complètement contrainte. En effet, la déformation effective est de 0,31% (au lieu de 0,46% au maximum), ce qui correspond à un taux de relaxation de 31%. Dans les systèmes pérovskite/pérovskite, la relaxation est souvent assurée par des dislocations d'interface, de vecteurs de Burgers <100> ou <110>.

I. 5. 3. Croissance épitaxiale

La Figure 158 montre le diagramme de diffraction des rayons X en mode ϕ -scan réalisé sur la réflexion (114) de NBT. Les réflexions (114) de NBT sont séparées entre elles de 60° et localisées aux mêmes azimuts que les réflexions (114) et (303) de STO (situées respectivement à $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 60^\circ$). On retrouve alors la signature d'une symétrie d'ordre 6. Normalement, on devrait avoir une symétrie d'ordre 3, avec des pics espacés de 120°. En réalité, la symétrie d'ordre 6 observée dérive de la symétrie d'ordre 3 (3×2) par effet de "maillage". Lorsque les cristallites de NBT croissent à la surface du substrat, ces dernières ont en effet équiprobabilité de croître dans un sens ou bien dans l'autre, multipliant les variants dans le plan en passant de 3 à 6.

On a donc l'orientation dans le plan : $[1-10]\text{NBT} // [1-10]\text{STO}$.

La présence d'une symétrie d'ordre 6 se retrouve dans le cliché ECP (Figure 159), à travers la visualisation de 3 bandes séparées de 60° les unes des autres et qui se rencontrent au centre la projection, en définissant le pôle (111).

I. 5. 4. Caractéristiques morphologiques

La morphologie de ces films, examinée par AFM (Figure 160), met en évidence des grains pyramidaux à base triangulaire, typiques de l'orientation (111) de la couche. On retrouve donc le même type de grains pyramidaux que ceux observés lors de la croissance de NBT sur Pt épitaxié (111) (cf. Chapitre IV). Compte tenu d'une telle caractéristique morphologique, la rugosité de surface de l'échantillon est importante : $R_{\text{rms}} = 13,6 \text{ nm}$.

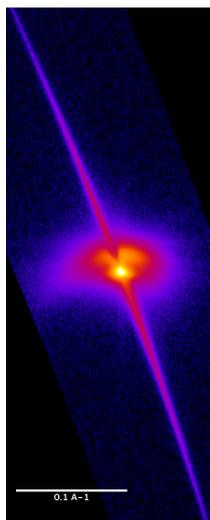


Figure 156 : Cartographie du réseau réciproque d'une couche mince de NBT déposée sur SrTiO₃(111) au voisinage des nœuds (111) de SrTiO₃ et NBT.

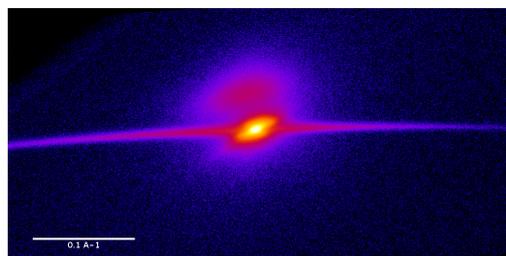


Figure 157 : Cartographie du réseau réciproque au voisinage des nœuds (411) de SrTiO₃ et NBT.

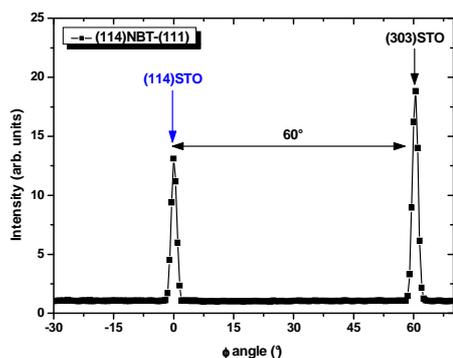


Figure 158 : Diagramme de diffraction des RX en mode balayage en ϕ sur la réflexion (114) de NBT dans le cas d'un film mince de NBT épitaxié (111) sur SrTiO₃(111).

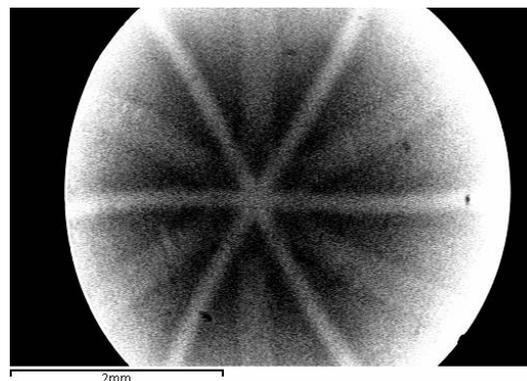


Figure 159 : Cliché ECP obtenu dans le cas d'une couche mince de NBT déposée sur SrTiO₃(111). Noter la symétrie d'ordre 6 observée, caractéristique de l'orientation (111).

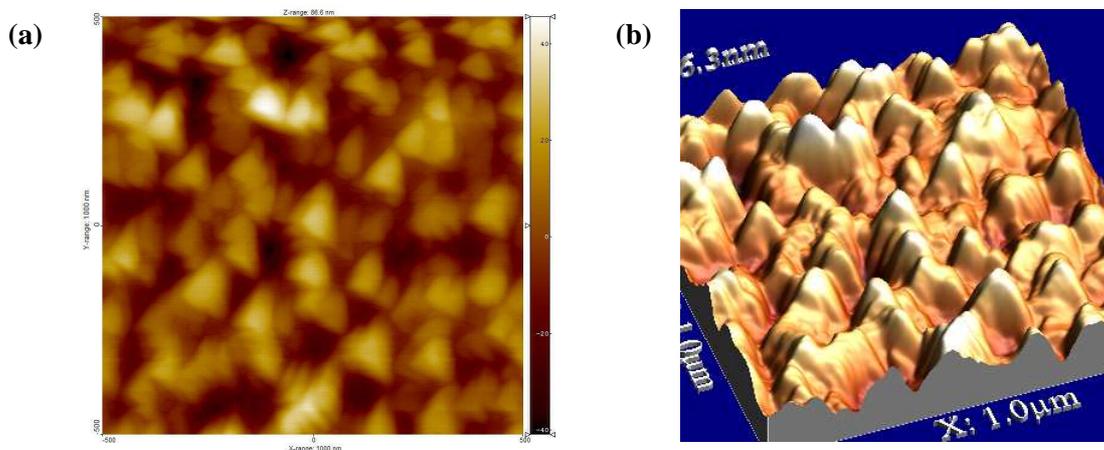


Figure 160 : Observation par AFM de la morphologie de surface d'un film mince de NBT orienté (111) déposé sur (111)SrTiO₃ : (a) Topographie, (b) Image 3D.

Surface balayée : $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$.

I. 6. Conclusion sur la partie croissance

Nos résultats sont similaires à ceux déjà obtenus dans le cas de couches minces de PZT [336], où l'influence du substrat sur la cristallinité et le degré d'orientation du film a été clairement mise en évidence par Hwang *et al.*

Les films minces de NBT déposés sur substrats monocristallins de MgO et LAO orientés ($h00$) sont épitaxiés. En raison du désaccord de maille existant entre les paramètres de maille de MgO et NBT, l'ordre dans le plan est tel que les axes cristallographiques de NBT s'orientent à 45° de ceux du substrat afin de mieux accommoder la contrainte. Dans le cas de la croissance de NBT sur LAO, la croissance épitaxiale se fait en revanche "cube sur cube".

Sur saphir, les films minces de NBT ne sont pas épitaxiés. Sur saphir- c , ils sont polycristallins, avec une tendance nette à la texturation (111). Sur saphir- r , aucun pic de diffraction n'était visible dans le domaine angulaire analysé.

Enfin, la maîtrise de la croissance de NBT sur MgO(100) permet d'envisager des applications bien spécifiques : NBT étant ferroélectrique, il serait aussi intéressant de caractériser ses propriétés diélectriques et optiques.

En effet, contrairement au substrat de STO ($\epsilon_r(\text{STO}) = 330$, $\tan\delta(\text{STO}) = 3 \times 10^{-2}$), LAO et MgO présentent de faibles pertes diélectriques, associées à une constante diélectrique relativement faible (Tableau 31). La maîtrise de la croissance épitaxiale de NBT sur ces deux types de substrat monocristallins permet donc, contrairement à STO, d'envisager des mesures dans le domaine des hyperfréquences. Ce domaine, ainsi que celui de l'optique, constitue un vaste champ d'investigation pour les diélectriques suivant leurs propriétés spécifiques et n'a été que peu étudié en ce qui concerne NBT en couches minces.

II. Propriétés physiques de couches minces de NBT

Dans ce paragraphe, les propriétés physiques d'un film mince de NBT déposé sur MgO vont être déterminées, à savoir :

- Les **propriétés optiques linéaires**, avec la détermination des constantes optiques (n , k , α), la valeur du gap optique E_g ainsi que sa nature [337],
- Les **propriétés diélectriques** (ϵ_r , $\tan \delta$) dans le **domaine des hyperfréquences** (mesures réalisées en cavité à 12 GHz).

II. 1. Caractérisations optiques

II. 1. 1. Effet du substrat sur la transmission optique

Les spectres de transmission optique de couches minces de NBT sur ces différents substrats monocristallins ont été mesurés dans la gamme de longueur d'onde 300 – 3000 nm (la gamme représentée est ici 250 – 1500 nm, Figure 161a).

La transmission optique du film est très similaire quel que soit le substrat utilisé, sauf pour LAO. En effet, dans ce dernier cas, la transmission est nettement plus faible. La différence observée est à attribuer à la présence des domaines de mûcles de grandes dimensions, provenant de la structure rhomboédrique, qui diffusent la lumière et atténuent donc la transmission optique.

La présence de franges d'interférences ainsi que la forte transmittance observée attestent de la faible rugosité et la bonne homogénéité des films déposés. Dans tous les cas, le seuil de transmission se situe aux alentours de 340 – 350 nm, comme indiqué sur la Figure 161b.

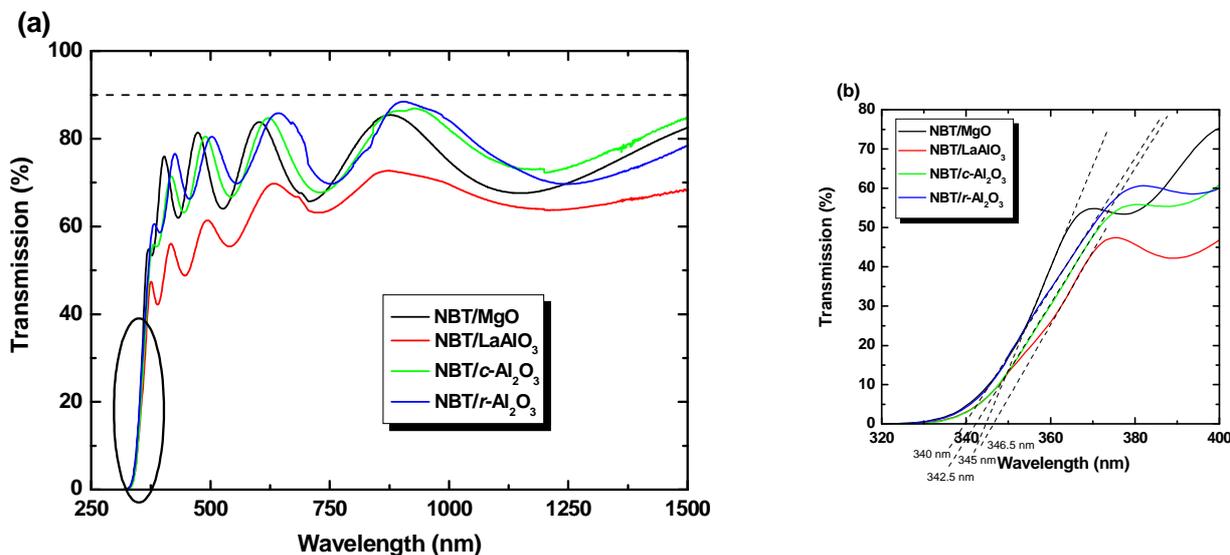


Figure 161 : (a) Courbes de transmission UV-Visible de couches minces de NBT déposées sur différents substrats monocristallins (MgO, LaAlO₃, saphir *r* et *c*) en fonction de la longueur d'onde incidente ($\lambda = 250 - 1500$ nm).

(b) Zoom sur la région $\lambda = 320 - 400$ nm. Noter que le seuil de transmission optique est indépendant du substrat utilisé.

Dans ce qui suit, nous allons nous focaliser sur la détermination des constantes optiques d'une couche mince de NBT déposée sur MgO [337], *i.e.* l'indice de réfraction (n), le coefficient d'extinction (k), le coefficient d'absorption (α), la détermination du gap optique (E_g) et sa nature, d'après les données de transmission optique. Ces données seront ensuite comparées à des mesures d'ellipsométrie spectroscopique et de réflexion diffuse réalisées respectivement sur couches et poudres de NBT. Enfin, des calculs de chimie quantique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) seront présentés et comparés aux résultats expérimentaux.

II. 1. 2. Propriétés optiques

Si depuis sa découverte en 1961, les propriétés structurales et électriques de NBT (massif, monocristaux et couches) ont été intensivement étudiées, la littérature concernant ses propriétés optiques en est encore à ses balbutiements.

Dans un premier temps, nous commencerons donc par recenser les principaux articles traitant des propriétés optiques de NBT déterminées expérimentalement.

II.1.2. a) État de l'art

➤ W. Ge *et al.* [338] ont présenté des données d'absorption UV-Visible sur des monocristaux de NBT. Le dopage de ceux-ci par seulement 1% *at.* de Mn modifie considérablement le seuil d'absorption de NBT et une forte réduction du gap optique est observée. Par ailleurs, l'introduction de Mn induit un changement notable de couleur du monocristal, celui-ci passant d'un orange-marron à une couleur plus sombre.

➤ Des nanoparticules de NBT synthétisées par voie sol-gel émettent une luminescence dans le bleu [339]. Les auteurs ont expliqué le phénomène de photoluminescence observé à l'aide du modèle d'excitons auto-piégés, mais aucune information supplémentaire n'a été rapportée.

➤ M. Geday *et al.* [340] ont étudié les transitions de phase dans un monocristal de NBT par mesure de la biréfringence Δn . Cependant, si la valeur de Δn est évidemment discutée, aucune valeur d'indice de réfraction n'a été donnée.

➤ Z. Yang *et al.* [183], dans le cas de l'élaboration de cristaux photoniques de NBT (par opale inverse), ont présenté une valeur d'indice de réfraction de 2,3, sans toutefois préciser la longueur d'onde de mesure.

➤ T. Zhang *et al.* [151] ont étudié les propriétés optiques non linéaires du troisième ordre dans le cas de couches minces de $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NKBT) pour $x = 0,1, 0,2$ et $0,3$. La valeur de n_0 , calculée d'après les courbes de transmission optiques, pour une longueur d'onde de 532 nm, augmente avec le taux x de potassium ($n_0 = 2,061, 2,083$ et $2,141$ pour $x = 0,1, 0,2$ et $0,3$). Par ailleurs, ces mêmes auteurs ont estimé la valeur du gap optique et la nature de la transition : la valeur du gap varie de 3,45 à 3,48 eV ($x = 0,1 - 0,3$), la transition autorisée étant considérée comme directe. Cependant, aucune donnée n'a été rapportée en ce qui concerne le cas de la solution solide où $x = 0$ (NBT pur).

➤ J. Li *et al.* [179] ont déterminé le seuil d'absorption de micro/nanostructures de NBT par mesure de réflexion diffuse : la transition est supposée autorisée directe, pour une valeur de gap optique de 3,08 eV.

➤ Par ellipsométrie spectroscopique avec une radiation synchrotron, Andriyevsky *et al.* [184] ont étudié les transitions de phase de NBT entre 25 et 350°C. En particulier, les auteurs rapportent une valeur $n = 2,52$ à 1,5 eV ($\lambda = 828$ nm), extraite de la valeur de la pseudo-permittivité $\langle \epsilon_l \rangle$.

➤ Tout récemment, C.-Y. Zeng *et al.* [180] ont déterminé expérimentalement un gap de 3,03 eV par mesure du spectre d'absorption optique. Ils ont aussi établi pour NBT, par des calculs basés sur le premier principe, une valeur de 2,1 eV associée à une transition directe.

➤ Enfin, dernièrement, C.-Y. Kim *et al.* [142] ont extrait la dispersion de l'indice de réfraction par des mesures de transmission optique réalisées sur couche mince de NBT obtenue par voie sol-gel. Ces auteurs présentent une valeur d'indice de réfraction $n = 2,16$ et $1,76$ pour des longueurs d'onde respectives de 898 et 522 nm. La variation reportée de l'indice de réfraction apparaît étrange car cette dernière devrait normalement, dans l'intervalle de longueur d'onde considéré, augmenter avec la réduction de la longueur d'onde. En outre, ces auteurs ont mis en évidence une transition de nature indirecte, avec une valeur de gap E_g de 3,0 eV. Cette transition indirecte est "suivie" d'une transition directe à plus haute énergie, avec une valeur de gap E_g de 3,5 eV.

Nous constatons d'après ces quelques exemples que les propriétés optiques dans le cas de couches minces épitaxiées de NBT restent encore peu connues, comparativement aux propriétés électriques. Par ailleurs, si nous nous référons à tout ce qui a été publié jusqu'à présent, la transition optique est dans tous les cas considérée comme directe (sauf pour la dernière référence citée [142]).

II.1.2. b) Mesure de transmission optique UV-Visible

La mesure de la transmittance UV-Visible a été utilisée pour déterminer le gap optique des couches minces de NBT, avec pour seule condition que le substrat soit transparent et poli sur ses deux faces.

La transmission optique de l'hétérostructure {NBT+MgO} a été mesurée en fonction de la longueur d'onde incidente (Figure 162), longueur d'onde allant de l'UV (300 nm) jusqu'au proche infrarouge (3000 nm).

Sur les spectres de transmission UV-Visible, des oscillations sont observées dans la fenêtre de transparence du matériau. Celles-ci résultent du phénomène d'interférences constructives et destructives dues aux réflexions multiples et aux interfaces substrat/couche et couche/air. L'amplitude et la largeur des oscillations dépendent de l'épaisseur, de la rugosité et de l'indice de réfraction de la couche [341]. La présence de maxima et minima dans les spectres de transmission à certaines longueurs d'onde confirme d'une part l'homogénéité optique du matériau déposé et d'autre part l'absence de phénomènes de diffusion et/ou d'absorption se produisant aux fortes longueurs d'onde.

Pour les fortes longueurs d'onde, la transmission de l'hétérostructure {NBT+MgO} coïncide avec celle du substrat nu. La transmittance est égale à 80% pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm et diminue brutalement pour les courtes longueurs d'onde ($\lambda < 370$ nm). Le gap optique ou seuil de transmission du matériau est atteint lorsque l'énergie des photons de l'onde excitatrice permet la transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Connaissant la dispersion du substrat (Figure 163), *i.e.* l'évolution de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde de MgO, et en analysant les franges d'interférences, les constantes optiques de NBT (l'indice de réfraction n , l'indice d'extinction k , le coefficient d'absorption α et le gap optique E_g) peuvent ainsi être déterminées sans équivoque.

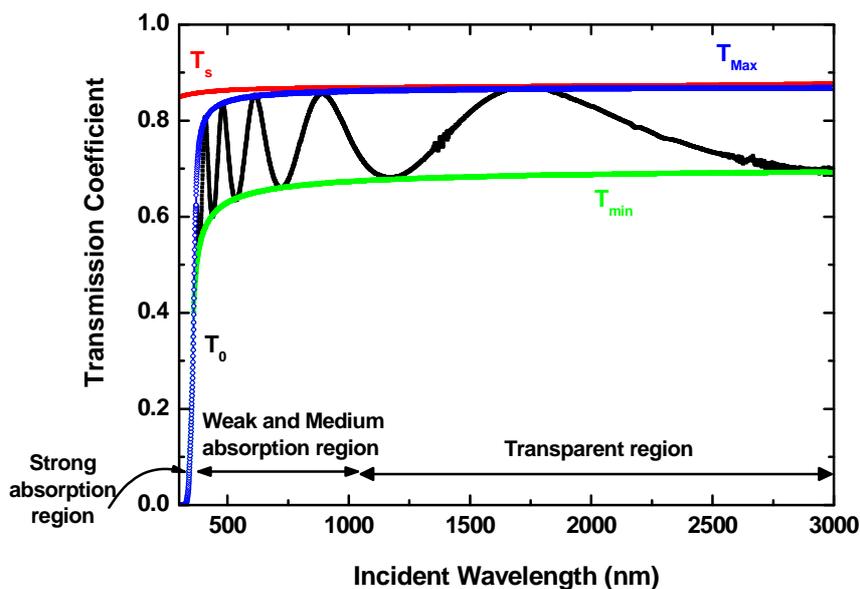


Figure 162 : Spectre de transmission optique de l'hétérostructure {NBT+MgO} en fonction de la longueur d'onde incidente ($\lambda = 300 - 3000$ nm).

Les enveloppes T_{Max} et T_{min} ont été simulées mathématiquement.

T_0 correspond au coefficient de transmission optique où les deux courbes T_{Max} et T_{min} convergent en une seule courbe.

T_s est la courbe de transmission du substrat de MgO monocristallin.

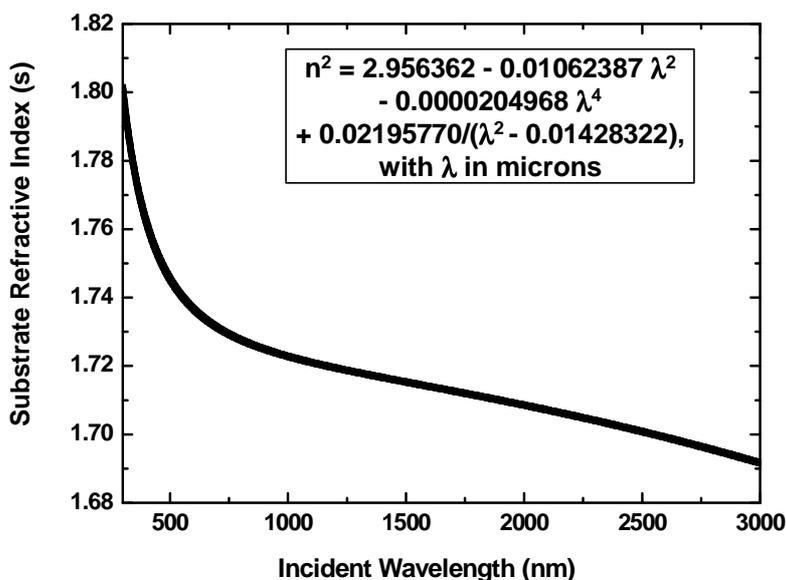


Figure 163 : Dispersion de l'indice de réfraction du substrat monocristallin de MgO en fonction de la longueur d'onde incidente (300 – 3000 nm), d'après la relation empirique de dispersion établie par R. E. Stephens et I. H. Malitson [343].

b) 1. Présentation de la méthode utilisée : la méthode dite des "enveloppes"

D'après le modèle développé par Swanepoel [341], basé sur les travaux antérieurs de Manifacier [342], deux "enveloppes", passant par les maxima et les minima de la courbe de transmission optique, peuvent être tracées.

La méthode dite des "enveloppes" consiste en l'analyse des franges d'interférences qui apparaissent dans la courbe de transmission optique de l'hétérostructure {NBT+MgO} : les données correspondant au maximum et minimum à chaque longueur d'onde sont récapitulées dans le Tableau 33. L'existence de telles franges d'interférences atteste de l'épaisseur finie du film. En outre, en plus des franges d'interférences expérimentales, d'autres courbes peuvent être représentées sur la Figure 162. Celles-ci correspondent à :

- La **courbe de transmission du substrat T_s** : ou transmission optique du substrat de MgO seul, donnée par l'équation : $T_s = \frac{2s}{s^2 + 1}$ (Équation 1).

Où s correspond à la dispersion de l'indice de réfraction de MgO. Cette dernière est calculée à partir de la formule empirique établie par R. E. Stephens et I. H. Malitson [343] et représentée sur la Figure 163.

- Les **courbes T_{\min} et T_{\max}** qui constituent les enveloppes (ou asymptotes) des franges d'interférences.

La "méthode des enveloppes" consiste ensuite à diviser la gamme de longueur d'onde considérée en 3 zones distinctes, qui sont respectivement la région de transparence (1000 – 3000 nm), la région de faible et moyenne absorption (370 – 1000 nm) et enfin la région de forte absorption (< 370 nm). En effet, la transmission optique est une fonction complexe, dépendant du coefficient d'absorption α . Elle présente :

- Une **zone de transmission** (région de transparence) où il n'y a pas d'absorption ($\alpha = 0$). Dans ce cas, l'enveloppe T_{\max} doit coïncider avec la courbe de transmission T_s du substrat.
- Une **zone de faible et moyenne absorption**, où l'enveloppe T_{\max} commence à dévier de celle du substrat T_s .
- Une **zone de forte absorption**, où les deux enveloppes T_{\min} et T_{\max} convergent vers une seule courbe T_0 . Cette région correspond également à la région du gap optique de NBT.

Les courbes T_{\min} and T_{\max} correspondent aux asymptotes de la courbe passant respectivement par les minima et les maxima. Elles sont simulées d'après l'équation 2 :

$$T = a - \frac{1}{(\lambda - b)^p} \quad (\text{Équation 2}),$$

où a est la limite de la fonction T (coefficient de transmission) quand $\lambda \rightarrow \infty$, b correspond à la valeur de λ quand la fonction T n'est pas définie, et p est une valeur positive décrivant la variation de la fonction T .

b) 2. Équations mathématiques du modèle

Dans ce qui suit, nous allons rappeler les nombreuses équations établies par J. C. Manificier [342] et complétées par R. Swanepoel [341], qui nous ont permis de remonter aux différentes constantes optiques de NBT.

b) 2. 1. Détermination de l'indice de réfraction $n(\lambda)$

Les différentes équations sont fonction des différents régimes d'absorption considérés, donc de la gamme de longueur d'onde étudiée.

➤ La région de transparence ($\lambda = 1000 - 3000 \text{ nm}$) :

Dans la région de transparence, $\alpha = 0$. La courbe T_{Max} coïncide alors avec la courbe de transmission du substrat T_s (Figure 162). En utilisant les équations 3 et 4, l'indice de réfraction peut alors être calculé :

$$n = \left[M + (M^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (\text{Équation 3}),$$

Où s correspond à l'indice de réfraction du substrat et M est égal à :

$$M = \frac{2s}{T_{\text{min}}} - \frac{s^2 + 1}{2} \quad (\text{Équation 4}).$$

➤ La région de faible et moyenne absorption ($\lambda = 370 - 1000 \text{ nm}$) :

Dans cette région, la courbe T_{Max} s'éloigne de la courbe T_s . Cela correspond aux prémices de l'absorption et donc $\alpha \neq 0$. L'indice de réfraction n prend alors la forme :

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (\text{Équation 5}).$$

Dans ce cas, l'expression de n est similaire à celle utilisée précédemment (en remplaçant M par N), mais l'expression de N diffère de M , car cette fois ci, on inclut la contribution de T_{Max} . N se calcule d'après l'équation 6 :

$$N = 2s \cdot \frac{T_{Max} - T_{min}}{T_{Max} \cdot T_{min}} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (\text{Équation 6}),$$

Ainsi, connaissant T_{Max} et T_{min} , et en appliquant les équations (5) et (6), on peut remonter à la relation de dispersion $n(\lambda)$. Connaissant $n(\lambda)$, toutes les autres constantes optiques (k et α) peuvent maintenant être déterminées.

b) 2. 2. Détermination du coefficient d'absorption α

L'expression de l'absorbance χ se décrit comme suit (Équation 7) :

$$\chi = \frac{F - \left[F^2 - (n^2 - 1)^3 \cdot (n^2 - s^4) \right]^{1/2}}{(n-1)^3 \cdot (n-s^2)} \quad (\text{Équation 7}),$$

$$\text{Avec } F = \frac{8n^2 s}{T_i} \quad (\text{Équation 8}).$$

T_i correspond à la courbe passant par les points d'inflexion des franges [342] et s'écrit mathématiquement :

$$T_i = \frac{2T_{Max} \cdot T_{min}}{T_{Max} + T_{min}} \quad (\text{Équation 9}),$$

Cette manière de calculer χ est appropriée car elle utilise simultanément la contribution de T_{Max} et T_{min} .

La connaissance de χ nous permet alors de remonter au coefficient d'absorption α , d'après l'équation (10) :

$$\chi = \exp(-\alpha \cdot d) \quad (\text{Équation 10}),$$

Avec d l'épaisseur du film (en cm) et α le coefficient d'absorption (en cm^{-1}).

b) 2. 3. Détermination du coefficient d'extinction k

Enfin, connaissant le coefficient d'absorption α , l'indice d'extinction k peut alors être déterminé d'après l'équation (11) :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{Équation 11}).$$

b) 2. 4. Détermination du gap optique E_g

Pour finir, la relation de Tauc (Équation 12) nous permettra de remonter à la valeur du gap optique ainsi qu'à sa nature :

$$(\alpha h\nu)^r = A \cdot (h\nu - E_g) \quad (\text{Équation 12}),$$

où r est un nombre ne pouvant prendre que certaines valeurs suivant la nature de la transition mise en jeu, E_g est la valeur du gap optique, $h\nu$ est l'énergie des photons incidents et A une constante.

D'après H. T. El-Shair [344], le paramètre r peut prendre les valeurs suivantes :

- ✓ 2, dans le cas d'une transition directe permise,
- ✓ 1/2, dans le cas d'une transition indirecte permise,
- ✓ 2/3, dans le cas d'une transition directe interdite,
- ✓ 1/3, dans le cas d'une transition indirecte interdite.

Généralement, pour déterminer la valeur et la nature du gap optique, on trace les différentes courbes $(\alpha h\nu)^r = f(h\nu)$ pour les différentes valeurs de r . L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe nous permet alors de remonter au gap. Pour déterminer la nature de la transition, on prend la courbe correspondant à la meilleure approximation linéaire.

➤ La région de forte absorption

Dans la région de forte absorption, la transmission diminue de manière dramatique en raison de la forte valeur de α et les franges d'interférences disparaissent. En effet, pour de fortes valeurs de α , les courbes T_{Max} et T_{min} convergent en une seule courbe T_0 .

Dans cette région, il n'est pas possible de calculer indépendamment n et χ à partir du seul spectre de transmission. Les valeurs de n sont alors simplement estimées en extrapolant les valeurs calculées dans la région de faible et moyenne absorption. Ainsi, l'équation (13) nous permet de calculer χ :

$$\chi = \frac{(n+1)^3 \cdot (n+s^2)}{16 \cdot n^2 \cdot s} \cdot T_0 \quad (\text{Équation 13}).$$

b) 3. Application du modèle. Détermination des constantes optiques

Dans un premier temps, nous devons lister toutes les valeurs de minima (T_{min}) et de maxima (T_{Max}) de transmission, ainsi que les longueurs d'onde correspondantes. Les données sont répertoriées dans le Tableau 33. Dans le but de tracer les deux asymptotes T_{min} et T_{Max} , toutes ces données sont ensuite simulées en utilisant les équations suivantes :

- ✓ $T_{min} = 0,7117 - 1/(\lambda - 350,34753)^{0,49856} \quad (r^2 = 0,999),$
- ✓ $T_{Max} = 0,87311 - 1/(\lambda - 362,84093)^{0,70685} \quad (r^2 = 0,999),$

Où λ est la longueur d'onde incidente, exprimée en nm.

La très bonne qualité de l'ajustement se vérifie par le coefficient de corrélation r^2 voisin de 1.

Longueur d'onde λ (nm)	T_{Max}	T_{min}	s	m	n (région de transparence)	d_1 (nm)	n (région de faible et moyenne absorption)	d_2 (nm)	n (recalculé d'après la valeur de l'épaisseur)
1729	0.8697	0.6845	1.7122	1	2.3549	367.1	2.3438	368.8	2.3374
1170.5	0.8629	0.6815	1.7199	3/2	2.3859	367.9	2.3727	370.0	2.3736
888.5	0.8559	0.6682	1.7252	2	2.4169	367.6	2.3997	370.3	2.4023
719.5	0.8556	0.6595	1.7305	5/2	2.4510	366.9	2.4283	370.4	2.4317
612.5	0.8534	0.6494	1.7359	3	2.4883	369.2	2.4588	373.7	2.4841
534	0.8444	0.6347	1.7420	7/2	2.5349	368.7	2.4955	374.5	2.5267
480	0.8339	0.6233	1.7480	4	2.5899	370.7	2.5368	378.4*	2.5956
437.5	0.8227	0.6002	1.7545	9/2	2.6665	369.2	2.5905	380.0*	2.6616
407.5	0.8077	0.5787	1.7605	5	2.7687	368	2.6544	383.8*	2.7545
382.5	0.7493	0.5379	1.7667	11/2	2.9570	355.7*	2.7380	384.2*	2.8441
370	0.6243	0.4852	1.7703	6	3.1864	348.4*	2.6334	421.5*	3.0012
						$\langle d_1 \rangle$ = 368.4		$\langle d_2 \rangle$ = 371.3	

Tableau 33 : Liste des valeurs de T_{Max} et T_{min} obtenues et les longueurs d'onde λ correspondantes. Les valeurs ont été extraites du spectre de transmission de l'hétérostructure {NBT+MgO} présenté sur la Figure 162. Les valeurs d'indice de réfraction et d'épaisseur sont déduites en utilisant la méthode dite des "enveloppes". Les données marquées du symbole "*" correspondent à des données non pertinentes.

b) 3. 1. Détermination de l'indice de réfraction n :

Pour chaque longueur d'onde correspondante (minima et maxima de transmission), l'indice de réfraction du substrat s est calculé d'après l'équation (1). En outre, celui du film n est calculé d'après les deux séries d'équations correspondant aux régions de transparence et de faible et moyenne absorption (Équations (3) à (6)). Enfin, l'équation (14), équation de base des franges d'interférences, permet de remonter à l'épaisseur exacte du film.

$$2.n.d = m.\lambda \quad (\text{Équation 14}),$$

Où m correspond à l'ordre de la frange (m est un entier pour un maxima et un $1/2$ -entier pour un minima).

La détermination de la valeur entière de m peut être effectuée facilement par un processus d'essais et d'erreurs. Deux valeurs d'épaisseur d peuvent alors être extraites : notées d_1 et d_2 , qui sont fonction du modèle utilisé (modèle de transparence ou modèle de faible et moyenne absorption). Seules les valeurs pertinentes d'épaisseur seront prises en compte. Finalement, les épaisseurs moyennes $\langle d_1 \rangle$ et $\langle d_2 \rangle$ sont respectivement égales à 368,4 and 371,3 nm. Un bon accord existe entre ces deux valeurs et leur moyenne conduit à l'épaisseur du film : $\langle d \rangle = 369,8$ nm.

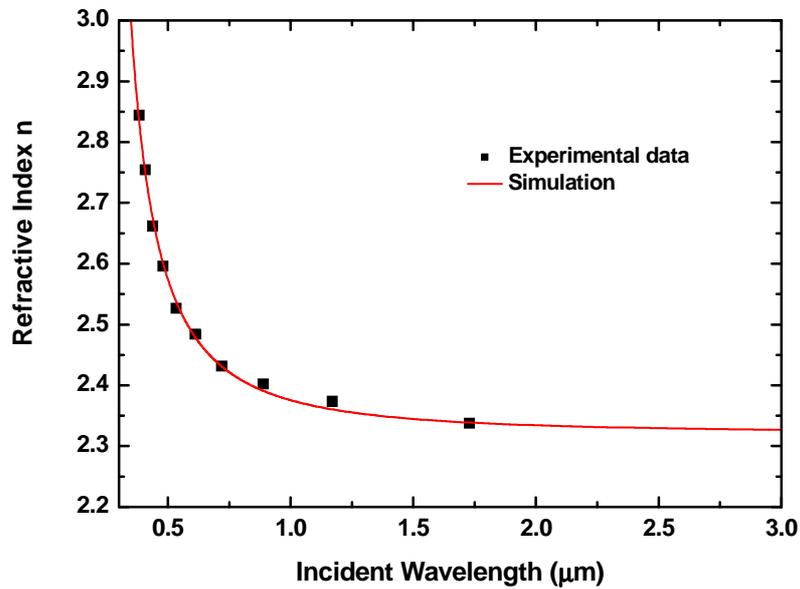


Figure 164 : Dispersion de l'indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde incidente (0,3 - 3 μm).
L'indice de réfraction a été recalculé à partir de la véritable valeur de l'épaisseur ($\langle d \rangle = 369,8 \text{ nm}$).

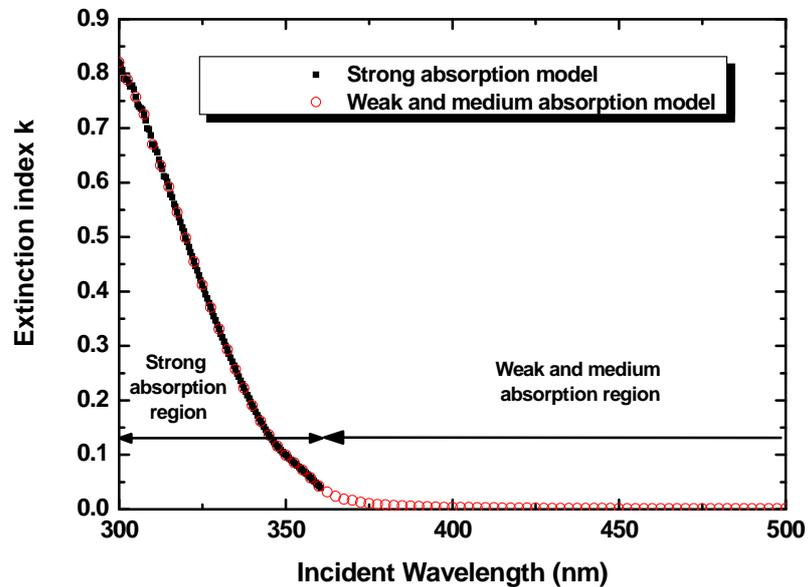


Figure 165 : Évolution du coefficient d'extinction k dans la gamme de longueur d'onde 300 – 500 nm.
Les valeurs de k ont été déterminées à l'aide des formules données par les modèles de faible/moyenne absorption.
Le modèle de forte absorption est appliqué uniquement dans la gamme de longueur d'onde 300 – 360 nm.

L'épaisseur du film étant maintenant connue avec précision, les valeurs de n peuvent être recalculées d'après l'équation (14). La dispersion de n peut ensuite être simulée à l'aide de l'équation de Sellmeier (Équation (15)) du type :

$$n = \sqrt{1 + \frac{a \cdot \lambda^2}{(\lambda^2 - b)}} \quad (\text{Équation 15}),$$

Dans notre cas, $a = 4,38796$, $b = 0,05506$ et λ est exprimée en μm . La valeur de r^2 est égale à 0,996, reflétant encore une fois la très bonne qualité du fit.

La Figure 164 présente la courbe expérimentale $n = f(\lambda)$ ainsi obtenue.

b) 3. 2. Comparaison de nos résultats avec la littérature :

Nos données nous donnent un indice de réfraction n_∞ valant 2,321. Cette valeur est très similaire à celle reportée par Z. Yang *et al.* [183] dans le cas de cristaux photoniques de NBT obtenus par opale inverse ($n = 2,3$). Cependant, comme nous l'avons mentionné précédemment, ces auteurs ne précisent pas la longueur d'onde de mesure, rendant une éventuelle comparaison dépourvue de sens. Dans le cas de films minces de $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ($x = 0,1, 0,2$ et $0,3$), T. Zhang *et al.* [151] déterminent une valeur $n_0 = 2,061, 2,083$ et $2,141$ pour une longueur d'onde de 532 nm. Bien qu'aucune donnée ne soit disponible pour $x = 0$ (NBT), dans notre cas, nous obtenons $n = 2,527$ pour $\lambda = 534$ nm, une valeur bien supérieure aux leurs. Enfin, dans le cas de films minces de NBT, C.-Y. Kim *et al.* présentent des valeurs d'indice de réfraction n de 2,16 et 1,76 pour 898 et 522 nm [142]. D'après le Tableau 33, nos valeurs obtenues : $n = 2,402$ et $2,432$ pour des longueurs d'ondes respectives de 888,5 et 719,5 nm sont supérieures aux leurs. Nos valeurs expérimentales sont sensiblement proches de celles déterminées par B. Andriyevsky *et al.* [184]. Ces auteurs, par une mesure de la valeur de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_1 \rangle$, obtiennent un indice de réfraction $n = 2,52$ à $E = 1,5$ eV ($\lambda = 827$ nm).

La dispersion de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ étant maintenant connue, toutes les autres constantes optiques peuvent être déterminées.

b) 3. 3. Détermination du coefficient d'extinction k :

- Dans la région de transparence, il n'y a pas d'absorption et donc $k = 0$.
- Dans la région de faible et moyenne absorption, en appliquant les équations (7) à (11), les valeurs de k peuvent ainsi être extraites. Les données sont présentées sur la Figure 165. La zone de longueur d'onde de 300 à 500 nm peut alors être divisée en 2 parties :

- La gamme de longueur d'onde $\lambda = 300 - 360$ nm qui correspond à la région de forte absorption (les enveloppes T_{Max} et T_{min} convergent en une seule courbe T_0).
- La gamme de longueur d'onde de $360 - 500$ nm qui correspond à la zone de faible et moyenne absorption. En réalité, la courbe T_{Max} commence à dévier de la courbe de transmission du substrat T_s à approximativement 800 nm, conduisant à définir la région de faible et moyenne absorption comme s'étendant réellement de 360 à 800 nm. Comme indiqué sur la Figure 165, dans la région de forte absorption (300 – 360 nm), que ce soit d'après les modèles de faible ou moyenne absorption ou de forte absorption, les valeurs de k sont extrêmement similaires. En effet, dans cette région, on a : $T_{\text{Max}} = T_{\text{min}} = T_0$.

b) 3. 4. Détermination du coefficient d'absorption α :

D'après les équations (7) à (11), l'évolution du coefficient d'absorption peut être déduite suivant la zone considérée. Connaissant celui-ci, d'après la relation de Tauc (Équation (12)), la valeur du gap optique (ainsi que la nature de la transition mise en jeu) peut alors être déterminée.

b) 3. 5. Détermination du gap optique E_g et de la nature de la transition :

La Figure 166a représente un tel tracé de Tauc dans le cas d'une transition indirecte autorisée : $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$. La valeur du gap optique est déterminée en considérant l'intersection de la tangente (partie linéaire de la courbe) avec l'axe des abscisses. Une telle méthode nous donne une valeur du gap optique de 3,30 eV, avec une précision de l'ordre de $\pm 0,05$ eV.

La Figure 166b nous montre ce même tracé de Tauc ($(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$), en considérant cette fois-ci les données obtenues dans la région de forte absorption. L'interpolation linéaire avec l'intersection de l'axe des abscisses nous conduit alors à une valeur de 3,30 eV, en parfait accord avec la valeur précédemment obtenue dans le cas de la région de faible et moyenne absorption. Ce résultat était escompté car nous savions que les valeurs du coefficient d'extinction étaient quasiment identiques, quel que soit le modèle utilisé pour le calcul (Figure 165).

Au premier abord, nous avons considéré une transition indirecte, ce qui semble contradictoire au regard de la littérature où la majorité des auteurs considèrent pour NBT une bande interdite à transition directe [151][179][181]. De ce fait, nous n'avons pas non plus exclu la possibilité d'une transition directe interdite, comme présentée dans la Figure 166c.

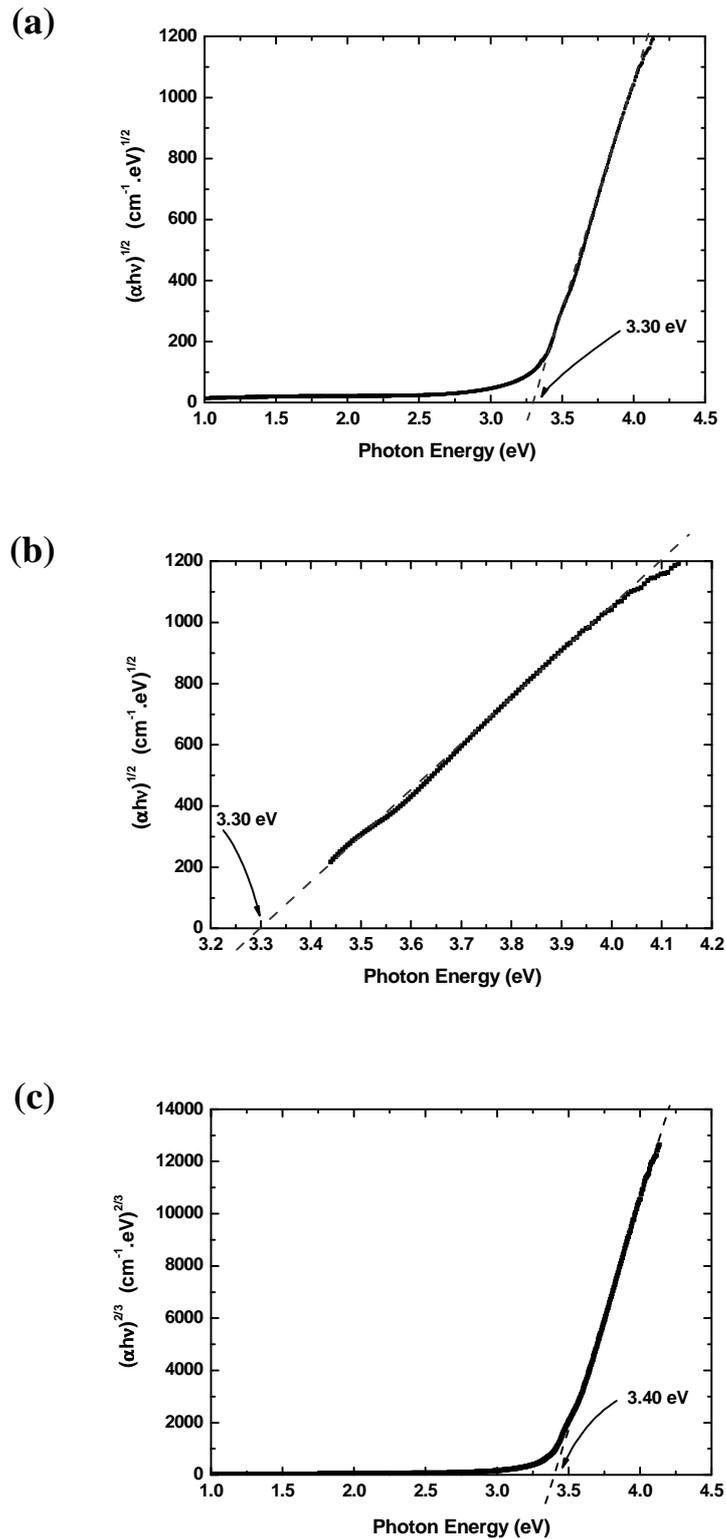


Figure 166 : Tracés de $T_{auc} (\alpha h\nu)^r = f(h\nu)$:

- (a) Dans le cas d'une transition indirecte autorisée : $r = 1/2$. Les valeurs de α sont extraites du modèle de faible et moyenne absorption,
- (b) Dans le cas d'une transition indirecte autorisée : $r = 1/2$. Les valeurs de α sont issues de modèle de forte absorption,
- (c) Dans le cas d'une transition directe interdite : $r = 2/3$. Les valeurs de α sont extraites du modèle de faible et moyenne absorption.

Dans ce cas, l'extrapolation linéaire conduit à une valeur de gap direct égale 3,40 eV, une valeur légèrement supérieure à celle déterminée précédemment dans le cas d'une transition indirecte (3,30 eV) et donc tout à fait probable.

D'après ces trois exemples, où nous avons considéré les cas d'une transition indirecte autorisée et directe interdite, nous voyons que les valeurs sont sensiblement proches : 3,30 et 3,40 eV, respectivement. À ce stade, en ne considérant que les seules données de transmission optique, un ordre de grandeur de la valeur du gap peut être déterminé, sans toutefois pouvoir trancher définitivement quant à la nature de la transition mise en jeu.

Toutes les valeurs que nous avons obtenues pour NBT (3,30 – 3,40 eV) sont dans l'ordre de grandeur de celles présentées dans la littérature. En effet, dans le cas de films minces de $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3$), T. Zhang *et al.* [151] annoncent une valeur de gap E_g variant de 3,45 à 3,48 eV. En outre, J. Li *et al.* ont montré que le seuil d'absorption de micro/nanostructures de NBT était de 3,08 eV [179]. Enfin, B. Andriyevsky *et al.* [184], en insistant sur la transparence des cristaux de NBT, suggèrent une énergie de gap optique E_g au moins de l'ordre de 3 eV. Finalement, C.-Y. Kim *et al.* [142] ont montré que la valeur du gap optique passait de 3,0 à 3,5 eV suivant que la transition était respectivement indirecte ou directe. La logique voudrait néanmoins que l'on sélectionne comme valeur d'énergie de gap optique la plus basse valeur mesurée (*i.e.* 3,30 eV).

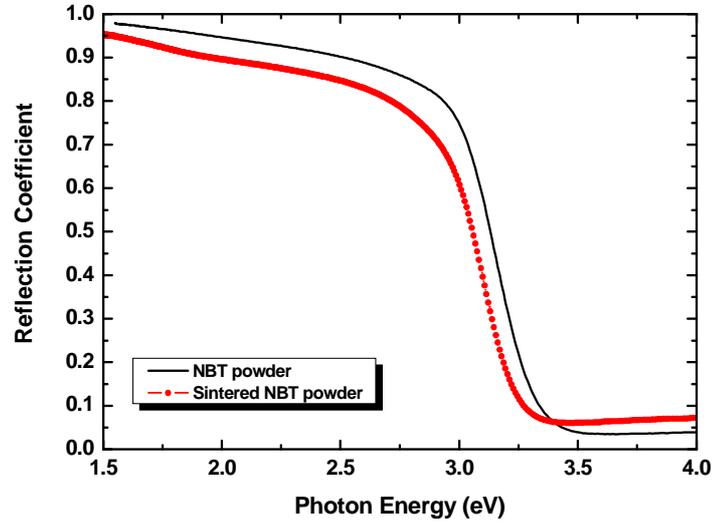
Afin de vérifier la pertinence des données précédemment obtenues par mesure de la transmission optique, des mesures complémentaires de réflexion diffuse et d'ellipsométrie ont été réalisées.

II.1.2. c) Données de réflexion diffuse

La mesure de la réflexion diffuse en fonction de la longueur d'onde a été réalisée sur une poudre de NBT monophasée. Celle-ci a été élaborée par mélange, broyage puis calcination à 900°C pendant 4 heures. Après cette étape de calcination, la poudre présente une couleur blanchâtre.

Lorsque la taille des grains constituant l'échantillon pulvérulent est supérieure à 5 μm , le facteur S peut être considéré comme indépendant de la longueur d'onde. De ce fait, on peut considérer que le diagramme $K/S = f(E)$ est représentatif du spectre de réflexion intrinsèque du matériau et ainsi remonter au seuil d'absorption lié aux transitions mises en jeu dans le matériau, c'est-à-dire le gap optique. La Figure 167a présente le spectre de réflexion obtenu pour la gamme de longueur d'onde 300 – 800 nm ($R = f(\lambda)$).

(a)



(b)

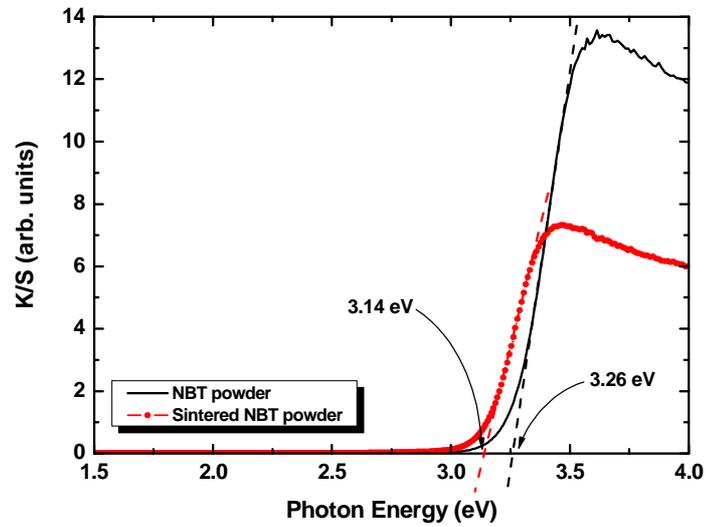


Figure 167 : Données de réflexion diffuse d'une poudre de NBT monophasé soumise, respectivement, uniquement à la première et aux deux étapes d'élaboration d'une cible de NBT.

(a) Mesures de réflexion diffuse $R = f(\lambda)$.

(b) Tracé de la fonction de Kubelka-Munk K/S en fonction de l'énergie incidente $h\nu$. L'intersection de la tangente avec l'axe des abscisses conduit respectivement à une énergie de gap de 3,14 et 3,26 eV.

En appliquant la formule de Kubelka-Munk (Équation 16), nous pouvons remonter à la valeur du gap optique (sans pour autant présager de sa nature) :

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Équation 16}),$$

où R est la réflexion de l'échantillon d'épaisseur infinie à une longueur d'onde donnée,
K et S sont respectivement les coefficients d'absorption et de diffusion
F(R) est la fonction de Kubelka-Munk.

La Figure 167b représente l'évolution de la fonction de Kubelka-Munk F(R) en fonction de l'énergie incidente des photons. L'énergie du gap optique peut alors être extraite en considérant l'intersection de la tangente à la portion linéaire avec l'axe des abscisses. Une valeur de 3,26 eV est obtenue, en très bon accord avec les 3,30 eV précédemment déterminés par transmission optique.

Par ailleurs, ces mêmes mesures de réflexion diffuse ont été effectuées dans le cas de poudres de NBT ayant cette fois-ci subi le cycle de traitement thermique utilisé lors de la synthèse d'une cible, à savoir : calcination à 900°C sous air pendant 4 h, suivi de l'étape supplémentaire de frittage à 1100°C pendant 4 heures. De même, les diagrammes X révèlent le caractère monophasé de la poudre ainsi obtenue. Notons par ailleurs le changement de couleur de la poudre, passant d'une couleur blanchâtre à une couleur "crème". En outre, cette étape supplémentaire induit une diminution du coefficient de réflexion et une modification du seuil d'absorption, celui-ci passant de 3,26 à 3,14 eV (cf. Figure 167b). Ces observations expérimentales sont à relier aux travaux de R. Bujakiewicz-Korońska *et al.* [345], qui montrent que la création de défauts induit de profondes modifications sur la valeur de l'énergie de gap, en particulier en ce qui concerne les lacunes d'oxygène.

II.1.2. d) Données d'ellipsométrie spectroscopique

Afin de confirmer les valeurs de n , k et E_g déterminées par transmission optique, des mesures ellipsométriques ont été réalisées sur la même couche mince de NBT déposée sur MgO, en collaboration avec J.-P. Gaston et C. Eypert de la société Horiba Jobin-Yvon.

Les données expérimentales I_c et I_s , ainsi que les valeurs extraites (n et k) sont présentées en Figure 168a :

- Les données sont simulées à l'aide d'un modèle "2 couches" et en utilisant 3 oscillateurs de Tauc-Lorentz. La première couche, d'épaisseur 358 nm, correspond au film à proprement parler tandis que la deuxième couche est constituée d'un mélange {Couche+air} permettant de modéliser la rugosité de la couche (rugosité = 4 nm). Cette valeur de rugosité est en parfait accord avec celle mesurée par AFM ($r_{RMS} = 3$ nm). Ainsi, l'épaisseur totale du film est de 362 nm, en très bon accord, une nouvelle fois, avec les 365 et 369,8 nm déterminés respectivement par RBS et transmission optique.

- Le gap optique mesuré est de 3,18 eV, valeur là encore en bon accord avec celles déterminées précédemment par transmission optique et réflexion diffuse.

- À $\lambda = 2066$ nm, $n = 2,346$. Nous rappelons que par mesure de transmission optique, nous avons trouvé que n était égal à 2,334 pour la même longueur d'onde, démontrant de nouveau le très bon accord entre les résultats déterminés à l'aide de ces diverses techniques.

La Figure 168b-c compare les valeurs de n et k values issues des données de transmission optique et d'ellipsométrie. Dans la gamme de longueur d'onde 300 – 2100 nm, les valeurs de n issues de ces deux techniques sont similaires, même si le modèle ellipsométrique reste probablement à améliorer. Dans la région de forte absorption (300 – 360 nm), on peut également noter le bon accord obtenu pour les valeurs de k .

Le Tableau 34 récapitule les valeurs de rugosité, épaisseur, gap optique déterminées expérimentalement par transmission, réflexion optique et ellipsométrie. Très clairement, celles-ci sont en parfait accord, validant ainsi notre connaissance optique du matériau. À ce stade, le gap optique se situe entre 3,18 et 3,30 eV, en supposant une transition indirecte. Une telle hypothèse va être confirmée par des calculs de chimie quantique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (*Density Functional Theory – DFT*).

	Détermination de l'épaisseur	Caractérisation morphologique	Caractérisation chimique	Caractérisations optiques		
Technique utilisée	Profilométrie	AFM	RBS	Transmission optique	Réflexion optique	Ellipsométrie spectroscopique
Épaisseur (nm)	300		365	369,8		362
Rugosité (nm)		3				4
Gap optique (eV)				3,30	3,26	3,18

Tableau 34 : Comparatif des différentes données obtenues par profilométrie, RBS, AFM et mesures optiques (transmission, réflexion optique, ellipsométrie spectroscopique).

La croix correspond à des données non accessibles ou non mesurées par la méthode utilisée.

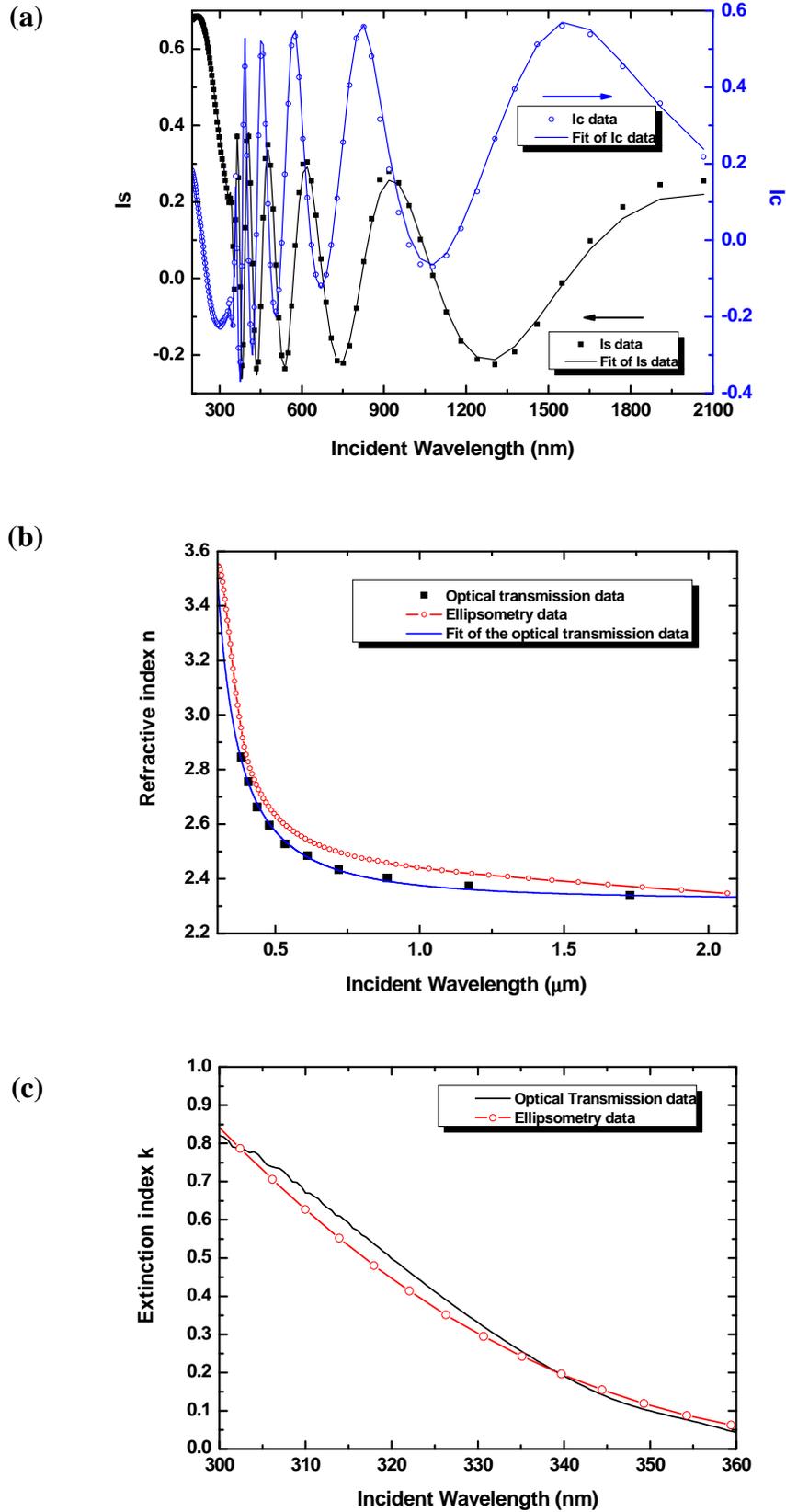


Figure 168 : Comparaison des données (n, k) obtenues par ellipsométrie spectroscopique et transmission optique :

- (a) Données brutes d'ellipsométrie spectroscopique,
- (b) Dispersion de l'indice de réfraction n dans la gamme 0,3 – 2,1 μm ,
- (c) Évolution du coefficient d'extinction k dans la gamme 300 – 360 nm.

II. 1. 3. Calculs de chimie quantique par DFT

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord un rapide état de l'art concernant les calculs de chimie quantique réalisés sur NBT. Ensuite, nous décrirons la méthodologie utilisée dans notre étude (à savoir des calculs *ab initio* de DFT). Enfin, les résultats obtenus seront discutés et comparés à la littérature.

II.1.3. a) État de l'art sur les calculs de structure électronique de NBT

➤ W. Chen *et al.* ont calculé la structure électronique du système NBT en utilisant une méthode variationnelle (*the self-consistent charge discrete variation- X_α method*) [346]. Malheureusement, cette publication n'est accessible qu'en chinois.

➤ La structure électronique de NBT et de sa solution solide avec BaTiO_3 a aussi été examinée par Y-N. Xu *et al.* [181] en utilisant l'approximation locale de la densité (*Local Density Approximation – LDA*), toujours dans le cadre de la DFT. D'après ces auteurs, NBT possède un gap direct, avec une valeur de 1 eV. Cette valeur est quelque peu surprenante, dans le sens où elle est très faible pour un matériau ferroélectrique. En effet, la plupart des ferroélectriques possèdent des gaps compris entre 3 et 4 eV (3,47 eV pour SrTiO_3 , 3,6 eV pour PZT, 2,74 eV pour BiFeO_3 , cf. Tableau 36). Cependant, il faut souligner que ce type de calcul est connu pour sous-estimer la valeur du gap.

➤ Par ailleurs, R. Bujakiewicz-Koronska *et al.* [182] ont estimé les constantes élastiques de NBT par calculs *ab initio*. Concernant notre problématique, en utilisant l'approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation – GGA*) pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, ces auteurs annoncent un gap optique de 2 eV, valeur un peu plus proche de celle espérée, mais encore nettement inférieure à celle des oxydes ferroélectriques. Dans ce dernier papier, aucune information particulière n'est donnée quant à la nature de la transition (directe ou indirecte). Ces mêmes auteurs ont par ailleurs étudié l'influence des défauts (lacunes d'oxygène, de NaO, ou Na_2O , ou impureté en site oxygène) sur les constantes élastiques de NBT [345]. D'après leurs calculs *ab initio*, la présence de tels défauts influence aussi la valeur du gap de manière drastique. Par exemple, dans le cas de lacunes d'oxygène, une réduction d'un facteur supérieur à 2 a été calculée.

➤ En outre, J. Zhou *et al.* ont étudié les propriétés de polarisation de céramiques de NBT par une approche dérivée des premiers principes [347]. Cependant, rien n'a été mentionné concernant la structure électronique de NBT.

➤ Enfin, Zeng *et al.* ont calculé un gap direct de 2,1 eV à partir de calculs du premier principe, une valeur assez différente de celle déterminée expérimentalement (3,03 eV) [180].

II.1.3. b) Méthodologie utilisée

Afin d'élucider la nature de la transition optique (directe ou indirecte ?) de NBT, des calculs *ab initio* de DFT, utilisant le programme CRYSTAL06 [348], ont été menés en collaboration avec E. Orhan.

Les calculs de premier principe ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP, définie comme la combinaison de la fonctionnelle d'échange local de Beck [349], à trois paramètres, et de la fonctionnelle de corrélation corrigée du gradient de Lee-Yang-Parr [350]. La méthode standard B3LYP est connue pour fournir une description précise de la structure cristalline par rapport aux longueurs et énergies de liaison et la largeur de bande interdite [351][352]. Les centres atomiques ont été décrits par un ensemble de bases tout-électroniques 8-511G pour Na [353], 86-411(d31)G pour Ti [354] et 6-31G* pour O, hormis pour Bi qui a été représenté par un pseudo-potential à cœur effectif [355].

b) 1. Structures envisagées

Diverses structures électroniques ont été calculées après une phase d'optimisation de la structure, en partant des trois variétés polymorphiques (rhomboédrique, tétragonale et cubique) de NBT, définies par Jones *et al.* [100].

Pour chacune des variétés polymorphiques, trois répartitions spatiales différentes ont été testées pour les atomes de Na et Bi dans le but de rendre compte du désordre statistique existant sur le site A de la pérovskite ABO_3 ; les modèles injectés dans les calculs correspondent donc à de mises en ordre locales (Figure 169).

- La 1^{ère} rangée correspond à la structure cubique de NBT : celle-ci est doublée (Figure 169A) ou quadruplée (Figure 169B et C). La différence entre ces trois structures provient de la position entre les atomes Na et Bi, ceux-ci pouvant respectivement alterner selon les lignes ou des plans.

- La 2^{ème} rangée s'intéresse à la variété tétragonale de NBT. Dans le cas de la Figure 169D, une maille élémentaire tétragonale est représentée, avec une position arbitrairement choisie pour Na et Bi, au lieu du désordre de position, tandis que la maille est doublée dans le cas des Figure 169E et F.

- La 3^{ème} rangée concerne la variété rhomboédrique de NBT, où sont représentées une maille (Figure 169G) et deux mailles (Figure 169H et I). Dans le cas de cette variété rhomboédrique, les coordonnées atomiques données par Jones *et al.* [100], dans le cas d'une maille hexagonale, ont été converties en coordonnées dans une maille trigonale.

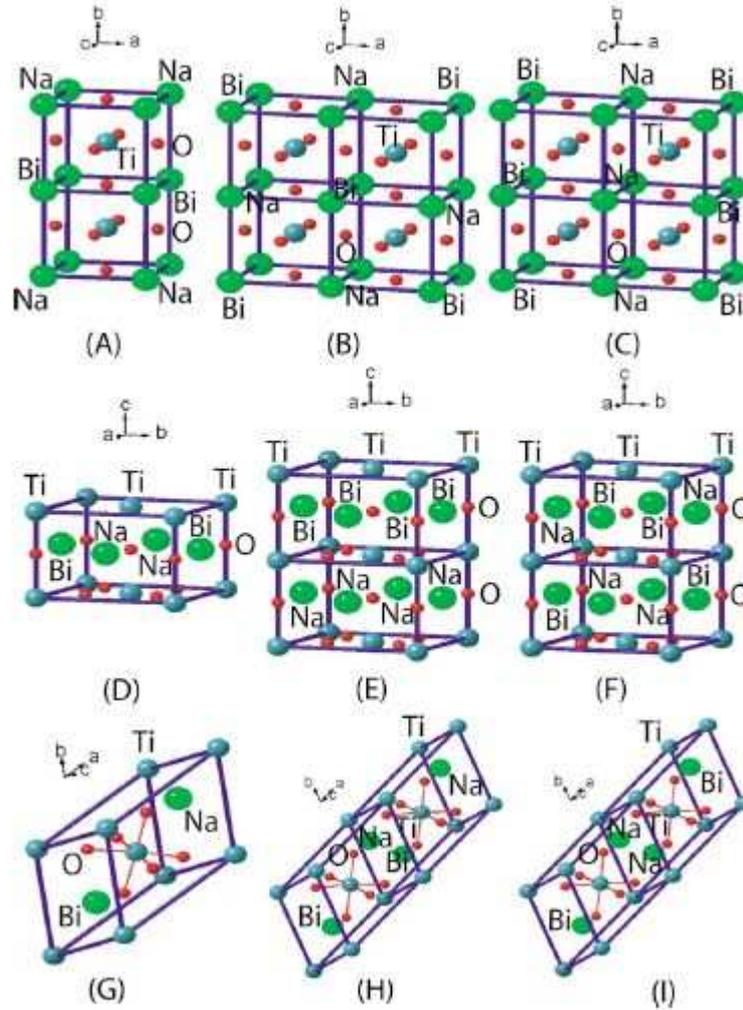


Figure 169 : Les différentes mailles élémentaires utilisées pour calculer la structure électronique de NBT. Maille cubique (A, B, C), maille tétragonale (D, E, F) et maille rhomboédrique (G, H, I). La différence provient de la répartition spatiale des atomes Na et Bi en site A.

Structure	Cubic 2 unit cells	Cubic 4 unit cells	Cubic 4 unit cells	Tetragonal 1 unit cell	Tetragonal 2 unit cells	Tetragonal 2 unit cells	Rhombohedral 1 unit cell	Rhombohedral 2 unit cells	Rhombohedral 2 unit cells
Reference	Fig. 12(A)	Fig. 12(B)	Fig. 12(C)	Fig. 12(D)	Fig. 12(E)	Fig. 12(F)	Fig. 12(G)	Fig. 12(H)	Fig. 12(I)
Ti-O distances (Å)	1.7760 x1 1.8627 x1 1.9485 x1 1.9621 x1 2.1018 x1 2.2344 x1 4.61		1.8807 x1 1.9370 x2 1.9374 x1 1.9378 x1 2.0066 x1 4.07	1.758 x1 1.956 x2 1.957 x2 2.312 x1 4.22	1.8677 x1 1.9509 x4 2.0679 x1 3.89	1.7501 x1 1.9596 x2 1.9601 x2 2.3532 x1 4.24	1.8592 x3 2.1114 x3 4.29	1.7963 x1 1.8847 x1 1.8989 x1 2.0580 x1 2.0692 x1 2.2272 x1 4.27	1.7817 x1 1.8527 x1 1.9519 x1 1.9995 x1 2.1476 x1 2.2358 x1 4.23
Gap (eV)	indirect		direct	indirect	direct	indirect	indirect	indirect	indirect
Relative total energy (eV)	0.10		0.73	0.30	0.31	0.30	0.21	0.01	0.00

Tableau 35 : Les différentes distances Ti-O (exprimées en Å), obtenues pour les neuf structures hypothétiques présentées en Figure 169, après relaxation structurale. Les valeurs de gap correspondantes, la nature de la transition et l'énergie totale du système. Cette dernière a été fixée à zéro dans le cas de la structure la plus stable (Figure 169 I).

b) 2. Résultats obtenus

Chacune de ces neuf structures hypothétiques est ensuite relaxée afin d'atteindre un maximum de stabilité énergétique. Bien qu'aucune d'entre elles ne corresponde à la véritable structure de NBT, il est intéressant de comparer leur structure électronique. Seule la structure cubique représentée en Figure 169B, ne converge pas.

La Figure 170 représente les densités d'états (DOS) électroniques partiels et celle totale de la super maille tétragonale de NBT représentée en Figure 169E. Dans tous les autres cas, les structures électroniques sont très similaires et ressemblent à celle choisie pour illustration : les niveaux du Na sont situés très en dessous de la bande de valence, qui est constituée par les niveaux $2p$ de l'oxygène tandis que les états de conduction sont principalement constitués par les niveaux $3d$ du titane, avec cependant, une petite participation des niveaux du bismuth.

Le fait que dans notre cas la liaison Ti-O contribue au gap est en accord avec les travaux de Chen *et al.* [356], portant sur la famille des titanates à structure pérovskite $ATiO_3$, comme NBT (qui possède le site A occupé à la fois par du Na et du Bi). Il n'est pas surprenant de trouver que la liaison Ti-O soit la contribution principale au gap optique. Cependant, pour une parfaite compréhension du comportement ferroélectrique, les interactions A-O et en particulier, les interactions Bi-O, devraient être prises en compte. Ainsi, c'est la liaison Ti-O qui détermine la valeur du gap entre les bandes de valence et de conduction. De ce fait, une structure constituée d'octaèdres TiO_6 parfaits avec des liaisons Ti-O courtes (de l'ordre de $1,75 \text{ \AA}$) devrait donc normalement conduire à une valeur de gap énergétique la plus grande possible. Néanmoins, dans notre cas, les différentes structures envisagées sont assez complexes, en raison de l'existence d'interactions secondaires avec les atomes de Bi. Ceci explique pourquoi nous n'observons pas de tendance en ce qui concerne l'évolution de la valeur du gap avec la distance Ti-O (Tableau 35). Par ailleurs, il n'existe pas non plus de corrélation claire entre l'énergie relative totale de la structure (cette dernière a été arbitrairement réglée sur 0 eV pour la structure présentant l'énergie la plus basse, et donc considérée comme étant la plus stable) et d'autres paramètres comme les distances Ti-O et les valeurs de gap (Tableau 35).

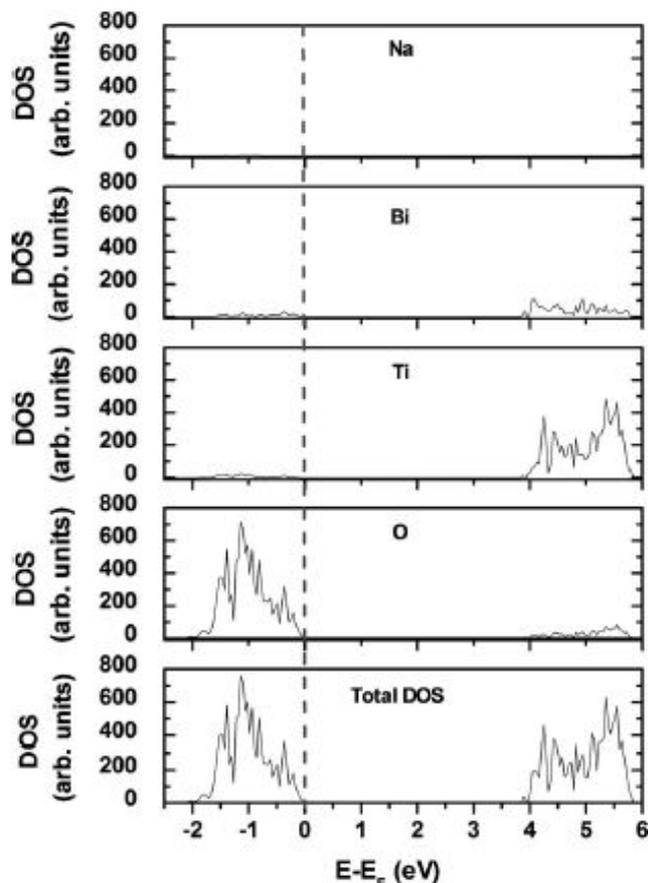


Figure 170 : DOS partielles (Na, Bi, Ti et O) et DOS totale dans le cas de la maille de NBT tétragonale (Figure 169E), où un gap de 3,89 eV est rapporté.

Les lignes verticales en pointillés indiquent la position du niveau de Fermi.

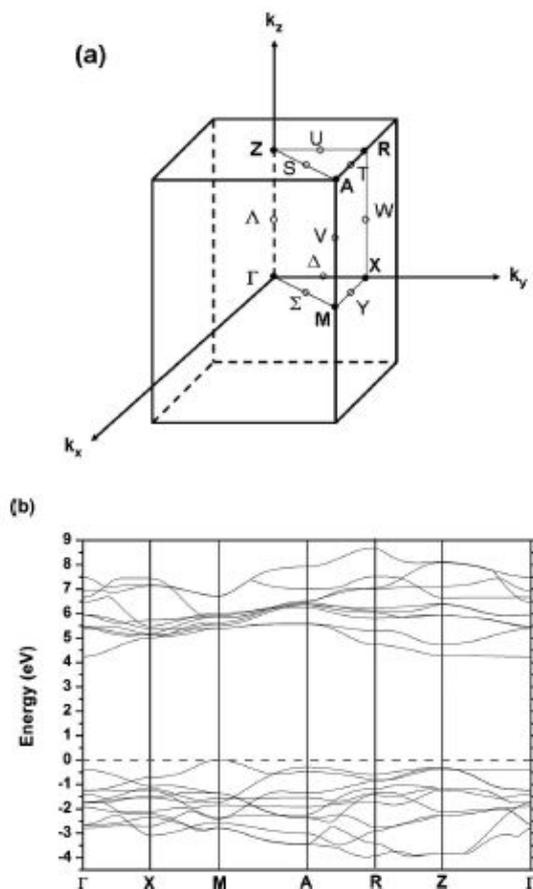


Figure 171 : (a) Zone de Brillouin dans le cas de la structure tétragonale de NBT, (b) La structure de bande électronique pour la structure de la Figure 169D, où un gap de 4,22 eV est reporté (cf. Tableau 35).

La ligne horizontale en pointillés indique la position du niveau de Fermi.

Réf	Matériau	E_g (eV)	Nature de la transition	Méthode utilisée
[358]	$\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$	3,25 – 3,38 eV	Direct	Transmission optique
[359]	$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	3,6 eV	Direct Indépendant de x.	Ellipsométrie spectroscopique
[360]	$(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$	3,54 eV	Direct	Ellipsométrie spectroscopique
[361]	$\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$	4 eV	Direct	Transmission optique
[362]	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	3,96 eV	Direct	Transmission optique
[363]	SrTiO_3	3,47 eV	Direct	Transmission optique
[364]	$\text{Bi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3,41 eV	Direct	Ellipsométrie spectroscopique
[365]	BiFeO_3	2,7 eV	Direct	Ellipsométrie spectroscopique
[366]	BiFeO_3	$E_g(\text{tetra}) : 3,10 \text{ eV}$ $E_g(\text{rhombo}) : 2,67 \text{ eV}$	Direct	Transmission optique + Ellipsométrie spectroscopique

Tableau 36 : Présentation du gap optique des principaux ferroélectriques en couches minces reportés dans la littérature.

Les structures tétraogonales représentées sur les figures 169.D et 169.F font apparaître les octaèdres les plus distordus, mais leur gap énergétique est comparable à celui des structures rhomboédriques 169.G, 169.H et 169.I, c'est-à-dire supérieure à 4,20 eV. Quant aux structures cubiques 169.A et 169.B, leur gap vaut respectivement 4,61 et 4,07 eV. Le gap le plus faible (3,89 eV) est rapporté dans le cas de la structure tétraogonale 170.E.

Nos valeurs calculées restent supérieures à celles présentées dans la littérature [180]-[182], mais nous devons garder à l'esprit que la fonctionnelle hybride B3LYP utilisée dans le cas présent reproduit avec une plus grande précision les gaps des oxydes à structure pérovskite [351][352][357], contrairement aux fonctionnelles classiques telles que LDA et GGA, qui sont connues pour sous-estimer le gap des isolants. Ainsi, bien que nos valeurs calculées de gap optique E_g semblent surestimées, elles restent néanmoins plus satisfaisantes au regard de la littérature car elles sont davantage compatibles avec les gaps énergétiques des oxydes ferroélectriques (Tableau 36).

Enfin, le résultat le plus intéressant issu de ces calculs DFT vient du fait que la majorité de nos structures (6 sur 8) présentent un gap de nature indirecte (seules les structures 169.C et 169.E présentent un gap direct), confortant alors l'hypothèse d'un gap de nature indirecte, émise lors de la partie expérimentale. Pour illustration, la Figure 171 met en évidence la nature indirecte du gap dans le cas de la structure tétraogonale de NBT, représentée sur la Figure 169D.

Nos résultats apparaissent donc en contradiction avec la majorité des articles qui évoquent une transition directe pour NBT [151][179][180]. En revanche, C.-Y. Kim *et al.* viennent récemment de publier des travaux montrant un gap optique de NBT de 3,0 eV, avec une transition indirecte [142]. En outre, dans la plupart des cas [151], les données expérimentales d'absorbance ou de transmission sont simplement traitées en considérant une transition directe autorisée ($r = 2$). L'objectif visé est alors la détermination de la valeur du gap optique, sans se soucier de la nature de la transition.

Dans notre cas, les valeurs expérimentales de gap E_g sont très similaires, que ce soit dans le cas d'une transition indirecte (3,30 eV) ou directe (3,40 eV), indiquant une confusion très facile à faire sur la nature du processus de la transition. Illustrons notre propos en citant les travaux de Xu *et al.* [181]. Ces derniers ont fait des calculs de premier principe uniquement dans le cas d'une structure cubique hypothétique de NBT, avec un seul type de distribution Na/Bi. Ces auteurs ont trouvé une transition directe pour NBT, et ce résultat est totalement indiscutable. Comme dans leur cas, notre hypothétique structure cubique de NBT présentée en Figure 169C présente la structure électronique d'une transition directe. Ceci tend

à démontrer qu'il est extrêmement difficile d'être catégorique sur la nature du gap optique de NBT, sans tester suffisamment de distributions statistiques Na/Bi sur le site A de la pérovskite.

Nous avons clairement montré que la majorité des structures électroniques calculées présentaient une transition indirecte. Ainsi, les calculs DFT effectués sur nos neuf structures hypothétiques de NBT mettent en évidence le rôle prépondérant joué par la liaison Ti-O dans la structure électronique et nous ont permis d'élucider en grande partie la nature du gap optique de NBT, à savoir une transition indirecte.

II. 2. Mesures diélectriques à 12 GHz, mesure en cavité résonante (résonance des couches en cavité hyperfréquence)

Afin de caractériser les propriétés diélectriques (constante diélectrique et tangente de pertes) de nos couches minces de NBT dans le domaine des hyperfréquences (12 GHz), une technique basée sur la perturbation d'ondes électromagnétiques en cavité résonante a été utilisée (cf. Annexe 3, § III. 4.).

Il s'agit d'une technique de mesure très intéressante car elle est non destructive et ne nécessite pas d'électrodes. On peut citer quelques travaux récents de cette équipe portant sur la caractérisation de couches minces ferroélectriques sans plomb (Tableau 37), le système le plus étudié étant actuellement la solution solide $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, mais également des films minces de $KTa_{0,65}Nb_{0,35}O_3$ [367][368]. À notre connaissance, aucune caractérisation de ce type n'a été présentée à ce jour dans la littérature dans le cas de couches minces de NBT.

Comme nous l'avons vu précédemment, MgO permet une croissance épitaxiale de NBT tandis que le saphir conduit à un échantillon polycristallin. De plus, MgO est un substrat couramment employé pour déposer des oxydes en vue d'application micro-ondes : il possède des propriétés hyperfréquences adéquates et est relativement bon marché en comparaison avec certains monocristaux couramment employés en électronique. Il ne nous a pas été possible de caractériser les propriétés diélectriques de couches minces déposées sur saphir, les mesures étant erronées en raison de la trop forte épaisseur du substrat employé (1 mm) par rapport à celle de la couche (300 nm). Enfin, bien que les couches de NBT déposées sur $SrTiO_3$ soient épitaxiales (111), celles-ci n'ont pas été caractérisées en raison des fortes pertes diélectriques du substrat ($\tan \delta = 3 \times 10^{-2}$).

La permittivité mesurée est $\epsilon_r \sim 255$ et les pertes sont de 0,22, à 12 GHz.

Les propriétés diélectriques de nos couches minces de NBT mesurées en hyperfréquence apparaissent tout à fait cohérentes avec les mesures basses fréquences. En effet, nous rappelons que les mesures réalisées sur impédancemètre, à 10^5 Hz, indiquent des valeurs de l'ordre de 200 – 400 pour ϵ_r et de 0,04 – 0,07 pour $\tan \delta$, dans le cas des échantillons de NBT épitaxiés sur électrodes de Pt (cf. Chapitre IV). Par ailleurs, il est tout à fait normal de voir la valeur de la tangente de pertes augmenter de façon consistante dans le domaine des hyperfréquences. En effet, dans le domaine des micro-ondes, les pertes extrinsèques et intrinsèques peuvent être de même importance, tout en gardant à l'esprit que NBT est un matériau présentant des pertes non négligeables.

En outre, il est intéressant de situer les "performances" de NBT par rapport à d'autres matériaux ferroélectriques sans plomb tels que BST, KTN et BiFeO₃. Quelques résultats obtenus sur ces systèmes sont présentés dans le Tableau 37. Ainsi, comparativement aux autres matériaux sans plomb, les mesures diélectriques en hyperfréquences soulignent également le caractère de "ferroélectrique à pertes", intrinsèque de NBT.

Références	Ferroélectrique/Substrat	F (GHz)	ϵ_r	Tan δ
[201]	BST	X	200 – 1000	0,05 – 0,2
[365]	BiFeO ₃ /MgO	9	118	X
[369]	SrBi ₂ Nb ₂ O ₉ /MgO SBN/Al ₂ O ₃	12,5	X X	0,075 0,10
[369]	KTa _{1-x} Nb _x O ₃ /MgO KTN/Al ₂ O ₃ $x = 0,3; 0,4; 0,5$	12,5	414; 652; 319 434; 711; 405	0,042; 0,058; 0,092 0,226; 0,275; 0,301
[370]	Ba _{0,6} Sr _{0,4} TiO ₃ + 1 mol%Mg/MgO	10	348	0,024

Tableau 37 : Quelques caractéristiques diélectriques de ferroélectriques sans plomb en couches minces dans le domaine des hyperfréquences.

Le symbole "X" correspond à une donnée non reportée.

III. Conclusion du chapitre V

La première partie de ce chapitre consistait à étudier la croissance de NBT sur différents substrats monocristallins : MgO(100), LaAlO₃(100), SrTiO₃(111), *c*- et *r*-saphir.

Dans les trois premiers cas, les caractérisations structurales ont permis de montrer que les films sont épitaxiés. Selon le substrat et les conditions de dépôt utilisées, l'orientation dans le plan varie :

- Dans le cas de la **croissance sur MgO(100)** : une croissance de NBT avec ses axes cristallographiques tournés de 45° par rapport à ceux de MgO.
- Dans le cas de la **croissance sur LaAlO₃(100)** : on obtient une croissance de type pseudo-cube sur pseudo-cube.
- Dans le cas de la **croissance sur SrTiO₃(111)** : on obtient une croissance pure (111).
- Dans le cas de la **croissance sur *c*-saphir** : seule une texturation (111) est obtenue (absence d'épitaxie).
- Dans le cas de la **croissance sur *r*-saphir** : aucune croissance épitaxiale n'est obtenue et nous n'observons aucun pic de diffraction.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes focalisés sur la caractérisation des propriétés physiques d'une couche mince de NBT déposée sur MgO. Une étude détaillée a été entreprise quant à la détermination des constantes optiques (indice de réfraction n , coefficient d'extinction k , coefficient d'absorption α et valeur du gap optique E_g), d'après l'analyse des courbes de transmission optique. Des mesures complémentaires de réflexion et ellipsométrie sont venues confirmer les résultats expérimentaux obtenus. Un gap optique de l'ordre de 3,18 – 3,30 eV a été établi pour NBT avec une nature indirecte de la transition uniquement suggérée à ce stade des études. Des calculs de chimie quantique par DFT ont permis de confirmer la nature indirecte de la transition optique de NBT, résultat au premier abord surprenant au regard de tout ce qui avait été publié jusque là.

Enfin, les propriétés diélectriques de couches minces de NBT ont été mesurées en cavité résonante, à 12 GHz. Dans ce cas, une permittivité de 255, associée à des pertes de l'ordre de 0,2, a été mesurée. Certes, il est connu que NBT présente un caractère certain de diélectriques à pertes, mais ce qui est présenté ici ne constitue bien évidemment qu'un travail exploratoire. Des études complémentaires restent néanmoins à faire, comme par exemple, l'effet du substrat (MgO, LaAlO₃, Al₂O₃) sur les propriétés diélectriques.

Conclusion générale et Perspectives

Contexte du travail

Ce travail a été réalisé dans le cadre des recherches menées depuis de nombreuses années au sein du laboratoire SPCTS sur les matériaux piézo-, ferroélectriques exempts de plomb. Les objectifs initiaux de ce travail résidaient d'une part dans l'élaboration de films minces monophasés de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) par ablation laser (PLD) et d'autre part la maîtrise de la croissance épitaxiale sur différents substrats monocristallins. Nous avons en particulier choisi d'orienter nos efforts dans la réalisation d'hétérostructures épitaxiées NBT/Pt/monocristal, intégrant diverses orientations de l'électrode inférieure, afin notamment d'accéder aux propriétés électriques anisotropes de ce matériau.

Bilan

Ce manuscrit s'articule autour de 5 chapitres dont le contenu va être brièvement rappelé.

Le **Chapitre I** a présenté le contexte général dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, à savoir la recherche de solutions de substitution aux conventionnels matériaux PZT utilisés dans les dispositifs électro-mécaniques et électro-optiques.

Le **Chapitre II** est consacré à la présentation du dispositif d'ablation par laser pulsé (PLD), ainsi que des différentes techniques de caractérisation employées lors de ce travail, notamment la microscopie à force atomique en mode piézoréponse (PFM).

L'objectif du **Chapitre III** était de déterminer une combinaison de paramètres permettant d'obtenir *in situ* des films minces de NBT monophasés sur substrats polycristallins (Si/SiO₂ et Pt/Si) par PLD. En particulier, un ajout en Na (10 mol%) dans la cible s'est avéré indispensable pour compenser la probable évaporation en cet élément lors de l'ablation. Nous avons ensuite étudié l'influence des paramètres de dépôts (température du substrat T_{substrat} , fluence laser f , récurrence laser F , pression en oxygène PO_2) sur les caractéristiques structurales et microstructurales des films. La combinaison de paramètres déterminée expérimentalement ($T_{\text{substrat}} = 560\text{-}580^\circ\text{C}$, $\text{PO}_2 = 0,2$ mbar, $f = 5$ J/cm² et $F = 20$ Hz), bien que non optimisée, a constitué un compromis acceptable entre qualité cristalline, composition et propriétés des films minces. Des analyses de la composition chimique par rétrodiffusion Rutherford (RBS), réalisées de façon comparative sur des couches minces de NBT déposées dans les mêmes conditions expérimentales sur substrat de MgO(100), ont permis de montrer que les films étaient quasi-stœchiométriques (Bi/Ti $\sim 0,49$). En outre, les films de NBT ne

présentaient pas de phases secondaires détectables en diffraction des rayons X. Cependant, nous avons mis en évidence, à la fois par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission, qu'une forte déformation tétragonale pouvait exister au sein de nos films minces de NBT. Cette déformation tétragonale pourrait résulter de la déficience en Bi proche de l'interface, ainsi que des phénomènes d'interdiffusion mis en évidence par SIMS. Malgré ces déformations structurales, un comportement de matériau ferroélectrique à pertes a pu être montré aux échelles macroscopique et locale. Nous soulignons aussi le fait que les résultats obtenus sont très encourageants, malgré les difficultés d'ordre technique rencontrées : difficulté d'un contrôle rigoureux à la fois de la température de dépôt (la température réelle de surface du substrat variant légèrement d'une campagne de dépôt à l'autre à cause du vieillissement de la lampe de chauffage mais également lors du changement de celle-ci) et de la composition chimique (phénomène d'érosion de la cible).

L'un des objectifs du **Chapitre IV** résidait dans l'élaboration d'hétérostructures épitaxiées NBT/Pt/monocristal et la caractérisation de leurs propriétés physiques anisotropes. À cet effet, différentes orientations de l'électrode inférieure Pt(100), (110) et (111) ont été utilisées afin de moduler l'orientation préférentielle des films de NBT. Dans la plupart des cas, la croissance épitaxiale de films de NBT sur ces électrodes de Pt épitaxiées a été obtenue avec succès. Elle a ainsi permis une étude originale couplant les techniques macroscopiques (DRX, MEB, mesures ferroélectriques et diélectriques) à d'autres techniques locales (PFM et TUNA), plus originales. Cette étude a notamment permis de mettre en exergue des relations *orientation/microstructure/propriétés électriques locales et macroscopiques*, particulièrement intéressantes pour ces films de NBT, car peu étudiées.

Une orientation ($h00$) pure a été obtenue sur Pt(100)/MgO(100), ainsi que sur monocristaux nus (MgO(100), LaAlO₃(100)). Les raies de diffraction ($h00$) sont fortement asymétriques aux bas angles de diffraction. Nous avons relié cette asymétrie à l'existence d'un gradient de composition chimique au sein du film, en accord avec les études conjointement réalisées par RBS, SIMS et surtout par diffraction des rayons X. La morphologie se compose de grains plats, de forme sphérique. Les propriétés ferroélectriques obtenues sont : $P_r = 12,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $E_c = 94 \text{ kV}/\text{cm}$. Les propriétés des couches de NBT déposées sur ce type d'électrode présentent de surcroît deux caractéristiques, à savoir un champ coercitif supérieur au massif et un fort *offset* de la polarisation. Par ailleurs, l'étude de la réponse piézoélectrique à l'échelle locale a révélé l'existence de "*self-polarization*" dans le film, pouvant expliquer l'origine de l'*offset* du cycle ferroélectrique macroscopique. La présence de courants de fuite

non négligeables au sein de l'échantillon a été révélée tant à l'échelle macroscopique où une densité de courant de fuite $J_{\text{fuite}} = 9,3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ a été mesurée (pour un champ appliqué $E_{\text{appl}} = 100 \text{ kV/cm}$), qu'à l'échelle locale au moyen des cartographies par TUNA : ces dernières ont en particulier montré que les fuites étaient principalement localisées au niveau du cœur des grains.

À titre de comparaison, des films minces de NBT ont été déposés sur électrodes de Pt épitaxiées (110)/SrTiO₃(110). Ces films se caractérisent par la croissance épitaxiale des cristallites (110), qui se trouvent nettement majoritaires. Quelle que soit la composition de la cible utilisée pour le dépôt des films (enrichissement à 5 mol% en Bi, déficience à 5 mol% en Na combinée à un enrichissement à 5 mol% en Bi), l'ordre dans le plan est inchangé : à savoir que les cristallites (110) et (100) de NBT s'épitaxient. Outre la preuve d'une croissance épitaxiale, les cartographies du réseau réciproque ont révélé la présence de traînées diffuses le long des directions $\langle 100 \rangle^*$. Ces traînées diffuses suggèrent l'existence d'un désordre, majoritairement d'origine chimique, à travers l'épaisseur du film, ainsi que d'une forte densité de fautes d'empilement. La morphologie des films se caractérise par la coexistence de deux types de grains : des grains plats, caractéristiques des cristallites orientées (100), et des grains allongés en forme de bâtonnets/"toits d'usine", caractéristiques des cristallites orientées (110). Ces derniers présentent un certain arrangement dans le plan, en accord avec la symétrie d'ordre 2 mise en évidence par canalisation d'électrons (ECP). Sur ce type d'hétérostructure, les propriétés ferroélectrique suivantes ont été mesurées : $P_r = 14,1 \mu\text{C/cm}^2$ et $E_c = 85 \text{ kV/cm}$. En outre, l'excès en Bi dans la cible conduit à une meilleure saturation du cycle d'hystérésis (liée vraisemblablement à une diminution des courants de fuite) et une diminution du champ coercitif (de 85 à 68 kV/cm). De même, cet excès en Bi se traduit par une augmentation de la permittivité diélectrique ($\epsilon_r = 225$ à 410) tandis que les pertes restent à peu près constantes ($\tan \delta \sim 0,06 - 0,07$). Les mesures locales ont montré que la structuration en domaines des grains en forme de bâtonnets est relativement complexe (état polydomaines) et que les fuites sont principalement localisées au niveau des grains plats. L'origine de ces fuites localisées préférentiellement au niveau des grains plats incombe à la fois à des effets d'épaisseur locale plus faible, mais aussi à un effet d'orientation.

L'un des objectifs était de réaliser des films minces mono-épitaxiés (111) de telle manière à ce que le vecteur polarisation ait sa composante normale au plan de la surface, et donc obtenir les meilleures performances ferroélectriques et diélectriques. Dans le cas de l'hétérostructure Pt(111)/SrTiO₃(111), une orientation préférentielle (111) de NBT a été obtenue. Malgré tout, une compétition entre les différentes orientations de croissance de NBT

est systématiquement présente. Ceci se traduit par une morphologie relativement perturbée, où coexistent trois types de grains : des grains plats constituant le fond continu, des grains triangulaires/pyramidaux et des grains allongés en forme de bâtonnets/toits d'usine. Les performances obtenues sur ce type d'hétérostructure sont les suivantes : $P_r = 14,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 82 \text{ kV}/\text{cm}$. Nous n'avons certes pas obtenu les valeurs de polarisation rémanente tant escomptées à température ambiante ; malgré tout, celles-ci se positionnent parmi les meilleures que nous ayons obtenues dans le cas de couches minces de NBT, et au sens large du terme dans la littérature, tant au niveau des valeurs de polarisation rémanente et de champ coercitif que de la qualité de saturation du cycle. En outre, les propriétés diélectriques mesurées sur cette hétérostructure sont les suivantes : $\epsilon_r = 440$ et $\tan \delta = 0,058$ ($F = 100 \text{ kHz}$).

Néanmoins, l'utilisation d'une cible enrichie en Bi semble favoriser l'orientation préférentielle (111) des films de NBT déposés sur électrodes de Pt épitaxiées (111). En outre, l'utilisation d'un substrat monocristallin oxyde, à structure pérovskite, comme SrTiO_3 légèrement dopé (0,2at.% Nb) et orienté (111), permet d'atteindre une épitaxie (111) pure.

Partant du constat que suivant l'orientation considérée la morphologie des cristallites de NBT différerait, nous avons formulé les hypothèses suivantes concernant la relation entre la forme et l'orientation de la cristallite, à savoir : grain plat = cristallite de NBT(100), bâtonnet = cristallite de NBT(110) et grain triangulaire = cristallite de NBT(111). Ces hypothèses sont cependant basées sur l'analyse approfondie des résultats de diffraction des rayons X, couplée à une étude parallèle de la morphologie des échantillons. L'aspect novateur de ce travail a résidé dans la mise en évidence de l'anisotropie des propriétés électriques et piézoélectriques à l'échelle locale, avec la confirmation de l'attribution de la relation forme des grains/orientation à l'aide du mode PFM et TUNA de la microscopie à champ proche. Cela a constitué le second objectif de ce chapitre. Ces résultats seraient complétés prochainement, nous l'espérons, par des mesures de microdiffraction des rayons X (proposal ESRF soumis à acceptation).

Les domaines ferroélectriques ont pu être écrits et imagés au moyen de la PFM, confirmant la ferroélectricité des films de NBT à température ambiante. Quel que soit le type de grain sondé, une réponse piézoélectrique a été mise en évidence. Les cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux $d_{zz \text{ eff}} = f(V)$ et $\text{phase} = f(V)$ acquis s'avèrent différents en fonction de la nature de la cristallite sondée ; ces dernières présentant des orientations cristallographiques différentes. Il en ressort deux conclusions importantes. La première est que les tensions seuils de basculement des domaines sont étroitement liées à la forme de la cristallite sondée : la tension coercitive la plus élevée a été mesurée sur les grains plats et la plus faible sur les

grains triangulaires. La deuxième concerne la valeur du coefficient piézoélectrique effectif moyen $d_{zz \text{ eff}}$: celui-ci est le plus élevé dans le cas des grains plats et le plus faible pour les grains allongés. Nous avons attribué une telle évolution du coefficient piézoélectrique à un effet d'orientation. En effet, d'après les travaux antérieurs d'Harnagea et de Du, le coefficient piézoélectrique mesuré est plus élevé dans le cas d'une cristallite (100). En outre, pour expliquer l'évolution de la tension coercitive, nous nous sommes référés à deux effets qui semblent intervenir conjointement : un effet d'orientation (prédominant), couplé à un effet de pointe ; ce dernier conduisant localement à une augmentation du champ appliqué sur ces grains à forme géométrique. Enfin, les tests standards de lecture/écriture ont décelé une anisotropie du renversement de la polarisation suivant le type de grain sondé : pour une même tension appliquée, les grains à forme géométrique (grains pyramidaux et en forme de toits d'usine) se renversent préférentiellement par rapport aux grains plats.

Dans le cadre du **Chapitre V**, nous avons choisi d'orienter nos efforts vers la croissance épitaxiale de NBT sur substrats monocristallins nus. En effet, une croissance épitaxiale est requise en vue d'applications spécifiques, notamment dans le domaine de l'optique ou des hyperfréquences, où la microstructure du matériau, associée à son orientation, joue un rôle conséquent. En particulier, MgO orienté (100) a constitué un substrat de choix pour la croissance des films, mais également pour la mesure des propriétés optiques et diélectriques dans le domaine des hyperfréquences ; propriétés dont la littérature traite peu.

Nous avons obtenu une preuve d'épitaxie concernant la croissance de NBT(100) sur MgO(100). Dans ce cas, la maille de NBT subit une rotation à 45° dans le plan afin de mieux accommoder les contraintes liées à la différence de réseaux cristallins, de composition, ainsi que les contraintes d'origine thermiques. À titre de comparaison, des dépôts ont été effectués sur LaAlO₃(100), saphir (*r* et *c*). SrTiO₃(111) a constitué un substrat modèle en raison du faible désaccord de maille avec NBT et de la nature même du substrat (structure pérovskite). Sur substrat d'alumine orienté *c*, bien que les films obtenus soient fortement texturés (111), aucune preuve d'épitaxie n'a été obtenue. Sur saphir *r*, aucun pic de diffraction de NBT n'est observé.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur la détermination des propriétés physiques d'une couche mince de NBT déposée sur MgO. Une étude détaillée a été entreprise quant à la détermination des constantes optiques (indice de réfraction n , coefficient d'extinction k , coefficient d'absorption α et valeur du gap optique E_g) d'après l'analyse des franges d'interférences des courbes de transmission optique. Des mesures

complémentaires de réflexion diffuse et d'ellipsométrie spectroscopique sont venues confirmer les résultats ainsi obtenus. Un gap optique de l'ordre de 3,18 – 3,30 eV a été établi pour NBT, avec une transition de nature indirecte, résultat au premier abord surprenant au regard des résultats publiés jusque-là dans la littérature. Des calculs *ab initio* de DFT effectués sur les trois variétés polymorphiques de NBT (rhomboédrique, tétragonale et cubique) et présentant différents arrangements du Na et du Bi en site A, ont statistiquement montré la nature indirecte de la transition optique de NBT, corroborant ainsi les observations expérimentales. Bien que les valeurs calculées ($\sim 4,22$ eV) soient supérieures à celles obtenues expérimentalement et présentées dans la littérature, celles-ci restent néanmoins plus cohérentes avec les valeurs de gap optique rencontrées habituellement pour les matériaux ferroélectriques.

Enfin, les propriétés diélectriques dans le domaine des hyperfréquences ont été mesurées, à 12 GHz, à l'aide de la méthode de la cavité résonante. Bien que les pertes soient assez élevées ($\tan \delta \sim 0,2$), la valeur de permittivité ($\epsilon_r \sim 255$) est plutôt prometteuse. Certes, il est connu que NBT présente un caractère intrinsèque de diélectriques à pertes, mais ce qui est présenté ici ne constitue bien évidemment qu'un travail exploratoire.

Au cours de ce travail, les difficultés liées à l'utilisation de la voie physique ont pu être partiellement levées, rendant ainsi possible la fabrication de couches minces monophasées de NBT. Nous sommes parvenus à maîtriser la croissance épitaxiale de NBT sur différents substrats de nature et d'orientations cristallographiques différentes et à réaliser des hétérostructures épitaxiales utilisant le platine comme électrode inférieure. Ces dernières nous ont permis d'accéder (partiellement) à l'anisotropie des propriétés physiques de NBT. Enfin, de nombreux progrès ont été accomplis dans la compréhension de la croissance de NBT. NBT n'est peut-être pas le ferroélectrique le plus facile à élaborer, mais il reste probablement de nombreux mystères à percer au cours des prochaines années.

PERSPECTIVES

Suite à ce travail de thèse, diverses perspectives de recherches peuvent être listées de façon non exhaustive :

- La mesure des propriétés ferroélectriques et diélectriques de films de NBT présentant une épitaxie pure (111) constitue probablement l'objectif prioritaire pour la suite de ces travaux. À cet effet, l'utilisation en tant qu'électrodes d'oxydes conducteurs comme les monocristaux de SrTiO_3 dopé au Nb et orientés (111) se révèle très prometteur.

- Beaucoup d'efforts pourraient être focalisés sur un meilleur contrôle des électrodes de Pt(111) employées. Il s'agirait notamment de : (i) diminuer la rugosité de surface des électrodes de Pt. Celle-ci pourrait être réduite à l'aide d'un traitement thermique approprié avant dépôt. (ii) diminuer au maximum la proportion de cristallites de Pt désorientées.

En améliorant ces deux points, il serait alors peut être envisageable d'obtenir des films de NBT purement épitaxiés (111) sur électrodes de platine épitaxiées (111).

Dans le même registre, jouer sur les paramètres de dépôt intrinsèques à la PLD, tel que le couple {fluence, fréquence}, afin de favoriser l'orientation de croissance (111) de NBT est aussi tout à fait envisageable.

- Par ailleurs, dans le but d'améliorer les propriétés électriques, un recuit *ex situ* des couches minces de NBT sous air ou flux d'O₂, etc., pourrait être entrepris. Un tel recuit permettrait de relaxer les contraintes d'interface, diminuer la teneur en lacunes d'oxygène et conduire à un éventuel grossissement des grains.
- Il serait en outre intéressant de réduire fortement, voire d'annihiler, les phénomènes d'interdiffusion du Pt dans la couche (et réciproquement), via l'insertion d'une "couche tampon" ultrafine de CeO₂. En effet, cette dernière est connue pour avoir une efficacité redoutable pour bloquer les phénomènes d'interdiffusion. L'ennui, au niveau électrique, serait cependant de rajouter une capacité en série à celle de NBT. De plus, cette sous-couche de CeO₂ permettrait également de contrôler la croissance de NBT sur saphir (notamment saphir-*r*) en favorisant une croissance de type (*h00*).
- L'étude de la nature de l'interface *BE/FE* passe par une étude haute résolution par MET qui permettra d'avoir une vue plus globale de l'évolution de la compétition des diverses orientations de croissance dans l'épaisseur du film. En outre, bien que les films minces de NBT étudiés cristallisent dans une maille "moyenne" rhomboédrique, les observations préliminaires par MET ont suggéré l'existence d'une forte déformation tétragonale, prenant la forme de plaquettes tétragonales présentes en quantité nettement plus importantes que dans le matériau massif. Ces résultats devront donc être par la suite complétés afin de déterminer la nature exacte de la structure "moyenne" de NBT en couches minces.
- L'étude des transitions de phase sur couches minces de NBT épitaxiées à l'aide de mesures diélectriques, couplées à des mesures de diffraction des RX en température, est également envisagée. Ceci permettra de compléter les informations structurales déjà collectées à température ambiante.

- Finalement, il est prévu de réaliser un comparatif, au niveau des orientations de croissance, de la structure de NBT, de la morphologie et des propriétés physiques, entre les couches minces élaborées par voie physique (l'ablation laser) et celles élaborées par voie chimique (sol-gel, voie chimique en solution).

Ce travail résulte d'une thèse en cotutelle entre le laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) de l'Université de Limoges et le Département d'Ingénierie de la Céramique et du Verre (DECV) de l'Université d'Aveiro. Cette thèse, débutée en octobre 2007, a été obtenue dans le cadre du réseau d'excellence Européen FAME-NoE (Functionalized Advanced Materials and Engineering 6^e PCRD NoE, Work Package N°7 : "Multifunctional Ceramics, Pb-free electroceramics, relaxors and fatigue"). La Conférence des Présidents d'Université a également financé une partie de ce travail dans le cadre du Programme d'Actions Intégrées Luso-Françaises (PAULF).

D'autres collaborations extérieures ont de surcroît permis :

- D'obtenir des électrodes de Pt épitaxiées (ECS, Université de Rennes 1),
- D'effectuer des analyses régulières de composition (CNSM, Orsay ; LPM, Ecole des Mines de Nancy),
- De mesurer les propriétés électriques macroscopiques (XLIM, département MINACOM, Limoges) et locales (INL, INSA Lyon).

Les résultats obtenus ont donné lieu aux publications suivantes :

- **Macroscopic and nanoscale electrical properties of pulsed laser deposited (100) epitaxial lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films**
M. Bousquet, J.-R. Duclère, C. Champeaux, A. Boulle, P. Marchet, A. Catherinot, A. Wu, P. M. Vilarinho, S. Députier, M. Guilloux-Viry, A. Crunteanu, B. Gautier, D. Albertini, and C. Bachelet, *Journal of Applied Physics* 107, 034102 (2010).
- **Optical properties of an epitaxial $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin film grown by laser ablation: Experimental approach and density functional theory calculations**
M. Bousquet, J.-R. Duclère, E. Orhan, A. Boulle, C. Bachelet, C. Champeaux, *Journal of Applied Physics* 107, 104107 (2010).
- **Macroscopic and nanoscale electrical properties of (110) epitaxial $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films grown by Pulsed Laser Deposition**
To be submitted to Nanotechnology.

Références bibliographiques

- [1] J. Kreisel, W. Kleemann, and R. Haumont, *Les matériaux multiferroïques, I- Le défi du couplage entre magnétisme et ferroélectricité*, Reflets de la physique n°8, p. 10 (2008).
- [2] K. C. Kao, *Tourmaline Dielectric Phenomena in Solids*, Elsevier, 2004.
- [3] D. Brewster, *Observation of the pyroelectricity of minerals*, Edinburgh. J. Sci, Vol 1, 208 (1924); S. B. Lang, *Pyroelectricity: from ancient curiosity to modern imaging tool*, Phys. Today **58**, 31 (2005).
- [4] J. Curie and P. Curie, *Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémédres à faces inclinées*, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, séance du 26 décembre 1881, XCIII, p.1137 ; *Development by pressure of polar electricity in hemihedral crystals with inclined faces*, Bull. Soc. Min. de France **3**, 90 (1880).
- [5] G. Lippman, *Principe de la conservation de l'électricité*, Annales de chimie et de physique **24**, 145 (1881).
- [6] J. Valasek, *Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt*, Phys. Rev. **17**, 475 (1921); *Piezo-Electric Activity of Rochelle Salt under Various Conditions*, Phys. Rev. **19**, 478 (1922).
- [7] P. Oswald and P. Pieranski, *Les cristaux liquides : concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences*, Gordon and Breach, Science Publishers.
- [8] H. Mueller, *Properties of Rochelle Salt*, Phys. Rev. **47**, 175 (1935).
- [9] G. Bush and P.-K. Scherrer, *A new seignettoelectric substance*, Nartuwissenschaften **23**, 737 (1935).
- [10] A. von Hippel, *Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate*, Rev. Mod. Phys. **22**, 221 (1950).
- [11] W.-J. Merz, *The Electric and Optical Behavior of BaTiO₃ Single-Domain Crystals*, Phys. Rev. **76**, 1221 (1949).
- [12] H. Megaw, *Origin of Ferroelectricity in barium titanate and other perovskite-type crystals*, Ferroelectricity in crystals, 1957, London: Methuen.
- [13] G. Shirane and A. Takeda, *Phase transitions in solid solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃ .I. Small concentrations of PbTiO₃*, J. Phys. Soc. Jpn. 7, vol. **1**, 5 (1952).
- [14] B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, London and New York: Academic Press, 1971.
- [15] S.-E. Park and T. R. Shrout, *Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals*, J. Appl. Phys. **82**, 1804 (1997).
- [16] A. J. Bell, *Ferroelectrics: The role of ceramic science and engineering*, J. Eur. Ceram. Soc. **28**, 1307 (2007).
- [17] N. Izyumskaya, Ya. Alivov, and H. Morkoç, *Oxides, oxides, and more oxides: high- κ oxides, ferroelectrics, ferromagnetics, and multiferroics*, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **34**, 89 (2010).
- [18] M.E. Lines and A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. 2001: Oxford University Press.
- [19] D. Damjanovic, *Piezoelectric properties of perovskite ferroelectrics: unsolved problems and future research*, Annales de Chimie Science des Matériaux, **26**, 99 (2001).
- [20] N. Boccara, *Symétries brisées : théorie des transitions de phase avec paramètre d'ordre*, Herman, p. 57-72 (1976).
- [21] L. E. Cross, *Relaxor ferroelectrics*, Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
- [22] G. A. Samara, *The relaxational properties of compositionally disordered ABO₃ perovskites*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, R367 (2003).
- [23] J. Ravez and A. Simon, *Temperature and frequency dielectric response of ferroelectric ceramics with composition Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃*, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **34**, 1199 (1997).
- [24] F. Cordero, F. Craciun, F. Trequattrini, E. Mercadelli, and C. Galassi, *Phase transitions and phase diagram of the ferroelectric perovskite (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO₃ by anelastic and dielectric measurements*, Phys. Rev. B **81**, 144124 (2010).
- [25] K. M. Rabe, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone, *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*, Springer, Berlin, 2007.
- [26] M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, *Physics of thin-film ferroelectric oxides*, Rev. Mod. Phys. **77**, 1083 (2005).
- [27] J. Fousek and V. Janovec, *The Orientation of Domain Walls in Twinned Ferroelectric Crystals*, J. Appl. Phys. **40**, 135 (1960).

- [28] L.E. Cross, *Ferroelectric ceramics: tailoring properties for specific applications. Ferroelectric ceramics*. Basel: Birkhauser, 1993, p. 1-85.
- [29] D. Damjanovic, *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*, Rep. Prog. Phys. **61**, 1267 (1998).
- [30] N. Menou, *Technologie FeRAM : fiabilité et mécanismes de défaillance de condensateurs ferroélectriques élémentaires et intégrés*, Thèse de doctorat de l'Université du Sud Toulon – Var, 2004.
- [31] O. Auciello, J.F. Scott, and R. Ramesh, *The physics of ferroelectric memories*, Physics Today **51**, 22 (1998).
- [32] W. Warren, D. Dimos, and R. M. Waser, *Degradation Mechanisms in Ferroelectric and High-Permittivity Perovskites*, MRS Bull. July, **40** (1996).
- [33] W. Warren, B. Tuttle, D. Dimos, G. Pike, H. Al-Shareef, R. Ramesh, and J. Evans, *Imprint in Ferroelectric Capacitors*, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, **35**, 1521 (1996).
- [34] D. Dimos, W. L. Warren, M. B. Sinclair, B. A. Tuttle, and R. W. Schwartz, *Photoinduced hysteresis changes and optical storage in (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ thin films and ceramics*, J. Appl. Phys. **76**, 4305 (1994).
- [35] M. Grossmann, O. Lhose, D. Bolten, U. Boettger, and R. Waser, *Imprint in Ferroelectric Thin Films Caused by Screening of an Electric Field in a Thin Surface Layer*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **688**, C3.4.1 (2002).
- [36] A. K. Tagantsev, I. Stolichnov, N. Setter, and J. S. Cross, *Nature of nonlinear imprint in ferroelectric films and long-term prediction of polarization loss in ferroelectric memories*, J. Appl. Phys. **96**, 6616 (2004).
- [37] A. K. Tagantsev and I. A. Stolichnov, *Injection-controlled size effect on switching of ferroelectric thin films*, Appl. Phys. Lett. **74**, 1326 (1999).
- [38] B. S. Kang, J.-G. Yoon, D. J. Kim, T. W. Noh, T. K. Song, Y. K. Lee, J. K. Lee, and Y. S. Park, *Mechanisms for retention loss in ferroelectric Pt/Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃/Pt capacitors*, Appl. Phys. Lett. **82**, 2124 (2003).
- [39] R. E. Newnham, *Fifty Years of Ferroelectrics*, 2004 IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, 1 and Frequency Control, Joint 50th Anniversary Conference.
- [40] G. Godefroy, *Ferroélectricité*, Techniques de l'ingénieur, Référence E1870 (1996).
- [41] D. Dimos and C. H. Mueller, *Perovskite thin films for high-frequency capacitor applications*, Annu. Rev. Mater. Sci. **28**, 397 (1998).
- [42] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo: *Ferroelectric memories*, Science **246**, 1400 (1989) ; J. W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*, Nature **442**, 759 (2006).
- [43] P. Muralt, *Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: A review*, J. Micromech. Microeng. **10**, 136 (2000).
- [44] B. W. Wessels, *Ferroelectric Epitaxial Thin Films for Integrated Optics*, Annu. Rev. Mater. Res. **37**, 659 (2007).
- [45] B.H. Hoerman, B.M. Nichols, and B.W. Wessels, *The electro-optic properties of epitaxial KTa_xNb_{1-x}O₃ thin films*, Opt. Commun. **219**, 377 (2003).
- [46] T. M. Shaw, S. Trolier-McKinstry, and P. C. McIntyre, *The Properties of Ferroelectric Films at Small Dimensions*, Annu. Rev. Mater. Sci. **30**, 263 (2000).
- [47] N. Setter *et al.*, *Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications*, J. Appl. Phys. **100**, 051606 (2006).
- [48] J. Junquera and P. Ghosez, *Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films*, Nature **422**, 506 (2003).
- [49] I.P. Batra, P. Wurfel, and B.D. Silverman, *Phase Transition, Stability, and Depolarization Field in Ferroelectric Thin Films*, Phys. Rev. B **8**, 3257 (1973).
- [50] A. K. Tagantsev and G. Gerra, *Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films*, J. Appl. Phys. **100**, 051607 (2006).
- [51] J. Fousek, L.E. Cross, and D.B. Litvin, *Possible piezoelectric composites based on flexoelectric effect*, Mater. Lett. **39**, 259 (1999).

- [52] G. Catalan, L.J. Sinnamon, and J.M. Gregg, *The effect of flexoelectricity on the dielectric properties of inhomogeneously strained ferroelectric thin films*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 2253 (2004).
- [53] M. P. Singh, W. Prellier, L. Mechin, and B. Raveau, *Effect of ferroelectric layers on the magnetocapacitance properties of superlattices-based oxide multiferroics*, Appl. Phys. Lett. **88**, 012903 (2006).
- [54] C. H. Ahn, K. M. Rabe, and J.-M. Triscone, *Ferroelectricity at the Nanoscale: Local Polarization in Oxide Thin Films and Heterostructures*, Science **303**, 488 (2004).
- [55] R.V. Gaines, H.C.W. Skinner, E. E. Foord, B. Mason, and A. Rosenzweig, *Dana's new mineralogy*, John Wiley & Sons (1997).
- [56] A.S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, *The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology*, Mat. Res. Innovat. **4**, 3 (2000).
- [57] R. E. Cohen, *Origin of ferroelectricity in perovskite oxides*, Nature **358**, 136 (1992).
- [58] V.M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elementen VII, VIII* (1927/1928).
- [59] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Effective ionic radii in oxides and fluorides*, Acta Cryst. **B25**, 925 (1969); R.D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
- [60] L. Pauling, *The nature of chemical bonds*. New-York: Cornell University Press, 1967. 267p.
- [61] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, and S-E. Park, *A monoclinic ferroelectric phase in the $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ solid solution*, Appl. Phys. Lett. **74**, 2059 (1999).
- [62] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, and L.E. Cross, *Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* , Phys. Rev. B **63**, 014103 (2001).
- [63] B. Noheda and D.E. Cox, *Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions*, Phase Transitions **79**, 5 (2006).
- [64] B. Noheda, *Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions*, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **6**, 27 (2002).
- [65] H. Fu and R.E. Cohen, *Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics*, Nature (London) **403**, 281 (2000).
- [66] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, *Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **92**, 1153 (2009).
- [67] P. K. Panda, *Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials*, J Mater Sci **44**, 5049 (2009).
- [68] Draft Directives on Waste from Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (January 1, 2004); the Restriction of Hazardous Substances (RoHS) (July 1, 2006); and the End-of-Life Vehicles (ELV) (July 1, 2003).
- [69] T. R. Shrout and S. J. Zhang, *Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?*, J. Electroceram. **19**, 111 (2007).
- [70] M. D.Maeder, D. Damjanovic, and N. Setter, *Lead Free Piezoelectric Materials*, J. Electroceram. **13**, 385 (2004).
- [71] M. M. Vijatović, J. D. Bobić, and B. D. Stojanović, *History and Challenges of Barium Titanate: Part I*, Science of Sintering **40**, 155 (2008); *History and Challenges of Barium Titanate: Part II*, Science of Sintering **40**, 235 (2008).
- [72] S. Lahiry and A. Mansingh, *Dielectric properties of sol-gel derived barium strontium titanate thin films*, Thin Solid Films **516**, 1656 (2008).
- [73] R. E. Jaeger and L. Egerton, *Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates*, J. Am. Ceram. Soc. **45**, 209 (1962).
- [74] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Lead-free piezoceramics*, Nature **432**, 85 (2004).
- [75] D. Lin, K.W. Kwok, and H. L. W. Chan, *Phase structures and electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}(Nb_{0.925}Ta_{0.075})O_3$ - $LiSbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics*, J. Phys. D Appl. Phys **40**, 6060 (2007).
- [76] B. Aurivillius, *Mixed bismuth oxides with layer lattices. I. Structure type of $CaCb_2Bi_2O_9$* , Arkiv för kemi, **1**, 463 (1949).
- [77] B. Aurivillius, *Mixed oxides with layer lattices. II. Structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$* , Arkiv för kemi, **1**, 499 (1949).

- [78] H. Amorín, V. V. Shvartsman, A. L. Kholkin, and M. E. V. Costa, *Ferroelectric and dielectric anisotropy in high-quality SrBi₂Ta₂O₉ single crystals*, Appl. Phys. Lett. **85**, 5667 (2004).
- [79] E. C. Subbarao, *A family of ferroelectric bismuth compounds*, J. Phys. Chem. Solids. **23**, 665 (1962).
- [80] J. F. Scott, F. M. Ross, C. A. Paz de Araujo, M. C. Scott, and M. Huffman, *Structure and device characteristics of SrBi₂Ta₂O₉-based non-volatile random-access memories*, MRS Bull. **21**, 33 (1996).
- [81] C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott, and J.F. Scott, *Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes*, Nature (London) **374**, 627 (1995).
- [82] Z.L. Wang, *Smart Perovskites*, in the Encyclopedia of Smart Materials, ed. by Mel Schwartz, John Wiley & Sons, Inc. Vol. **2**, pp. 992-1014 (2002).
- [83] E. C. Subbarao, *Ferroelectricity in Bi₄Ti₃O₁₂ and Its Solid Solutions*, Phys. Rev. **122**, 804 (1961).
- [84] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, *Lanthanum substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories*, Nature (London) **401**, 682 (1999).
- [85] G. Catalan and J. F. Scott, *Physics and Applications of Bismuth Ferrite*, Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
- [86] J. F. Scott, *Leading the Way to Lead-Free*, ChemPhysChem **11**, 341 (2010).
- [87] J. Wang *et al.*, *Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures*, Science **299**, 1719 (2003).
- [88] R.J. Zeches *et al.*, *A Strain-Driven Morphotropic Phase Boundary in BiFeO₃*, Science **326**, 977 (2009).
- [89] G.A. Smolenskii *et al.*, *New ferroelectrics of complex composition*, Sov. Physics – Solid State, **2**, 2651 (1961).
- [90] O. Elkechai, *Céramiques ferroélectriques dans les systèmes Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃-K_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃, Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃-PbTiO₃ et K_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃-PbTiO₃*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1995.
- [91] J.-R. Gomah-Pettry, *Propriétés diélectriques et transitions de phases de composés ferroélectriques exempts de plomb : Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ - MTiO₃ (M = Ba, Sr, Ca)*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2002.
- [92] V. Dorcet, *Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ – BiFeO₃*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2008.
- [93] V. Dorcet, G. Trolliard, *A transmission electron microscopy study of the A-site disordered perovskite Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃*, Acta Mater. **56**, 1753 (2008).
- [94] G. Trolliard and V. Dorcet, *Reinvestigation of Phase Transitions in Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ by TEM. Part II: Second Order Orthorhombic to Tetragonal Phase Transition*, Chem. Mater. **20**, 5074 (2008).
- [95] V. Dorcet, G. Trolliard, and P. Boullay, *Reinvestigation of Phase Transitions in Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ by TEM. Part I: First Order Rhombohedral to Orthorhombic Phase Transition*, Chem. Mater. **20**, 5061 (2008).
- [96] F. Rémondière, *Utilisation de la voie chimique pour le dépôt de films minces de matériaux ferroélectriques de structure perovskite*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2006.
- [97] V. A. Isupov, *Ferroelectric Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ and K_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ perovskites and their solid solutions*. Ferroelectrics **315**, 123 (2005).
- [98] J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostin, J. V. Zvirgzde, and T. V. Kruzina, *X-ray study of phase transitions in ferroelectric Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃*, Ferroelectrics **40**, 75 (1982).
- [99] S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovskii, N. M. Okuneva, E. L. Plachenova, and P. P. Syrnikov, *Phase transition in sodium-bismuth titanate*. JETP Letters, **35**, 134 (1982).
- [100] G. O. Jones and P. A. Thomas, *Investigation of the structure and phase transitions on the novel A-site substituted distorted perovskite compound Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃*. Acta Crystallogr. B **58**, 168 (2002).
- [101] A. M. Glazer, *The classification of tilted octahedra in perovskites*, Acta Crystallogr. B **28**, 3384 (1972).
- [102] J. Suchanicz and J. Kwapulinski, *X-ray diffraction study of the phase transitions in Na_{0,5}Bi_{0,5}O₃*, Ferroelectrics **165**, 249 (1995).
- [103] J. Kusz, J. Suchanicz, H. Böhm, and J. Warczewski, *High temperature X-ray single crystal study of Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃*, Phase Transitions **70**, 223 (1999).

- [104] J. Petzelt *et al.*, *Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* , J. Phys.: Condens. Matter **16**, 2719 (2004).
- [105] J. Kreisel, A. M. Glazer, P. Bouvier, and G. Lucazeau, *High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: The $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite*, Phys. Rev. B **63**, 174106 (2001).
- [106] V.A. Shuvaeva, D. Zekria, A.M. Glazer, Q. Jiang, S.M. Weber, P. Bhattacharya, and P.A. Thomas, *Local structure of the lead-free relaxor ferroelectric $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* , Phys. Rev. B **71**, 174114 (2005).
- [107] A. M. Balagurov, E. Yu. Koroleva, A. A. Naberezhnov, V. P. Sakhnenko, B. N. Savenko, N. V. Ter-Oganessian, and S. B. Vakhrushev, *The rhombohedral phase with incommensurate modulation in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* , Phase Transitions **79**, 163 (2006).
- [108] J. Kreisel, P. Bouvier, B. Dkhil, P. A. Thomas, A. M. Glazer, T. R. Welberry, B. Chaabane, and M. Mezouar, *High-pressure x-ray scattering of oxides with a nanoscale local structure: Application to $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* , Phys. Rev. B **68**, 014113 (2003).
- [109] P. A. Thomas, S. Trujillo, M. Boudard, S. Gorfman, and J. Kreisel, *Diffuse X-ray scattering in the lead-free piezoelectric crystals $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ and Ba-doped $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* , Solid State Sci. **12**, 311 (2009).
- [110] P. A. Thomas, *The curious crystallography of sodium bismuth titanate, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT), and related lead-free piezoelectric materials*, ISAF-ECAPD, Edinburgh 2010.
- [111] S. M. Emel'yanov *et al.*, *Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals*, Sov. Phys. Solid State **26**, 1151 (1984).
- [112] Y. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou, and X. Gu, *Piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 piezoelectric ceramic*, Mater. Lett. **59**, 1361 (2005).
- [113] Q. Xu, S. Chen, W. Chen, S. Wu, J. Zhou, H. Sun, and Y. Li., *Synthesis and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ceramics*. Mater. Chem. Phys. **90**, 111 (2005).
- [114] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics*, J. Appl. Phys. **105**, 084112 (2009).
- [115] H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, T. Takenaka, I. Sakaguchi, and H. Haneda, *Piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics*, Ceram. Trans. **167**, 213 (2004).
- [116] T. Takenaka, H. Nagata, and Y. Hiruma, *Phase Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - and $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ -Based Bismuth Perovskite Lead-Free Ferroelectric Ceramics*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **56**, 1595 (2009).
- [117] H. Yan, D. Xiao, P. Yu, J. Zhu, D. Lin, and G. Li, *The dependence of the piezoelectric properties on the differences of the A-site and B-site ions for $(\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x)\text{TiO}_3$ -based ceramics*, Materials and Design **26**, 474 (2005).
- [118] M. Spreitzer, M. Valant, and D. Suvorov, *Sodium deficiency in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* , J. Mater. Chem. **17**, 185 (2007).
- [119] Y. S. Sung, J. M. Kim, J. H. Cho, T. K. Song, M. H. Kim, H. H. Chong, T. G. Park, D. Do, and S. S. Kim, *Effects of Na nonstoichiometry in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{TiO}_3$ ceramics*, Appl. Phys. Lett. **96**, 022901 (2010).
- [120] X.X Wang, X.G. Tang, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, and C.L. Choy, *Effect of excess Bi_2O_3 on the electrical properties and microstructure of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics*, Appl. Phys. A **80**, 1071 (2005).
- [121] X.X. Wang, K.W. Kwok, X.G. Tang, H.L.W. Chan, and C.L. Choy, *Electromechanical properties and dielectric behavior of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{(1-1.5x)}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics*, Solid State Commun. **129**, 319 (2004).
- [122] R. Zuo, S. Su, Y. Wu, J. Fu, M. Wang, and L. Li, *Influence of A-site nonstoichiometry on sintering, microstructure and electrical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics*, Mater. Chem. Phys. **110**, 311 (2008).
- [123] S. Rae McLaughlin, *Fabrication and Properties of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ Based Ferroelectric Ceramics with Low Levels of B-site Additives*, Queen's University Kingston, Ontario, Canada, 2008.
- [124] J.-R. Gomah-Petry, S. Said, P. Marchet, and J.-P. Mercurio, *Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials*, J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 1165 (2004).
- [125] P. Marchet, E. Boucher, V. Dorcet, and J. P. Mercurio, *Dielectric properties of some low-lead or lead-free perovskite-derived materials: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - PbZrO_3 , $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BiScO_3 and $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BiFeO_3 ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. **26**, 3037 (2006).

- [126] M. Spreitzer, J. König, B. Jančar, and D. Suvorov, *Enhanced Tunable Characteristics of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaTaO}_3$ Relaxor-Type System*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **54**, 2617 (2007).
- [127] T. Takenaka and H. Nagata, *Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 2693 (2005).
- [128] X.-X. Wang, X.-G. Tang, and H. L.-W. Chan, *Electromechanical and ferroelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics*, Appl. Phys. Lett. **85**, 91 (2004).
- [129] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *Phase diagrams and electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based solid solutions*, J. Appl. Phys. **104**, 124106 (2008).
- [130] K. A. Snook, S. Zhang, and T. R. Shrout, *Lead Free Piezoelectric Ceramics for Medical Ultrasound Transducers*, Ultrasonics Symposium IEEE, 2006, 351.
- [131] M.-H. Weng, R.-Y. Yang, S. Wu, S.-B. Jhong, and C.-Y. Hung, *A microwave filter fabricated on the lead free piezoelectric substrate using the interdigital capacitor and bonding-wire inductor*, Microwave and optical technology letters **50**, 2594 (2008).
- [132] K.H. Lam, X.X. Wang, and H.L.W. Chan, *Lead-free piezoceramic cymbal actuator*, Sens. Actuators A **125**, 393 (2006).
- [133] X.-G. Tang, J. Wang, X.-X. Wang, and H. L.-W. Chan, *Preparation and electrical properties of highly (111)-oriented $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films by a sol-gel process*, Chem. Mater. **16**, 5293 (2004).
- [134] Z. H. Zhou, J. M. Xue, W. Z. Li, J. Wang, H. Zhu, and J. M. Miao, *Ferroelectric and electrical behavior of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films*, Appl. Phys. Lett. **85**, 804 (2004); Z. H. Zhou, J. M. Xue, W. Z. Li, J. Wang, H. Zhu, and J. M. Miao, *Leakage current and charge carriers in $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin film*, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 642 (2005).
- [135] Z. Wang, C. H. Yang, H. Z. Xu, L. J. Qin, and Y. G. Yang, *$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ferroelectric thin films*, Proc. SPIE **6029**, 60290U (2006).
- [136] C.H. Yang, Z. Wang, Q.X. Li, J.H. Wang, Y.G. Yang, S.L. Gu, D.M. Yang, and J.R. Han, *Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric films prepared by chemical solution deposition*, J. Cryst. Growth **284**, 136 (2005).
- [137] T. Yu, K.W. Kwok, and H.L.W. Chan, *Preparation and properties of sol-gel derived $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric thin film*, Thin Solid Films **515**, 3563 (2007).
- [138] T. Hayashi, T. Kogure, and W. Sakamoto, *Chemical Solution Processing and Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ Thin Films*, Proceedings of the Applications of Ferroelectrics, ISAF 2007, Sixteenth IEEE International Symposium, 2007 (unpublished), pp. 104–105.
- [139] J.-R. Duclère, C. Cibert, A. Bouille, V. Dorcet, P. Marchet, C. Champeaux, A. Catherinot, S. Députier, and M. Guilloux-Viry, *Lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric thin films grown by Pulsed Laser Deposition on epitaxial platinum bottom electrodes*, Thin Solid Films **517**, 592 (2008).
- [140] J. Xu, Y. Liu, R. L. Withers, F. Brink, H. Yang, and M. Wang, *Ferroelectric and non-linear dielectric characteristics of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films deposited via a metallorganic decomposition process*, J. Appl. Phys. **104**, 116101 (2008).
- [141] S. Quignon, C. Soyer, and D. Remiens, *Synthesis and characterisations of NBT thin films*, EMRS 2009 Spring Meeting Strasbourg, France - June 8 – 12, SYMPOSIUM G, Fundamentals and Technology of Multifunctional Oxide Thin Films.
- [142] C.-Y. Kim, T. Sekino, and K. Niihara, *Optical, mechanical, and dielectric properties of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ thin film synthesized by sol-gel method*, J. Sol-Gel Sci. Technol. **55**, 306 (2010).
- [143] J. P. Mercurio and P. Marchet, *Thin Films of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Deposited by Spin-Coating*, Integr. Ferroelectr. **61**, 163 (2004).
- [144] K. Chang-Yeoul, S. Tohru, Y. Yo, and N. Koichi, *The synthesis of lead-free ferroelectric $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ thin film by solution-sol-gel method*, J. Sol-Gel Sci. Technol. **33**, 307 (2005).
- [145] M. S. Trujillo Tovar, *Synthèse et Caractérisation de Matériaux Ferroélectriques Relaxeurs à base de $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT)*, Thèse de doctorat de l'INPG, 2006.
- [146] F. Remondiere, B. Malič, M. Kosec, and J.-P. Mercurio, *Study of the crystallization pathway of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films obtained by chemical solution deposition*, J Sol-Gel Sci Technol **46**, 117 (2008).
- [147] T. Zhang, X. Zhang, L. Ding, and W. Zhang, *Study on Resistance Switching Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Thin Films Using Impedance Spectroscopy*, Nanoscale Res Lett, **4**, 1309 (2009).

- [148] F. Rémondière, A. Wu, P.M. Vilarinho, and J.P. Mercurio, *Piezoforce microscopy study of lead-free perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films*, Appl. Phys. Lett. **90**, 152905 (2007).
- [149] C. Yang, J. Han, X. Cheng, X. Yin, Z. Wang, M. Zhao, and C. Wang, *Dielectric and ferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films prepared by metalorganic solution deposition*, Appl. Phys. Lett. **87**, 192901 (2005).
- [150] T. Yu, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *The synthesis of lead-free ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films by sol-gel method*, Mater. Lett. **61**, 2117 (2007).
- [151] T. Zhang, W. Zhang, Y. Chen, and J. Yin, *Third-order optical nonlinearities of lead-free $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films*, Opt. Commun. **281**, 439 (2008).
- [152] H. Xu, L. Zhen, Y. Wang, and Z. Wang, *Preparation and characterization of $\text{Ca}_{0.18}\text{Na}_{0.32}\text{Bi}_{0.50}\text{TiO}_3$ ferroelectric thin films by metalorganic solution deposition*, J. Alloys Compd **489**, 136 (2010).
- [153] Z. Wang, C. H. Yang, Y. Tao, C. L. Wang, and M. L. Zhao, *Ferroelectric properties of $0.87\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.13PbTiO_3 thin film prepared by metalorganic solution deposition*, Appl. Phys. Lett. **85**, 3190 (2004).
- [154] J. Wang, Z. Zhou, and J. Xue, *Phase transition, ferroelectric behaviors and domain structures of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1-x}\text{TiPb}_x\text{O}_3$ thin films*, Acta Mater. **54**, 1691 (2006).
- [155] Z. H. Zhou and J. Wang, *Peculiar dielectric behaviors of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.87}\text{Pb}_{0.13}\text{TiO}_3$ thin films*, J. Am. Ceram. Soc. **90**, 111 (2007).
- [156] C. H. Yang, G. D. Hu, and X. Q. Sun, *$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.87}\text{Pb}_{0.13}\text{TiO}_3$ thin films on different substrates for ferroelectric memory applications*, Appl. Phys. Lett. **91**, 192910 (2007).
- [157] Y. Guo, D. Akai, K. Sawada, and M. Ishida, *Dielectric and ferroelectric properties of highly (100)-oriented $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ thin films grown on $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ substrates by chemical solution deposition*, Solid State Sci. **10**, 928 (2008).
- [158] D. Alonso-Sanjosé, R. Jiménez, I. Bretos, and M. L. Calzada, *Lead-Free Ferroelectric $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 Thin Films in the Morphotropic Phase Boundary Composition: Solution Processing and Properties*, J. Am. Cer. Soc. **92**, 2218 (2009).
- [159] D. Z. Zhang *et al.*, *Ferro-piezoelectric properties of $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 thin film prepared by metal-organic decomposition*, J. Alloys Compd **504**, 129 (2010).
- [160] Z. Fu, R. Zhu, D. Wu, and A. Li, *Preparation of $(1-x\%)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\%\text{SrTiO}_3$ thin films by a sol-gel method for dielectric tunable applications*, J. Sol-Gel Sci. Technol. **49**, 29 (2009).
- [161] Y. Wang, Z. Wang, H. Xu, D. Li, and Y. Wang, *Properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ ferroelectric thin films prepared by metalorganic solution deposition*, J. Alloys Compd **484**, 230 (2009).
- [162] H. Xu, Y. Wang, L. Zhen, and Z. Wang, *Influence of annealing on the structure and ferroelectric properties of $\text{Sr}_{0.13}\text{Na}_{0.37}\text{Bi}_{0.50}\text{TiO}_3$ thin films prepared by metalorganic solution deposition*, J. Alloys Compd **504**, 155 (2008).
- [163] D. Y. Wang, D. M. Lin, K. S. Wong, K. W. Kwok, J. Y. Dai, and H. L. W. Chan, *Piezoresponse and ferroelectric properties of lead-free $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.2}\text{Li}_{0.1})_{0.5}]\text{TiO}_3$ thin films by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. **92**, 222909 (2008).
- [164] L. Lei, X. Dingquan, L. Dunmin, Z. Yongbin, and Z. Jianguo, *Growth and structure of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.2}\text{Li}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition technique*, Physica B **404**, 325 (2009).
- [165] H.-W. Cheng, X.-J. Zhang, S.-T. Zhang, Y. Feng, Y.-F. Chen, Z.-G. Liu, and G.-X. Cheng, *Combinatorial studies of $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ thin-film chips*, Appl. Phys. Lett. **85**, 2319 (2004).
- [166] M. Dinescu, F. Craciun, N. Scarisoreanu, P. Verardi, A. Moldovan, A. Purice, A. Sanson, and C. Galassi, *Ferroelectric $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 thin films obtained by pulsed laser deposition*, J. Phys. IV **128**, 77 (2005).
- [167] N. Scarisoreanu, F. Craciun, V. Ion, S. Birjega, and M. Dinescu, *Structural and electrical characterization of lead-free ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 thin films obtained by PLD and RF-PLD*, Appl. Surf. Sci. **254**, 1292 (2007).
- [168] M. Abazari, A. Safari, S. S. N. Bharadwaja, and S. Trolier-McKinstry, *Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ -based thin films*, Appl. Phys. Lett. **96**, 082903 (2010).

- [169] J. Wu, G. Kang, H. Liu, and J. Wang, *Ferromagnetic, ferroelectric, and fatigue behavior of (111)-oriented BiFeO₃/(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ lead-free bilayered thin films*, Appl. Phys. Lett. **94**, 172906 (2009).
- [170] Y. Guo, D. Akai, K. Sawada, M. Ishida, and M. Gu, *Structure and electrical properties of trilayered BaTiO₃/(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-BaTiO₃/BaTiO₃ thin films deposited on Si substrate*, Solid State Commun. **149**, 14 (2009).
- [171] J. Wu, G. Kang, and J. Wang, *Electrical behavior and oxygen vacancies in BiFeO₃[(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.94}Ba_{0.06}]TiO₃ thin film*, Appl. Phys. Lett. **95**, 192901 (2009).
- [172] J. Wu and J. Wang, *Multiferroic behaviour and orientation dependence of lead-free (1-x)BiFeO₃-x(Bi_{0.50}Na_{0.50})TiO₃ thin films*, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 195405 (2009).
- [173] H. Zhang and S. Jiang, *Effect of repeated composite sol infiltrations on the dielectric and piezoelectric properties of a Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO₃ lead free thick film*, J. Eur. Ceram. Soc. **29**, 717 (2009).
- [174] H. Zhang, S. Jiang, and Y. Zeng, *Piezoelectric property in morphotropic phase boundary Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO₃ lead free thick film deposited by screen printing*, Appl. Phys. Lett. **92**, 152901 (2008).
- [175] H. Zhang, S. Jiang, and K. Kajiyoshi, *Pyroelectric and Dielectric Properties of Mn Modified 0.82Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.18Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ Lead-Free Thick Films*, J. Am. Ceram. Soc. **92**, 2147 (2009).
- [176] H. Zhang, S. Jiang, J. Xiao, and K. Kajiyoshi, *Piezoelectric and dielectric aging of Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO₃ lead-free ferroelectric thick films*, J. Appl. Phys. **107**, 124118 (2010).
- [177] H. Zhang, S. Jiang, J. Xiao, and K. Kajiyoshi, *Low temperature preparation and electrical properties of sodium-potassium bismuth titanate lead-free piezoelectric thick films by screen printing*, J. Eur. Ceram. Soc. **30**, 3157 (2010).
- [178] D.H. Kang, B.S. Lee, H.K. An, Y.H. Kim, D.S. Paik, H.I. Hwang, and N.K. Cho, *Characteristics of yttrium substituted sodium bismuth titanate thin films*, Mater. Lett. **64**, 2331 (2010).
- [179] J. Li, G. Wang, H. Wang, C. Tang, Y. Wang, C. Liang, W. Cai, and L. Zhang, *In situ self-assembly synthesis and photocatalytic performance of hierarchical Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ micro/nanostructures*, J. Mater. Chem. **19**, 2253 (2009).
- [180] M. Zeng, S. W. Or, and H. L. W. Chan, *First-principles study on the electronic and optical properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ lead-free piezoelectric crystal*, J. Appl. Phys. **107**, 043513 (2010).
- [181] Y.-N. Xu and W. Y. Ching, *Electronic structure of (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃ and its solid solution with BaTiO₃*, Philos. Mag. B **80**, 1141 (2000).
- [182] R. Bujakiewicz-Koronska and Y. Natanzon, *Determination of elastic constants of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ from ab initio calculations*, Phase Transitions **81**, 1117 (2008).
- [183] Z. Yang, J. Zhou, X. Huang, Q. Xie, M. Fu, B. Li, and L. Li, *Preparation and photonic bandgap properties of Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ inverse opal photonic crystals*, J. Alloys Compd. **471**, 241 (2009).
- [184] B. Andriyevsky, J. Suchanicz, C. Cobet, A. Patryna, N. Esserc, and B. Kosturekd, *Manifestation of phase transformations in optical spectra of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ crystals between 25°C and 350°C*, Phase Transitions **82**, 567 (2009).
- [185] W. Ge *et al.*, *Crystal growth and high piezoelectric performance of 0.95Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-0.05BaTiO₃ lead-free ferroelectric materials*, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 115403 (2008).
- [186] W. Ge, H. Liu, X. Zhao, X. Li, X. Pan, D. Lin, H. Xu, X. Jiang, and H. Luo, *Orientation dependence of electrical properties of 0.96Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-0.04BaTiO₃ lead-free piezoelectric single crystal*, Appl. Phys A **95**, 761 (2009).
- [187] R. Tiruvalam, A. Kundu, A. Soukhojak, S. Jesse, and S. V. Kalinin, *Observing the superparaelectric limit of relaxor (Na_{1/2}Bi_{1/2})_{0.9}Ba_{0.1}TiO₃ nanocrystals*, Appl. Phys. Lett. **89**, 112901 (2006).
- [188] A. Ziani, *Etude de nouveaux matériaux : Films minces pérovskites oxynitrures, de la photocatalyse à la microélectronique*, Thèse de doctorat de l'Université de Rennes 1, 2009.
- [189] J. Schwarzkopf and R. Fomari, *Epitaxial growth of ferroelectric oxide films*, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **52**, 159 (2006).

- [190] R.W. Eason, T.C. May-Smith, C. Grivas, M.S.B. Darby, D.P. Shepherd, and R. Gazia, *Current state-of-the-art of pulsed laser deposition of optical waveguide structures: Existing capabilities and future trends*, Appl. Surf. Sci. **255**, 5199 (2009).
- [191] A.-B. Posadas, M. Lippmaa, F. J. Walker, M. Dawber, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone, *Growth and Novel Applications of Epitaxial Oxide thin Films*, Topics Appl. Physics **105**, 219 (2007).
- [192] H.-M. Smith and A.-F. Turner, *Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser*, Appl. Opt. **4**, 147 (1965).
- [193] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, and M. Croft, *Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material*, Appl. Phys. Lett. **51**, 619 (1987).
- [194] L.W. Martin, Y.-H. Chu, and R. Ramesh, *Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films*, Mater. Sci. Eng. R **68**, 89 (2010).
- [195] D. Bäuerle, R. Rössler, J. Pedarnig, S.H. Yun, R. Dinu, and N. Arnold, *Pulsed laser deposition*, Appl. Phys. A **69**, S45 (1999).
- [196] R. Srinivasan, *Kinetics of the ablative photodecomposition of organic polymers in the far ultraviolet (193 nm)*, J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 923 (1983).
- [197] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin films*, Wiley, New York, 1994.
- [198] R. K. Singh and J. Narayan, *Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model*, Phys. Rev. B **41**, 8843 (1990).
- [199] H. M. Christen and G. Eres, *Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides*, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 264005 (2008).
- [200] C. Champeaux, *Réalisation de films supraconducteurs YBaCuO par photoablation par laser à excimères : corrélations entre conditions de dépôt et propriétés*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1992.
- [201] T. Delage, *Optimisation du dépôt de films minces de BSTO et de tricouches YBCO/BSTO/YBCO. Phénomènes de croissance et d'interfaces, application à la réalisation de composants hyperfréquences accordables*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2003.
- [202] M. Guilloux-Viry, W. Peng, S. Députier, V. Bouquet, and A. Perrin, *Control of composition and structure of ferroelectric oxide thin films grown by pulsed laser deposition*, Phys. Stat. Sol. (c) **5**, 3293 (2008).
- [203] E. Brousse, *Élaboration par ablation laser pulsée de films minces du matériau ferroélectrique type pérovskite Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃*, 2007, Rapport de DEA Université de Limoges.
- [204] N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H. Morkoç, H. Lee, and Y.-S. Kang, *Processing, Structure, properties, and Applications of PZT Thin Films*, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **32**, 111 (2007).
- [205] J.-R. Duclère, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, C. Clerc, F. Lalu, J. Lesueur, S.M. Zanetti, V. Bouquet, and E. Longo, *Composition control of SBN thin films deposited by PLD on various substrates*, Int. J. Inorg. Mat. **3**, 1133–1135 (2001).
- [206] E. Cottreau, J. Camplan, J. Chaumont, R. Meunier, and H. Bernas, *ARAMIS: An ambidextrous 2 MV accelerator for IBA and MeV implantation*, Nucl. Instrum. Methods **45**, 293 (1990).
- [207] W.-K. Chu, J.-W. Mayer, and M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, 1978.
- [208] O. Masson, A. Boulle, R. Guinebretière, A. Lecomte, and A. Dauge, *On the use of one-dimensional position sensitive detector for x-ray diffraction reciprocal space mapping: Data quality and limitations*, Rev. Sci. Instrum **76**, 063912 (2005).
- [209] A. Boulle, O. Masson, R. Guinebretière, A. Lecomte, and A. Dauge, *A high-resolution X-ray diffractometer for the study of imperfect materials*, J. Appl. Cryst. **35**, 606 (2002).
- [210] A. Boulle, *Diffraction des rayons X sur couches d'oxydes épitaxiées. Elaboration et analyse microstructurale*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2002.
- [211] R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, 2^{ème} édition revue et augmentée, Lavoisier, 2006.
- [212] <http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/>
- [213] K.H. Young, J.Z. Sun, D. Kapolnek, E.J. Tarsa, A. Inam, and B.H.T. Chai, *Electron channeling patterns of a-axis and c-axis YBa₂Cu₃O_{7-d} thin films*, J. Mater. Res. **6**, 2501 (1991).

- [214] A. Perrin, M. Guilloux-Viry, C. Le Paven-Thivet, J.C. Jegaden, M. Sergent, and J. Le Lannic, *Jeol News* **2**, 26 (1992).
- [215] J.-P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Dunod Paris, 1997.
- [216] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- [217] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [218] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [219] G. Meyer and N. Amer, *Novel optical approach to atomic force microscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2400 (1988).
- [220] R. Bachelet, *Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2006.
- [221] L. M. Eng *et al.*, *Ferroelectric domain characterisation and manipulation: A challenge for scanning probe microscopy*, *Ferroelectrics* **222**, 153 (1999).
- [222] P. Güthner and K. Dransfeld, *Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1137 (1992).
- [223] K. Franke and M. Weihnacht, *Evaluation of electrically polar substances by electric scanning force microscopy. Part I: Measurement signals due to maxwell stress*, *Ferroelectr. Lett. Sect.* **19**, 25 (1995).
- [224] A. Gruverman, O. Auciello, and H. Tokumoto, *Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 602 (1996).
- [225] A. Gruverman, O. Auciello, R. Ramesh, and H. Tokumoto, *Scanning force microscopy of domain structure in ferroelectric thin films: imaging and control*, *Nanotechnology* **8**, A38 (1997).
- [226] S. V. Kalinin, A. Gruverman, and D. A. Bonnell, *Quantitative analysis of nanoscale switching in SrBi₂Ta₂O₉ thin films by piezoresponse force microscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 795 (2004).
- [227] S. V. Kalinin, B.J. Rodriguez, S. Jesse, J. Shin, A.P. Baddorf, P. Gupta, H. Jain, D.B. Williams, and A. Gruverman, *Vector Piezoresponse Force Microscopy*, *Microsc Microanal* **12**, 1 (2006).
- [228] M. Alexe and A. Gruverman, *Ferroelectrics at Nanoscale: Scanning Probe Microscopy Approach*. New York, Springer Verlag. (2004).
- [229] S. V. Kalinin, A. Rar, and S. Jesse, *A Decade of Piezoresponse Force Microscopy: Progress, Challenges, and Opportunities*, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **53**, 2226 (2006).
- [230] B. J. Rodriguez, S. J. Marshall, S. V. Kalinin, and A. Gruverman, *Peritubular Dentin Lacks Piezoelectricity*, *J. Dent. Res.* **86**, 908 (2007).
- [231] A. Gruverman and A. Kholkin, *Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends*, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 2443 (2006).
- [232] *Scanning Probe Microscopy: Characterization, Nanofabrication and Device Application of Functional Materials*, edited by P. M. Vilarinho, Y. Rosenwaks and A. Kingon.
- [233] A. Gruverman and S. V. Kalinin, *Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics*, *J. Mater. Sci.* **41**, 107 (2006).
- [234] S. V. Kalinin and D. A. Bonnell, *Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces*, *Phys. Rev. B* **65**, 125408 (2002).
- [235] S. V. Kalinin, *Nanoscale electric phenomena at oxide surfaces and interfaces by scanning probe microscopy*, Ph-D thesis, Université de Pennsylvanie (USA), 2002.
- [236] A. Ruediger, *Symmetries in Piezoresponse Force Microscopy*, International Symposium PFM – 2009 Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials, Aveiro, Portugal, June 23-27, 2009.
- [237] C. Harnagea, M. Alexe, D. Hesse, and A. Pignolet, *Contact resonances in voltage-modulated force microscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 338 (2003).
- [238] C. Harnagea, A. Pignolet, M. Alexe, and D. Hesse, *Piezoresponse scanning force microscopy: What quantitative information can we really get out of piezoresponse measurements on ferroelectric thin films*, *Integr. Ferroelectr.* **38**, 23 (2001).
- [239] A. Gruverman, O. Auciello, and H. Tokumoto, *Imaging and control of domain structures in ferroelectric thin films via scanning force microscopy*, *Ann. Rev. Materials Science* **28**, 101 (1998).

- [240] V. Likodimos, X. K. Orlik, L. Pardi, M. Labardi, and M. Allegrini, *Dynamical studies of the ferroelectric domain structure in triglycine sulfate by voltage-modulated scanning force microscopy*, J. Appl. Phys. **87**, 443 (2000).
- [241] M. Labardi, V. Likodimos, and M. Allegrini, *Force-microscopy contrast mechanisms in ferroelectric domain imaging*, Phys. Rev. B **61**, 14390 (2000).
- [242] M. Labardi, V. Likodimos, and M. Allegrini, *Resonance modes of voltage-modulated scanning force microscopy*, Appl. Phys. A **72**, S79 (2001).
- [243] A. Morelli, G. Palasantzas, and J. Th. De Hosson, *Piezoresponse force microscopy of ferroelectric thin films: Frequency dependence of phase imaging*, J. Appl. Phys. **103**, 114109 (2008).
- [244] C. Harnagea, *Local piezoelectric response and domain structures in ferroelectric thin films investigated by voltage-modulated force microscopy*, Ph-D thesis, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, 2001.
- [245] A. Gruverman, *PFM Studies of Polarization Dynamics in Ferroelectrics*, International Symposium PFM – 2009 Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials, Aveiro, Portugal, June 23-27, 2009.
- [246] A. L. Kholkin, I. K. Bdikin, D. A. Kiselev, V. V. Shvartsman, and S.-H. Kim, *Nanoscale characterization of polycrystalline ferroelectric materials for piezoelectric applications*, J Electroceram. **19**, 81 (2007).
- [247] T. Hidaka *et al.*, *Formation and observation of 50 nm polarized domains in $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ thin film using scanning probe microscope*, Appl. Phys. Lett. **68**, 2358 (1996).
- [248] M. Abplanalp and P. Günter, *Influence of stress on the domain formation in barium-titanate films*, Ferroelectrics **258**, 295 (2001).
- [249] C. Harnagea, A. Pignolet, M. Alexe, D. Hesse, and U. Gösele, *Quantitative ferroelectric characterization of single submicron grains in Bi-layered perovskite thin films*, Appl. Phys. A **70**, 261 (2000).
- [250] B. Gautier, J.-R. Duclère, and M. Guilloux-Viry, *Nanoscale study of the ferroelectric properties of $SrBi_2Nb_2O_9$ thin films grown by pulsed laser deposition on epitaxial Pt electrodes using atomic force microscope*, Appl. Surf. Sci. **217**, 108 (2003).
- [251] N. Balke, I. Bdikin, S. V. Kalinin, and A. L. Kholkin, *Electromechanical Imaging and Spectroscopy of Ferroelectric and Piezoelectric Materials: State of the Art and Prospects for the Future*, J. Am. Ceram. Soc. **92**, 1629 (2009).
- [252] A. Gruverman, *Principles and Applications of Piezoresponse Force Microscopy*, International Symposium PFM – 2009 Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials, Aveiro, Portugal, June 23-27, 2009.
- [253] B. Gautier, *Contribution de la microscopie à force atomique et techniques dérivées à la détermination à l'échelle nanométrique des propriétés électriques des matériaux. Application aux couches minces ferroélectriques et aux semiconducteurs*, Mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches, 2006.
- [254] J.-F. Seaux, *Conception, optimisation et test de dispositifs intégrant des matériaux en couche mince supraconducteurs ou ferroélectriques pour des applications de filtrage dans le domaine spatial*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2005.
- [255] C.-B. Sawyer and C.-H. Tower, *Rochelle salt as a dielectric*, Phys. Rev. **35**, 269 (1930).
- [256] G. Le Rhun, Thèse de doctorat, Université de Caen, 2004.
- [257] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-H. Lecat, P. Boher, and J.-L. Stehlé, *Ellipsométrie Théorie*, Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle.
- [258] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, Elsevier North-Holland Physics Publishing (1977).
- [259] J.F. Scott, *Ferroelectric Memories*, Springer.
- [260] C.J. Kim, D.S. Yoon, J.S. Lee, C.G. Choi, W.J. Lee, and K. No, *Electrical characteristics of (100), (111), and randomly aligned lead zirconate titanate thin films*, J. Appl. Phys. **76**, 7478 (1994).
- [261] T.-F. Tseng, M.-H. Yeh, K.-S. Liu, and I.-N. Lin, *Effects of ambient gas pressure on (1-x) $SrTiO_3$ -x $BaTiO_3$ films prepared by pulsed laser deposition*, J. Appl. Phys. **80**, 4984 (1996).

- [262] D.H. Blank, G. Koster, G. Rijnders, E. van Sette, P. Slycke, and H. Rogalla, *Epitaxial growth of oxides with pulsed laser interval deposition*, J. Cryst. Growth **211**, 98 (2000).
- [263] E. W. Kreutz and J. Gottmann, *Dynamics in pulsed laser deposition of ceramics: Experimental, theoretical and numerical studies*, Phys. Stat. Sol. (a) **166**, 569 (1998).
- [264] J. Ventura, I. Fina, C. Ferrater, E. Langenberg, L.E. Coy, M.C. Polo, M.V. García-Cuenca, L. Fàbrega, and M. Varela, *Structural and dielectric properties of (001) and (111)-oriented $BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ epitaxial thin films*, Thin Solid Films **518**, 4692 (2009).
- [265] J. Wu and J. Wang, *Orientation dependence of ferroelectric behaviour of $BiFeO_3$ thin films*, J. Appl. Phys. **106**, 104111 (2009).
- [266] B.E. Watts, F. Leccabue, G. Bocelli, G. Padeletti, S. Kaciulis, and L. Pandolfi, *Lead enrichment at the surface of lead zirconate titanate thin films*, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 2495 (2005).
- [267] A. Wu, P.M. Vilarinho, V. V. Shvartsman, G. Suchanek, and A. L. Kholkin, *Domain populations in lead zirconate titanate thin films of different compositions via piezoresponse force microscopy*, Nanotechnology **16**, 2587 (2005).
- [268] A. L. Kholkin, K. G. Brooks, D. V. Taylor, S. Hiboux, and N. Setter, *Self-polarization effect in $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films*, Integr. Ferroelectr. **22**, 525 (1998).
- [269] A. Purice, G. Dinescu, N. Scarisoreanu, P. Verardi, F. Craciun, C. Galassi, and M. Dinescu, *Ferroelectric thin films obtained by pulsed laser deposition*, J. Eur. Ceram. Soc. **26**, 2937 (2006).
- [270] J.-R. Duclère, *Croissance épitaxiale par ablation laser et caractérisations de couches minces du matériau ferroélectrique $SrBi_2Nb_2O_9$* , Thèse de doctorat de l'Université de Rennes 1, 2002.
- [271] W. W. Jung, S. K. Choi, S. Y. Kweon, and S. J. Yeom, *Platinum (100) hillock growth in a Pt/Ti electrode stack for ferroelectric random access memory*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2160 (2003).
- [272] Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, G. Palasantzas, and J. Th. M. De Hosson, *Surface-roughness effect on capacitance and leakage current of an insulating film*, Phys. Rev. B **60**, 9157 (1999).
- [273] X. Castel, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, J. Lesueur, and F. Lallu, *High crystalline quality CeO_2 buffer layers epitaxied on (1-102)sapphire for $YBa_2Cu_3O_7$ thin films*, J. Cryst. Growth **187**, 211 (1998).
- [274] V. Nagarajan, S. Aggarwal, A. Gruverman, R. Ramesh, and R. Waser, *Nanoscale polarization relaxation in a polycrystalline ferroelectric thin film: Role of local environments*, Appl. Phys. Lett. **86**, 262910 (2005).
- [275] A. Gruverman, *Scaling effect on statistical behavior of switching parameters of ferroelectric capacitors*, Appl. Phys. Lett. **75**, 1452 (1999).
- [276] M. Dekkers, M. D. Nguyen, R. Steenwelle, P. M. te Riele, D. H. A. Blank, and G. Rijnders, *Ferroelectric properties of epitaxial $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films on silicon by control of crystal orientation*, Appl. Phys. Lett. **95**, 012902 (2009).
- [277] T. Oikawa, M. Aratani, H. Funukubo, K. Saito, and M. Mizuhira, *Composition and orientation dependence of electrical properties of epitaxial $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ thin films grown using metalorganic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **95**, 3111 (2004).
- [278] J. Li, J. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang, B. Ruetter, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, *Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) $BiFeO_3$ thin films due to epitaxial-induced transitions*, Appl. Phys. Lett. **84**, 5261 (2004).
- [279] J.-R. Duclère, M. Guilloux-Viry, V. Bouquet, A. Perrin, and B. Gautier, *$SrBi_2Nb_2O_9$ thin films epitaxially grown on Pt epitaxial bottom layers: structural characteristics and nanoscale characterization of the ferroelectric behaviour by AFM*, Ann. Phys. (Leipzig) **13**, 35 (2004).
- [280] A. Perrin, A. Rousseau, J. R. Duclère, and M. Guilloux-Viry, *Epitaxial Regrowth of Ferroelectric Thin Films on Bottom Electrodes*, Ferroelectrics **316**, 71 (2005).
- [281] D. V. Taylor and D. Damjanovic, *Piezoelectric properties of rhombohedral $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films with (100), (111), and "random" crystallographic orientation*, Appl. Phys. Lett. **76**, 1615 (2000).
- [282] M. Bousquet *et al.*, *Macroscopic and nanoscale electrical properties of pulsed laser deposited (100) epitaxial lead-free $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ thin films*, J. Appl. Phys. **107**, 034102 (2010).
- [283] O. Elkechai, M. Manier, and J. P. Mercurio, *$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT-KBT) system: A structural and electrical study*, Phys. Status Solidi A **157**, 499 (1996).

- [284] H. Heinke, M. O. Möller, D. Hommel, and G. Landwehr, *Relaxation and mosaicity profiles in epitaxial layers studied by high resolution X-ray diffraction*, J. Cryst. Growth **135**, 41 (1994).
- [285] L. Zheng, C. Lin, W.-P. Xu, and M. Okuyama, *Vertical drift of P-E hysteresis loop in asymmetric ferroelectric capacitors*, J. Appl. Phys. **79**, 8634 (1996).
- [286] C. Sudhama, A. C. Campbell, P. D. Maniar, R. E. Jones, R. Moazzami, C. J. Mogab, and J. C. Lee, *A model for electrical conduction in metal-ferroelectric-metal thin-film capacitors*, J. Appl. Phys. **75**, 1014 (1994).
- [287] G. Teowee and D. R. Uhlmann, *A model of the metal-ferroelectric-metal capacitor*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **310**, 415 (1993).
- [288] D. Bao, N. Mizutani, X. Yao, and L. Zhang, *Structural, dielectric, and ferroelectric properties of compositionally graded (Pb, La)TiO₃ thin films with conductive LaNiO₃ bottom electrodes*, Appl. Phys. Lett. **77**, 1041 (2000).
- [289] L. Pintilie, I. Boerasu, and M. J. M. Gomes, *Simple model of polarization offset of graded ferroelectric structures*, J. Appl. Phys. **93**, 9961 (2003).
- [290] M. Brazier, M. McElfresh, and S. Mansour, *Origin of anomalous polarization offsets in compositionally graded Pb(Zr, Ti)O₃ thin films*, Appl. Phys. Lett. **74**, 299 (1999).
- [291] Z.-G. Ban, S. P. Alpay, and J. V. Mantese, *Fundamentals of graded ferroic materials and devices*, Phys. Rev. B **67**, 184104 (2003).
- [292] J. Zhang, M. H. Tang, J. X. Tang, F. Yang, H. Y. Xu, W. F. Zhao, X. J. Zheng, Y. C. Zhou, and J. He, *Bilayer model of polarization offset of compositionally graded ferroelectric thin films*, Appl. Phys. Lett. **91**, 162908 (2007).
- [293] B. Vilquin, G. Poullain, R. Bouregba, and H. Murray, *Compositionally graded Pb(Zr,Ti)O₃ thin films with different crystallographic orientations*, Thin Solid Films **436**, 157 (2003).
- [294] G. Akcay, S. Zhong, B. S. Allimi, S. P. Alpay, and J. V. Mantese, *Strain induced internal potentials of compositionally graded epitaxial ferroelectric thin films*, Appl. Phys. Lett. **91**, 012904 (2007).
- [295] C. Zaldo, D. S. Grill, R. W. Eason, J. Mendolia, and P. J. Chandler, *Growth of KNbO₃ thin films on MgO by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. **65**, 502 (1994).
- [296] N. M. Hagh, B. Jadidian, and A. Safari, *Property-processing relationship in lead-free (K, Na, Li) NbO₃-solid solution system*, J. Electroceram. **18**, 339 (2007).
- [297] M. Abazari, E. K. Akdoğan, and A. Safari, *Effect of manganese doping on remnant polarization and leakage current in (K_{0.44}, Na_{0.52}, Li_{0.04})(Nb_{0.84}, Ta_{0.10}, Sb_{0.06})O₃ epitaxial thin films on SrTiO₃*, Appl. Phys. Lett. **92**, 212903 (2008).
- [298] Y. Rozier, B. Gautier, G. Hyvert, A. Descamps, C. Plossu, F. Ducroquet, and C. Dubourdieu, *Nanoscale leakage current measurements in metal organic chemical vapor deposition crystalline SrTiO₃ films*, Thin Solid Films **517**, 1868 (2009).
- [299] I. K. Bdikin, V. V. Shvartsman, A. L. Kholkin, and S.-H. Kim, *Ferroelectric Domain Structure and Local Piezoelectric Properties of Sol-Gel Derived Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ Films*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **784**, C3.10 (2004).
- [300] V. P. Afanasjev, A. A. Petrov, I. P. Pronin, E. A. Tarakanov, E. Yu. Kaptelov, and J. Graul, *Polarization and self-polarization in thin PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (PZT) films*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 8755 (2001).
- [301] V. V. Shvartsman, A. V. Pankrashkin, V. P. Afanasjev, E. Yu. Kaptelov, I. P. Pronin, and A. L. Kholkin, *Piezoelectric Properties of Self-Polarized Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ Thin Films Probed by Scanning Force Microscopy*, Integr. Ferroelectr. **69**, 103 (2005).
- [302] J. Wu and J. Wang, *Improved ferroelectric behavior in (110) oriented BiFeO₃ thin films*, J. Appl. Phys. **107**, 034103 (2010).
- [303] M. Bousquet *et al.*, *Macroscopic and nanoscale electrical properties of (110) epitaxial Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ thin films grown by pulsed laser deposition*, ISAF-ECAPD, Edinburgh 2010.
- [304] J. F. Scott, *Ferroelectrics go bananas*, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 021001 (2008).
- [305] A. Ferri, A. Da Costa, R. Desfeux, M. Detalle, G. S. Wang, and D. Rèmesiens, *Nanoscale investigations of electrical properties in relaxor Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ thin films deposited on platinum and LaNiO₃ electrodes by means of local piezoelectric response*, Integr. Ferroelectr. **91**, 80 (2007).

- [306] S.N. Song, J.W. Zhai, and X. Yao, *Orientation control and dielectric properties of sol-gel deposited $Ba(Sn_{0.15}Ti_{0.85})O_3$ thin films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates*, J. Cryst. Growth **308**, 223 (2007).
- [307] T. Delage, C. Champeaux, A. Catherinot, J. F. Seaux, V. Madrangeas, D. Cros, F. Pailloux, and R. J. Gaboriaud, *Epitaxial bilayers and trilayers of superconducting and high K materials grown by PLD for microwave applications*, Thin Solid Films **453-454**, 273 (2004).
- [308] W. Gong, J.-F. Li, X. Chu, Z. Gui, and L. Li, *Single-crystal Nb-doped $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films on Nb-doped $SrTiO_3$ wafers with different orientations*, Appl. Phys. Lett. **85**, 3818 (2004).
- [309] G.S. Wang, D. Rémiens, C. Soyer, E. Dogheche, and E. Cattan, *The effect of $LaNiO_3$ bottom electrode thickness on ferroelectric and dielectric properties of (100) oriented $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ films*, J. Cryst. Growth **284**, 184 (2005).
- [310] M. Ahart *et al.*, *Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics*, Nature **451**, 545 (2008).
- [311] T. Oikawa, M. Aratani, K. Saito, and H. Funakubo, *Composition dependence of ferroelectric properties of epitaxial $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition*, J. Cryst. Growth **237-239**, 455 (2002).
- [312] S.-Y. Chen and C.-L. Sun, *Ferroelectric characteristics of oriented $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ films*, J. Appl. Phys. **90**, 2970 (2001).
- [313] I.-D. Kim, Y. Avrahami, H. L. Tuller, Y.-B. Park, M. J. Dicken, and H. A. Atwater, *Study of orientation effect on nanoscale polarization in $BaTiO_3$ thin films using piezoresponse force microscopy*, Appl. Phys. Lett. **86**, 192907 (2005).
- [314] V. Anbusathaiah, V. Nagarajan, and S. Aggarwal, *High-resolution piezoresponse force microscopy investigation of imprint in ferroelectric thin films*, Appl. Phys. Lett. **89**, 132912 (2006).
- [315] K. Lefki and G. J. M. Dormans, *Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films*, J. Appl. Phys. **76**, 1764 (1994).
- [316] S. Jesse, A. P. Baddorf, and S. V. Kalinin, *Switching spectroscopy piezoresponse force microscopy of ferroelectric materials*, Appl. Phys. Lett. **88**, 062908 (2006).
- [317] B. J. Rodriguez, R. J. Nemanich, A. Kingon, A. Gruverman, S. V. Kalinin, K. Terabe, X. Y. Liu, and K. Kitamura, *Domain growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force microscopy*, Appl. Phys. Lett. **86**, 012906 (2004).
- [318] A. Gruverman, B. J. Rodriguez, R. J. Nemanich, and A. I. Kingon, *Nanoscale observation of photoinduced domain pinning and investigation of imprint behavior in ferroelectric thin films*, J. Appl. Phys. **92**, 2734 (2002).
- [319] W. L. Warren, D. Dimos, G. E. Pike, B. A. Tuttle, M. V. Raymond, R. Ramesh, and J. T. Evans, *Voltage shifts and imprint in ferroelectric capacitors*, Appl. Phys. Lett. **67**, 866 (1995).
- [320] H. N. Al-Shareef, D. Dimos, W. L. Warren, and B. A. Tuttle, *Voltage offsets and imprint mechanism in $SrBi_2Ta_2O_9$ thin films*, J. Appl. Phys. **80**, 4573 (1996).
- [321] V. V. Shvartsman, A. L. Kholkin, and N. A. Pertsev, *Piezoelectric nonlinearity of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films probed by scanning force microscopy*, Appl. Phys. Lett. **81**, 3025 (2002); A. Gruverman, A. Kholkin, A. Kingon, and H. Tokumoto, *Asymmetric nanoscale switching in ferroelectric thin films by scanning force microscopy*, Appl. Phys. Lett. **78**, 2751 (2001).
- [322] G. D. Hu, J. B. Xu, and I. H. Wilson, *Domain imaging and local piezoelectric properties of the (200)-predominant $SrBi_2Ta_2O_9$ thin film*, Appl. Phys. Lett. **75**, 1610 (1999).
- [323] J. Hong, H. W. Song, S. Hong, H. Shin, and K. No, *Fabrication and investigation of ultrathin, and smooth $Pb(Zr,Ti)O_3$ films for miniaturization of microelectronic devices*, J. Appl. Phys. **92**, 7434 (2002).
- [324] A. Ferri, *Caractérisation à l'échelle nanométrique de couches minces ferroélectriques de PMN-PT et de PLZT par microscopie à force piézoélectrique*, Thèse de doctorat de l'Université d'Artois, 2008.
- [325] R. Desfeux, C. Legrand, A. Da Costa, D. Chateigner, R. Bouregba, and G. Poullain, *Correlation between local hysteresis and crystallite orientation in PZT thin films deposited on Si and MgO substrates*, Surf. Sci. **600**, 219 (2006).
- [326] R. Desfeux, A. Da Costa, A. Flambard, C. Legrand, D. Tondelier, G. Poullain, and R. Bouregba, *Effect of crystallographic orientation upon switching properties of PZT films measured by electrostatic force microscopy*, Appl. Surf. Sci. **228**, 34 (2004).

- [327] A. Gruverman, A. Pignolet, K. M. Satyalakshmi, M. Alexe, N. D. Zakharov, and D. Hesse, *Nanoscopic switching behavior of epitaxial SrBi₂Ta₂O₉ films deposited by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. **76**, 106 (2000).
- [328] S. B. Desu, D. P. Vijay, X. Zhang, and B. He, *Oriented growth of SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thin films*, Appl. Phys. Lett. **69**, 1719 (1996).
- [329] R. Poyato, M.L. Calzada, V.V. Shvartsman, A. Kholkin, P. Vilarinho, and L. Pardo, *Direct characterization of nanoscale domain switching and local piezoelectric loops of (Pb,La)TiO₃ thin films by piezoresponse force microscopy*, Appl. Phys. A **81**, 1207 (2005).
- [330] C. Harnagea, C. V. Cojocaru, O. Gautreau, R. Nechache, F. Normandin, T. Veres, and A. Pignolet, *Piezoresponse force microscopy of PLD-grown multiferroic BiFeO₃ films and mesostructures*, Integr. Ferroelectr. **83**, 1 (2006).
- [331] X.-H. Du, U. Belegundu, and K. Uchino, *Crystal Orientation Dependence of Piezoelectric Properties in Lead Zirconate Titanate: Theoretical Expectation for Thin Films*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5580 (1997).
- [332] X.-H. Du, J. Zheng, U. Belegundu, and K. Uchino, *Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary*, Appl. Phys. Lett. **72**, 2421 (1998).
- [333] N. Ledermann, P. Muralt, J. Baborowski, S. Gentil, K. Mukati, M. Cantoni, A. Seifert, and N. Setter, *{100}-Textured, piezoelectric Pb(Zr,Ti)O₃ thin films for MEMS: integration, deposition and properties*, Sens. Actuators A **105**, 162 (2003).
- [334] T. Yoshimura and S. Trolier-McKinstry, *Growth and piezoelectric properties of Pb(Yb,Nb)O₃-PbTiO₃ epitaxial films*, J. Appl. Phys. **92**, 3979 (2002).
- [335] D. Damjanovic, M. Budimir, M. Davis, and N. Setter, *Piezoelectric anisotropy: Enhanced piezoelectric response along nonpolar directions in perovskite crystals*, J. Mater. Sci. **41**, 65 (2006).
- [336] K.S. Hwang, T. Manabe, T. Nagahama, I. Yamaguchi, T. Kumagai, and S. Mizuta, *Effect of substrate material on the crystallinity and epitaxy of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films*, Thin Solid Films **347**, 106 (1999).
- [337] M. Bousquet, J.-R. Duclère, E. Orhan, A. Boule, C. Bachelet, and C. Champeaux, *Optical properties of an epitaxial Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ thin film grown by laser ablation: Experimental approach and density functional theory calculations*, J. Appl. Phys. **107**, 104107 (2010).
- [338] W. Ge *et al.*, *Growth, optical and electrical properties of pure and Mn-doped Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ lead-free piezoelectric crystals*, J. Alloys Compd. **462**, 256 (2008).
- [339] Y. Lin, C.-W. Nan, J. Wang, H. He, J. Zhai, and L. Jiang, *Photoluminescence of nanosized Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ synthesized by a sol-gel process*, Mater. Lett. **58**, 829 (2004).
- [340] M. Geday, J. Kreisel, A. M. Glazer, and K. Roleder, *Birefringence imaging of phase transitions: application to Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃*, J. Appl. Crystallogr. **33**, 909 (2000).
- [341] R. Swanepoel, *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*, J. Phys. E **16**, 1214 (1983).
- [342] J. C. Manifacier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, *A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film*, J. Phys. E **9**, 1002 (1976).
- [343] R. E. Stephens and I. H. Malitson, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **49**, 249 (1952).
- [344] H. T. El-Shair, *Electrical and optical properties of amorphous Te₄₀As₃₈Ge₁₀Si₁₂ thin films*, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **53**, 164 (1991).
- [345] R. Bujakiewicz-Korońska and Y. Natanzon, *First principles calculations of elastic constants for defected Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃*, Integr. Ferroelectr. **108**, 21 (2009).
- [346] W. Chen, J. Zhou, Q. Xu, Y.-M. Li, H.-J. Sun, and X.-M. Min, *Electronic structure and poling characteristics of Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ system*, Chin. J. Comput. Phys. **21**, 543 (2004).
- [347] J. Zhou, W. W. Peng, D. Zhang, X. Y. Yang, and W. Chen, *Polarization properties of Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ system: First-principles calculation and experiment*, Comput. Mater. Sci. **44**, 67 (2008).
- [348] R. Dovesi *et al.*, *CRYSTAL06 User's Manual* (University of Torino, Torino, 2006).
- [349] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [350] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).

- [351] C. H. Hu and D. P. Chong, *Density Functional Applications*, in Encyclopedia of Computational Chemistry, edited by P.v.R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer, III, and P. R. Schreiner (John Wiley & Sons, Chichester, 1998), Vol. 1, p. 664.
- [352] J. Muscat, A. Wander, and N. M. Harrison, *On the prediction of band gaps from hybrid functional theory*, Chem. Phys. Lett. **342**, 397 (2001).
- [353] R. Dovesi, C. Roetti, C. Freyria Fava, M. Prencipe, and V. R. Saunders, *On the elastic properties of lithium, sodium and potassium oxide. An ab initio study*, Chem. Phys. **156**, 11 (1991).
- [354] F. Corà, *The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry: the case of BaTiO₃*, Mol. Phys. **103**, 2483 (2005).
- [355] R. Wehrich and I. Anusca, *Halbantiperowskite II: zur Struktur des Pd₃Bi₂S₂*, Z. Anorg. Allg. Chem. **632**, 335 (2006).
- [356] Z.-X. Chen, Y. Chen, and Y.-S. Jiang, *Comparative Study of ABO₃ Perovskite Compounds. I. ATiO₃ (A = Ca, Sr, Ba, and Pb) Perovskites*, J. Phys. Chem. B **106**, 9986 (2002).
- [357] D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, J. Íñiguez, and P. Ghosez, *Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides*, Phys. Rev. B **77**, 165107 (2008).
- [358] Z. Hu, Z. Huang, Z. Lai, G. Wang, and J. Chu, *Optical properties of amorphous PbZr_xTi_{1-x}O₃ (x = 0.52) thin films prepared by RF magnetron sputtering*, Thin Solid Films **437**, 223 (2003).
- [359] M. P. Moret, M. A. C. Devillers, K. Wörhoff, and P. K. Larsen, *Optical properties of PbTiO₃, PbZr_xTi_{1-x}O₃, and PbZrO₃ films deposited by metalorganic chemical vapor on SrTiO₃*, J. Appl. Phys. **92**, 468 (2002).
- [360] W. J. Leng, C. R. Yang, H. Ji, J. H. Zhang, H. W. Chen, and J. L. Tang, *Structure-related optical properties of (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ thin films on indium tin oxide/quartz substrates*, J. Appl. Phys. **100**, 083505 (2006).
- [361] H.-Y. Tian, W.-G. Luo, A.-L. Ding, J. Choi, C. Lee, and K. No, *Influences of annealing temperature on the optical and structural properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films derived from sol-gel technique*, Thin Solid Films **408**, 200 (2002).
- [362] F. Tcheliébou, H.S. Ryu, C.K. Hong, W.S. Park, and S. Baik, *On the microstructure and optical properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ films*, Thin Solid Films **305**, 30 (1997).
- [363] D. Bao, H. Yang, L. Zhang, and X. Yao, *Structure and Optical Properties of SrTiO₃ Thin Films Prepared by a Sol-Gel Technique*, Phys. Stat. Sol. (a) **169**, 227 (1998).
- [364] Z. Cao, A. Ding, X. He, W. Cheng, and P. Qiu, *Optical properties of BNT thin films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrates by a CSD processing*, J. Cryst. Growth **270**, 168 (2004).
- [365] J. Allibe *et al.*, *Optical properties of integrated multiferroic BiFeO₃ thin films for microwave applications*, Appl. Phys. Lett. **92**, 142908 (2008).
- [366] P. Chen, N. J. Podraza, X. S. Xu, A. Melville, E. Vlahos, V. Gopalan, R. Ramesh, D. G. Schlom, and J. L. Musfeldt, *Optical properties of quasi-tetragonal BiFeO₃ thin films*, Appl. Phys. Lett. **96**, 131907 (2010).
- [367] Q. Simon *et al.*, *Reduction of microwave dielectric losses in KTa_{1-x}Nb_xO₃ thin films by MgO-doping*, Thin Solid Films **517**, 5940 (2009).
- [368] J.M. Le Floch, F. Houndonougbo, V. Madrangeas, D. Cros, M. Guilloux-Viry, and W. Peng, *Thin film materials characterization using TE modes cavity*, J. Electromagn. Waves and Applications **23**, 549 (2009).
- [369] A. Rousseau, M. Guilloux-Viry, V. Bouquet, A. Perrin, G. Tanné, F. Huret, J.F. Seaux, D. Cros, and V. Madrangeas, *Ferroelectric Thin Films for Applications in High Frequency Range*, Ferroelectrics **316**, 7 (2005).
- [370] M. W. Cole, C. Hubbard, E. Ngo, M. Ervin, M. Wood, and R. G. Geyer, *Structure-property relationships in pure and acceptor-doped Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thin films for tunable microwave device applications*, J. Appl. Phys. **92**, 475 (2002).

Annexes

I. Annexe 1 : Description du processus d'ablation laser

Derrière la simplicité apparente de la mise en œuvre de ce procédé, les mécanismes mis en jeu lors de l'ablation des matériaux sont extrêmement complexes et le plus souvent interdépendants. Tout le processus d'ablation laser peut être décrit comme la succession de trois grandes étapes, qui sont [196]-[198] :

- **L'interaction photon laser-cible** : l'énergie des photons est transformée en chaleur et les liaisons chimiques sont rompues, permettant ainsi la fusion-vaporisation de la matière (Figure 172),
- **La formation du panache plasma et son expansion** : les espèces du panache, qui se forme perpendiculairement à la surface de la cible, se déplacent de la cible vers le substrat via le milieu ambiant,
- **L'interaction panache plasma-substrat** : les espèces chimiques du plasma se déposent avec une grande énergie cinétique sur le substrat permettant la cristallisation in situ du film.

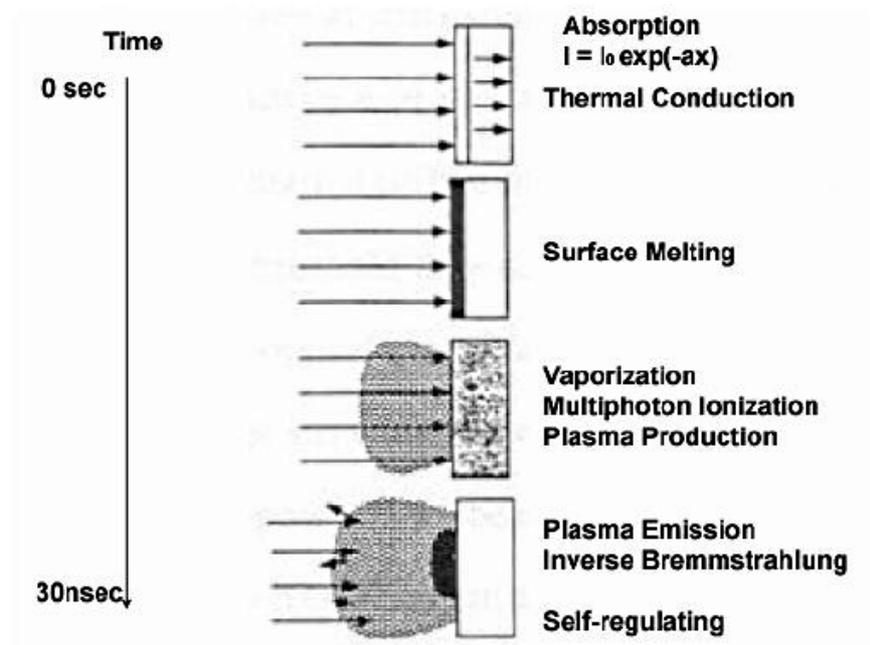


Figure 172 : Représentation schématique des différentes étapes successivement mises en jeu lors de l'interaction laser-cible.

II. Annexe 2 : L'enceinte de dépôt et ses équipements annexes

II. 1. L'enceinte de dépôt

Il s'agit d'une enceinte ultravide (vide limite théorique : 10^{-10} mbar), de forme cylindrique (23 cm de diamètre interne) et fermée à ses extrémités par deux calottes hémisphériques (Figure 173). Elle est équipée d'un sas d'introduction-extraction des échantillons et de diverses brides permettant la visée optique et la fixation des jauges de pression et des arrivées de gaz. Toutes les brides de cette enceinte sont à couteaux et assurent, avec des joints en cuivre, une étanchéité ultravide de tous les éléments qui la composent. Le porte-substrat chauffant et la fenêtre d'entrée du faisceau laser sont placés sur la partie hémisphérique supérieure alors que le manipulateur porte-cible est porté par la partie hémisphérique inférieure.



Figure 173 : Montage de PLD au SPCTS.

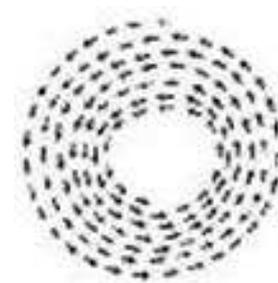


Figure 174 : Trajectoire des impacts laser sur la cible.

II. 2. Le sas d'entrée-sortie des échantillons

Le sas d'entrée-sortie des échantillons, monté sur le corps cylindrique de l'enceinte, est équipé de son propre système de pompage et d'une canne de transfert qui permet le positionnement des échantillons à l'intérieur de l'enceinte sur le porte-cible ou le porte-substrat. Il est isolé de l'enceinte par l'intermédiaire d'une vanne-tiroir, évitant la remise à l'air de l'enceinte après chaque dépôt.

II. 3. Le système multicibles

Le dispositif est équipé d'un **système multicibles**, permettant la rotation simultanée de quatre cibles. En effet, de nombreuses applications nécessitent l'ablation de plusieurs cibles au cours de la même expérience, comme par exemple le dopage d'un matériau par un autre, la chimie combinatoire ou la réalisation de multicouches. Lors du dépôt, la cible est animée d'un mouvement de rotation sur elle-même et de la rotation du barillet supportant les quatre cibles. Dans ce cas, la trajectoire du faisceau laser sur la cible devient une spirale (Figure 174), permettant ainsi une usure uniforme de la cible au cours du temps.

II. 4. Le système de pompage et de contrôle de la pression de travail

Sur l'enceinte, une pompe secondaire turbomoléculaire BALZERS TPU 240 est couplée avec une pompe primaire à palettes BALZERS DUO 016B, ce qui permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-8} mbar avant les manipulations. De plus, un système "By-pass" permet d'assurer les flux de gaz lors des dépôts sous pression contrôlée d'oxygène. Dans le sas, le pompage est assuré par une pompe turbomoléculaire BALZERS TPU 062 qui est couplée en série avec une pompe primaire à palettes BALZERS DUO 004B. Étant donné que les dépôts sont réalisés dans de larges gammes de pression ($P \sim 10^{-7}$ à 2×10^{-1} mbar pendant le dépôt, 330 Torr pendant le refroidissement), plusieurs types de jauges ont été utilisés. Deux jauges primaires de type Pirani permettent les mesures de pressions dans le sas et l'enceinte de 10^3 à 10^{-3} mbar. Une jauge secondaire de type Penning prend ensuite le relais pour des pressions de 5×10^{-3} à 10^{-11} mbar dans l'enceinte. Enfin, une jauge à capacitance MKS BARATRON, principalement utilisée lors du refroidissement des échantillons après dépôt, réalise les mesures de pressions dans une gamme de 10^3 à 1 mbar.

L'oxygène moléculaire a été utilisé comme gaz réactif. Les flux de gaz sont assurés par une microfuite et une vanne de réglage de débit de pompage ("*By-Pass*"), permettant le travail dans des gammes de pressions allant de 10^{-7} à 3×10^{-1} mbar. Les deux entrées de gaz sont différentes : l'une envoie le gaz dans toute l'enceinte tandis que l'autre est prolongée d'une buse qui permet de diriger le flux de gaz directement sur la surface de l'échantillon.

III. Annexe 3 : Techniques de caractérisation.

III. 1. Mesure de l'épaisseur des films minces par profilométrie.

Les mesures d'épaisseur sont réalisées avec un profilomètre (DEKTAK IIA) sur le principe de la "marche". La pointe de l'appareil se déplace sur la surface de l'échantillon et en révèle toutes les dénivellations. Si l'on prend soin de masquer une partie du substrat pendant le dépôt, le profilomètre peut mesurer la différence de hauteur, correspondant à la "hauteur de marche" entre la surface du dépôt et celle du substrat. Il donne alors la valeur de l'épaisseur du film sur le bord de celui-ci.

Cet appareil fonctionne dans des gammes d'épaisseurs de 20 nm à 60 μm avec une précision de 5 nm. Cependant il faut tenir compte du fait que l'épaisseur des couches déposées par PLD est différente suivant que l'on analyse le bord ou le centre du dépôt.

Dans le cas où l'épaisseur du film doit être connue avec précision, des "cross-section" des films seront analysées par microscopie électronique à balayage. Un soin particulier sera donné à cette mesure d'épaisseur. En effet, la connaissance de celle-ci est indispensable pour calculer les champs électriques lors des mesures ferroélectriques (notamment la détermination du champ coercitif), mesurer la constante diélectrique, etc.

III. 2. Détermination de la composition chimique des films minces de NBT.

III. 2. 1. Analyse par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Les analyses de composition chimique des films par rétrodiffusion Rutherford (RBS) ont été effectuées à l'aide de l'accélérateur Aramis [206] à Orsay, au laboratoire CSNSM, en collaboration avec Cyril Bachelet.

Cette méthode d'analyse **quantitative** et **non destructive** est particulièrement adaptée à l'étude de matériaux en couches minces car elle permet d'obtenir l'épaisseur du film, sa composition chimique, des informations sur d'éventuelles interdiffusions, etc. Cependant, il s'agit d'une méthode très "**lourde**" car elle exige un faisceau d'ions hélium accélérés à plusieurs MeV.

Cette technique consiste à bombarder un échantillon avec des ions légers (He^{2+}), monocinétiques, issus d'un accélérateur de particules (3 MeV) et à examiner la répartition énergétique rétrodiffusée par l'échantillon. En effet, lors de l'interaction des ions incidents avec les noyaux de la cible, seule une petite fraction des ions seront rétrodiffusés. La perte d'énergie des ions rétrodiffusés sera alors fonction de la nature (masse, charge) du noyau diffuseur mais également de la profondeur à laquelle intervient le choc [207].

La configuration d'une expérience de RBS est représentée sur la Figure 175. Afin de s'affranchir des effets de canalisation, la méthode dite du "cristal tournant" a été utilisée. Elle consiste à faire décrire à l'échantillon un cône de $3,5^\circ$ autour de la direction d'incidence des ions He^{2+} . Les particules rétrodiffusées par les atomes de surface sont finalement détectées par une diode au silicium placée à un angle de diffusion de 165° , puis classées en fonction de leur énergie.

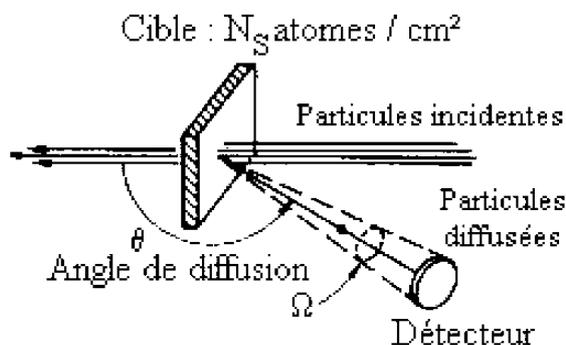


Figure 175 : Schéma de principe d'une expérience de rétrodiffusion Rutherford.

Par ailleurs, le substrat présente une épaisseur "infinie" par rapport au film, ce qui donne lieu à l'apparition d'un plateau aux faibles énergies. Si le substrat et le film possèdent un élément commun, celui-ci ne peut être analysé. Enfin, pour être dans une situation favorable, le substrat doit être constitué d'éléments plus légers que ceux du film. Ainsi, seules les couches de NBT déposées sur Si/SiO_2 , MgO et saphir ont été analysées.

Concrètement, le dépouillement consiste à construire un spectre théorique et à le superposer au spectre expérimental, afin d'ajuster les paramètres du spectre et en déduire les grandeurs recherchées. L'épaisseur est obtenue en supposant que la densité des couches est celle du matériau théorique ($5,992 \text{ g/cm}^3$ pour $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$). Les valeurs d'épaisseurs obtenues par RBS sont donc probablement légèrement sous-estimées, le taux de densification des dépôts étant forcément inférieur à l'unité. Le faisceau ayant une taille de l'ordre de quelques mm^2 , la composition chimique déduite des spectres RBS correspond à une valeur moyenne dans le volume défini par cette surface.

Enfin, il faut préciser que les analyses de composition chimique des films de NBT sont présentées sous la forme d'un rapport Bi/Ti. En effet, il n'est pas possible d'avoir une précision satisfaisante sur le sodium (barre d'erreur voisine de 25% !), car il est difficile de discriminer correctement les contributions respectives du Na et du Mg (masses atomiques trop proches).

III. 2. 2. Analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

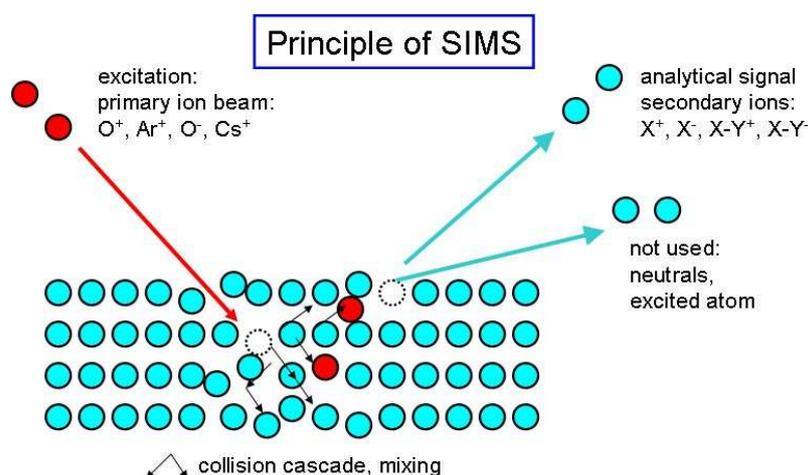


Figure 176 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie SIMS.

Un schéma du principe de fonctionnement de la spectroscopie SIMS est représenté sur la Figure 176. Soumis à un bombardement d'un faisceau d'ions primaires (ici, ions Ar⁺), de quelques keV d'énergie, le film subit différents types d'interactions [215]. L'effet intéressant pour l'analyse est la pulvérisation d'atomes de la surface de l'échantillon qui a lieu lorsque l'énergie cinétique transférée par les ions aux atomes superficiels est supérieure à leur énergie de liaison. Une fraction des atomes pulvérisés sont ionisés. Ces ions secondaires, positifs ou négatifs, ont des rapports masse/charge (m/z) qui sont caractéristiques des éléments. Leur analyse par un spectromètre de masse permet de connaître la nature des éléments présents dans les couches et éventuellement d'en déterminer la concentration, sans qu'il n'y ait de limitation pour les éléments légers (Na par exemple). Cette technique a été mise en œuvre afin de déterminer les profils de concentration en profondeur des divers éléments présents dans les films minces mais également pour étudier la nature des interfaces entre les différentes couches d'une hétérostructure (phénomène d'interdiffusion).

Les analyses SIMS ont été réalisées par S. Weber (collaboration avec le Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy). Ce laboratoire est équipé d'une sonde ionique SIMSLAB, VG Instruments. Cet appareil est de type quadripolaire et est équipé d'un dispositif SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry).

Les principales caractéristiques de l'appareillage utilisé sont indiquées ci-dessous :

- Canons primaires avec sources d'ions oxygène, argon, césium et gallium,
- Résolution spatiale : 100 nm à 5 μm ,
- Résolution en profondeur : 2 – 20 nm,
- Limite inférieure de détection : < ppm,
- Equipement SNMS pour la quantification des analyses.

Les éléments éjectés du film forment un "plasma" et se retrouvent sous forme ionisée ou neutre. L'intérêt de l'équipement SNMS est d'augmenter l'intensité ionique secondaire (degré d'ionisation) en effectuant une post-ionisation. Cette étape permet de rendre l'intensité ionique secondaire mesurée pratiquement proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant (degré d'ionisation proche de 100%).

Dans le cadre de nos analyses, nous avons utilisé une source primaire d'ions Ar^+ , d'une énergie de 8 keV, pour une intensité de 300 nA. Les mesures ont été effectuées sur une surface d'échantillon de $8 \times 8 \text{ mm}^2$.

Le SIMS est l'une des techniques les plus sensibles en termes de détection d'éléments mais ne donne que des informations qualitatives. Elle sera donc couplée à la RBS.

III. 3. Microscopie Electronique en Transmission (MET).

III. 3. 1. Conditions expérimentales mises en œuvre

Le MET utilisé est un JEOL2010, fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV, et dont les principales caractéristiques sont reportées dans le Tableau 38.

Caractéristiques	Valeurs
Tension d'accélération	200 kV
Longueur d'onde des électrons	0,00251 nm
Aberration sphérique (Cs)	1 mm
Défocalisation de Scherzer (Δf)	-61,33 nm
Résolution de Scherzer	0,23 nm
Etalement de la mise au point	10 nm
Angle de demi-convergence	1 mrad

Tableau 38 : Principales caractéristiques du MET JEOL 2010.

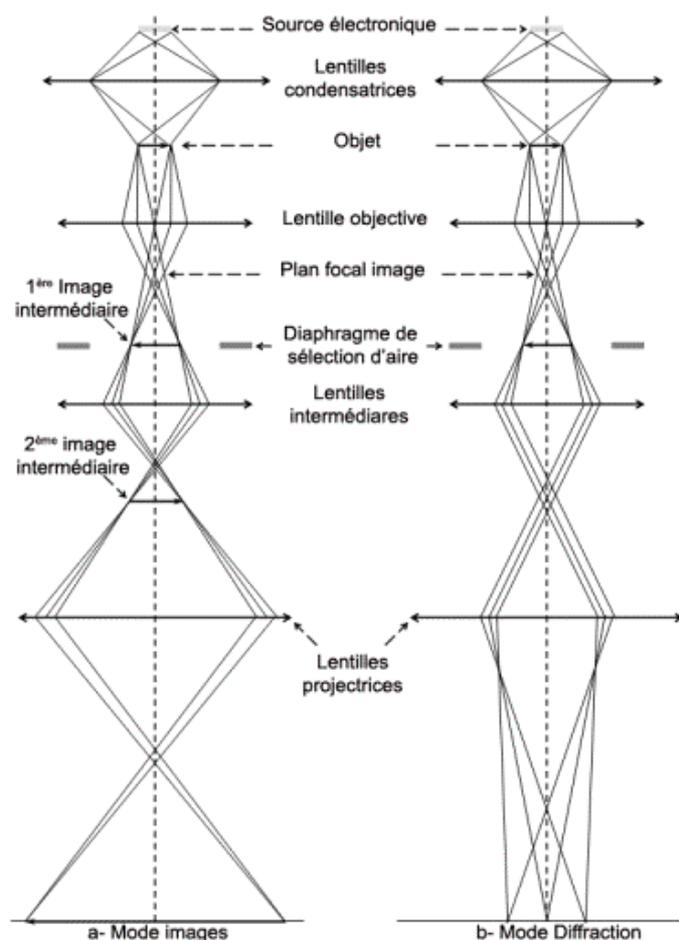


Figure 177 : Trajet des électrons dans un microscope électronique à transmission :

(a) en mode image, (b) en mode diffraction.

III. 3. 2. Constitution d'un microscope

Il est composé d'une colonne constituée d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles électromagnétiques : un système d'illumination formé de deux condenseurs, une lentille objectif pour la formation de l'image intermédiaire et un système d'agrandissement formé de lentilles intermédiaire et de projection (Figure 177). Des diaphragmes (illumination, objectif, image) permettent de limiter le faisceau à différents niveaux ; l'image finale est recueillie sur un écran fluorescent, une plaque photographique ou une caméra CCD. Le faisceau transmis est ensuite agrandi par un jeu de lentilles électromagnétiques.

III. 3. 3. Les différents modes de fonctionnement du MET

Il existe deux modes de fonctionnement qui diffèrent de par la mise au point du système de lentilles de projection. Dans le cas du mode image, elle est réalisée dans le plan image de la lentille objectif (plan de Gauss) tandis que dans le cas du mode diffraction, elle est réalisée dans le plan focal objet (PFO) de la lentille objectif (plan de Fourier).

III.3.3. a) Le mode image

Dans ce cas, le plan objet de la lentille de diffraction est confondu avec le plan image de la lentille objectif. Certains électrons sont déviés (diffractés), d'autres sont transmis.

En mode conventionnel, un diaphragme de sélection (diaphragme de contraste) est inséré dans le plan focal objet de la lentille objectif de façon à ne laisser passer qu'un seul faisceau. La nature du faisceau sélectionné conduit à deux types d'image :

- **L'image en champ clair** : à l'aide du diaphragme de contraste, le faisceau transmis est sélectionné pour former l'image. Dans ce cas, l'empilement des différentes couches déposées peut être observé. Le contraste dépend du numéro atomique Z du matériau observé. Plus un élément est lourd, plus il diffuse les électrons et donc plus il apparaîtra sombre à l'écran.

- **L'image en champ sombre** : l'image est obtenue à partir du faisceau diffracté et non du faisceau transmis, ce qui fait que les zones qui diffractent apparaîtront en clair à l'écran. Ce mode est particulièrement bien adapté à l'imagerie fine des défauts et à l'identification des différentes espèces cristallographiques d'un échantillon.

III.3.3. b) Le mode diffraction

Dans ce cas, on se place dans le plan focal objet du faisceau et non plus dans le plan image (simplement en changeant la tension dans les lentilles électromagnétiques). On obtient alors un cliché de diffraction. On peut ainsi visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et caractériser la structure du matériau (paramètres de maille, groupe d'espace, etc.).

Suivant le traitement de l'image par rapport au plan focal ou objet de l'objectif, deux informations différentes sont obtenues. L'agrandissement du plan objet de l'objectif permet d'obtenir un cliché de l'échantillon à l'échelle atomique. Le principe est basé sur le contraste des électrons transmis. L'agrandissement du plan focal image permet d'observer un cliché de diffraction, à condition que les plans du matériau cristallin soient en position de Bragg et qu'ils diffractent le faisceau incident.

Un diaphragme dit de sélection d'aire est inséré dans le plan image et permet de sélectionner au niveau de l'échantillon une zone d'un certain diamètre. Ainsi, seuls les

faisceaux d'électrons issus de cette zone participent à la formation du diagramme de diffraction. Cette méthode permet d'établir une corrélation entre les caractéristiques morphologiques et cristallographiques d'une petite partie de l'objet.

En complément du dispositif MET, un détecteur permet d'analyser la composition chimique de la zone sondée de l'échantillon par spectrométrie EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*). Ce type d'analyses complémentaires a été systématiquement employé pour certifier l'identité des éléments sondés.

III. 3. 4. Préparation des échantillons pour le MET

Les préparations ont été réalisées par MM B. Soulestin et P. Carles.

La préparation des échantillons est assez délicate et spécifique. En effet, ils doivent être "transparents" au faisceau d'électrons et donc posséder une épaisseur inférieure à quelques centaines d'Å. Les échantillons ont été préparés par amincissement mécanique puis amincissement ionique, jusqu'à l'obtention de lames minces d'environ 50 nm d'épaisseur.

Dans le cas des sections transverses, la direction d'observation (direction du faisceau d'électrons) doit être systématiquement parallèle au plan d'interface. Tout d'abord, les axes cristallographiques du substrat et de la couche ont été repérés par DRX. On définit ainsi la direction de découpe du substrat qui se trouve perpendiculaire au plan d'interface ainsi qu'à la direction d'observation. Le découpage s'effectue alors à l'aide d'une scie diamant. Deux lamelles (2×2) mm² sont alors obtenues puis collés ensemble, leur côté couche en vis-à-vis. Le sandwich ainsi constitué est découpé, puis aminci mécaniquement par polissage et feutres, et enfin par un amincissement ionique (ions Ar⁺), jusqu'à l'épaisseur désirée.

III. 4. Mesure en cavité résonante.

Dans le but d'analyser les propriétés diélectriques dans la gamme des hyperfréquences (12 GHz) des films minces ($< \mu\text{m}$) de NBT sur un substrat de MgO d'épaisseur 0,25 mm, une technique de caractérisation diélectrique basée sur la perturbation d'ondes électromagnétiques en cavité résonante a été utilisée [254]. À noter qu'une telle caractérisation diélectrique ne nécessite pas d'électrodes. Les dimensions de la cavité sont données sur la Figure 178.

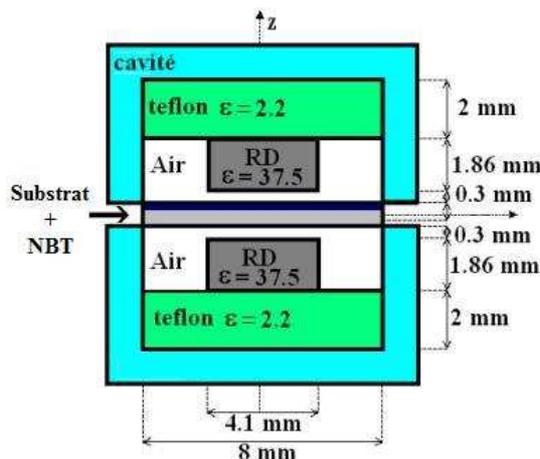


Figure 178 : Méthode de cavité résonante.

L'onde électromagnétique résonne dans la cavité suivant l'équation de propagation :

$$\Delta E - \varepsilon \cdot \mu \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0.$$

Avec E l'onde électromagnétique $E = E_0 \cdot e^{j(\omega t - kx)}$, ε la constante diélectrique et μ la perméabilité magnétique du milieu. L'échantillon placé dans la cavité cylindrique formée de deux résonateurs diélectriques couplés sur le mode $TE_{0,1,6}$ va perturber de façon significative la fréquence de la première polarisation du mode considéré. Le relevé de l'écart en fréquence obtenu permet de déterminer la permittivité du substrat MgO seul, puis d'en déduire celle du film de NBT déposé sur le substrat.

L'inconvénient de cette technique provient du fait que les substrats utilisés ont, en général, une épaisseur largement supérieure à celle du film déposé sur ceux-ci. Afin de garder une précision suffisante dans les mesures et être sûr que la variation en fréquence est due uniquement à l'effet du film, il est indispensable que la constante diélectrique du substrat et les pertes diélectriques soient les plus faibles possibles devant celles du film. C'est normalement le cas pour le couple MgO ($\varepsilon = 9,5$ et $\tan \delta \approx 4 \times 10^{-5}$), voire Al_2O_3 , et NBT ($\varepsilon > 200-300$). L'incertitude sur les mesures de constante diélectrique est de $\pm 3\%$, mais par contre celle sur les mesures de $\tan \delta$ est de $\pm 15\%$.

IV. Annexe 4 : Fiches JCPDS de NBT.

NBT Rhomboédrique¹⁸			NBT Tétraogonal¹⁹			NBT Cubique²⁰		
2θ (°)	I	(hkl)	2θ (°)	I	(hkl)	2θ (°)	I	(hkl)
22.861	170	012	22.773	115	110	22.842	114	100
			22.773	115	001			
32.503	750	104	32.401	999	111	32.525	999	110
32.602	999	110	32.401	999	200			
			36.378	2	210			
38.384	11	113						
40.026	76	006	39.972	174	201	40.117	214	111
40.192	206	202	43.332	2	211			
46.701	408	024	46.513	232	220	46.662	325	200
			46.513	232	002			
51.257	3	211						
52.542	45	116	52.329	23	310	52.564	52	210
52.677	63	122	52.329	23	112			
57.925	111	018	57.825	193	202			
			57.825	193	311			
58.114	270	214				58.031	295	211
58.114	270	300						
			60.383	1	320			
			60.383	1	212			
61.987	1	125						
			65.444	1	321			
68.070	91	208	67.835	75	222	68.124	145	220
68.302	117	220	67.835	75	400			
			70.281	1	410			
71.617	1	119						
71.729	1	217						
71.899	3	131						
71.899	3	223						
72.735	10	1,0,10	72.584	7	330	72.891	23	300
72.960	23	036	72.584	7	312			

Les parties soulignées mettent en évidence les dédoublements de pics par rapport à la phase haute température de NBT.

¹⁸ Fiches JCPDS n° 01-070-9850, Groupe d'espace $R3c$ ($a = 5.48870 \text{ \AA}$, $c = 13.50480 \text{ \AA}$).

¹⁹ Fiches JCPDS n° 01-070-9851, Groupe d'espace $P4bm$ ($a = 5.51790 \text{ \AA}$, $c = 3.90730 \text{ \AA}$).

²⁰ Fiches JCPDS n° 01-089-3109, Groupe d'espace $Pm-3m$ ($a = 3.89000 \text{ \AA}$).

Résumé

Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

Ce travail est consacré à l'élaboration par ablation laser et à la caractérisation de couches minces épitaxiées du matériau ferroélectrique sans plomb $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT).

Dans un premier temps, nous avons déterminé les conditions de synthèse de couches minces monophasées de NBT, étape délicate où un contrôle rigoureux de la composition chimique est nécessaire afin d'éviter l'apparition de phases secondaires (pyrochlore, phases d'Aurivillius...). Les premières mesures électriques macroscopiques et à l'échelle locale ont permis d'attester du comportement ferroélectrique des films préparés, validant ainsi nos conditions de synthèse.

Dans un second temps, la recherche systématique d'une croissance épitaxiale a été visée. Pour atteindre cet objectif, divers substrats monocristallins (Al_2O_3 , MgO ...) ont été utilisés, dans une logique de compatibilité avec des applications futures dans le domaine de l'optique et des hyperfréquences. En particulier, les propriétés physiques (optiques et hyperfréquences) d'une couche mince de NBT épitaxiée sur MgO ont été déterminées. En outre, l'utilisation d'électrodes de platine présentant différentes orientations (*i.e.*, (100), (110), et (111)) ont permis de moduler l'orientation de NBT et d'accéder partiellement à l'anisotropie des propriétés (principalement électriques) du matériau élaboré. En d'autres termes, cette étude a permis de mettre en exergue des relations *orientation/microstructure/propriétés électriques locales et macroscopiques*, particulièrement intéressantes pour ces films de NBT.

Mots clés : $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, couche mince, matériau piézoélectrique sans plomb, ablation laser, croissance épitaxiale, microscopie à force atomique en mode piézoréponse, propriétés physiques.

Abstract

Growth, characterizations and physical properties of $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ferroelectric thin films

The present work is devoted to the growth and the characterizations of epitaxial lead-free ferroelectric $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) thin films obtained by Pulsed Laser Deposition (PLD).

In a first step, the growth deposition parameters were determined in order to obtain single-phased NBT thin films. Thus, a careful control of the chemical composition is required to elaborate single-phased NBT thin films to avoid the formation of many secondary phases (pyrochlore, Aurivillius phases...). The preliminary room temperature macroscopical hysteresis loops and piezoforce microscopy study testify to the ferroelectric activity of the elaborated material.

In a second step, an epitaxial growth of NBT thin films was systematically encountered. For such purpose, various single crystals (Al_2O_3 , MgO ...) consistent with the field of optical and microwave measurements were used. In particular, the physical properties (optical and microwave) of an epitaxial NBT thin films deposited on MgO were determined. Moreover some platinum bottom electrodes presenting various orientations (*i.e.*, (100), (110), and (111)) were employed in order to partially access the anisotropy of the properties (mainly electrical). In other words, this study permits to underline some relationships between *the orientation, the microstructure and the macroscopical and local properties*, particularly interesting for these NBT thin films.

Keywords: $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, thin film, lead-free piezoelectric material, pulsed laser deposition, epitaxial growth, piezoresponse force microscopy, physical properties.