

N° d'ordre : 4188

**UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET  
TECHNOLOGIES DE LILLE**

*Numéro D'ordre :*

**T H E S E**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNOLOGIES DE LILLE

*Discipline : Micro-Ondes et Micro-technologies*

Présentée et soutenue publiquement

par

**Mikaël DETALLE**

le 12 Juin 2008

**Titre :**

**ELABORATION ET CARACTERISATIONS DE FILMS  
FERROELECTRIQUES RELAXEURS DE PMN-PT :  
INTEGRATION SUR SILICIUM ET APPLICATIONS MEMS.**

**JURY**

<b>Président :</b>	Tuami LASRI	Professeur, Université de Lille 1
<b>Rapporteurs :</b>	Maryline GUILLOUX-VIRY Daniel GUYOMAR	Directeur de Recherche, LCSIM, Rennes Professeur, INSA, Lyon
<b>Examineurs :</b>	Emmanuel DEFAY Rachel DESFEUX Brahim DKHIL Pierre Patrick BASSOUL	HDR, CEA LETI, Grenoble HDR, UCCS, Lens Maître de conférences, ECP, Paris Maître de conférences, ESPCI, Paris
<b>Directeur de thèse :</b>	Denis REMIENS	Professeur, Université de Valenciennes
<b>Invité :</b>	Guillaume GUEGAN	Ingénieur, ST-Microelectronics



## Remerciements

Ce travail a été réalisé à L'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, dirigé par Alain CAPPY, plus précisément au sein du département Opto-Acousto-Electronique régi par Bertrand NONGAILLARD.

Je remercie Monsieur Tuami LASRI qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Madame Maryline GUILLOUX-VIRY et Monsieur Daniel GUYOMAR, pour l'aide qu'ils ont su m'apporter au cours de mes travaux et d'avoir accepté le rôle de rapporteur de cette thèse.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse Monsieur Denis REMIENS, responsable de l'équipe Matériaux et Intégration pour la Microélectronique et les Microsystèmes, pour son soutien sur toutes ces années, ses conseils avérés, et avoir su recadrer mes travaux quand cela s'est révélé nécessaire.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs Emmanuel DEFAY, Rachel DESFEUX, Brahim DKHIL et Patrick BASSOUL, qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury en tant qu'examineurs. Je les remercie également pour l'ensemble des discussions et des expérimentations qui ont été réalisées (MET, diffraction haute résolution, AFM...) qui ont fortement contribué à l'intérêt des résultats présentés.

Je remercie également Monsieur Guillaume GUEGAN d'avoir accepté l'invitation pour faire parti du jury.

Je remercie tout particulièrement les autres permanents qui font (ou ont fait) parti de l'équipe MIMM, à savoir Caroline SOYEZ, Eric CATTAN, Elhadj DOGHECHE, qui ont su m'apporter une aide technique et humaine tout au long de ma présence au sein de l'équipe.

Je remercie Franck BECLIN, Ahmed ADDAD, Pascal ROUSSEL, Anthony FERRI, Antonio DA COSTA, Alexandre VOLATIER, Gen-Shui WANG et Eric FRIBOURG-BLANC, pour leurs conseils, leur aide et les résultats expérimentaux auxquels ils ont tous généreusement participé.

Je n'oublie pas l'ensemble des collègues étudiants qui ont largement contribué à une ambiance active et détendue, en particulier Romain HERDIER et Mehdi HAFFAR, pour des pauses midi mémorables ! Je remercie également les étudiants actuels au sein du MIMM, à savoir Sébastien, Yves, Vincent et Jean, à qui je souhaite une grande réussite.



**A Elodie,  
A mon fils Mattéo,  
A mes parents.**



## Sommaire

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<i>i</i>
<b>DEDICACE</b> .....	<i>iii</i>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<i>v</i>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : LES FERROELECTRIQUES RELAXEURS : GENERALITES</b> .....	<b>7</b>
<b>I – Introduction</b> .....	<b>11</b>
<b>II - Matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs</b> .....	<b>11</b>
<b>2.1 Historique</b> .....	<b>11</b>
<b>2.2 Structure Pérovskite classique et complexe</b> .....	<b>12</b>
<b>2.3 Transitions paraélectrique/ferroélectrique et corrélations polaires</b> .....	<b>13</b>
2.3.1. <i>Cas des ferroélectriques classiques</i> .....	<b>13</b>
2.3.2. <i>Cas des matériaux relaxeurs</i> .....	<b>16</b>
<b>2.4 Propriétés des ferroélectriques relaxeurs</b> .....	<b>18</b>
2.4.1 <i>Propriétés diélectriques</i> .....	<b>18</b>
2.4.2 <i>Propriétés ferroélectriques</i> .....	<b>19</b>
2.4.3 <i>Propriétés électromécaniques</i> .....	<b>22</b>
<b>2.5 Synthèse</b> .....	<b>24</b>
<b>III - Influence de la distribution des cations du sous réseau cationique B sur l'apparition du phénomène relaxeur</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1 Conditions requises à l'obtention du caractère relaxeur</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2 Origine de l'ordre et du désordre chimique en site B</b> .....	<b>27</b>
<b>3.3 Agencement des cations en site B</b> .....	<b>28</b>
<b>IV - Solution solide entre <math>\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3</math> et <math>\text{PbTiO}_3</math></b> .....	<b>31</b>
<b>4.1 Introduction</b> .....	<b>31</b>
<b>4.2 Aspects structuraux</b> .....	<b>31</b>
<b>4.3 Influence de la substitution par le titane sur les propriétés du PMN</b> .....	<b>33</b>

---

<b>4.4 Les applications du PMN-PT</b> .....	<b>35</b>
4.4.1 <i>Applications pour les faibles teneurs en PT</i> .....	<b>35</b>
4.4.2 <i>Applications pour la gamme proche de la région morphotropique</i> .....	<b>36</b>
<b>V – Conclusion</b> .....	<b>37</b>
<b>Références</b> .....	<b>38</b>
<b>CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>47</b>
<b>I – Introduction</b> .....	<b>51</b>
<b>II – Elaboration des couches minces de PMN-PT</b> .....	<b>52</b>
<b>2.1 Choix du substrat et des électrodes</b> .....	<b>52</b>
<b>2.2 Dépôt de PMN-PT par pulvérisation cathodique</b> .....	<b>54</b>
2.2.1 <i>Introduction</i> .....	<b>54</b>
2.2.2 <i>Principe de la pulvérisation cathodique</i> .....	<b>55</b>
2.2.3 <i>Choix de la composition des couches minces de PMN-PT</i> .....	<b>56</b>
2.2.4 <i>Préparation des cibles de pulvérisation</i> .....	<b>56</b>
2.2.5 <i>Conditions de dépôt du PMN-PT</i> .....	<b>57</b>
<b>2.3 Traitement thermique</b> .....	<b>58</b>
<b>III – Caractérisations physico-chimique</b> .....	<b>59</b>
<b>3.1 Morphologie des films</b> .....	<b>59</b>
3.1.1 <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	<b>59</b>
3.1.2 <i>Microscopie électronique en transmission (MET)</i> .....	<b>59</b>
3.1.3 <i>Microscopie à force atomique (AFM)</i> .....	<b>60</b>
<b>3.2 Analyse de la composition</b> .....	<b>60</b>
3.2.1 <i>Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)</i> .....	<b>60</b>
3.2.2 <i>Analyse dispersive en énergie</i> .....	<b>61</b>
<b>3.3 Analyse de la structure cristalline</b> .....	<b>62</b>
<b>3.4 Mesure de l'épaisseur</b> .....	<b>63</b>
<b>IV – Caractérisation des propriétés électriques</b> .....	<b>64</b>
<b>4.1 Mesures de résistivité</b> .....	<b>64</b>
<b>4.2 Configuration électrode/PMN-PT/électrode</b> .....	<b>65</b>
<b>4.3 Qualifications diélectriques</b> .....	<b>66</b>

<b>4.4 Mesures ferroélectriques.....</b>	<b>68</b>
<b>4.5 Mesures électromécaniques.....</b>	<b>69</b>
4.5.1 <i>Caractérisations piézoélectriques.....</i>	<i>69</i>
4.5.2 <i>Contributions piézoélectriques et électrostrictives.....</i>	<i>74</i>
<b>V – Conclusion.....</b>	<b>75</b>
<b>Références.....</b>	<b>76</b>
<b>CHAPITRE 3 : ELABORATION DE L'HETEROSTRUCTURE</b>	
<b>SI/SIO<sub>2</sub>/ELECTRODE/PMN-PT.....</b>	
<b>83</b>	
<b>I – Introduction.....</b>	<b>87</b>
<b>II – Optimisation des électrodes inférieures.....</b>	<b>88</b>
<b>2.1 Electrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt.....</b>	<b>88</b>
2.1.1 <i>Dépôt des électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt.....</i>	<i>88</i>
2.1.2 <i>Optimisation du recuit conventionnel.....</i>	<i>89</i>
2.1.3 <i>Conclusion.....</i>	<i>96</i>
<b>2.2 Electrodes de LaNiO<sub>3</sub>.....</b>	<b>96</b>
2.2.1 <i>Dépôt des électrodes de LaNiO<sub>3</sub> par voie sol-gel.....</i>	<i>96</i>
2.2.2 <i>Optimisation du recuit de cristallisation.....</i>	<i>97</i>
2.2.3 <i>Conclusion.....</i>	<i>99</i>
<b>2.3 Observations AFM.....</b>	<b>99</b>
<b>III – Dépôts et optimisation de la composition du PMN-PT.....</b>	<b>100</b>
<b>3.1 Essais préliminaires de dépôt de PMN-PT.....</b>	<b>100</b>
<b>3.2 Ajustement de la composition des couches minces de PMN-PT.....</b>	<b>102</b>
3.2.1 <i>Ajustement du taux de plomb.....</i>	<i>103</i>
3.2.2 <i>Ajustement du rapport Mg/Nb.....</i>	<i>103</i>
3.2.3 <i>Influence de la température de recuit.....</i>	<i>104</i>
3.2.4 <i>Evolution de la composition avec l'épaisseur.....</i>	<i>105</i>
3.2.5 <i>Dépôt sur LNO.....</i>	<i>106</i>
<b>3.3 Conclusion.....</b>	<b>106</b>
<b>IV – Recuit de cristallisation.....</b>	<b>107</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>107</b>
<b>4.2 Optimisation du recuit du PMN-PT sur TiO<sub>x</sub>/Pt.....</b>	<b>108</b>

<b>4.3 Optimisation du recuit du PMN-PT sur LaNiO<sub>3</sub>.....</b>	<b>112</b>
<b>4.4 Evolution de la morphologie des films avec la température de recuit.....</b>	<b>115</b>
4.4.1 <i>Etude de la morphologie par microscopie électronique à balayage.....</i>	<b>116</b>
4.4.2 <i>Etude de la morphologie de surface par microscopie à force atomique</i>	
<i>(AFM).....</i>	<b>120</b>
<b>4.5 Conclusion.....</b>	<b>122</b>
<b>V – Cristallisation basse température.....</b>	<b>123</b>
<b>5.1 Intérêt de la cristallisation à basse température.....</b>	<b>123</b>
<b>5.2 Etude des origines éventuelles de la cristallisation basse température.....</b>	<b>125</b>
5.2.1 <i>Etude des interfaces.....</i>	<b>125</b>
5.2.2 <i>Etude du « cœur » du film de PMN-PT par microscopie électronique</i>	
<i>en transmission.....</i>	<b>129</b>
<b>5.3 Conclusion.....</b>	<b>134</b>
<b>VI – Conclusion.....</b>	<b>135</b>
<b>Références.....</b>	<b>137</b>
<b><i>CHAPITRE 4 : CARACTERISATIONS ELECTRIQUES ET</i></b>	
<b><i>ELECTROMECHANIQUES DES FILMS MINCES DE PMN-PT.....</i></b>	<b>141</b>
<b>I – Introduction.....</b>	<b>145</b>
<b>II - Caractérisations diélectriques.....</b>	<b>146</b>
2.1 <i>Etude bibliographique.....</i>	<b>146</b>
2.2 <i>Dépôt de l'électrode supérieure.....</i>	<b>147</b>
2.3 <i>Résultats.....</i>	<b>147</b>
2.3.1 <i>Influence de l'épaisseur de PMN-PT.....</i>	<b>147</b>
2.3.2 <i>Influence de la température de recuit du PMN-PT.....</i>	<b>153</b>
2.3.3 <i>Comparaison des propriétés de PMN-PT 70/30 et 90/10.....</i>	<b>157</b>
<b>III - Caractérisations ferroélectriques.....</b>	<b>161</b>
3.1 <i>Etude bibliographique.....</i>	<b>161</b>
3.2 <i>Résultats.....</i>	<b>162</b>
3.2.1 <i>Influence de l'épaisseur de PMN-PT.....</i>	<b>162</b>
3.2.2 <i>Influence de la température de recuit du PMN-PT.....</i>	<b>164</b>
3.2.3 <i>Comparaison des propriétés de PMN-PT 70/30 et 90/10.....</i>	<b>167</b>

<b>IV - Caractérisations électromécaniques.....</b>	<b>169</b>
<b>4.1 Etude bibliographique.....</b>	<b>169</b>
<b>4.2 Mesure du coefficient piézoélectrique <math>d_{33\text{eff}}</math>.....</b>	<b>170</b>
4.2.1 Influence de l'épaisseur des films de PMN-PT.....	170
4.2.2 Influence de la température de recuit des films de PMN-PT.....	171
4.2.3 Influence de la composition du PMN-PT.....	172
<b>4.3 Mesure des coefficients piézoélectrique <math>d_{31\text{eff}}</math> et <math>e_{31\text{eff}}</math>.....</b>	<b>175</b>
<b>4.4 Contributions piézoélectriques et électrostrictives sous champ électrique ac.....</b>	<b>177</b>
4.4.1 Evolution avec la température de recuit.....	177
4.4.2 Influence de la composition.....	180
<b>V – Conclusion.....</b>	<b>182</b>
<b>Références.....</b>	<b>185</b>
<b><i>CHAPITRE 5 : DEPOT DE LANIO<sub>3</sub> PAR PULVERISATION CATHODIQUE.....</i></b>	<b>193</b>
<b>I – Introduction.....</b>	<b>197</b>
<b>II – Dépôts à froid de LaNiO<sub>3</sub> par pulvérisation cathodique.....</b>	<b>200</b>
2.1 Choix d'une cible frittée.....	200
2.2 Paramètres d'élaboration.....	200
2.3 Influence de la température de recuit.....	201
2.4 Morphologie de l'électrode optimisée.....	204
2.5 Conclusion.....	205
<b>III – Dépôts de LaNiO<sub>3</sub> en température.....</b>	<b>205</b>
3.1 Paramètres d'élaboration.....	205
3.2 Influence de la température de dépôt.....	206
3.3 Influence du taux d'oxygène.....	210
3.4 Morphologie des films optimisés déposés en température.....	214
3.5 Influence d'un recuit haute température.....	215
3.6 Conclusion.....	220
<b>IV - PMN-PT sur LaNiO<sub>3</sub> : comparaison des électrodes inférieures : LNO sol-gel et LNO par pulvérisation cathodique.....</b>	<b>220</b>
4.1 Introduction.....	220

4.2 Propriétés structurales.....	221
4.3 Propriétés électriques et électromécaniques.....	222
4.4 Conclusion.....	225
<b>V - Electrodes supérieures de LNO.....</b>	<b>225</b>
5.1 Introduction.....	225
5.2 Mise en œuvre.....	225
5.3 Caractérisations électriques.....	227
5.4 Conclusion.....	230
<b>VI – Conclusion.....</b>	<b>231</b>
<b>Références.....</b>	<b>232</b>
<i>CONCLUSION GENERALE .....</i>	<i>237</i>
<i>ANNEXE 1 .....</i>	<i>245</i>
<i>ANNEXE 2 .....</i>	<i>255</i>





# **Introduction** **générale**



## **Introduction générale**

Les matériaux ferroélectriques relaxeurs tel que  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) ou  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN) et leurs solutions solide avec  $\text{PbTiO}_3$  (PT) sont une famille de matériaux très prometteuse pour les technologies de pointe. Leurs fortes valeurs de constante diélectrique et leurs excellentes propriétés piézoélectriques/électrostrictives sous forme de céramiques ou de monocristaux les rendent incontournables pour des applications tel que les condensateurs (multicouches...), les transducteurs (sonars, sondes médicales...) et les actionneurs (systèmes non-résonants, contrôle santé...). Ces matériaux présentent une forte dispersion en fréquence (entre 10 Hz et 10 MHz), caractérisée par une diminution du maximum de la constante diélectrique et une augmentation de la température associée à ce maximum lorsque la fréquence de mesure augmente : c'est le phénomène de relaxation. Bien que les relaxeurs soient étudiés massivement depuis les années 1990, l'origine de cette relaxation, encore aujourd'hui, prête toujours à controverse.

Par souci d'intégration, les couches minces de  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) ont attiré énormément d'attention ces dernières années, grâce à leurs performances exceptionnelles qui permettent d'envisager de nouvelles fonctionnalités pour la réalisation de micro-dispositifs tel que les MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems) ou les circuits intégrés sur silicium. Cependant, de nombreuses recherches ont montré que la synthèse du PMN-PT sous forme de couches minces représentait un challenge technologique considérable : un contrôle précis de la stœchiométrie ainsi que des températures de dépôt (ou de cristallisation), généralement très élevées (~700 °C), sont généralement requises. Ces contraintes rendent l'intégration de couches minces de PMN-PT très délicate, en particulier pour la réalisation de systèmes dit « above IC », pour lesquels l'utilisation d'un faible budget thermique (généralement inférieur à 500 °C) est imposé.

Un travail préliminaire entrepris dans l'équipe MIMM du DOAE-IEMN concernant les dépôts de couches minces de PMN-PT a permis de mettre en évidence des propriétés électriques et électromécaniques tout à fait intéressantes en vue d'une intégration dans les applications MEMS. Une cristallisation atypique du PMN-PT en phase pérovskite à très basse température (400 °C) associée à des propriétés électriques tout à fait honorables ont en outre été soulignés. Il est dans ces conditions possible d'envisager l'intégration de couches minces de PMN-PT pour les applications très contraignantes en terme de budget thermique, en

particulier dans le domaine de la microélectronique et des micro-systèmes. Ainsi, les excellentes propriétés diélectriques du PMN-PT, en font un candidat très intéressant pour certaines applications « High-K » (capacités de découplage, accordable...). Des hypothèses ont été avancées pour expliquer les origines de la cristallisation du PMN-PT dès 400 °C. Cependant ces mécanismes n'ont pu être clairement démontrés et nécessitent d'avantage d'investigations.

Le travail effectué au cours de cette thèse concerne l'optimisation du procédé d'élaboration de la structure électrode/PMN-PT/électrode, en s'appuyant sur des analyses physico-chimique et sur l'étude des interactions entre les différents matériaux en termes d'inter diffusions et de mécanisme de cristallisation. Afin de répondre aux exigences les plus diverses, deux compositions de PMN-PT habilement choisies (70/30 et 90/10) déposées sur deux types d'électrodes de nature différente ( $\text{TiO}_x/\text{Pt}$  et  $\text{LaNiO}_3$ ) ont été étudiées en vue d'en dégager des performances optimales. L'investigation des propriétés structurales et électriques, de couches minces réalisées à budget thermique réduit (450 °C) est également de rigueur, dans le but de tirer profit de la cristallisation en phase pérovskite à très faible température des couches minces de PMN-PT élaborées. Les mécanismes à l'origine de ce phénomène ont également été étudiés plus avant.

Ce mémoire se compose de cinq chapitres.

Le chapitre I a pour objectif de décrire la nature et les caractéristiques qui font des ferroélectriques relaxeurs des matériaux si singuliers et remarquables. Une comparaison avec les matériaux ferroélectriques classiques est réalisée afin de cerner les subtilités liées au caractère relaxeur. L'accent est mis en fin de chapitre sur le matériau support de ce travail ; le PMN-PT y sera ainsi présenté.

Le chapitre II porte sur l'ensemble des techniques et protocoles d'élaboration et de caractérisations (structurales et électriques) utilisées au cours de ces travaux . Les équipement à notre disposition ainsi que les procédures expérimentales mises en œuvre y sont détaillées.

Le chapitre III décrit l'élaboration de la structure  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{électrode}/\text{PMN-PT}$ . Les électrodes de  $\text{TiO}_x/\text{Pt}$  (pulvérisation cathodique) et  $\text{LaNiO}_3$  (sol-gel) initialement optimisées au MIMM dans le cadre des dépôts de PZT ont tout d'abord été adaptées au procédé d'élaboration du PMN-PT, plus contraignant en terme de budget thermique que le PZT sous

sa forme optimale. Ainsi le dépôt de PMN-PT a ensuite été caractérisé et optimisé en terme de composition et de température de recuit sur des bases solides. L'étude des mécanismes éventuels à l'origine de la cristallisation basse température vient clore ce chapitre.

Le chapitre IV regroupe l'ensemble des caractérisations électriques et électromécaniques réalisées sur les couches minces de PMN-PT en fonction de leur épaisseur, de leur température de recuit et de leur composition. Dans ces conditions, les meilleures configurations en terme de permittivité diélectrique, polarisation et coefficients piézoélectriques y sont détaillées et comparées. Le caractère relaxeur des films minces de PMN-PT est mis en évidence. Une discussion sur les similarités et les différences des comportements et performances entre couches minces et le matériau sous sa forme massive (céramiques et monocristaux) animera l'ensemble du chapitre.

Bien que les électrodes de  $\text{LaNiO}_3$  réalisées par sol-gel permettent la croissance de films de PMN-PT de propriétés électriques et électromécaniques satisfaisantes, leur utilisation conduit indéniablement à certaines limitations pénalisantes d'un point de vue technologique (budget thermique requis d'au moins  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , procédé relativement inadapté à la réalisation de motifs conduisant à l'impossibilité d'être déposée en tant qu'électrode supérieure...) ou structurales (croissance polycristalline du film de PMN-PT). Ainsi le chapitre V est consacré au dépôt de couches minces de  $\text{LaNiO}_3$  par pulvérisation cathodique. Le changement de méthode de dépôt permet d'améliorer de manière conséquente l'ensemble des points cités précédemment. Cette étude a permis la réalisation d'électrodes inférieures et supérieures de  $\text{LaNiO}_3$  avec un budget thermique limité à  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .



# **Chapitre I :**

## **Les ferroélectriques relaxeurs :** **généralités**



<b><i>I - Introduction</i></b> .....	<b>11</b>
<b><i>II - Matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs</i></b> .....	<b>11</b>
<b>2.1 Historique</b> .....	<b>11</b>
<b>2.2 Structure Pérovskite classique et complexe</b> .....	<b>12</b>
<b>2.3 Transitions paraélectrique/ferroélectrique et corrélations polaires</b> .....	<b>13</b>
2.3.1. Cas des ferroélectriques classiques .....	13
2.3.2. Cas des matériaux relaxeurs .....	16
<b>2.4 Propriétés des ferroélectriques relaxeurs</b> .....	<b>18</b>
2.4.1 Propriétés diélectriques .....	18
2.4.2 Propriétés ferroélectriques.....	19
2.4.3 Propriétés électromécaniques .....	22
<b>2.5 Synthèse</b> .....	<b>24</b>
<b><i>III - Influence de la distribution des cations du sous réseau cationique B sur l'apparition du phénomène relaxeur</i></b> .....	<b>25</b>
<b>3.1 Conditions requises à l'obtention du caractère relaxeur</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2 Origine de l'ordre et du désordre chimique en site B</b> .....	<b>27</b>
<b>3.3 Agencement des cations en site B</b> .....	<b>28</b>
<b><i>IV - Solution solide entre <math>Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3</math> et <math>PbTiO_3</math></i></b> .....	<b>31</b>
<b>4.1 Introduction</b> .....	<b>31</b>
<b>4.2 Aspects structuraux</b> .....	<b>31</b>
<b>4.3 Influence de la substitution par le titane sur les propriétés du PMN</b> .....	<b>33</b>
<b>4.4 Les applications du PMN-PT</b> .....	<b>35</b>
4.4.1 Applications pour les faibles teneurs en PT .....	35
4.4.2 Applications pour la gamme proche de la région morphotropique .....	36
<b><i>V - Conclusion</i></b> .....	<b>37</b>
<b><i>Références</i></b> .....	<b>38</b>



## **I - Introduction**

Ce premier chapitre a pour objectif de décrire la nature et les caractéristiques qui font des ferroélectriques relaxeurs des matériaux si singuliers et remarquables. Les caractères ferroélectriques et relaxeurs présentent de nombreuses similitudes mais également des différences notables. Une approche comparative entre ces deux familles de matériaux sera présentée dans un premier temps pour éclaircir ce point. Nous présenterons également dans un deuxième temps les conditions requises et nécessaires à l'observation des propriétés relaxeurs dans un cristal. Nous nous attarderons finalement plus longuement sur le matériau étudié dans ce travail : le  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ou PMN-PT.

## **II - Matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs**

### 2.1 Historique

La découverte du premier matériau ferroélectrique, tartrate double de sodium et potassium hydraté communément appelé sel de la Rochelle ou sel de Seignette, remonte à l'année 1655. Celui-ci n'est utilisé en premier lieu uniquement que pour ses vertus dites curatives ; il faut attendre jusqu'au début du XX<sup>ème</sup> siècle pour que le phénomène de ferroélectricité soit mis en évidence pour la première fois sur ce même matériau. Un rapprochement est alors directement effectué entre le comportement de certaines grandeurs électriques du sel de la Rochelle avec le comportement ferromagnétique de matériaux tel que le fer. En effet Valasek publie pour la première fois en 1921 un cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique [1], analogue aux cycles d'hystérésis caractéristiques des matériaux ferromagnétiques. Le phénomène, fréquemment rapporté sous le nom de « Seignette-électricité », devient finalement ferroélectricité par analogie avec le comportement ferromagnétique.

La ferroélectricité est demeurée une curiosité scientifique pendant un certain nombre d'années sans débouchés réelles. Néanmoins la découverte de nombreux nouveaux matériaux au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle tel que le  $\text{BaTiO}_3$  puis plus particulièrement la solution solide  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) par Jaffe, Roth et Marzullo [2] vont permettre à la fois d'apporter de nombreuses réponses théoriques au phénomène de ferroélectricité et d'ouvrir la voie vers une large gamme d'applications. La très forte polarisabilité ainsi que la structure non centrosymétrique à température ambiante de ces matériaux leur confère en effet des

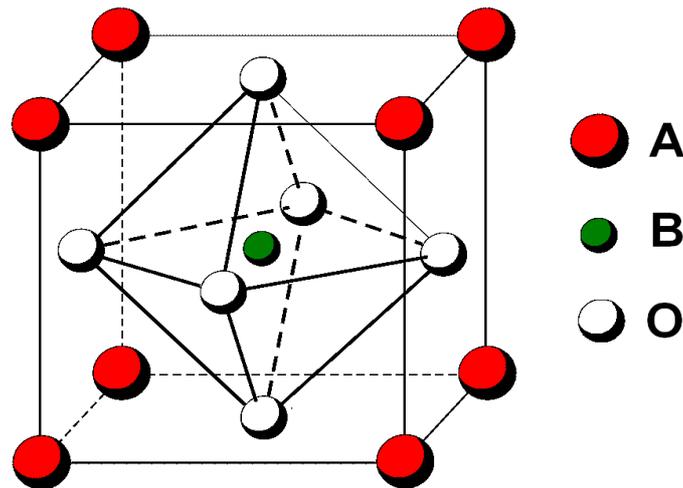
propriétés diélectriques, pyroélectriques et piézoélectriques exceptionnelles : leur utilisation est toujours largement répandue plus de 50 années plus tard.

Aux côtés des matériaux ferroélectriques dit « classiques », une nouvelle famille de matériaux aux propriétés proches de ces derniers fit son apparition vers la fin des années 50. Ces matériaux présentent une valeur de permittivité relative plus importante que les ferroélectriques classiques, qui dépend en particulier de la fréquence. La relaxation (ralentissement de la dynamique) observée de la permittivité en fonction de la fréquence leur vaudra le nom de « relaxeurs ». Le plus célèbre et étudié d'entre eux jusqu'à nos jours,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN), a été synthétisé pour la première fois par Smolenskii en 1957 [3]. De nos jours, l'origine du comportement relaxeur n'est pas complètement clarifiée. Les relaxeurs restent donc d'actualité tant au niveau fondamentale, que pour les applications potentielles dans l'industrie.

Les caractères ferroélectriques et relaxeurs présentent des similitudes permettant de les envisager pour des applications proches. Afin de mieux cerner leurs propriétés remarquables et surtout ce qui les distinguent, nous comparons dans les paragraphes suivants la structure et le comportement des ferroélectriques classiques et des relaxeurs.

## 2.2 Structure Pérovskite classique et complexe

La pérovskite est à la base un matériau composé d'oxyde de calcium et de titane de formule  $\text{CaTiO}_3$ , découvert par le minéralogiste russe L. A. Perovskii. Mais il s'agit également du nom donné par la suite à toute la famille de matériaux ferroélectriques présentant une organisation cristalline identique à celle du  $\text{CaTiO}_3$  tel que  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  etc. généralisé par la formule  $\text{ABO}_3$  (figure I.1), où A est un cation de valence 1 à 3 (ex :  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ...) et de coordinence 12, et B un cation de valence 3 à 6 (ex :  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  ...) de coordinence 6. La structure pérovskite est constituée par des octaèdres  $\text{BO}_6$  liés par les sommets le long des trois axes cristallographiques, les atomes A étant placés dans les sites laissés vacants par les octaèdres.



*Figure I.1 : Maille pérovskite cubique.*

Les céramiques ferroélectriques classiques tel que le PZT possèdent leur caractère ferroélectrique uniquement lorsque qu'ils sont cristallisés en phase pérovskite et sous une structure non centro-symétrique (cf. paragraphe 2.3.1).

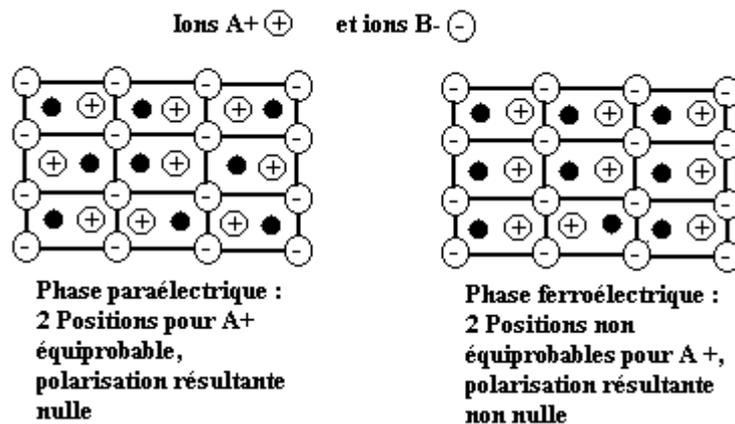
La structure pérovskite est dite complexe si les sites cationiques A et/ou B sont occupés par plus d'un élément différent. L'effet relaxeur apparaît uniquement pour des compositions ou solutions solides de structure perovskite complexe, en général plus particulièrement lorsque les deux cations du même site cationique ont des valences différentes. Cette condition n'est cependant pas exclusive, car il existe des composés relaxeurs comme par exemple  $(\text{Pb}_{0,7}\text{Ba}_{0,3})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  où les cations sur le même site ont la même valence [4]. Les conditions nécessaires à l'apparition du caractère relaxeur aux dépends du caractère ferroélectrique seront traitées dans la partie 3.

## 2.3 Transitions paraélectrique/ferroélectrique et corrélations polaires

### 2.3.1. Cas des ferroélectriques classiques

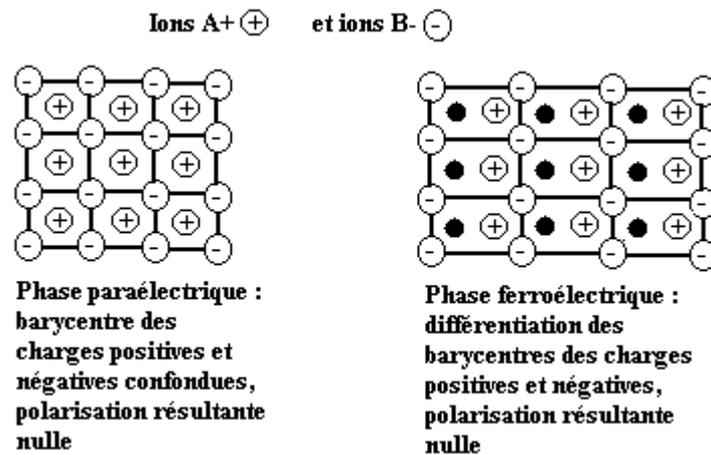
En règle générale, les composés ferroélectriques de structure perovskite classique  $\text{ABO}_3$  présentent une ou plusieurs températures caractéristiques, qui sont associées à des transitions de phases cristallines. La température (ou point) de Curie  $T_c$ , représente la température à laquelle un ferroélectrique classique passe d'une phase paraélectrique à une phase ferroélectrique. Du point de vue microscopique, on distingue les transitions de type ordre/désordre et les transitions de type displacives.

Dans le cas de la transition ordre/désordre (figure I.2), il existe des dipôles désordonnés dans la phase paraélectrique. Chaque maille possède un moment dipolaire changeant de sens suivant la position occupée par l'ion positif par rapport à l'ion négatif. Ces deux positions sont équiprobables, générées par les fluctuations thermiques. Lorsque la température diminue, l'agitation thermique n'est plus capable de faire passer les atomes d'une position à une autre : la transition a lieu. En phase ferroélectrique, la probabilité d'occupation de chaque site est différente. La polarisation est alors proportionnelle à la différence de probabilité d'occupation des deux sites, probabilité qui décroît quand la température augmente et qui s'annule quand le désordre total s'installe.



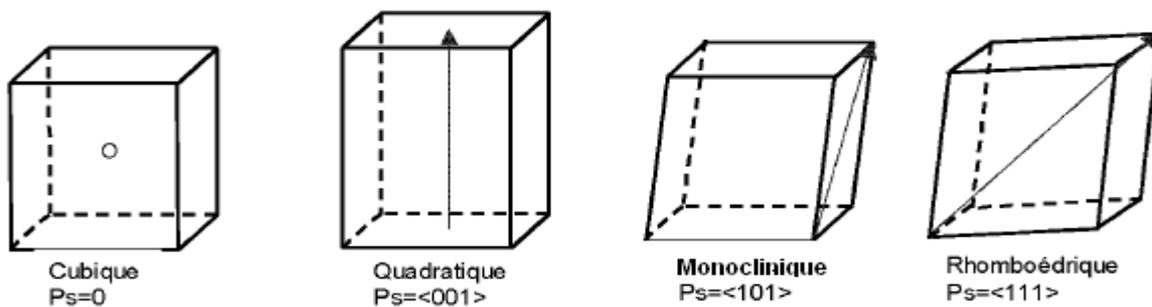
*Figure I.2 : Transition paraélectrique/ferroélectrique de type ordre/désordre.*

Dans le cas de la transition displacive (figure I.3), la phase haute température est centrosymétrique : il n'existe alors aucun dipôle. Lorsque la température diminue, la phase haute température devient instable. Lorsque la transition de phase à lieu, la distorsion de la maille cristalline engendre la déformation des octaèdres  $\text{BO}_6$  et ainsi la différenciation des barycentres associés aux ions positifs et aux ions négatifs. Ces barycentres, ne coïncidant plus, créent un dipôle électrique élémentaire dans chaque cellule cristalline à l'origine d'une polarisation spontanée.



*Figure I.3 : Transition paraélectrique/ferroélectrique de type displacive.*

La direction de la polarisation spontanée, apparue en phase ferroélectrique, dépend de la phase cristalline du matériau. La polarisation apparaît en effet le long de l'axe polaire de la (ou des) structure(s) basse température (cf. figure I.4).



*Figure I.4 : Direction de la polarisation spontanée en fonction de la maille cristalline.*

A l'échelle macroscopique, un matériau ferroélectrique sera alors caractérisé par l'existence d'une polarisation spontanée (c'est à dire en l'absence de sollicitation électrique) résultant de la somme non nulle des polarisations à l'échelle microscopique. Les mailles voisines d'un cristal ferroélectrique classique ont tendance à présenter des vecteurs polarisation de directions et de sens identiques, entraînant un ordre polaire à longue portée. Cependant, ce dernier ne s'étend pas au cristal complet. En effet, lors de la transition paraélectrique/ferroélectrique, les dipôles vont s'organiser en domaines ferroélectriques, afin de minimiser l'énergie du système global. Deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline et séparés par une frontière appelée « paroi de domaine ». Sous l'effet d'un champ électrique, les domaines s'orientent

préférentiellement dans le sens du champ plus ou moins difficilement selon la mobilité des parois de domaines, et peuvent être complètement réorientés si l'on modifie le sens du champ électrique, entraînant un inversement du sens de la polarisation.

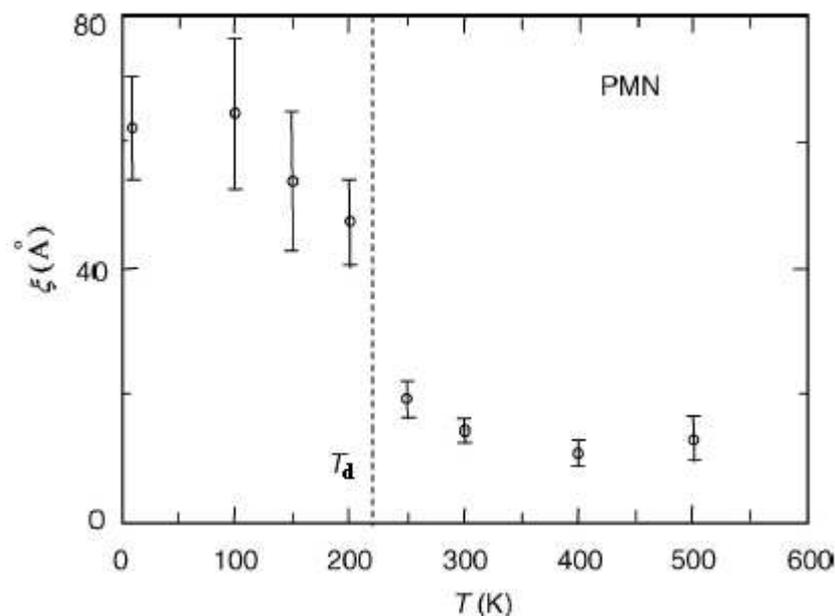
### 2.3.2. Cas des matériaux relaxeurs

A la différence des ferroélectriques classiques, certains matériaux relaxeurs tels que le PMN [5,6], PMT ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ) [7] ou PLZT ( $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$ ) (pour les  $x$  importants [8]) ne transitent pas vers une phase non centro-symétrique même à très basse température. Leur structure, en l'absence de sollicitation extérieure, reste donc cubique en moyenne quelle que soit la température. De plus, des études optiques ne mettent pas en évidence d'anisotropie de l'indice de réfraction à basse température du PMN [9]. Ainsi, contrairement aux ferroélectriques classiques, l'ordre polaire à longue portée n'y est pas observé. D'autres relaxeurs tel que PSN ( $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ) et PST ( $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ) [10-12], PLZT (aux faibles taux de lanthane) subissent une transition de phase et transitent spontanément vers une phase ferroélectrique à la température de Curie. Dans un souci de commodité, nous ferons référence à ces derniers sous la dénomination « ferroélectrique-relaxeur », afin de les différencier des relaxeurs « canoniques » tel que PMN.

Un ordre polaire à courte portée, a néanmoins été mis en évidence par P. Bonneau par diffraction de rayons X haute résolution sur des cristaux de PMN [5], et interprété par N. de Mathan par la présence de régions polaires de faible longueur de cohérence ( $100 \text{ \AA}$  à  $5 \text{ K}$ ) [13]. Ces nanorégions polaires apparaissent en dessous d'une température dites de Burns  $T_b$  (de l'ordre de  $500 \text{ K}$  dans le cas du PMN), où le matériau transite dans un état dit ergodique, généralisable à tous les matériaux relaxeurs (y compris les ferroélectriques-relaxeurs): la température de Burns est en général supérieure à la température de Curie des ferroélectriques-relaxeurs, susceptibles de transiter en phase ferroélectrique. La présence d'une phase transitoire ergodique, entre les phases paraélectriques hautes températures et ferroélectriques à plus basse température, constituent ainsi la principale différence entre ces derniers et les matériaux ferroélectriques classiques.

La transformation d'un état paraélectrique à un état ergodique ne peut pas être qualifiée de transition de phase car celle-ci n'est accompagnée d'aucune modification structurale, aussi bien à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle mésoscopique. Cependant, les

nanorégions polaires affectent largement le comportement du cristal et sont à l'origine des propriétés physiques uniques communes à tous les relaxeurs. Aux températures proches de  $T_b$ , les nanorégions polaires sont mobiles. Lorsque la température diminue, leur dynamique ralentit intensément. La longueur de cohérence des régions polaires, évaluée par diffusion de neutrons haute résolution [14], évolue peu dans un premier temps (figure I.5) mais leur nombre augmente lorsque la température diminue. Les ferroélectriques-relaxeurs atteignent alors la température de Curie, et basculent vers un ordre polaire à longue portée. Pour les autres tel que le PMN, les nanorégions polaires se figent à partir de  $T_d$  (température de dépoliarisation, environ 200 K pour le PMN); plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer cet état de gel : température trop faible pour activer les nanorégions polaires, interaction dipôle-dipôle entre ces régions qui peut aboutir à l'état de gel, moment des nanorégions bloqué par des champs aléatoires électriques ou élastiques locaux [15]. Le matériau, toujours en phase cubique, passe alors dans un état non-ergodique. Des cas similaires de non-ergodicité sont caractéristiques des verres de dipôles. Les longueurs de corrélation des régions polaires, bien que toujours d'ordre locale, sont ici plus importantes qu'en phase ergodique. Ces longueurs de corrélation ont également été estimées par microscopie électronique à transmission, mais la taille alors déterminée est un ordre de grandeur supérieur à celle obtenue par diffusion de neutron [16]. Cette différence est attribuée à l'influence de l'irradiation du faisceau d'électrons en microscopie électronique.



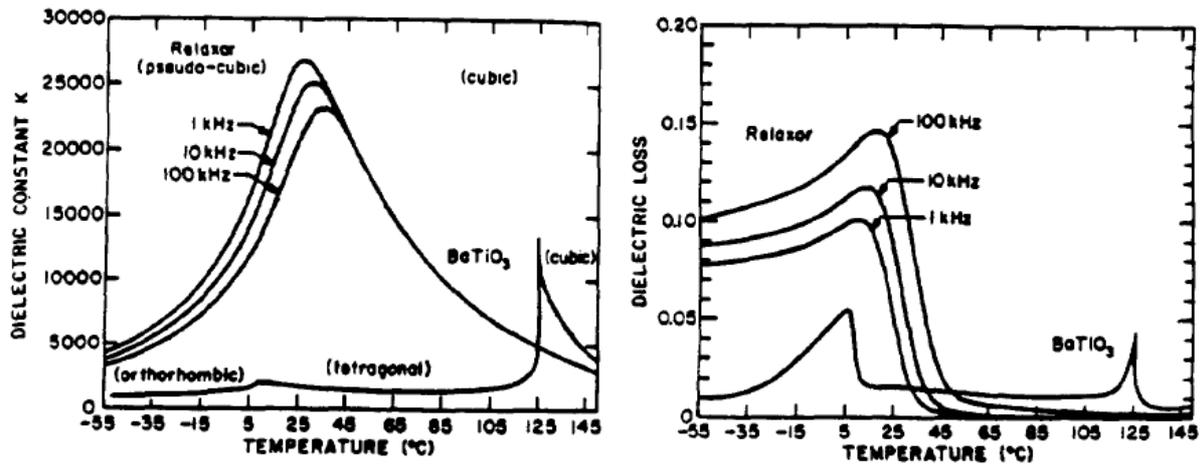
**Figure I.5 :** Longueur moyenne des corrélations polaires  $\xi$  associées aux nanorégions en fonction de la température, déterminée par diffusion de neutrons sur  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  [15].

L'état non-ergodique de certains relaxeurs tel que le PMN ou PLZT (taux de lanthane important) en dessous de  $T_d$  peut néanmoins être transformé de manière irréversible en une phase ferroélectrique (ordre polaire à longue portée) sous l'effet d'un champ électrique. N. de Mathan montre par diffraction de rayons X haute résolution, que dans le cas du PMN, l'application d'un champ électrique à basse température induit une transition de phase vers une structure rhomboédrique ( $a = 4,040 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.91^\circ$ ) [17]. En augmentant la température sous champ, il constate que la structure redevient cubique vers 240-250 K (210 K sans champ électrique). Cette transition de phase s'accompagne de l'établissement d'un ordre polaire à longue portée, seulement si la valeur du champ électrique est supérieure à celle d'un champ seuil. Lorsque le champ est coupé, l'ordre polaire à longue portée disparaît petit à petit au profit d'un ordre polaire local si la température est supérieure à  $T_d$ . D'autres relaxeurs tels que le PMT ne subissent jamais de transitions de phase sous l'effet du champ électrique, même à faible température [7].

## 2.4 Propriétés des ferroélectriques relaxeurs

### 2.4.1 Propriétés diélectriques

Les matériaux relaxeurs/ferroélectriques-relaxeurs se distinguent des ferroélectriques classiques en premier lieu par leur comportement diélectrique. Les caractéristiques générales des ferroélectriques et des relaxeurs sont présentées figure I.6, en prenant les exemples du  $\text{BaTiO}_3$  et du 0,93.PMN-0,03.PT. La constante diélectrique des matériaux relaxeurs/ferroélectriques-relaxeurs est généralement plus élevée (plusieurs dizaines de milliers contre plusieurs centaines ou milliers pour les ferroélectriques classiques) et présente un pic large et diffus en fonction de la température, qui contraste avec l'étroitesse du pic que l'on observe dans le cas des ferroélectriques classiques. De plus, cette anomalie de la constante diélectrique n'est pas forcément liée dans le cas des matériaux relaxeurs à une transition de phase (cf. partie 2.3.2), mais peut être associée au ralentissement de la dynamique des nanorégions polaires. La dépendance en fréquence du maximum de la constante diélectrique est en outre une caractéristique propre aux matériaux relaxeurs/ferroélectriques-relaxeurs : le maximum diminue lorsque la fréquence augmente, et la température  $T_m (>T_d)$  associée à ce maximum augmente. Cette dépendance en fréquence de la constante diélectrique n'est observée qu'en dessous de  $T_m$ . Les ferroélectriques-relaxeurs présentent typiquement une dépendance en fréquence moins marquée. La température de Curie est en général inférieure à  $T_m$  de quelques degrés.



*Figure I.6 : Comportement diélectrique en température typique d'un relaxeur (0,93PMN/0,07PT) et d'un ferroélectrique classique ( $BaTiO_3$ ) à 1, 10 et 100 kHz [18].*

Lorsque la température est supérieure à  $T_m$ , la constante diélectrique d'un matériau ferroélectrique classique suit la loi de Curie-Weiss. Cette loi s'applique également aux relaxeurs/ferroélectriques-relaxeurs, mais uniquement au dessus de la température de Burns  $T_b$ , c'est à dire avant l'apparition des nanorégions polaires. Entre  $T_b$  et  $T_m$ , la constante diélectrique dévie de la loi de Curie-Weiss. Les relaxeurs/ferroélectriques-relaxeurs répondent alors à une loi analogue à celle de Curie-Weiss, mais d'ordre 2 [19].

#### 2.4.2 Propriétés ferroélectriques

Nous avons vu dans le paragraphe 2.3.2 que, tout comme pour les ferroélectriques classiques, l'ordre polaire à longue portée peut être obtenu spontanément à la température de Curie (cas de PSN, PST...) ou induit sous l'effet d'un champ électrique (cas de PMN, PLZT fort taux de lanthane...), sous certaines conditions, chez les relaxeurs. La figure I.7 permet d'évaluer et de comparer l'évolution des propriétés ferroélectriques de ferroélectriques classiques et relaxeurs en fonction de la température. Nous nous placerons ici dans le cas d'un relaxeur présentant un ordre à longue portée induit par le champ (comme le PMN). La correspondance avec les données diélectriques sont également apportées pour une meilleure compréhension. Nous émettrons l'hypothèse dans le cas du matériau relaxeur, que le champ seuil permettant d'établir l'ordre polaire à longue portée est atteint.

Dans le cas d'un ferroélectrique classique, nous distinguons deux zones remarquables sur la gamme de température, notées sur la figure I.7, a et b. La limite entre les zones a et b n'est autre que la température de Curie. Au-delà de la température de Curie (zone b), le

matériau est paraélectrique et ne présente pas de polarisation si le champ appliqué est nul. En dessous de la température de Curie (zone a), le matériau devient ferroélectrique et les valeurs de polarisation spontanées sont importantes. Le cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique est en général très marqué.

Pas moins de quatre régions distinctes peuvent être discernées dans le cas d'un matériau relaxeur tel que PMN (ici a, c, e et f). Lorsque la température est inférieure à  $T_d$  (zone a), l'ordre polaire à longue portée est établi si le champ électrique est suffisant, et le comportement ferroélectrique du matériau s'apparente à celui-ci d'un ferroélectrique classique en dessous de sa température de Curie. Contrairement aux ferroélectriques classiques lorsque l'on atteint la température de Curie, la polarisation diminue fortement mais ne disparaît pas brutalement au-delà de  $T_d$ . En effet l'ordre à longue portée disparaît graduellement, et la zone c correspondrait à la coexistence de domaines ferroélectriques et de zones d'ordre polaire local (nanorégions) [20]. La température jusqu'à laquelle on observe la rémanence des domaines ferroélectriques n'a pas été définie précisément. Les cycles d'hystérésis sont alors beaucoup plus étroits, et de rémanence beaucoup plus faibles. Pour les températures supérieures à  $T_m$  (zone e), seul l'ordre local est présent, le matériau n'est composé que de nanorégions polaires, et la polarisation spontanée, bien que non nulle, est très faible. Au-delà de  $T_b$ , les nanorégions polaires disparaissent et le matériau transite alors en phase paraélectrique, très semblable à celle des ferroélectriques classiques.

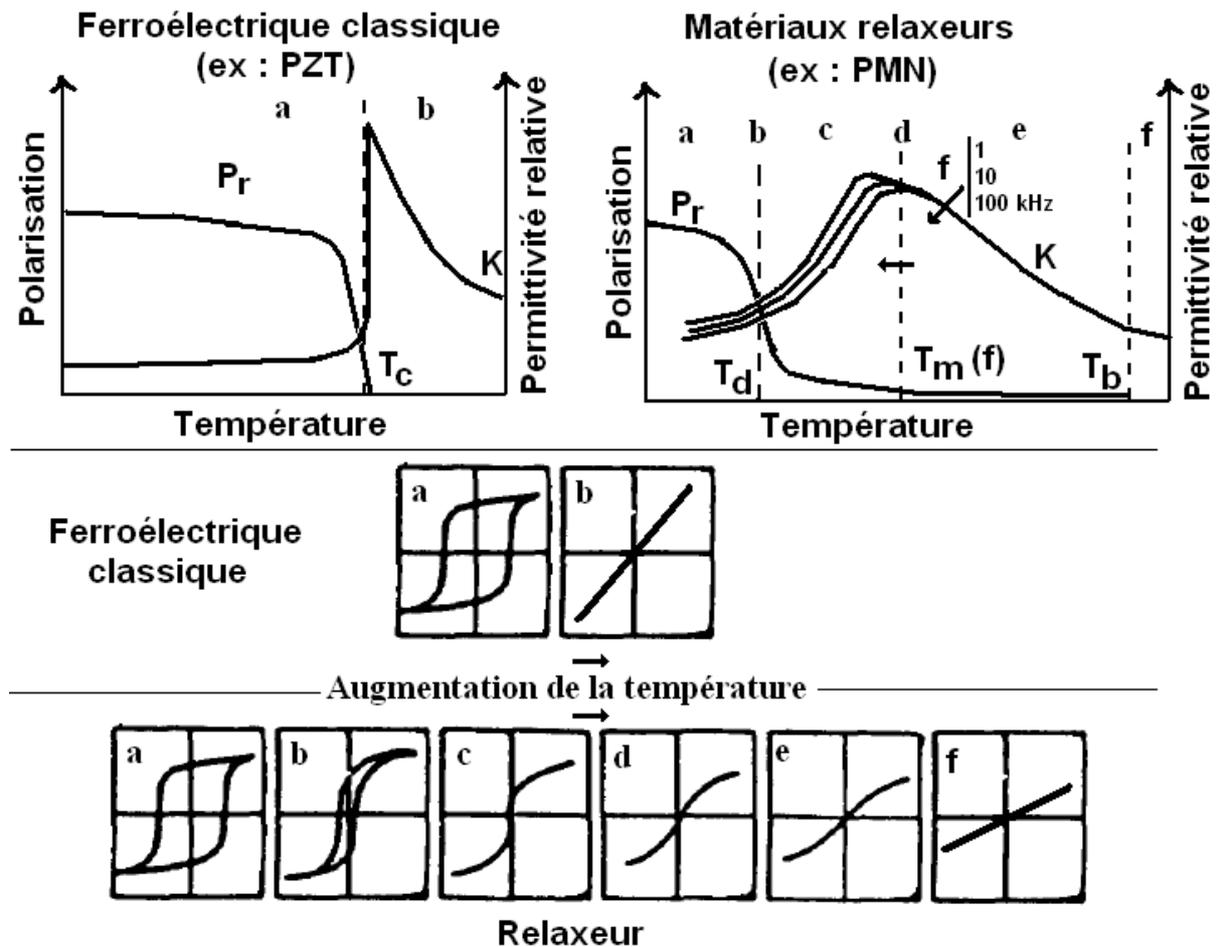


Figure 1.7 : Comparaison des comportements diélectriques et ferroélectriques schématiques de ferroélectriques classiques et relaxeurs en fonction de la température.

Les ferroélectriques-relaxeurs, qui transitent spontanément vers une phase ferroélectrique à leur température de Curie, présentent un caractère ferroélectrique intermédiaire. Similaires aux relaxeurs tel que PMN des hautes températures jusqu'à leur température de Curie (quelques degrés en dessous de  $T_m$ ), on observe en dessous de  $T_c$  l'établissement d'un ordre polaire à longue portée tel un ferroélectrique classique. Cependant, la coexistence de nanorégions polaires et de domaines ferroélectriques dans la phase ferroélectrique dans des cristaux de PMN-PT ( $x = 0,20$ ) [21], et la coexistence de phase rhomboédrique et d'une phase de plus basse symétrie (certainement monoclinique) dans des cristaux de PZN [15], ont été mis en évidence.

Les cycles d'hystérésis des matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs sont très souvent comparés à température ambiante. Etant donné qu'en règle générale la température de Curie d'un ferroélectrique classique est bien supérieure à la température ambiante (de 563 à

763 K pour le PZT en fonction du rapport Zr/Ti [22]) et que la température de dépolarisation (voir la température du maximum de la constante diélectrique) propre aux matériaux relaxeurs est très souvent inférieure à 273 K, on constate un caractère ferroélectrique beaucoup plus marqué (en particulier les valeurs de la polarisation rémanente) pour un ferroélectrique classique.

#### 2.4.3 Propriétés électromécaniques

Les matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs présentent des propriétés électromécaniques très intéressantes pour des applications tel que les actionneurs. Les expressions fondamentales des phénomènes de la piézoélectricité et de l'électrostriction, à l'origine de ces propriétés sont présentées tableau I.1.

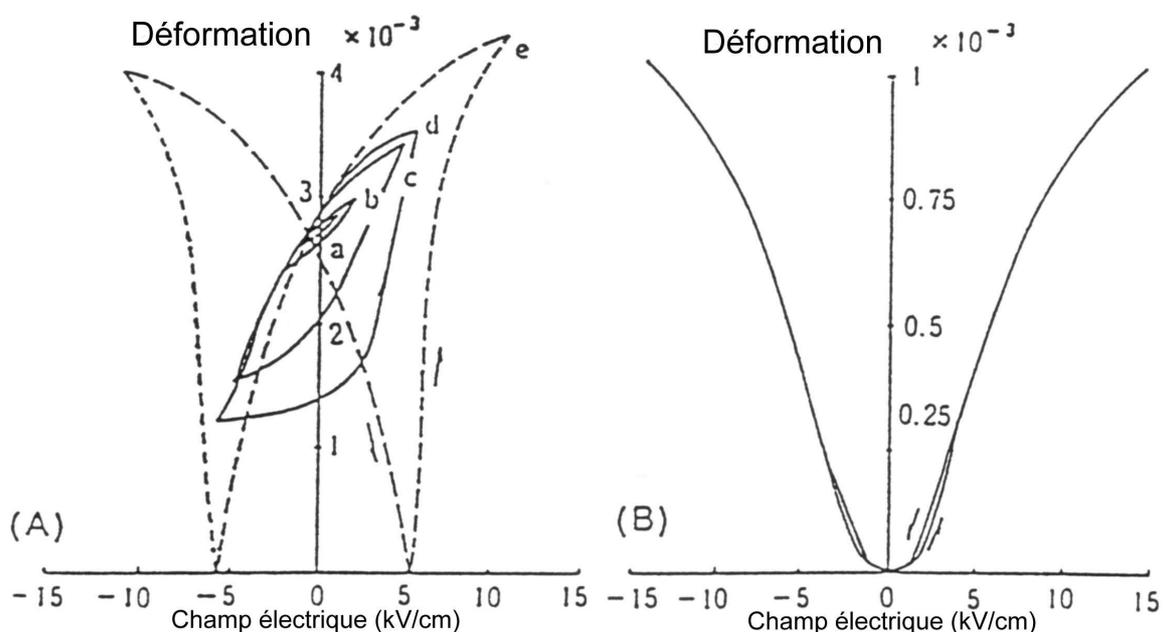
Relations	Piézoélectricité	Electrostriction
Déformation-Champ électrique	$X_{ij} = d_{mij}E_m$	$X_{ij} = M_{ijkl}E_kE_l$
Déformation-Polarisation	$X_{ij} = g_{mij}P_m$	$X_{ij} = Q_{ijkl}P_kP_l$
Structure cristalline	Non centrosymétrique	Toutes

**Tableau I.1** : Introduction aux phénomènes de piézoélectricité et d'électrostriction.

La piézoélectricité et l'électrostriction sont des effets de couplage électromécaniques. Les équations présentées tableau I.1 décrivent les relations entre la déformation et le champ électrique ou la polarisation. Sous l'effet d'un champ électrique, les cations de la structure pérovskite se déplacent dans le sens du champ, et les anions en sens inverse. Dans le cas de la piézoélectricité, la relation est linéaire en fonction du champ électrique ou de la polarisation. En ce qui concerne l'électrostriction, la déformation est proportionnelle au carré du champ électrique appliqué ou de la polarisation. La piézoélectricité n'est présente que dans le cas de matériaux non centrosymétrique. Parmi les 32 classes cristallines possibles, 21 sont non centrosymétrique, et toutes sauf une présentent des propriétés piézoélectriques. Les ferroélectriques classiques tel le PZT sont dotés de structure non centrosymétriques et sont ainsi naturellement inclus dans la grande famille des matériaux piézoélectriques. Cependant, tous les matériaux piézoélectriques ne sont pas ferroélectriques (comme par exemple le quartz), car les ferroélectriques nécessitent la présence d'un unique axe polaire donnant lieu à une polarisation spontanée (cas de 10 classes cristallines sur les 20 restantes), qui de surcroît possède au moins deux états d'orientation en l'absence de champ électrique extérieur. En

revanche, l'effet électrostrictif est présent dans tous les matériaux quelle que soit leur symétrie. Cependant des déformations importantes ne sont garanties que dans le cas où le matériau est hautement polarisable, comme dans le cas du PMN. Ainsi, l'électrostriction en général a longtemps été négligée et très peu étudiée d'un point de vue pratique.

La figure I.8 décrit la déformation induite par le champs électrique dans le cas d'un ferroélectrique classique tel que le PZT (A) non centrosymétrique et d'un matériau relaxeur (B) tel que le PMN de structure centrosymétrique. Dans le premier cas, la relation entre la déformation et le champ électrique est linéaire si le champ n'excède pas 100 V/mm environ [23]. Pour des valeurs de champ électrique plus élevées, un comportement hystérétique non négligeable de la déformation apparaît. Cet hystérésis peut être gênant pour des applications nécessitant un contrôle précis des déplacements. Nous observons figure I.8 (B) une déformation quadratique d'un matériau relaxeur avec le champ électrique, qui est typique d'un comportement électrostrictif. De larges déformations sans hystérésis peuvent être observées sur ce genre de matériaux, supérieures à 0,1 % pour le PMN. On constate également que si l'on se place en dessous de  $T_d$ , un comportement piézoélectrique important peut être induit par le champ électrique [24].



**Figure I.8 :** Déformation d'un matériau piézoélectrique (A) et d'un matériau électrostrictif (B) en fonction du champ électrique [22].

## 2.5 Synthèse

Les matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs présentent de nombreuses similarités qui ont conduit inévitablement à un rapprochement des deux phénomènes et à une évolution des interprétations théoriques basées sur le phénomène ferroélectrique. Cette première partie a permis de mettre en évidence les points communs et les différences des deux comportements. Nous soulignons en particulier que le caractère relaxeur peut être plus ou moins marqué ; une classe aux spécificités et propriétés intermédiaires peut en l'occurrence être reportée.

Les principales différences de propriétés évoquées dans cette partie entre les matériaux ferroélectriques classiques et les matériaux relaxeurs/ferroélectriques-relaxeurs sont synthétisées dans le tableau I.2.

	<b>Ferroélectrique classique</b>	<b>ferroélectrique - relaxeur</b>	<b>Relaxeur</b>
Exemple	PZT, BaTiO <sub>3</sub> ...	PSN, PST...	PMN, PMT...
Occupation du site octaédrique	/	Plus d'un cation différent	Plus d'un cation différent
Taille des régions polaires	Microdomaines	Coexistence nano-microdomaines	Nanodomaines
Structure cristalline pour $T > T_{Curie}$	Cubique	Cubique	Cubique
Structure cristalline pour $T < T_{Curie}$	Quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique	Quadratique, plus généralement rhomboédrique [25-26]	Cubique en moyenne
Transition paraélectrique - ferroélectrique	Aiguë du 1 <sup>er</sup> ou 2 <sup>nd</sup> ordre à $T_{Curie}$	Moins Diffuse à environ $T_{Curie}$	Diffuse à environ la température maximale $T_m$
Dispersion en fréquence de $\epsilon_r$ et $\tan \delta$ ( $T < T_{Curie}$ )	$\epsilon_r$ et $\tan \delta$ indépendants de la fréquence	$\epsilon_r$ décroît quand f augmente $\tan \delta$ croît quand f augmente	$\epsilon_r$ décroît quand f augmente $\tan \delta$ croît quand f augmente
Dépendance en fréquence de $T_{Curie}$	$T_{Curie}$ indépendante de la fréquence	$T_{Curie}$ croît quand la fréquence augmente	$T_m$ croît quand la fréquence augmente
Variation avec la température de $\epsilon_r$ en phase paraélectrique	Suivant la loi de Curie-Weiss	Déviations de la loi de Curie-Weiss	Déviations de la loi de Curie-Weiss
Polarisation spontanée à température ambiante	Importante	Intermédiaire	Faible rémanence
Couplage électromécanique	Piézoélectricité	Piézoélectrique/électrostrictif	Electrostriction

*Tableau I.2 : Comparaison des propriétés de matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs.*

### **III - Influence de la distribution des cations du sous réseau cationique B sur l'apparition du phénomène relaxeur**

#### 3.1 Conditions requises à l'obtention du caractère relaxeur

L'essentiel des composés relaxeurs sont des pérovskites complexes à base de plomb de formule générale  $\text{PbB}'_x\text{B}''_{(1-x)}\text{O}_3$ . La structure de ces composés peut être obtenue ordonnée, désordonnée, ou sous un ordre de degré intermédiaire. L'ordre concerne le sous-réseau cationique B.

Parmi les composés où  $x = 1/2$ , certains tel que  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  [27] ou  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  [28] présentent un état ordonné 1:1 qui conduit à un dédoublement de la maille. Les cations B' et B'' s'ordonnent selon la structure NaCl. D'autres tel que  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  [29] sont totalement désordonnés.

En ce qui concerne les composés où  $x = 1/3$ , l'ordre à longue portée des cations en site B n'est jamais observé pour les pérovskites complexes à base de plomb comme le PMN. D'autres composés tel que  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ou  $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  présentent quand à eux un ordre parfait 1:2 [30]

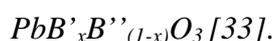
Le degré d'ordre chimique en site B joue un rôle important dans l'apparition du caractère relaxeur dans les structures de formule  $\text{PbB}'_x\text{B}''_{(1-x)}\text{O}_3$ . Certaines études ont été réalisées afin de préciser cette affirmation. Certains matériaux peuvent être obtenus ordonnés à longue distance ou désordonnés sous l'effet d'un traitement thermique. La mise en ordre implique des échanges de site entre les cations B' et B'' par diffusion. Ce processus est un phénomène de relaxation, avec des temps caractéristiques proches de l'infini à basse température, mais à 1500 K, celui-ci peut être relativement rapide. Par conséquent, dans certaines pérovskites tel que PST ( $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ), PSN ( $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ) ou PIN ( $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ), il est possible à haute température de jouer sur le degré d'ordre des cations B' et B''. Dans d'autres matériaux tel que PFN ( $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ) ou PMN, le temps de relaxation est trop important pour modifier le degré d'ordre des deux cations. Les travaux de Setter et Stenger [31-32] sur le PST démontrent qu'il est alors possible, en jouant sur le degré d'ordre entre Sc et Ta, de passer d'un caractère ferroélectrique classique (pour un matériau ordonné) à un caractère relaxeur (matériau désordonné à longue distance).

Il est établi que tous les matériaux relaxeurs présentent une distribution du sous-réseau cationique B désordonnée à longue distance. Cependant, la réciprocité est fautive car certains matériaux désordonnés à longue distance tel que le PFN ne présentent aucun caractère

relaxeur. Cette condition est donc insuffisante à elle seule pour obtenir le caractère relaxeur. De nombreuses études par diffraction de rayons X et/ou électronique révélant la présence de tâches de surstructure, ont cependant permis de mettre en évidence que les matériaux relaxeurs, bien que désordonnés à longue distance, présentent un ordre chimique local à courte distance (contrairement à PFN qui est lui complètement désordonné). Les auteurs définissent ainsi une longueur de cohérence basée sur la taille des domaines ordonnés observés par Microscopie Electronique à Transmission (MET) [33]. A titre d'exemple, une longueur de cohérence faible est associée à une taille de domaines ordonnés de l'ordre de 20 à 200Å, de même une longueur de cohérence élevée correspond à des domaines de taille supérieure à 1000 Å. De nombreux composés ferroélectriques à base de plomb et de structure perovskite ont ainsi été comparés afin de mieux comprendre les relations entre nanostructure et propriétés ferroélectriques. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I.3.

Composés	Longueur de cohérence relative à l'ordre en site B	Propriété ferroélectriques
Pb(Fe <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub> (PFN)	Désordonné	Classique
Pb(Fe <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub> (PFT)	Désordonné	Classique
Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> (PMN)	Court	Relaxeur
0,9 PMN : 0,1 PbTiO <sub>3</sub> (PT)	Court	Relaxeur
0,8 PMN : 0,2 PT	Court	Relaxeur
0,7 PMN : 0,3 PT	Court	Relaxeur
0,6 PMN : 0,4 PT	Désordonné	Classique
Pb(Zn <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> (PZN)	Court	Relaxeur
0,915 PZN 0,085 PT	Court	Relaxeur
0,9 PZN : 0,1 PT	Court	Relaxeur
0,885 PZN : 0,115 PT	Désordonné	Classique
Pb(Ni <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> (PNN)	Court	Relaxeur
Pb(Sc <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub> (PST)	Court	Relaxeur
Pb(Sc <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>	Long	Classique
Pb(In <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub> (PIN)	Court	Relaxeur
Pb(In <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>	Long	Classique
Pb(Mg <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub> (PMW)	Long	Classique
Pb(Co <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub> (PCW)	Long	Classique
Pb(Cd <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> (PCN)	Court	Relaxeur

**Tableau I.3 :** Analyse de la relation entre la longueur de cohérence de l'ordre du sous réseau cationique B et le comportement ferroélectrique de structures pérovskites



Les composés de type perovskite à base de plomb peuvent être classés en 3 groupes selon l'ordre du cation en site B : (i) distribution aléatoire ou totalement désordonnée, (ii) distribution avec une faible longueur de cohérence et (iii) distribution avec une longueur de cohérence élevée. Cette approche permet de relier la nanostructure à l'effet relaxeur.

### 3.2 Origine de l'ordre et du désordre chimique en site B

Nous avons vu dans le paragraphe 3.1 que la caractéristique commune à tous les relaxeurs était un certain degré de désordre de la structure cristalline. Cependant la nature du désordre/ordre peut être différente pour différents groupes de matériaux relaxeurs. Les matériaux relaxeurs peuvent en général être classés en tant que matériaux désordonnés à longue distance accompagnés par des variations locales de champ électrique (cas du PMN), de champ de déformation (cas du  $(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ), ou accompagné de lacunes (exemple PLZT) [34]. Les variations locales de champ électrique dans les pérovskites complexes sont liées aux différences de valence des cations du site B' et B''. Les variations locales de champ de déformation proviennent quant à elles des différences de rayons ioniques des deux cations.

Dans les structures de type  $\text{PbB}'_x\text{B}''_{(1-x)}\text{O}_3$ , la distribution des cations sur le site B (et donc le comportement ferroélectrique du matériau) va dépendre des charges mais également des rayons ioniques des cations B' et B'' [35]. Par exemple, les pérovskites complexes désordonnées à longue distance tel que  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  et  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  qui ont toutes des valences identiques au niveau du sous-réseau cationique B, présentent des comportements ferroélectriques différents (tableau I.4). Dans le but d'étudier l'influence de la valence et du rayon ionique, un critère empirique, nommé différence de puissance de polarisation  $\Delta$  [36], a été proposé [37] :

$$\Delta = \frac{e \cdot Z_{B1}}{R_{B1}^2} - \frac{e \cdot Z_{B2}}{R_{B2}^2}$$

Où Z est la valence, e la charge électronique et R le rayon ionique des deux cations en site B.

Le tableau I.4 montre que la différence de puissance de polarisation se corrèle très bien avec les différents comportements ferroélectriques observés. Quand la différence est importante, le matériau est relaxeur, quand la différence est basse, le matériau présente un

comportement ferroélectrique classique. Pour les valeurs intermédiaires, le matériau présente un comportement relaxeur susceptible de transiter spontanément en phase ferroélectrique lors du refroidissement (ferroélectrique-relaxeur). Il serait donc a priori possible de prévoir, en fonction de la valence et du rayon ionique des cations en site B, le comportement ferroélectrique du composé.

Matériau	Différence de charge	Différence de rayon ionique	$\Delta$ (C/cm <sup>2</sup> )	Comportement
Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	3	0,05	6,85	Relaxeur
Pb(Ni <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	3	0	6,3	Relaxeur
Pb(In <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>	2	0,024	5,57	Relaxeur
Pb(Sc <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>	2	0,06	5,33	Relaxeur/FE
Pb(Sc <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>	2	0,05	5,02	Relaxeur/FE
Pb(Fe <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>	2	0,062	2,94	Ferroélectrique
PZT (50/50)	0	0,11	2,24	Ferroélectrique

**Tableau I.4 [34]:** Comparaison de quelques pérovskites complexes : différence de valence et de rayon ionique, différence de la puissance de polarisation calculée d'après [36], les rayons ioniques étant fournis par Galasso [38].

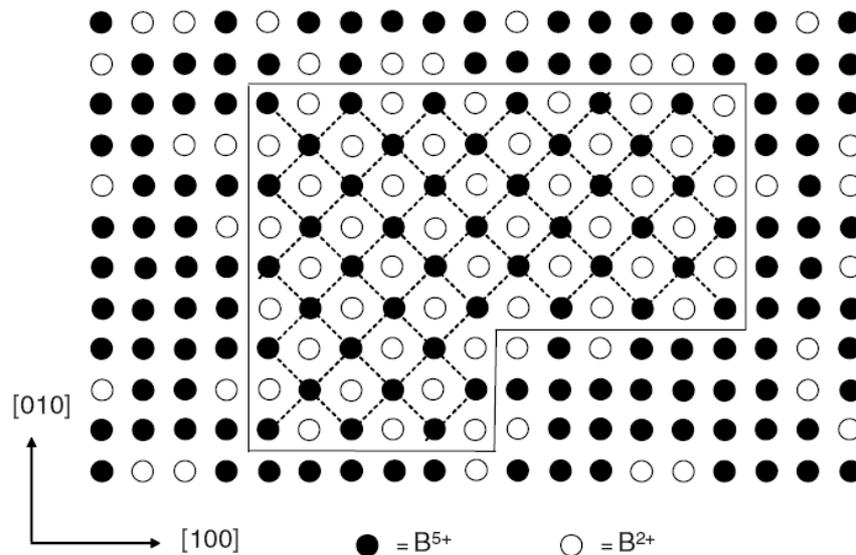
### 3.3 Agencement des cations en site B

Nous avons vu dans le paragraphe 3.1 qu'un ordre chimique à plus ou moins longue portée des cations en site B pouvait apparaître dans les matériaux à structure pérovskite complexe. Le but de cette partie est d'illustrer l'agencement des cations B'' et B' en fonction de la formule du composé.

Pour les structures de type Pb(B'<sub>1/2</sub>B''<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> on observe une alternance des cations B' et B'' suivant la direction cristallographique (100), soit un ordre 1 :1 entre ces deux cations [39].

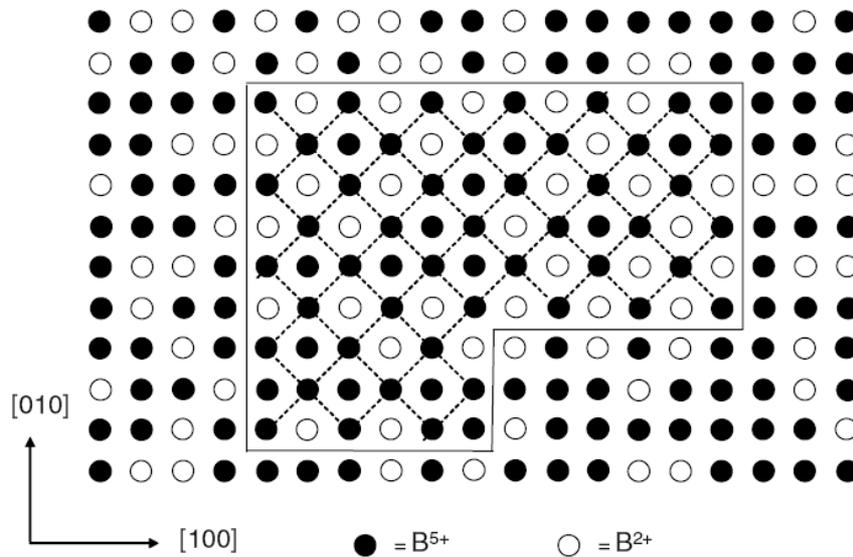
Concernant les pérovskites complexes de formule A(B<sup>2+</sup><sub>1/3</sub>B<sup>5+</sup><sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> on distingue les cas où le cation en site cationique A est occupé ou non par le plomb. Si le plomb n'occupe pas le site A, alors les zones ordonnées se présentent sous la forme d'une alternance d'un ion B<sup>2+</sup> avec deux ions B<sup>5+</sup> suivant la direction (100), soit un ordre 1 :2 entre ces deux cations [39]. L'arrangement des cations en site B pour la formule Pb(B<sup>2+</sup><sub>1/3</sub>B<sup>5+</sup><sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> a fait l'objet de nombreux débats au sein de la communauté scientifique. L'ordre à longue portée y est jamais observé, et les premières études ont uniquement révélé expérimentalement la présence de

régions ordonnées de taille nanométrique (2 à 5 nm dans le cas du PMN) présentant un ordre 1 :1 [16, 40]. Dans le cas de PMN, l'alternance des ions  $Mg^{2+}$  et  $Nb^{5+}$ , c'est à dire le même type d'ordre que dans les pérovskites de formule  $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ , a tout d'abord été proposé dans ces régions ordonnées [35] (figure I.9). Ce modèle structural est appelé « modèle de charge d'espace », car il implique la coexistence de nanorégions ordonnées non stœchiométriques chargées négativement, et d'une matrice désordonnée non stœchiométrique chargée positivement.



**Figure I.9 :** *Modèle des charges d'espace impliquant la coexistence de nanorégions chimiques ordonnées 1:1 (délimitée par la ligne en trait continu) et d'une matrice désordonnée riche en  $B^{5+}$ .*

Davies et Akbas ont entrepris plus récemment d'augmenter la taille des nanorégions chimiques par le biais de traitements thermiques adaptés sur des céramiques de PMT et PMN modifiées et ont obtenu des échantillons très ordonnés 1:1 sans matrice désordonnée [41]. L'existence d'un tel ordre sur des échantillons stœchiométriques à l'échelle macroscopique est totalement incompatible avec le modèle de charge d'espace. De plus, des études de composition chimique à l'aide d'une sonde de taille nanométrique révèle que le ratio Mg/Nb est le même dans les zones ordonnées que dans la matrice désordonnée, ce qui est également en désaccord avec le modèle énoncé précédemment [42]. Un autre modèle dans lequel l'un des sous réseau B est occupé uniquement par les ions  $B^{5+}$  alors que l'autre est occupé par une distribution aléatoire des ions  $B^{2+}$  et  $B^{5+}$  dans un rapport 2 :1 (pour préserver localement la stœchiométrie) est alors proposé (figure I.10). Il s'agit du modèle des couches aléatoires [41].



**Figure I.10 :** Modèle des couches aléatoires où l'un des deux sous réseaux à l'intérieur des zones ordonnées chimiquement (délimitée par la ligne en trait continu) est occupé exclusivement par un ion  $B^{5+}$  tandis que l'autre est occupé par une distribution aléatoire des ions  $B^{2+}$  et  $B^{5+}$  dans un rapport 2 :1.

Peu de choses sont connues à propos des relations entre les nanorégions d'ordre chimique et les nanorégions d'ordre polaire dans les relaxeurs, bien qu'a priori une relation peut être envisagée. Des études par microscopie électronique à transmission ont montré que les nanorégions polaires dans le PMN pouvait inclure des nanorégions chimiques, et que les zones de recouvrement restaient non polaires [14].

La distribution des cations en site B dans les structures  $Pb(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$  peut également être influencée par la présence d'un cation supplémentaire dans le cas d'une union avec un autre matériau sous forme de solution solide. C'est le cas des associations telles que  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  (PZN-PT) ou  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  (PMN-PT). Le PMN-PT en particulier est l'un des matériaux les plus étudiés et des plus prometteurs de la famille des ferroélectriques-relaxeurs. C'est à ce composé que l'on s'intéressera dans le cadre de cette étude. Nous proposons ainsi dans la partie suivante de détailler plus en avant ses spécificités.

## **IV - Solution solide entre $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ et $\text{PbTiO}_3$**

### 4.1 Introduction

Le  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) est une solution solide qui associe un matériau relaxeur, le PMN, à un matériau ferroélectrique classique, le PT. A l'origine, le titanate de plomb fut ajouté au PMN afin de déplacer le maximum de la permittivité du PMN (proche de 0°C) vers la température ambiante. Si la substitution avec le titane décale comme prévu la température du maximum de la permittivité diélectrique, elle modifie profondément le comportement du matériau. En effet, d'un matériau de type relaxeur pour les faibles concentrations de titane (inférieure à 15 %), on passe progressivement à un matériau ferroélectrique-relaxeur pour les taux de titane intermédiaires (jusqu'à 35 % environ), puis à un matériau ferroélectrique classique [43]. Ces modifications s'accompagnent d'une évolution marquée de l'ensemble des propriétés, aussi bien diélectriques, ferroélectriques que électromécaniques. Le succès de l'association du PMN et du PT réside dans la véritable synergie observée pour certaines compositions. Certaines propriétés sont en effet décuplées ce qui permet au PMN-PT de se placer parmi les matériaux les plus attractifs pour de nombreuses applications.

Les influences de l'ajout du titanate de plomb sur la structure, la microstructure et les propriétés du PMN seront abordées dans les paragraphes suivants.

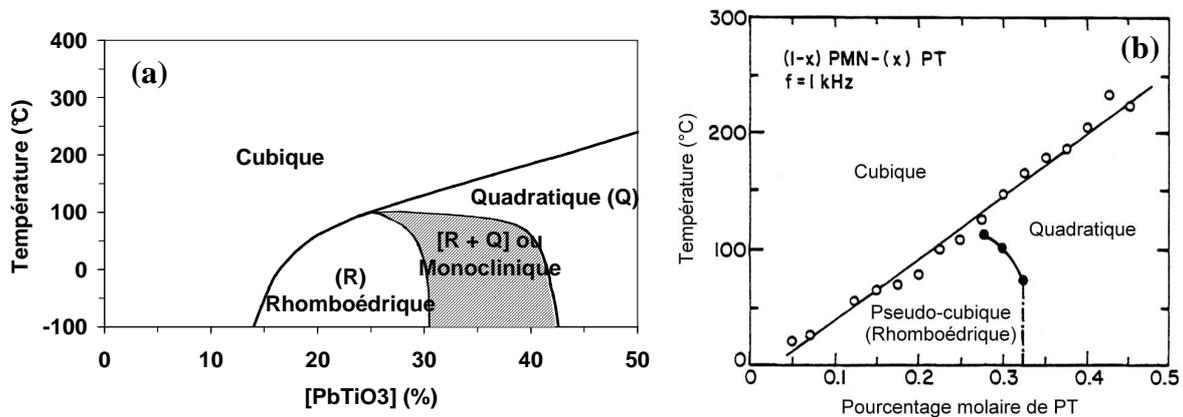
### 4.2 Aspects structuraux

La figure I.11 (a) est un diagramme de phase de la solution solide PMN-PT jusqu'à la zone de transition morphotropique. Celui-ci repose sur des données de diffraction de rayons X. On remarque qu'à partir d'un peu plus de 10 % de PT, le PMN-PT transite spontanément vers une phase rhomboédrique en dessous de la température de Curie. Dès lors, le PMN-PT ne passe plus en phase non ergodique. La substitution par le titane modifie le caractère relaxeur du matériau.

La région grisée correspondrait à une zone où les phases rhomboédrique et quadratique sont présentes simultanément dans une céramique [44]. Des affinements plus récents démontrent cependant qu'il s'agirait plutôt d'une phase monoclinique [45]. Les propriétés diélectriques montrent une évolution plus marquée avec une transition morphotropique comme indiqué sur la figure I.11 (b).

La composition morphotropique n'est pas indépendante de la température pour des températures proches de la température ambiante (cf. figure I.11 (b)). Cela est dû à la faible valeur de la température de transition entre phase paraélectrique et phase ferroélectrique aux compositions riches en PMN.

Nous noterons que le diagramme de phase de la solution solide PMN-PT prête encore à controverse [46] du fait des particularités de comportement ferroélectrique relaxeur du PMN. Il est donc possible de trouver des diagrammes de phase légèrement différents dans la littérature selon les données (cristallographiques, diélectriques...) qui ont permis de les construire.

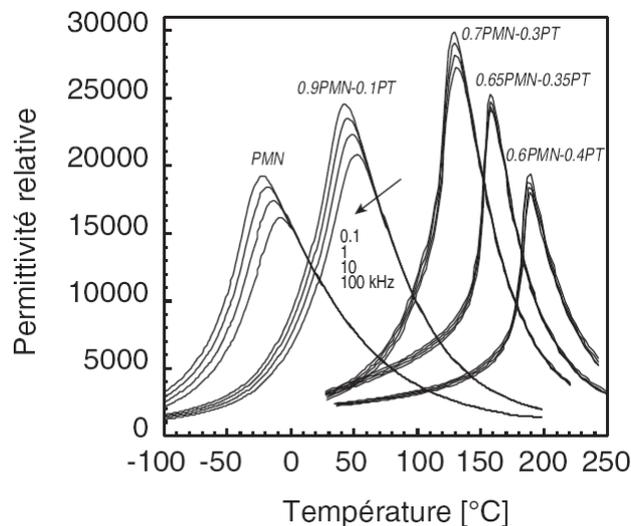


**Figure I.11:** Diagrammes de phase partiels de la solution solide PMN-PT d'après des données structurales [44] (a) et des données diélectriques [47] (b).

Des études par microscopie électronique à transmission montrent que la substitution par le titane modifie la distribution des cations sur le site B de la pérovskite [48]. Dans le cas du PMN, un cliché de diffraction électronique laisse apparaître des tâches de surstructures correspondant à des régions ordonnées 1:1 chimiquement où la maille de PMN se dédouble. La taille des domaines ordonnés diminue lorsque le taux de PT augmente, ce qui s'expliquerait par la valence du titane ( $Ti^{4+}$ ) intermédiaire. La déstabilisation de la matrice s'accroît avec l'augmentation du taux de PT. Hilton observe par TEM les tâches de surstructure jusqu'à 20 % de PT. Ces résultats sont confirmés par Dkhil qui les observe par précession pour 0 et 10 % de titane, mais aucune pour 25 % [49]. L'ajout de PT, en concentration suffisante (supérieur à 14 % d'après Noblanc [44]), induit une transition de phase qui conduit à un ordre polaire à longue portée dans lequel un ordre polaire plus local, et surtout de symétrie différente, peut continuer d'exister et cela en parallèle des zones d'ordre chimique.

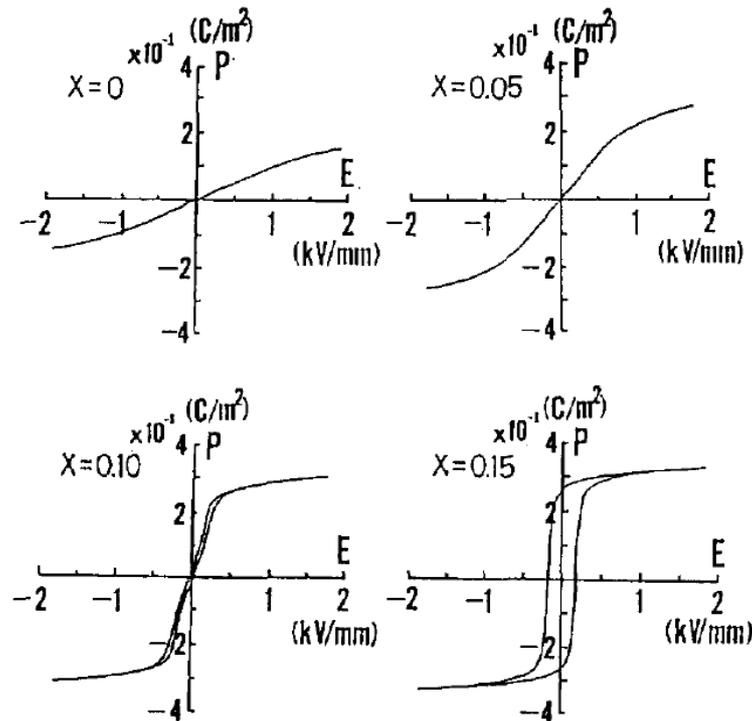
### 4.3 Influence de la substitution par le titane sur les propriétés du PMN

Le comportement diélectrique du PMN est très sensible à la substitution par le titane (figure I.12). Lorsque le taux de titane augmente, l'anomalie de la constante diélectrique en température devient de moins en moins diffuse et dispersive en fréquence. Lorsque le taux de titane atteint 35 %, on retrouve une évolution de la constante diélectrique avec la température typique d'un matériau ferroélectrique classique, soit un pic étroit et très peu dépendant de la fréquence. Le maximum de la constante diélectrique augmente jusqu'à 30 % de titane environ, pour atteindre des valeurs proches de 30000 pour une céramique massive. La température associée à ce maximum augmente de manière continue avec le taux de titane d'environ  $5^{\circ}\text{C} / \%$ .



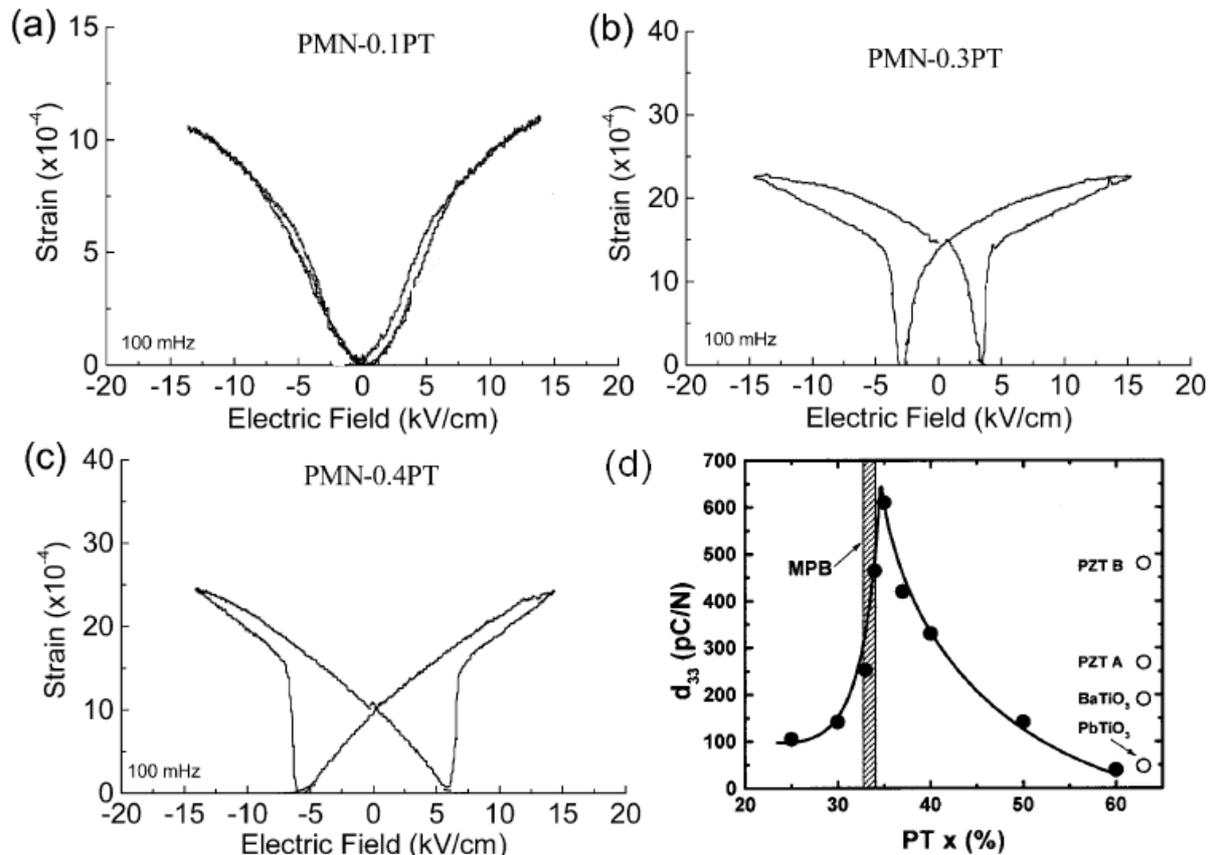
**Figure I.12 :** Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température et de la fréquence, pour des céramiques de PMN-PT de concentrations en PT différentes [50].

Les propriétés ferroélectriques du PMN sont également très influencées par l'ajout de PT. On observe en effet pour une température donnée un comportement hystérétique de plus en plus marqué lorsque le taux de titane augmente (figure I.13). Au-delà de 35 % de PT, le comportement du PMN-PT est analogue à celui d'un ferroélectrique classique, avec des valeurs de polarisation élevées en dessous de la température de Curie.



**Figure I.13 :** Evolution des cycles d'hystérésis  $P(E)$  de  $(1-x).Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-x.PbTiO_3$  en fonction de la composition  $x$  [51,52].

Le comportement électromécanique du PMN-PT évolue progressivement depuis un caractère électrostrictif (jusqu'à 15 % de PT) faiblement hystérétique, jusqu'à un caractère piézoélectrique présentant un hystérésis marqué (figure I.14 a, b c). Les propriétés électrostrictives sont maximales pour un taux de PT de 10 %. Les propriétés piézoélectriques maximales (figure I.14 d) associées aux valeurs de déformation les plus importantes sont obtenues aux alentours de la zone morphotropique. La phase monoclinique intermédiaire serait à l'origine des propriétés piézoélectriques exceptionnelles de ces compositions [53]. Lorsque le matériau est élaboré sous forme de monocristaux et polarisé suivant la direction cristallographique (001), des coefficients piézoélectriques très importants peuvent être générés ( $d_{33} > 2000$  pm/V) avec un coefficient de couplage électromécanique  $k_{33}$  supérieur à 90 %. Dans ces conditions, les propriétés piézoélectriques de ces matériaux surpassent très largement celles des ferroélectriques classiques tel que le PZT [47, 54-56].



**Figure I.14 :** Evolution de la déformation sous champ de céramiques de PMN-PT de différentes compositions obtenues par pressage à chaud (a,b,c)[57] et évolution du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  en fonction du taux de PT (d) [53].

#### 4.4 Les applications du PMN-PT

Le PMN-PT possède d'excellentes propriétés et se place comme un candidat de choix pour de nombreuses applications dans les domaines de la microélectronique et des microsystèmes. Nous avons vu dans le paragraphe 4.3 que les propriétés du matériau étaient fortement dépendantes de la teneur en PT. La composition du PMN-PT sera ainsi choisie en fonction de l'application visée. En particulier, deux gammes de compositions présentent un intérêt pratique particulier :  $PT < 15\%$  et  $30\% < PT < 40\%$  (région morphotropique).

##### 4.4.1 Applications pour les faibles teneurs en PT

Les composés dont la teneur en PT est inférieure à 15 % correspondent aux compositions dont la valeur de la température du maximum diélectrique est proche de la température ambiante. Les valeurs très importantes de permittivité ( $\epsilon_r > 20000$ ) rendent le

PMN-PT très attractif pour les applications « High-k » de type condensateurs multicouches [58], capacités de découplages [59] etc. Cette gamme de composition offre également des propriétés électrostrictives maximales. Le fait d'exploiter ces matériaux proches de la température ambiante rend majoritaire l'effet électrostrictif et minoritaire l'effet piézoélectrique donc diminue le phénomène d'hystérésis. Les temps de réponse sont très courts (environ 1  $\mu$ sec) car aucun domaine macroscopique n'y est impliqué. Ces caractéristiques les rendent idéals pour les applications telles que les micro-positionneurs, où un niveau de stabilité et un contrôle précis des déplacements sont nécessairement requis [60]. De plus, ces compositions à faible teneur en PT sont prometteuses pour les transducteurs à basse fréquence et permettent d'augmenter les signaux acoustiques émis par un sonar, par rapport au PZT habituellement utilisé. La dépendance en température des propriétés du matériau doit néanmoins être annihilée en maintenant le système à une température prédéfinie, généralement proche de la température du maximum diélectrique [61]. La prédominance de l'effet électrostrictif sur l'effet piézoélectrique permet de plus d'adapter le domaine de sensibilité des transducteurs par le biais du champ électrique continu, permettant par exemple de détecter des ondes acoustiques réfléchies de périodes différentes ou de réaliser des profils de profondeurs [62]. De plus, avec la miniaturisation de ces systèmes, la nécessité de très fortes valeurs de capacité devient indispensable pour accorder l'impédance avec les parties électroniques.

#### 4.4.2 Applications pour la gamme proche de la région morphotropique

Les propriétés du PMN-PT pour des teneurs en PT proches de la frontière de phase morphotropique ne sont pas très éloignées, d'un point de vue qualitatif, de celles du PZT. On observe en particulier des valeurs de coefficients piézoélectriques anormalement élevées, associées à de larges valeurs de déformation. Ces compositions, en particulier lorsque ces matériaux sont élaborés sous forme de monocristaux, surpassent les propriétés des meilleurs PZT et sont très prometteuses pour des actionneurs de type non-résonants (la déformation étant proportionnelle au coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ ) mais également pour des applications dans les transducteurs à ultrasons dans le domaine médical, pour lesquels une forte sensibilité et une large bande passante sont obtenues grâce aux importants facteurs de couplage électromécaniques [63-65].

Les figures I.15 a et b permettent par exemple de comparer le résultat d'une image échographique réalisée à l'aide d'une sonde équipée de PZT (a) et de monocristaux de PMN-PT 67/33 (b). La sonde à base de PMN-PT possède une meilleure sensibilité et permet de réaliser des images avec plus de contrastes et une meilleure résolution.



*Figure I.15 : Comparaison d'images échographiques réalisées à l'aide d'une sonde équipée de PZT (a) et de monocristaux de PMN-PT 67/33 (b) [63].*

## V – Conclusion

Nous avons rapporté en premier lieu dans ce chapitre les spécificités et les propriétés extraordinaires des matériaux relaxeurs et/ou ferroélectriques relaxeurs, comparativement aux matériaux ferroélectriques classiques. Notre étude s'est ensuite focalisée plus particulièrement sur le PMN-PT, qui est l'un des matériaux les plus étudiés et des plus prometteurs de la famille des ferroélectriques-relaxeurs. La substitution par le titane modifie sensiblement les propriétés du PMN. Deux gammes de composition ont dès lors retenu notre attention :

- les faibles teneurs en PT, qui présentent des propriétés diélectriques (à température ambiante) maximales et électrostrictives maximales,
- les compositions proches de la frontière de phase morphotropique, aux propriétés piézoélectriques maximales.

En raison de ses propriétés exceptionnelles, c'est le PMN-PT, qu'il a été choisi d'étudier au cours de ce travail. Le chapitre suivant précise les techniques développées afin de préparer et de caractériser le PMN-PT sous forme de couches minces.

## Références

- [1] J. Valasek, « piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt », Phys. Rev. vol 17, pp. 475-481, 1921.
- [2] B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo, « piezo-electric properties of lead zirconate lead titanate solid solution ceramics », J. Appl. Phys. vol 25, pp. 809-810, 1954.
- [3] G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskava, Sov. Phys. Tech. Phys. vol 3, p 1380, 1958.
- [4] I. M. Reaney, A. Glazounov; M. Daglish, A. Bell, N. Setter, « TEM studies of the relaxor (Pb<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>)(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> », Third ECerS. Proc. 3 rd European Ceramic Society Conf., 1993.
- [5] P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson, et A. Morell, « Structural study of PMN ceramics by X-ray diffraction between 297 and 1023 K », Mater. Res. Bull. vol 24, p. 201, 1989.
- [6] P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J. R. Gavarrri, A. W. Hewat, et A. Morell, « X-ray and neutron diffraction studies of the diffuse phase transition in PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> ceramics », J. Solid State Chem. vol 91, p.350, 1991.
- [7] Z.G. Lu, C. Flicoteaux, G. Calvarin , « Dielectric and crystallographic study of the lead magnetantalate relaxor » Mater. Res. Bull. vol 31(5),pp. 445-452, 1996.
- [8] Kutnjak, C Filipič, R Pirc, A Levstik, R Farhi, M El Marssi, «Slow dynamics and ergodicity breaking in a lanthanum-modified lead zirconate titanate relaxor system», Phys. Rev. B, pp. 294-301, 1999.
- [9] G. Burns et F. Dacol, « Glassy polarization behaviour in ferroelectric compounds PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> and PbZn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> », Solid State Comm. vol 48 (10), pp. 853-856, 1983.

- [10] C. G. F. Stenger et A. J. Burggraaf , « Order–Disorder Reactions in the Ferroelectric Perovskites  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ . 1. Kinetics of the Ordering Process », *Phys. Status Solidi a* vol 61, pp. 275–85, 1980.
- [11] F. Chu, N. Setter et A. K. Tagantsev, « The spontaneous relaxor–ferroelectric transition of PST », *J. Appl. Phys.* vol 74, pp. 5129–34, 1993.
- [12] K. S. Knight et K. Z. Baba-Kishi, « Crystal structure refinements of disordered  $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  in the paraelectric and ferroelectric states », *Ferroelectrics* vol 173, pp. 341-349, 1995.
- [13] N. de Mathan, thèse de l’Ecole Centrale Paris, 1991.
- [14] G. Xu, G. Shirane, J.R.D Copley et P.M. Gehring, « Neutron elastic diffuse scattering study of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  », *Phys. Rev. B* vol 69, p. 064112, 2004.
- [15] Y. H. Bing, A. A. Bokov, Z. G. Ye, B. Noheda, G. Shirane, « Structural phase transition and dielectric relaxation in  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  single crystals », *J. Phys.: Condens. Matter.* vol 17, pp. 2493-2505, 2005
- [16] M. Yoshida, S. Mori, N. Yamamoto, Y. Uesu et J. M. Kiat, « Tem observation of polar domains in relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  », *Ferroelectrics* vol 217, p. 327 1998.
- [17] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin, A. Morell, « Structural study of a poled  $\text{PbMg}[1/3]\text{Nb}[2/3]\text{O}[3]$  ceramic at low temperature », *Mater. Res. Bull.* vol 26, p. 1167, 1991.
- [18] H. T. Martinera, J.C. Burfoot, « Grain-size and pressure effects on the dielectric and piezoelectric properties of hot-pressed PZT-5 », *Ferroelectrics*, vol 7, p. 151, 1974.
- [19] J.P. Dougherty, T.R. Shrout, « Lead based  $\text{Pb}(\text{B1B2})\text{O}_3$  Relaxors vs.  $\text{BaTiO}_3$  Dielectrics for multilayer capacitors », *Proc. Symp. On Ceramic Dielectrics*, Ed. H.C. Ling, Am. Ceram. Soc., 1989.

- [20] T. R. Shrout, J. Fielding Jr., « Relaxor ferroelectric materials », Ultrasonics Symp. IEEE, vol 2, pp. 711-720, 1990.
- [21] F. M. Jiang et Kojima, « Relaxation mode in  $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.35\text{PbTiO}_3$  relaxor single crystals studied by micro-Brillouin scattering », Phys. Rev. B vol 62, p. 8572, 2000.
- [22] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe. Piezoelectric ceramics, Academic London Press, Chap.7, 1971.
- [23] K. Uchino, « Piezoelectric and electrostrictive actuators », Sixth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics , pp. 610-618, 1986.
- [24] G. A. Smolenskii, « Ferroelectrics of the Oxygen-Octahedral Type with Layered Structure », Sov. Phys. Solid State, vol 2, p. 2584, 1961.
- [25] F. Chu, I . M. Reaney et N. Setter, « Spontaneous (zero-field) relaxor-to-ferroelectric-phase transition in disordered  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  », J. Appl. Phys. vol 77, p. 1671, 1995.
- [26] Z. G. Ye, Y. Bing, J . Gao, A. A. Bokov, P. Stephens, B. Noheda et G. Shirane, « Development of ferroelectric order in relaxor  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  ( $0 < x < 0.15$ ) », Phys. Rev. B vol 67, p. 104104, 2003.
- [27] I. Zaslavskii, M. F. Bryzhina, Sov. Phys. Cryst. vol 7, p. 577, 1963.
- [28] W. K. Choo, H. J. Kim, J. H. Yang, H. Lim, J. Y. Lee, J. R. Kwon, C. H. Chun, Jpn. J. Appl. Phys. vol 32, p. 4249, 1993.
- [29] J. R. Kwon, K. S. Koh, W. K. Choo, Ferroelectrics vol 127, p. 161, 1992.

[30] F. S. Galasso, Perovskites and High Tc Superconductors, Gordon and Breach Science Publishers, New-York, 1990.

[31] N. Setter et L. E. Cross, J. Mater. Sci. vol 15, p. 2478, 1980.

[32] C. G. F. Stenger, F. L. Scholten, et A. J. Burggraaf, Solid State Commun. vol 32, p. 989, 1979.

[33] C. A. Randall et A. S. Bhalla, « Nanostructural-property relations in Complex Lead Perovskites », Japanese J. Appl. Phys. vol 29 (2), pp. 327-333, 1990.

[34] F. Chu, I. M. Reaney, et N. Setter, « Spontaneous (zero-field) relaxor-to-ferroelectric-phase transition in disordered  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1,2}\text{Nb}_{1,2})\text{O}_3$  », J. Appl. Phys. vol 77 (4), p. 1671, 1995.

[35] J. Chen, H. M. Chan, M. H. Harmer, « Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  », J. Am. Ceram. Soc. vol 72 (4), p. 593, 1989.

[36] R. C. Evans, « An Introduction to Crystal Chemistry », Cambridge University Press, p. 179, 1952.

[37] F. Chu, I. M. Reaney, et N. Setter, Ferroelectrics vol 151, p. 343, 1994.

[38] F. S. Galasso, « Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds » Pergamon, New York, 1969.

[39] A. A. Bokov, Z. G. Ye, « Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure », J. Mater. Sci. vol 41, pp. 31-52, 2006.

[40] C. Boulesteix, F. Varnier, A. Llebaria et E. Husson, J. Solid State Chem. vol 108, p. 141, 1994.

[41] P. K. Davies et M. A. Akbas, J. Phys. Chem. Solids. vol 61, p. 159, 2000.

[42] H. Z. Jin, J. Zhu, S. Miao, X. W. Zhang et Z. Y. Cheng, J. Appl. Phys. vol 89, p. 5048, 2001.

[43] A. D. Hilton, C. A. Randall, D. J. Barber et T. R. Shrout , « TEM studies of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ferroelectric relaxors », Ferroelectrics vol 93, pp. 379-386, 1989.

[44] O. Noblanc, « Structures et propriétés électromécaniques de céramiques de  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  - Application au contrôle actif de vibrations », Thèse : Ecole Centrale de Paris, 1994, 222 p.

[45] J. M. Kiat, Y. Uesu, B. Dkhil, M. Matsuda, C. Malibert, G. Calvarin, « Monoclinic structure of unpoled morphotropic high piezoelectric PMN-PT and PZN-PT compounds », Physical Review B vol. 65, p. 064106, 2002.

[46] A. S. Bhalla, R. Guo, E. F. Alberta, « Some comments on the morphotropic phase boundary and property diagrams in ferroelectric relaxor systems », Materials Letters vol. 54, pp. 264-268, 2002.

[47] S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang, A. S. Bhalla, « Dielectric and pyroelectric properties in the  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  system », Ferroelectrics vol. 100, pp. 29-38, 1989.

[48] A. D. Hilton, D. J. Barber, C. A. Randall, T. R. Shrout, « On short range ordering in the perovskite lead magnesium niobate », J. Mater. Sci. vol. 25 (8), pp. 3461-3466, 1990

[49] B. Dkhil, « Rôle des nanostructures chimique et polaire sur la transition de phase relaxeur-ferroélectrique dans les composés  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  et  $\text{PbMg}_{0.3}\text{Nb}_{0.6}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  », Thèse Matériaux : Université de Paris Sud, 1999, 160 + xxiv p.

[50] Z. Kighelman, « Films minces relaxeur-ferroélectriques à base de  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  : élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques », Thèse Matériaux : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2001, 166 p.

- [51] H. Masuzawa, Y. Ito, C. Nakaya, H. Takeuchi, et S. Jyomura, Jpn. J.App1. Phys., vol. 28(2), p. 101, 1989.
- [52] H. Takeuchi, H. Masuzawa. C. Nakaya. et Y. Ito, Proc. 1989 IEEE Ultrasonics Symposium, Montreal (IEEE, New York), p.705, 1989.
- [53] T. Y. Koo et S-W. Cheong, « Dielectric and piezoelectric enhancement due to 90° domain rotation in the tetragonal phase of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  », Appl Phys. Lett. vol 80 (22), pp. 4205-4207, 2002.
- [54] T.R. Shrout, Z.P. Chang, N. Kim, et S. Markgraf, «Dielectric behavior of single crystals near the  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-(x)PbTiO}_3$  morphotropic phase boundary », Ferroelectri. Lett., vol. 12, pp. 63-69, 1990.
- [55] S. Wada, S.E. Park, L.E. Cross, et T.R. Shrout, « Domain configuration and ferroelectric related properties of relaxor based single crystals », J. Kor. Phys. Soc., vol. 32, S1290, 1998.
- [56] R. Zhang, B. Jiang, et W. Cao, « Elastic, piezoelectric and dielectric properties of multidomain  $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.33\text{PbTiO}_3$  single crystals », J. Appl. Phys., vol. 90, pp. 3471-3475, 2001.
- [57] M. H. Lente, A. L. Zanin, S. B. Assis, I. A. Santos, J. A. Eiras et D. Garcia, « Effect of the composition and sintering process on the electrical properties in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ceramics » Journal of the European Ceramic Society Vol. 24 (6), pp. 1529-1533, 2004.
- [58] T. R. Shrout et J. P. Dougherty, Ceramic Transactions Vol.8, Ceramic Dielectrics, ed. by H.C. Ling and M. F. Yan, pp. 3-19, 1990.
- [59] F. Fukumaru, S. Nagakari, S. Konushi, H. Nishikawa, K. Kamigaki ET S. Nambu, «PMN based thin film capacitor for decoupling applications in high speed digital circuits », Ferroelectric thin films VII , Proceedings of the Symposium, Boston, MA; UNITED STATES, pp. 573-578, 1999.

[60] S. Nomura, K. Uchino. « Electrostrictive Effect in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -Type », Ferroelectrics Vol 41, pp . 117-132, 1982.

[61] T. R.Kazmar, « Low frequency sonar projector and method » US Patent 5,239,518, 1993.

[62] H. Takeuchi, H. Masuzawa, C. Nakaya, Y. Ito, « Relaxor ferroelectric transducers », Ultrasonics Symposium, 1990. Proceedings., IEEE 1990, Vol. 2, pp. 697-705, 1990.

[63] S. Min Rhim, H. Jung, J. Sub Jun, J. Sub Hwnag, « A 6.0 MHz 0.15mm pitch phased array ultrasonic probe using PMN-PT single crystal », Ultrasonics Symposium , 2005 IEEE, pp. 219- 222, 2005.

[64] T. R. Gururaja, R. K. Panda, J. Chen, H. Beck « Single crystal transducers for medical imaging applications » Ultrasonics Symposium, 1999. Proceedings. 1999 IEEE, pp. 969-972, 1999.

[65] X. Ming Lu, T. L. Proulx, « Single Crystals vs. PZT Ceramics for Medical Ultrasound Applications » Ultrasonics Symposium , 2005 IEEE, pp. 227-230, 2005.





# **Chapitre II :**

## ***Techniques expérimentales***



<b><i>I - Introduction</i></b> .....	<b>51</b>
<b><i>II – Elaboration des couches minces de PMN-PT</i></b> .....	<b>52</b>
<b>2.1 Choix du substrat et des électrodes</b> .....	<b>52</b>
<b>2.2 Dépôt de PMN-PT par pulvérisation cathodique</b> .....	<b>54</b>
2.2.1 Introduction.....	54
2.2.2 Principe de la pulvérisation cathodique .....	55
2.2.3 Choix de la composition des couches minces de PMN-PT .....	56
2.2.4 Préparation des cibles de pulvérisation.....	56
2.2.5 Conditions de dépôt du PMN-PT.....	57
<b>2.3 Traitement thermique</b> .....	<b>58</b>
<b><i>III – Caractérisations physico-chimique</i></b> .....	<b>59</b>
<b>3.1 Morphologie des films</b> .....	<b>59</b>
3.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	59
3.1.2 Microscopie électronique en transmission (MET).....	59
3.1.3 Microscopie à force atomique (AFM) .....	60
<b>3.2 Analyse de la composition</b> .....	<b>60</b>
3.2.1 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS).....	60
3.2.2 Analyse dispersive en énergie.....	61
<b>3.3 Analyse de la structure cristalline</b> .....	<b>62</b>
<b>3.4 Mesure de l'épaisseur</b> .....	<b>63</b>
<b><i>IV – Caractérisation des propriétés électriques</i></b> .....	<b>64</b>
<b>4.1 Mesures de résistivité</b> .....	<b>64</b>
<b>4.2 Configuration électrode/PMN-PT/électrode</b> .....	<b>65</b>
<b>4.3 Qualifications diélectriques</b> .....	<b>66</b>
<b>4.4 Mesures ferroélectriques</b> .....	<b>68</b>
<b>4.5 Mesures électromécaniques</b> .....	<b>69</b>
4.5.1 Caractérisations piézoélectriques.....	69
4.5.2 Contributions piézoélectriques et électrostrictives .....	74
<b><i>V - Conclusion</i></b> .....	<b>75</b>
<b><i>Références</i></b> .....	<b>76</b>



## **I - Introduction**

L'évolution des Techniques à la fin du XXème siècle a été dominée par la course à la miniaturisation des objets fabriqués, par l'intégration de fonctions de plus en plus complexes dans un même objet, et par la diversification des applications. Cette évolution va de paire avec une diminution constante des coûts et avec la richesse des fonctions proposées aux utilisateurs, aussi bien dans le domaine des technologies de pointe (informatique, biologie, électronique, chimie, ...), que dans celui des technologies à très grande diffusion qui concernent chaque citoyen (communication, médecine, transports, domotique, ...). La miniaturisation des systèmes électroniques permet d'insérer plus de fonctions dans un volume restreint conduisant entre autres à l'aboutissement de systèmes « tout en un » tel que les téléphones portables, qui permettent non seulement de téléphoner, mais également d'écouter de la musique, de naviguer sur Internet, de se repérer (système GPS), de regarder des films, de payer ses achats...

Les matériaux ferroélectriques et relaxeurs, reconnus de part leurs remarquables propriétés sous forme massive, ont tout naturellement suivi le mouvement. L'utilisation de méthodes de dépôt propres à la microélectronique ou la mise en place de nouveaux procédés ont permis de déposer ces matériaux sous forme de couches minces : l'échelle devient le  $\mu\text{m}$  et non plus le cm ou le mm. L'intérêt pour les couches minces de PMN-PT est de deux types. Tout d'abord les différences dans le comportement des films et des céramiques massives pourront apporter des informations importantes, d'un point de vue fondamental, sur les mécanismes du comportement relaxeur. Les couches minces de PMN-PT sont ensuite des candidats potentiels pour diverses applications dans les micro technologies.

L'objectif de ce chapitre est d'exposer l'ensemble des techniques d'élaboration et de caractérisation mis à notre disposition tout au long de ces travaux pour la réalisation, l'optimisation et la qualification de structures substrat/ électrode inférieure/ PMN-PT/électrode supérieure (structure MIM) sous forme de couches minces. La première partie sera consacrée aux techniques d'élaboration des films de PMN-PT. Nous exposerons ensuite les techniques utilisées pour les caractérisations physico-chimiques, puis nous terminerons par les moyens mis en œuvre pour les caractérisations électriques et électromécaniques.

## **II – Elaboration des couches minces de PMN-PT**

### **2.1 Choix du substrat et des électrodes**

Les couches minces se caractérisent entre autres par leur épaisseur négligeable par rapport aux autres dimensions. Ainsi, contrairement aux matériaux massifs, l'utilisation d'un substrat sera nécessaire afin d'assurer leur tenue mécanique en tant que support. Le choix d'un substrat adapté à l'intégration et si possible peu onéreux est une étape fondamentale dans le processus de miniaturisation.

Dans la littérature, de nombreux substrats ont été utilisés pour l'intégration de couches minces de PMN ou PMN-PT. Un certain nombre de travaux font tout d'abord référence au silicium qui reste le matériau le plus répandu [1-7]. Le silicium est en effet largement intégré dans tous les systèmes de la microélectronique en tant que support et en particulier dans les semi-conducteurs. Cela explique son faible coût de revient, en plus de son abondance quasiment illimitée dans la nature sous forme de silice. D'autres études ont été réalisées sur des cristaux de SrTiO<sub>3</sub> [8-10] et MgO [3, 10-12]. Leurs paramètres de maille (cubique, respectivement  $a = 3,905 \text{ \AA}$  [JCPDS79-0174] et  $4,213 \text{ \AA}$  [JCPDS45-0946]) sont proches de celui du PMN-PT ( $a = 4,019 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89,91^\circ$  pour un monocristal de composition 70/30) et permettent d'envisager une texturation des films (électrodes et PMN-PT), voire une épitaxie sous des conditions d'élaboration adaptées [3]. Cela est beaucoup moins évident dans le cas du silicium ( $a = 5,430 \text{ \AA}$  [JCPDS27-1402]) pour lequel il est impossible d'envisager une croissance épitaxiale directe des films de PMN-PT. La texturation reste toutefois concevable via l'utilisation d'une électrode intermédiaire. Les substrats de SrTiO<sub>3</sub> et MgO sont cependant beaucoup plus onéreux et peu développés dans la microélectronique, ce qui rend leur intégration à grande échelle beaucoup plus ardue et diminue leur intérêt. De plus, la fabrication de films épitaxiés de PMN-PT ne fait pas partie de nos objectifs. Notre choix s'est ainsi naturellement porté sur le silicium.

Le silicium possède une très forte affinité avec le plomb et forme très facilement des composés en température. Ainsi, pour la croissance de matériaux pérovskite à base de plomb, les substrats de silicium sont en général thermiquement oxydés en surface à 1100 °C sous un flux d'oxygène pur, afin d'assurer le découplage entre le substrat et le film en limitant la diffusion des atomes.

La couche de SiO<sub>2</sub> (silice amorphe) ainsi formée assure de plus l'hétérostructure du composant par isolation électrique entre le silicium et le composant. Les spécificités des substrats utilisés sont fournies dans le tableau II.1.

<i>Silicium</i>	Monocristallin dopé P (au bore) orienté (100)
<i>Résistivité</i>	0,3 à 1 Ω.cm
<i>Diamètre substrat</i>	3 " (76,2 mm)
<i>Épaisseur</i>	360 μm
<i>SiO<sub>2</sub></i>	Silice thermique
<i>Épaisseur</i>	300 à 320 nm

**Tableau II.1** : Nature et propriétés des substrats utilisés.

Le choix de l'électrode est tout aussi capitale que celui du substrat. En effet, celle-ci détermine les conditions de germination de la phase pérovskite et conditionne l'orientation du film. L'intégration de pérovskite à base de plomb avec la technologie silicium nécessite l'utilisation d'électrodes présentant une grande inertie chimique à haute température vis-à-vis du matériau à croître et de l'oxygène pour préserver sa conductivité électrique. L'électrode choisie doit de plus avoir un paramètre de maille proche de celui du film de PMN-PT. Pour ces raisons, le platine (cubique,  $a = 3,9231 \text{ \AA}$  [JCPDS04-0802]) est largement utilisé dans l'intégration de couches minces de PMN ou PMN-PT sur des substrats de silicium [1-4]. Le platine étant toutefois peu adhérent à la silice, une couche de titane de faible épaisseur dite d'accrochage est généralement déposée entre le platine et le substrat. Des atomes de titane vont ainsi diffuser à la fois dans les couches de platine et de silice lors du recuit ce qui permettra une liaison chimique suffisante entre ces dernières. Cependant le titane est très réactif à l'oxygène et a tendance à trop diffuser à travers le platine. Une parade à ce phénomène consiste à stabiliser le titane en le saturant partiellement en oxygène. La structure du type *Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>/Pt* sera ainsi le premier support utilisé dans cette étude pour le dépôt de PMN-PT. Pour être compatible avec les conditions de dépôt optimum du PMN-PT, nous devons nous assurer que cette structure est capable de supporter des températures d'au moins 700 °C. Les contraintes s'imposant alors dans la qualité du film de platine sont complètement différentes de celles couramment mises en œuvre en micro électronique pour la réalisation des contacts ohmiques ou Schottky. D'autres types d'électrodes tel que les oxydes métalliques de type LaSrCoO<sub>3</sub> (LSCO) [13] ou LaNiO<sub>3</sub> (LNO) [4] ont été expérimentés avec succès pour le dépôt de PMN ou PMN-PT sur silicium.

Par rapport aux métaux purs tel que le platine, les oxydes métalliques de structure pérovskite présentent une meilleure compatibilité cristallographique avec la couche ferroélectrique. On reporte également de meilleures performances en terme de fatigue [14-15]. Parmi les différents oxydes métalliques, LNO est l'un des plus prometteurs, grâce à ses bonnes propriétés de transport, sa composition simple, et sa cristallisation pérovskite pseudo-cubique. Le LNO est en général considéré comme ayant une bonne thermostabilité physique et chimique [16]. De plus, le paramètre de maille du LNO ( $a = 3,84 \text{ \AA}$  [JCPDS-33-0710] ) est assez proche de celui du PMN-PT. Ainsi, la structure de type  $Si/SiO_2/LaNiO_3$  a également été retenue pour cette étude.

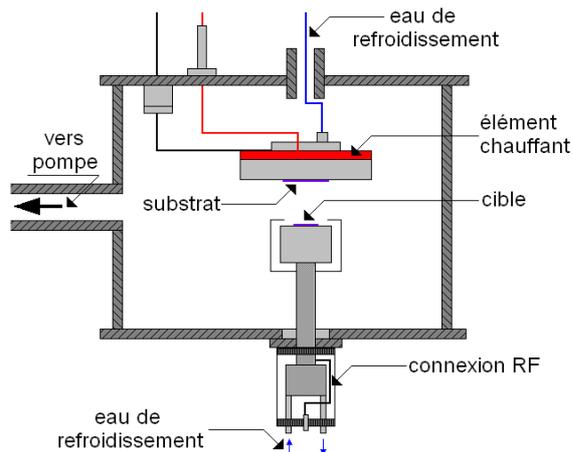
## 2.2 Dépôt de PMN-PT par pulvérisation cathodique

### 2.2.1 Introduction

Différentes techniques ont été utilisées dans la littérature pour déposer les couches minces de PMN-PT : par dépôt chimique d'organométalliques en phase vapeur (MOCVD) [17-19], sol-gel [1-5, 7, 11, 20], par ablation laser [13, 21-24] et par pulvérisation cathodique [25-28]... Ces méthodes sont plus ou moins onéreuses, plus ou moins adaptées aux perspectives industrielles et permettent d'obtenir des films de qualités diverses. Les dépôts de PMN-PT par pulvérisation cathodique ont été privilégiés au laboratoire. En effet, cette méthode qui a fait ses preuves dans le domaine de la microélectronique, est adaptée pour l'obtention de films denses, homogènes, adhérents et de grande pureté. Les films peuvent être déposés avec ou sans chauffage préalable du porte échantillon. Lors d'un dépôt « à froid » (sans chauffage), les substrats sont soumis uniquement à l'échauffement du plasma (espèces du plasma venant en contact avec le substrat et perdant ainsi leur énergie cinétique), soit une température de 180 °C environ au niveau du porte échantillon après une heure de dépôt. Les films après dépôt sont donc amorphes. Les dépôts à froid présentent l'avantage d'être plus aisés à mettre en œuvre que les dépôts en température. Les dépôts en température (in situ) seront toutefois privilégiés dans le cadre des travaux visant une qualité cristalline irréprochable (épitaxie ou fortement orienté). Seuls les dépôts à froid de PMN-PT seront abordés et discutés dans ce mémoire, l'étude des dépôts en température faisant l'objet des travaux de thèse de R. Herdier [29] au sein de l'équipe MIMM.

### 2.2.2 Principe de la pulvérisation cathodique

Le matériau à déposer appelé matériau cible est introduit dans l'enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir. La cible est ainsi fixée à une première électrode, la cathode. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Dans de nombreux cas l'anode sert de porte substrat (figure II.1).



**Figure II.1 :** Schéma d'un bloc de pulvérisation cathodique.

L'application d'une différence de potentiel entre la cible et l'anode au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma, composé d'électrons, d'ions, de photons et d'atomes. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interactions entre le substrat et le film. La décharge est auto-entretenu par les électrons secondaires émis de la cible. En effet, ceux-ci, lors de collisions inélastiques, transfèrent une partie de leur énergie cinétique en énergie potentielle aux atomes du gaz de décharge (généralement l'argon) qui peuvent s'ioniser. La vitesse de dépôt peut être augmentée en plaçant des aimants sous la cible (système magnétron). La combinaison d'un champ électrique et d'un champ magnétique oblige les électrons à suivre un trajet non-linéaire, généralement spiroïdal ou cycloïdal et concentre les espèces près de la cathode ce qui provoque beaucoup plus de collisions avec celle-ci. La décharge lumineuse sera concentrée dans

la zone où le champ magnétique est le plus intense. Cela permettra ainsi l'augmentation des vitesses de dépôt (de 3 à 20 fois suivant le type de tension utilisée).

Pour le dépôt de matériaux isolants tel le PMN-PT, on utilise une tension alternative radio fréquence. En effet, l'emploi d'une tension continue entraînerait l'accumulation de charges sur la surface de la cible isolante et se traduirait très rapidement par un arrêt de la pulvérisation. La tension alternative permet de contourner cette difficulté, qui grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, entraîne le développement sur la surface isolante en contact avec le plasma d'une tension négative. La continuité de la pulvérisation sera ainsi assurée.

### 2.2.3 Choix de la composition des couches minces de PMN-PT

Le choix de la composition étudiée fait référence aux proportions entre PMN et PT. Nous avons vu dans le chapitre I que les propriétés du PMN-PT étaient fortement influencées par le rapport entre PMN et PT. Nous avons mis en évidence au travers de la littérature en particulier deux gammes de compositions présentant un intérêt pratique particulier pour les matériaux massif, à savoir les PMN-PT à faible teneur en PT et les PMN-PT proches de la frontière de la phase morphotropique.

Nous avons ainsi choisi d'étudier les compositions suivantes :

- **90/10**, là où les propriétés électrostrictives sont maximales (faible hystérésis de la déformation), ainsi que la permittivité relative à température ambiante,
- **70/30**, dans le domaine où les propriétés piézoélectriques sont maximales.

### 2.2.4 Préparation des cibles de pulvérisation

Contrairement au procédé classique de pulvérisation cathodique de matériaux composés où les cibles sont monolithiques (frittées dans le cas des céramiques), la technique mise au point par l'équipe MIMM est basée sur le pressage à froid du mélange des poudres d'oxyde de départ, dans les proportions souhaitées. Les étapes de fabrication sont réduites à la réalisation de la barbotine de ces poudres (mélange dans un solvant), au tamisage et au pressage à froid. On économise les étapes de réaction, de broyage, de frittage et de polissage. Un second bénéfice de la méthode développée au MIMM est qu'il est très simple d'ajuster, de modifier la composition de la cible en fonction de la composition du film obtenu. Ce dernier point a été mis à profit dans la réalisation de couches minces d'oxydes complexes (constitués de plusieurs éléments aux propriétés physico-chimiques différents) tels que le PZT dopé ou non, le  $\text{LiNbO}_3$ , PMN-PT stœchiométriques.

Les oxydes de base utilisés pour l'élaboration de la cible ont été choisis conformément au protocole défini dans les travaux de thèse de E. Fribourg-Blanc [30]. L'utilisation de la colombite  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  a été préférée aux oxydes de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) et magnésium ( $\text{MgO}$ ) séparés, car elle apporte à la cible de pulvérisation l'avantage d'une meilleure stabilité mécanique (moins de dilatation) sous l'effet de l'échauffement lié à l'exposition au plasma. Ces travaux ont permis entre autres la réalisation de dépôts à froid reproductibles de PMN-PT. Le tableau II.2 résume les conditions d'obtention des cibles de PMN-PT.

<i>Composition barbotine</i>	PbO, $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , $\text{TiO}_2$ à la stœchiométrie désirée
<i>Mélange – broyage</i>	Jarre agate, billes agate, planétaire
<i>Tamissage</i>	-
<i>Pressage</i>	Uniaxial à froid
<i>Diamètre cible</i>	3 pouces

**Tableau II.2 :** Résumé des étapes et conditions de réalisation des cibles de PMN-PT.

La cible ainsi réalisée est positionnée dans un bâti de pulvérisation cathodique (en position basse) sur une cathode radiofréquence (diamètre 3 pouces) équipée d'un magnétron. La cible subit un traitement de pré-pulvérisation de plusieurs heures dans le but de l'amener à une composition de surface n'évoluant plus avec le temps. En effet, le rendement de pulvérisation des espèces chimiques (atomes, molécules...) est dépendant du numéro atomique de celles-ci et des liaisons chimiques existantes. Il est plus important pour des atomes plus lourds. Ainsi le plomb a un rendement de pulvérisation plus de deux fois supérieur à celui des autres espèces [31]. L'étape de pré-pulvérisation va agir en appauvrissant la surface de la cible en plomb et ainsi l'homogénéiser à une composition où les espèces sont pulvérisées de façon stœchiométrique.

### 2.2.5 Conditions de dépôt du PMN-PT

Nos travaux sur le dépôt et l'optimisation de couches minces de PMN-PT font suite aux études préalablement réalisées au MIMM [30]. Il a été envisagé de débiter l'étude du dépôt des couches minces de PMN-PT en se basant sur les mêmes paramètres (puissance, pression, débit de gaz, température) que ceux employés pour le dépôt de  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT), matériau largement développé au laboratoire [32-33]. En effet, les espèces en présence dans le plasma sont identiques (plomb, titane, oxygène) ou de rendement de pulvérisation proche (niobium à la place du zirconium) de celles du PZT, laissant penser au premier abord que les caractéristiques du dépôt de PMN-PT (transfert

des espèces de la cible vers le substrat, vitesse de dépôt, rendement de pulvérisation des espèces) seront sensiblement identiques.

Les paramètres de dépôt sont habituellement modifiés afin d'obtenir des films à la stœchiométrie souhaitée ; en effet, il est bien connu que la pression, la distance inter-électrodes,...) influent sur la distribution des espèces dans le plasma, leur énergie et donc sur la composition du film. Cependant nous avons vu dans le paragraphe 2.2.2 que l'utilisation au MIMM de cibles non réagies pressées à froid de composition variable permettait un ajustement direct de la composition des films. L'ensemble des paramètres de dépôt, résumés tableau II.3, ont ainsi été conservés tout au long de ces travaux.

<i>Cible</i>	Mélange de poudres d'oxyde pressé à froid
<i>Diamètre</i>	3 "
<i>Distance cible-substrat</i>	60 mm
<i>Pression</i>	30 mTorr
<i>Gaz</i>	Ar
<i>Puissance rf</i>	112 W
<i>Température</i>	Echauffement naturel par bombardement (stabilisation vers 180°C)
<i>Vitesse de dépôt</i>	~ 45 Å/min

**Tableau II.3 :** Synthèse des paramètres de dépôts des couches minces de PMN-PT.

### 2.3 Traitement thermique

Les dépôts sont effectués sans chauffage du porte échantillon. Dans ces conditions, les substrats sont soumis à une température insuffisante pour amorcer la cristallisation du matériau déposé. Les films obtenus après dépôt seront alors amorphes et inexploitable en l'état. En effet les propriétés ferroélectriques-relaxeur du PMN-PT ne lui sont concédées que lorsque celui-ci est cristallisé en phase pérovskite. Ainsi, la cristallisation du film sera assurée par recuit conventionnel dans un four à diffusion. Les fours sont chauffés par une résistance programmable suivant des cycles prédéfinis. La cristallisation des films de PMN-PT a été étudiée jusqu'à 750 °C.

### **III – Caractérisations physico-chimique**

#### **3.1 Morphologie des films**

##### *3.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)*

La morphologie des films a été étudiée par microscopie électronique à balayage (microscope à effet de champ ZEISS 820). Un canon à électron émet un faisceau d'électron primaire qui va venir bombarder l'échantillon. L'interaction électron-matière donne naissance à divers signaux qui traduisent des informations sur l'objet dont ils sont issus; entre autres les électrons secondaires du faisceau primaire, sont faiblement énergétiques (50 eV) et donnent de ce fait des renseignements topographiques de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont eux d'énergie équivalente à celle du faisceau incident. Leur rendement d'émission dépend du numéro atomique Z ce qui permet d'obtenir des images en contraste de composition.

Le microscope électronique à balayage permet à la fois de scruter la surface des films (informations sur la taille des grains, fissuration etc.) et la tranche des échantillons (empilement des grains, taille des colonnes, porosités etc.). C'est un outil indispensable pour le contrôle de la microstructure des matériaux déposés.

##### *3.1.2 Microscopie électronique en transmission (MET)*

Tout comme la microscopie électronique à balayage, un faisceau d'électron est émis par un canon à électron, focalisé sur la préparation à observer à l'aide de lentilles électromagnétiques. Dans le cas du microscope en transmission, le faisceau d'électrons traverse cependant le matériau analysé et l'image se forme derrière la préparation sur un écran fluorescent. Des tensions d'accélération élevées (200 à 1000 kV) sont utilisées pour améliorer la résolution de l'appareil (de l'ordre de l'angström). La qualité de l'image formée dépend fortement de la préparation des échantillons. En effet des lamelles les plus minces possibles (quelques nm, afin d'augmenter la transparence aux électrons) devront être préparées. De la haute résolution peut être pratiquée en faisant interférer des électrons transmis avec des électrons diffractés permettant après traitement de visualiser l'organisation atomique éventuelle du matériau.

En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image, il est possible d'obtenir des figures de diffraction électronique, permettant ainsi de caractériser la structure (organisation des atomes, orientation) de matériaux cristallisés.

### 3.1.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique s'inscrit dans le cadre plus large des microscopies à champ proche. Si historiquement elle est apparue après la microscopie à effet tunnel, elle est rapidement devenue une technique de référence pour la caractérisation physico-chimique de surface. La Microscopie à Force Atomique (dénommée AFM en anglais pour « atomic force microscopy ») est fondée sur la mesure des forces d'interaction entre une pointe atomique et les atomes de surface de l'échantillon. Par balayage de la pointe, sont obtenues des images morphologiques tridimensionnelles à très haute résolution latérale (x, y) et verticale (z) ainsi que les mesures des paramètres de rugosité. Sa résolution latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, mais la résolution verticale est par contre de l'ordre de l'angström.

## **3.2 Analyse de la composition**

La maîtrise de la composition des films de PMN-PT est un facteur très important pour assurer la bonne préparation des films. En effet, des écarts à la stœchiométrie conduisent très rapidement à la formation de secondes phases stables lors de la cristallisation de la phase pérovskite. Ces secondes phases, rassemblées sous le nom générique de phases pyrochlores, dégradent les propriétés diélectriques et électromécaniques du matériau [34-35].

### 3.2.1 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

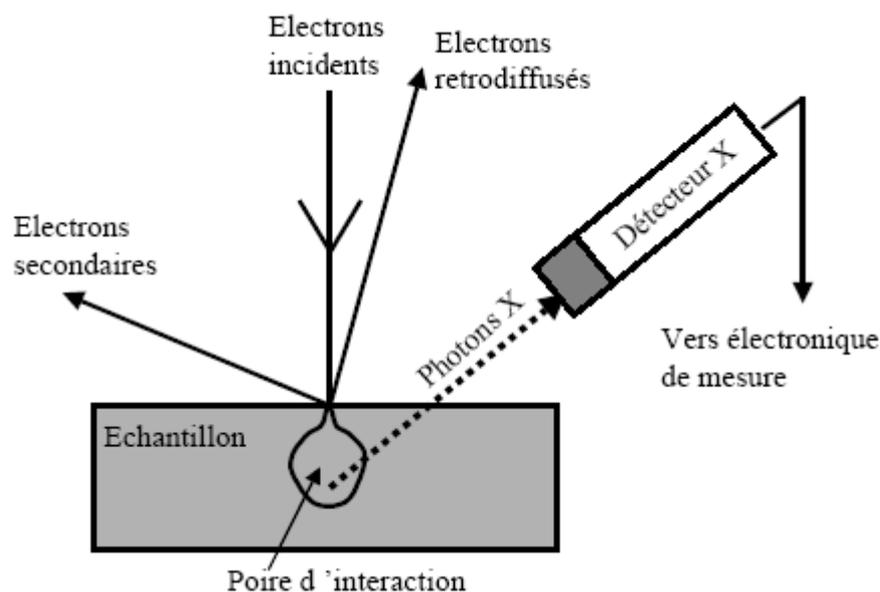
La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) consiste à bombarder un échantillon par un faisceau d'ions primaires positifs ou négatifs ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ), d'énergie comprise entre 1 keV et quelques dizaines de keV, afin de pulvériser les atomes en surface de celui-ci. Une fraction des atomes pulvérisés sont ionisés. Ces derniers sont alors acheminés en direction d'un spectromètre de masse qui va sélectionner les espèces suivant leur rapport masse sur charge (m/q). Le comptage des ions collectés se fait soit à l'aide d'une cage de Faraday dans le cas de courants importants, soit par un photomultiplicateur pour les faibles intensités.

L'établissement d'un profil de concentration en profondeur d'un ou plusieurs éléments de l'échantillon analysé est réalisé en reportant l'intensité d'un ou plusieurs pics de masse en fonction du temps de pulvérisation. La vitesse d'érosion est maintenue constante, en minimisant les fluctuations du faisceaux primaire. L'outil permet ainsi de

suivre l'évolution de la concentration d'un élément dans l'épaisseur du film analysé relativement aux autres éléments constitutifs du matériau. Le SIMS est considéré comme l'un des moyens les plus sensibles en terme de détection d'éléments. Cependant les informations qu'il fournit sont uniquement qualitatives, car un effet de matrice très important empêche une interprétation directe de la composition. Des études quantitatives sont néanmoins possibles en couplant cette technique avec d'autres techniques expérimentales telles que le RBS (Rutherford back scattering).

### 3.2.2 Analyse dispersive en énergie

L'étude de la composition des échantillons de PMN-PT a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S-4700 équipé d'une sonde de microanalyse Noran Instruments (détecteur spectrométrie en énergie EDS (Energy Dispersive Spectrometry)). L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 5 à 30 keV (figure II.2). L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. L'émission se produit dans une poire d'interaction de dimension variable (typiquement plusieurs centaines de nm) dépendant en particulier de la densité du matériau analysé et de la tension d'accélération. Cette dimension définit directement la résolution spatiale de l'analyse et également la profondeur analysée. Dans le cas de couches minces, il sera nécessaire de diminuer la tension d'accélération des électrons et de ne pas travailler sur des couches de PMN-PT trop fines afin de ne pas prendre en compte le substrat.



*Figure II.2 : Principe de la microanalyse X.*

L'analyse quantitative nécessite la planéité de l'échantillon et exige une bonne conductivité électronique. Ainsi, dans le cas de films isolants tels que les films de PMN-PT, une fine métallisation au carbone conducteur est nécessaire afin d'évacuer les électrons incidents pour éviter que la surface de l'échantillon ne se charge électriquement. La quantification de matériaux complexes tel le PMN-PT par MEB-EDS reste difficile et nécessite un protocole très soigné afin de limiter au maximum les marges d'erreurs. Des différences de rendement d'émission, des absorptions par la matrice et des effets de fluorescences peuvent perturber l'analyse quantitative. Cependant, des programmes de calculs informatisés, travaillant par itération, permettent d'effectuer des corrections (programme ZAF, PROZA...).

Ces travaux ont été réalisés à partir d'une dizaine d'échantillons étalons, analysés au laboratoire LCSIM (Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire) de l'université de Rennes 1 (par l'intermédiaire de Mme Guilloux-Viry) par RBS (« Rutherford Back Scattering ») et EDS. La technique RBS est considérée comme fiable à 2 % près sur des films suffisamment minces [36]. L'analyse de ces étalons a ensuite permis, grâce à la mise en évidence d'écart constants, de déterminer des facteurs de corrections supplémentaires à apporter à nos analyses et ainsi de travailler de manière relative. De plus amples informations (principe de la correction ZAF, choix des conditions expérimentales...) sont fournies en annexe 1. Le facteur d'incertitude sur le dosage de chacun des éléments constitutif du matériau a été estimé en prenant en compte les 2 % d'incertitude sur la composition des échantillons témoins ainsi que les écarts types relatifs à la détermination des facteurs correctifs. Les valeurs sont reportées dans le tableau II.4.

Elément	Magnésium	Titane	Niobium	Plomb
Incertitude (%)	4,5	4,7	3,3	3,6

*Tableau II.4 : Incertitudes de mesure estimée des différents éléments constitutifs du matériau*

### 3.3 Analyse de la structure cristalline

A l'image des matériaux massifs, les propriétés électriques des couches minces sont directement liées à leurs propriétés structurales. Ainsi, l'analyse de la structure cristalline du matériau est indispensable pour contrôler la formation de la phase

pérovskite, et les orientations cristallines du film. Ces mesures ont été réalisées par diffraction de rayons X. La diffraction de rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs.

L'appareil utilisé est un diffractomètre Siemens D5000 de configuration Bragg-Brentano, utilisant la radiation  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54118 \text{ \AA}$ ). Le faisceau X incident réalise un angle  $\theta$  avec la surface de l'échantillon. Le détecteur se place à la même distance de l'échantillon mais en faisant un angle  $2\theta$  avec le faisceau incident. On fait alors varier  $\theta$  sur la gamme voulue. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) dans les conditions de Bragg est atteint, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité réfléchi. La position des pics d'intensité en fonction de l'angle  $\theta$  est caractéristique du réseau cristallin. La banque de donnée JCPDS-ICDD rassemble les spectres de diffraction X de matériaux références en poudre. La comparaison des spectres mesurés avec cette base de données permet de connaître la ou les phase(s) sous laquelle le matériau a cristallisé, ainsi que l'orientation des cristallites.

De la diffraction très haute résolution a également été réalisée au laboratoire Structures Propriétés et Modélisation du Solide (SPMS) de l'école Centrale de Paris (par l'intermédiaire de B. Dkhil). L'appareillage associe deux goniomètres prototypes haute résolution à une anode tournante Rigaku de 18 kW au cuivre. Les goniomètres utilisent la géométrie par réflexion Bragg-Brentano. Un grand rayon de focalisation (500 mm) confère à cet appareil un pouvoir de résolution de l'ordre de  $0,02^\circ$  pour un angle  $\theta$  de  $30^\circ$  pour un matériau analysé bien cristallisé.

### 3.4 Mesure de l'épaisseur

La connaissance de l'épaisseur permet d'estimer la vitesse de dépôt, mais elle est aussi requise pour le calcul des grandeurs électriques caractéristiques telles que les champs coercitifs et la constante diélectrique. L'épaisseur du film peut aussi faire l'objet de restrictions dans le cadre de certaines applications : pour des applications de type condensateurs intégrés on exigera de faibles épaisseurs (quelques centaines de nanomètres) alors que pour des applications de type actionneurs on préférera des épaisseurs importantes (quelques microns).

La méthode consiste à effectuer une dissolution locale de la couche mince par gravure chimique (ou bien un masquage partiel du support avant le dépôt) et ensuite à mesurer la marche ainsi obtenue par profilométrie. Un palpeur comprenant pour l'essentiel une pointe diamant en contact avec la surface vient scanner cette dernière. Les déplacements du diamant sont convertis en signaux électriques et après amplification sont enregistrés graphiquement. L'enregistrement obtenu, en synchronisation avec les déplacements du diamant, donne le profil de la surface explorée. On utilise un appareil de type Dektak 150 Veeco d'une résolution, dans des conditions de bruit idéales, de 1 Å selon le fabricant. En réalité, la résolution incluant le bruit environnant est de l'ordre de 20 Å. La précision est ainsi tout à fait satisfaisante étant donné que l'épaisseur minimale des films à mesurer est de l'ordre de 1000 à 2000 Å.

## **IV – Caractérisation des propriétés électriques**

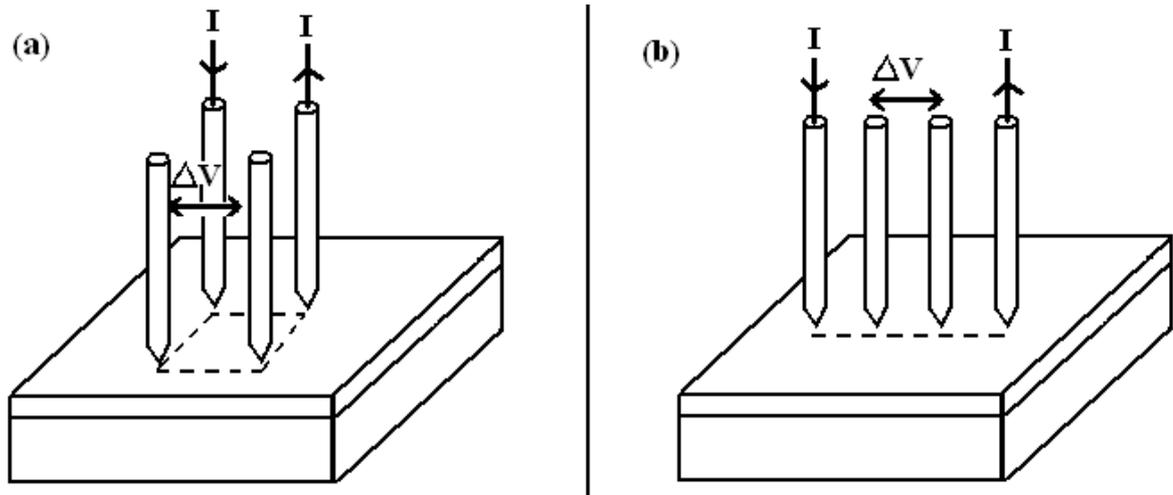
### **4.1 Mesures de résistivité**

Des mesures de résistivité ont été réalisées par la méthode 4 pointes pour la caractérisation du caractère conducteur des électrodes exclusivement. La grandeur déterminée est la résistance carrée : pour une couche mince d'épaisseur faible par rapport à ses autres dimensions, déposée sur un substrat semi-isolant, on appelle résistance carrée ou résistance par carré  $R_{\square}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) la résistance mesurée entre 2 contacts parfaits larges de 1 cm et distants de 1 cm. La résistance carrée peut alors se définir par (cf. annexe 2) :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e} \quad (2)$$

- où
- $\rho$  est la résistivité du film,
  - $e$  est l'épaisseur du film.

La résistance carrée est déterminée expérimentalement par la méthode des 4 pointes, à l'aide d'un montage « artisanal » mis au point au MIMM. C'est la méthode la plus fiable et la plus populaire, car elle n'exige ni découpe d'échantillons, ni réalisation de contacts métalliques. Quatre pointes sont appliquées à la surface du matériau à caractériser (figure II.4) : deux pointes délivrent le courant et deux autres servent de prise de potentiel. Il existe plusieurs configurations possibles du placement des pointes : « pointes en carré » (figure II.3.a) ou pointes alignées équidistantes (figure II.3.b). C'est cette dernière configuration qui a été utilisée.



**Figure II.3 :** Mesure expérimentale de la résistivité par la méthode 4 pointes :

(a) en carré, (b) en ligne.

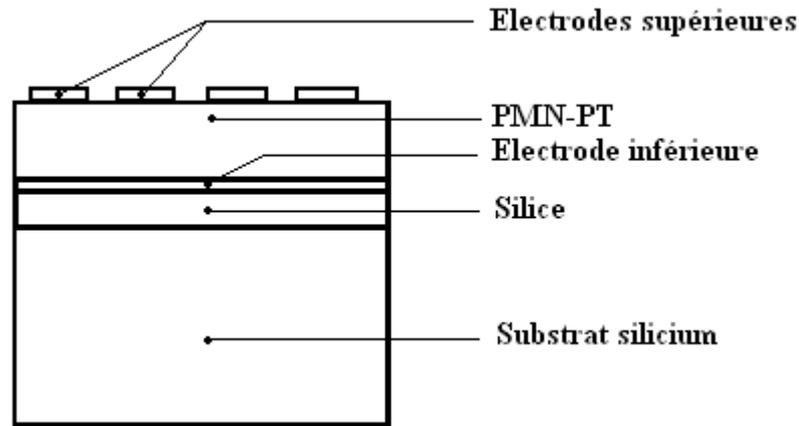
Le rapport entre la différence de potentiel et le courant injecté est directement proportionnel à la résistance carrée. Le facteur de proportionnalité dans le cas de couches minces isolées du substrat dépend du placement des pointes. Dans le cas de figure où les 4 pointes sont alignées, la résistance carrée est liée aux valeurs de tension et de courant par la formule suivante (cf. annexe 2) :

$$R_{\square} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \Delta V}{\ln(4) \cdot I} \quad (3)$$

La mesure de la différence de potentiel et du courant permet ainsi de déduire la valeur de la résistance carrée par le biais de l'équation (3), et ainsi de remonter à la résistivité du film après mesure de l'épaisseur de la couche mince grâce à la relation (2).

## 4.2 Configuration électrode/PMN-PT/électrode

Afin de caractériser électriquement ou d'actionner les couches minces de PMN-PT, il est nécessaire de pouvoir commander leur état de polarisation. Le PMN-PT étant un matériau diélectrique, celui-ci se polarise lorsque qu'il est soumis à un champ électrique. Un moyen simple d'appliquer un champ électrique uniforme au matériau est de le placer entre deux électrodes auxquelles on applique une différence de potentiel  $V$  qui crée un champ  $E = V/e$  où  $e$  est la distance entre les deux électrodes, soit l'épaisseur du matériau. Le système forme ainsi un condensateur plan de type électrode/isolant/électrode (figure II.4). Cette configuration est universellement adoptée dans le cadre de l'étude et de la mise en œuvre des couches minces ferroélectriques. Les électrodes supérieures sont réalisées localement, par photolithographie, dépôt et lift-off [32-33].



*Figure II.4 : Vue schématique en coupe de la structure finale des composants.*

### 4.3 Qualifications diélectriques

Les caractérisations diélectriques consistent à déterminer le couple constante diélectrique ( $\epsilon_R$ ) et facteur de pertes ( $\tan \delta$ ) du matériau, et à étudier leur évolution en fonction de différents facteurs (température, fréquence, tension). Ces mesures nous renseigneront sur la qualité du film et sur le caractère relaxeur des couches minces de PMN-PT.

Dans le cas d'un condensateur plan, la constante diélectrique relative est définie par :

$$\epsilon_R = \frac{C \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (4)$$

- où
- C est la capacité de la structure,
  - e est l'épaisseur du film,
  - $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8.854 \cdot 10^{-12}$  F/m),
  - S est la surface de l'électrode supérieure.

La valeur de la constante diélectrique est donc calculée à partir de la mesure de la capacité de la structure.

Pour un matériau linéaire homogène isotrope, la permittivité est une grandeur complexe, fonction de la pulsation  $\omega$  (ou de la fréquence) :  $\epsilon = \epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i \cdot \epsilon''(\omega)$ . On définit le facteur de pertes diélectriques comme le rapport entre l'énergie dissipée et celle apportée par le travail électrique (équation 5).

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (5)$$

où  $\delta$  est l'angle de pertes diélectriques.

Les pertes diélectriques traduisent le retard ou déphasage  $\delta$  entre la variation du champ électrique et celle de la polarisation induite.

Les films de PMN-PT ont tout d'abord été caractérisés à température ambiante. Les contacts électriques sont assurés par des pointes conductrices. Un analyseur d'impédance HP4192A est utilisé pour mesurer la capacité et les facteurs de perte. Cet analyseur permet une calibration en circuit ouvert (C.O.) et en court-circuit (C.C.) sur les gammes de fréquences (5 Hz – 13 MHz) et de tensions utilisables (-30 V - +30 V<sub>DC</sub> et 0 V – 1,1 V<sub>ac</sub>). La tension alternative de mesure, V<sub>ac</sub>, doit être choisie de manière à ne pas modifier l'état de polarisation de l'échantillon testé. Celle-ci a été fixée constante et égale à 100mV. Des travaux réalisés au MIMM sur des films de PZT montrent en effet que cette valeur de la tension de mesure n'entraîne pas de modification de la capacité et du facteur de pertes de plus de 1% sur une gamme d'épaisseur variant de 400 à 1500 nm environ [33]. La fréquence de travail a été fixée à 10 kHz. Cette fréquence est suffisamment importante pour éviter les instabilités et pollutions du signal observées aux basses fréquences, en particulier en dessous de 1 kHz.

Des caractérisations diélectriques en température et en fréquence ont également été réalisées. La platine adaptée aux mesures sous pointe des films minces possède un support d'échantillons chauffé par une résistance. La température de l'échantillon est contrôlée grâce à un thermocouple pressé en contact avec la surface de la platine au plus près de l'échantillon. L'analyseur d'impédance HP4192A, piloté sur ordinateur par le logiciel LabView permet de mesurer automatiquement la capacité et les facteurs de pertes, en général lors du refroidissement (vitesse de refroidissement de l'ordre de 4 °C/min). Les mesures sont effectuées à trois fréquences (1, 10 et 100 kHz), sur une gamme de températures depuis 250 °C jusqu'à la température ambiante.

Le comportement diélectrique en fonction de la tension est évalué par des mesures de type "C-V" (capacité en fonction de la tension appliquée). Une tension alternative de faible amplitude (100 mV, 10 kHz) est superposée à une tension continue en marches

d'escalier. La courbe obtenue est une signature caractéristique des matériaux ferroélectriques, au même titre que le cycle d'hystérésis, et prend une forme typique dite "en ailes de papillon". Ces mesures sont réalisées par l'analyseur d'impédance HP4192A, piloté sur ordinateur par le logiciel LabView.

#### 4.4 Mesures ferroélectriques

Un matériau ferroélectrique ou ferroélectrique relaxeur se caractérise par son cycle d'hystérésis (figure II.5), autrement dit la courbe  $P(E)$ .  $P$  est la polarisation du matériau considéré et  $E$  le champ électrique appliqué. Cette courbe donne accès aux valeurs caractéristiques du matériau ferroélectrique, explicitées dans le tableau II.5.

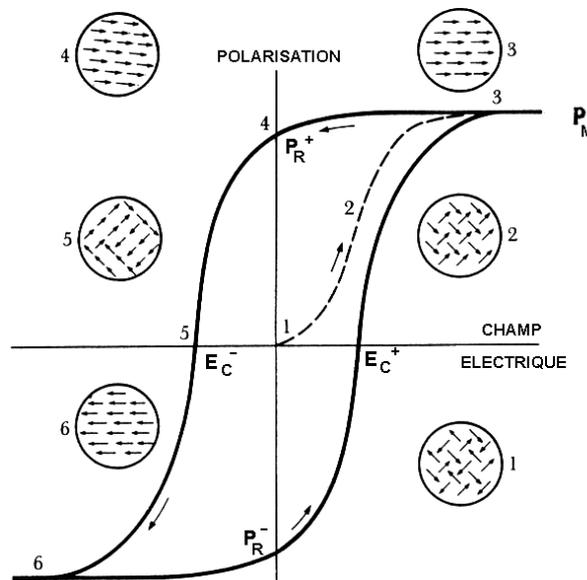


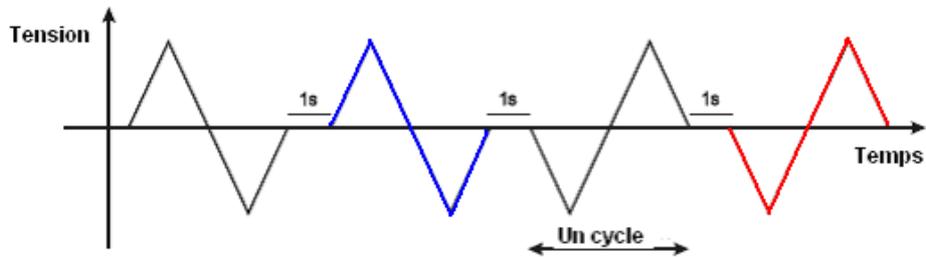
Figure II.5 : Diagramme  $P(E)$ , terminologie du cycle d'hystérésis [33].

$P_R^+$	La polarisation rémanente positive lorsque le champ appliqué s'annule
$P_R^-$	La polarisation rémanente négative lorsque le champ appliqué s'annule
$P_M$	La polarisation maximale obtenue à saturation
$E_C^+$	Le champ coercitif positif nécessaire pour annuler la polarisation
$E_C^-$	Le champ coercitif négative nécessaire pour annuler la polarisation
$E_i$	Le champ interne égale à la somme de $E_C^+$ et $E_C^-$

Tableau II.5 : Synthèse des grandeurs caractéristiques évaluées par mesures ferroélectriques.

Les caractérisations ferroélectriques sont réalisées à l'aide d'un analyseur aixACCT TF 2000. L'appareil émet une tension d'excitation dépendante du temps décrite figure II.6. La mesure débute par un pulse de pré-polarisation, suivies par trois excitations

consécutives séparées par un palier de 1 s. La mesure des courants de basculement (générés par la réorientation des dipôles sous l'influence du champ électrique) est effectuée pendant les pulses 2 (en bleu sur la figure) et 4 (en rouge sur la figure), les deux autres servant simplement à renverser la polarisation. La polarisation est déterminée par intégration de courants de basculement. Les valeurs caractéristiques peuvent être étudiées de 1 Hz à 1 kHz, pour des tensions continues jusqu'à plusieurs centaines de volts.



**Figure II.6 :** Cycle d'excitation utilisé pour les caractérisations ferroélectriques.

## 4.5 Mesures électromécaniques

### 4.5.1 Caractérisations piézoélectriques

#### 4.5.1.a Introduction

L'effet piézoélectrique (direct ou indirect) est un effet de couplage électromécanique (cf. chapitre I). L'aspect mécanique est en général caractérisé par les variables  $S$  et  $T$ , respectivement la déformation et la contrainte; pour l'aspect électrique les variables sont  $P$  ou  $D$  et  $E$ , respectivement la polarisation ou l'excitation électrique et le champ électrique.

Les effets piézoélectriques direct et inverse sont décrits par les relations suivantes :

$$\begin{cases} S = s^E \cdot T + d \cdot E & (6) \\ D = d \cdot T + \epsilon^T \cdot E & (7) \end{cases} \quad \text{ou encore} \quad \begin{cases} T = c^E \cdot S - e \cdot E & (8) \\ D = e \cdot S + \epsilon^S \cdot E & (9) \end{cases}$$

- où
- $d_{ij}$  et  $e_{ikl}$  sont les coefficients piézoélectriques,
  - $s_{ijkl}$  sont les coefficients de souplesse (compliance),
  - $c_{ijkl}$  sont les coefficients de raideur,
  - $\epsilon_{ik}$  sont les permittivités.

Les exposants portés par les différents coefficients indiquent le paramètre constant dans la mesure de ce coefficient.

Nous allons désormais nous intéresser aux méthodes mise en œuvre pour déterminer les coefficients piézoélectriques qui relient les grandeurs mécaniques aux

grandeurs électriques. Différentes méthodes de caractérisation des propriétés piézoélectriques de couches minces de PMN-PT ont été reportées dans la littérature. Des travaux mettent en évidence la détermination du coefficient piézoélectrique longitudinal  $d_{33}$  par interférométrie laser [5, 37], par microscopie à force atomique piézoréponse [10, 38-40] et par la méthode de pression pneumatique [41]. D'autres ont mesuré le coefficient piézoélectrique transverse  $d_{31}$  de couches minces de PMN-PT par flexion mécanique de wafer [41-42]. Il est possible de déduire directement le coefficient  $e_{31}$  de ces mesures en divisant le coefficient  $d_{31}$  par le module d'Young du matériau. Il est également possible de le mesurer par le montage de la poutre encastree [43]. Ce sont en général ces trois coefficients qui sont les plus recherchés pour évaluer les potentialités d'un matériau pour son utilisation dans des microsystèmes de type actionneur, capteur etc. Ces coefficients seront ainsi déterminés dans le cadre de nos travaux sur les couches minces de PMN-PT.

La caractérisation piézoélectrique des films minces est autrement moins aisée que pour les matériaux massifs. La structure composite {substrat-film} est à l'origine de ces difficultés. En effet, la présence du substrat va engendrer des modifications du matériau déposé en film mince. Ce dernier se comportera dès lors différemment du même matériau sous forme massive. La méconnaissance des propriétés intrinsèques (compliance, coefficient de raideur, ...) du matériau en film mince est un autre handicap majeur. Il en résulte que les différents coefficients piézoélectriques ( $d_{31}$ ,  $d_{33}$ ,  $d_{15}$  ou  $e_{31}$ ,  $e_{33}$  et  $e_{15}$ ) mesurés sur des films minces de PMN-PT, ou autres, ne correspondent pas aux valeurs mesurées sur le matériau massif relatif. On indique ainsi par un indice « eff » les coefficients mesurés sur les films, on parle souvent dans ce cas de coefficients effectifs.

#### 4.5.1.b Mesure du coefficient $d_{33\text{eff}}$

Par définition, le coefficient  $d_{33}$  traduit l'aptitude d'un matériau piézoélectrique à se déformer dans la direction longitudinale par rapport au champ électrique, sous l'effet de ce dernier. Dans le cas de couches minces déposées sur un substrat suffisamment rigide et épais, les déformations dans le plan du film sous l'application d'un champ électrique de direction perpendiculaire par rapport à ce plan (conventionnellement nommée direction 3) sont très limitées. Si l'on néglige en première approximation ces déformations dans le cas d'une couche mince où le champ électrique est appliqué dans la direction 3, on considère alors le coefficient  $d_{33}$  effectif [44].

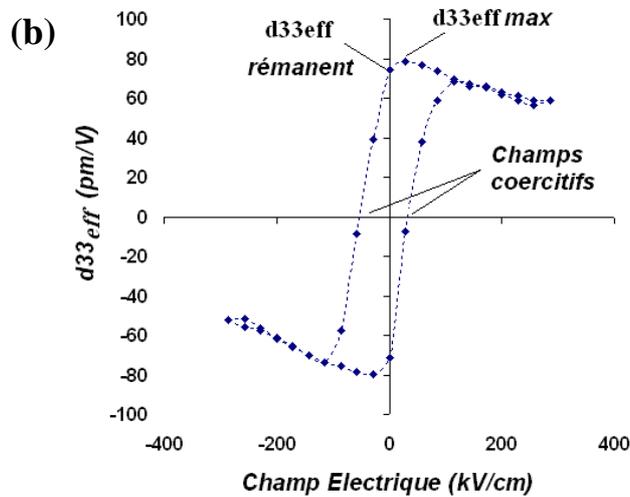
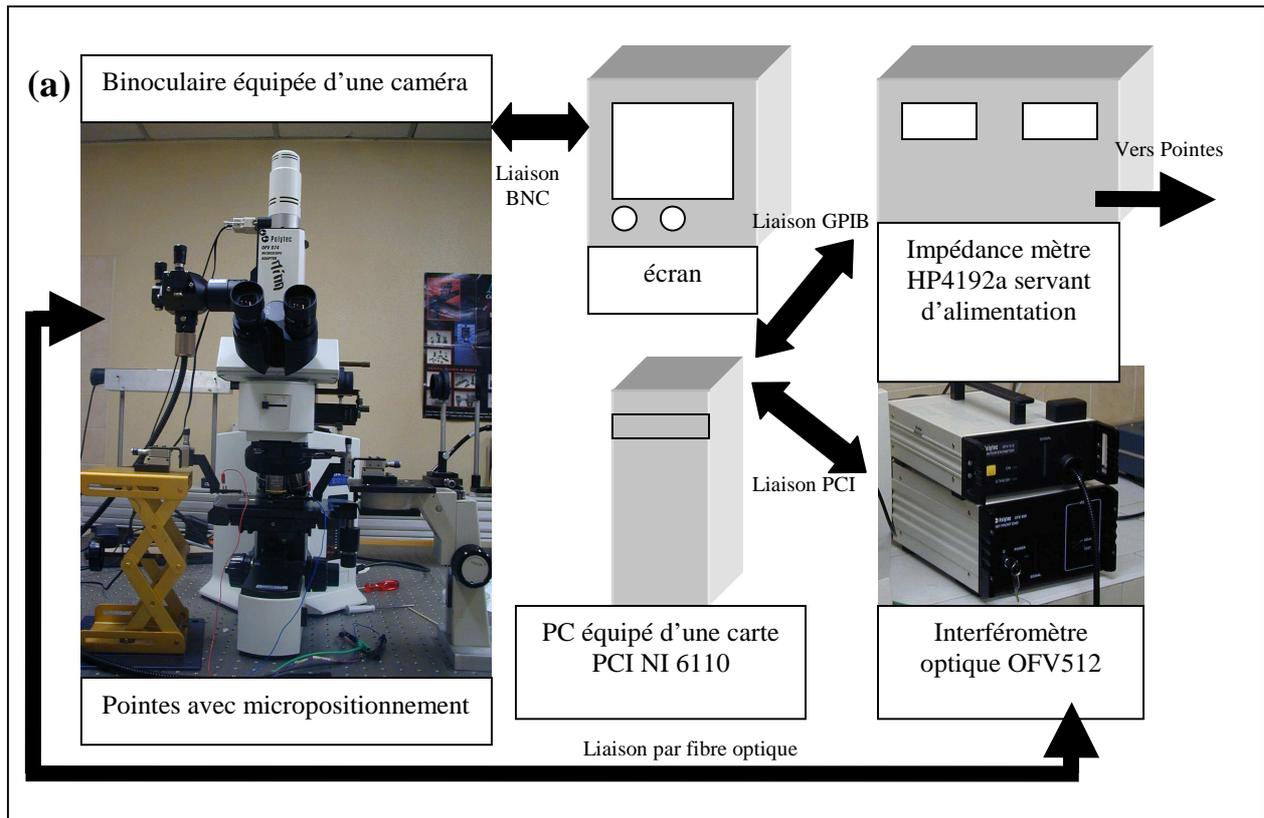
Celui-ci est relié au déplacement dans le cas d'excitation par un signal électrique alternatif de faible intensité par la relation 10 [45]:

$$d_{33\text{eff}} = \frac{\Delta l}{V_{ac}} \quad (10)$$

où :

- $\Delta l$  est l'amplitude de la vibration,
- $V_{ac}$  l'amplitude du petit signal alternatif.

La méthode développée au laboratoire pour la mesure de ce coefficient est l'interférométrie laser de type Mach-Zender [46] présenté figure IV.7 (a). Alors que la plupart des travaux en référence à ce type de mesure font état d'un interféromètre double faisceau [5, 37, 47], l'outil utilisé au MIMM fonctionne en simple faisceau. Un descriptif complet du banc de mesure est donné dans la thèse de M.Romain Herdier [29]. La contribution du substrat à la déformation totale est en fait annulée par collage de l'échantillon. Celui-ci est ainsi totalement « clampé » sur son support. Seule la couche mince est ainsi libre de se déformer dans la direction 3. L'outil utilisé et optimisé pour ces mesures au laboratoire est un interféromètre Polytec OFV 512 combiné à un microscope optique Nikon qui permet d'acheminer le faisceau jusqu'à l'échantillon. La taille du faisceau focalisé est de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$ . La résolution de l'appareil est d'environ 2 pm sur une fréquence couvrant la gamme 1 Hz à 2 MHz. Le placement de l'échantillon, des pointes de mesure et du faisceau est contrôlé sur un écran vidéo. L'amplitude du signal alternatif utilisé est de 100 mV, mesuré à une fréquence de 10 kHz. Un cycle d'hystérésis  $d_{33\text{eff}} = f(E_{dc})$  peut être obtenu en faisant varier la tension continue, typiquement de -20 à + 20 V (cf. figure IV.7 (b)). Les valeurs reportées, si aucune précision n'est réalisée, seront les valeurs de  $d_{33\text{eff}}$  maximum.



**Figure II.7 :** Principe du banc de mesure piézoélectrique par interférométrie laser (a) et cycle d'hystérésis du coefficient  $d_{33\text{eff}}$  (b) en fonction du champ statique pour une couche mince de PMN-PT 70/30 de 800 nm d'épaisseur recuit à 700 °C et déposée sur platine.

4.5.1.c Mesure des coefficients  $d_{31\text{eff}}$  et  $e_{31\text{eff}}$ 

Le coefficient  $d_{31\text{eff}}$  sera mesuré expérimentalement. Le coefficient  $e_{31\text{eff}}$  sera déduit simplement de la valeur du coefficient précédent ( $e_{31\text{eff}}=d_{31\text{eff}}/s_{11}$  où  $s_{11}$  représente la compliance soit l'inverse du module d'Young). La méthode décrite succinctement ci-dessous permet de mesurer le  $d_{31\text{eff}}$  des couches minces de PMN-PT. La méthode repose sur des mesures de déflexion d'un cantilever et est inspirée des travaux de Wang et Cross [48].

Un cantilever (l'échantillon à mesurer) est collé rigidement sur l'extrémité d'un support afin de réaliser un encastrement. On applique un champ électrique à la couche de PMN-PT entre l'électrode inférieure et l'électrode supérieure, située à la limite de l'encastrement. On mesure ensuite la déflexion engendrée au niveau de la flèche du cantilever par interférométrie.

Le modèle mis en oeuvre repose essentiellement sur les équations 11 et 12 [29, 48-49]. La relation 11 relie la fréquence de résonance du cantilever aux éléments constitutifs de ce dernier. L'équation prend en compte la structure bimorphe du cantilever (structure film + substrat). Celle-ci permet de déterminer la valeur du module d'Young (cf. annexe 3) de la couche mince nécessaire en l'occurrence à la détermination du coefficient  $d_{31}$  et au calcul du  $e_{31}$ . La précision du calcul du module d'Young dépend du ratio des épaisseurs du silicium et du PMN-PT, qui doit si possible tendre vers 1, bien que cela ne soit pas réalisable dans la pratique. Les mesures sont ainsi effectuées sur des substrats très fins (50  $\mu\text{m}$ ) sur lesquels on réalise des dépôts de PMN-PT relativement épais ( $\mu\text{m}$ ).

$$f_r = \frac{3.52t}{4\pi L^2} \times \sqrt{\frac{E_p}{3\rho_p} \left[ \frac{A^2B^2 + 2A(2B + 3B^2 + 2B^3) + 1}{(1+BC)(AB+1)(1+B)^2} \right]^{1/2}} \quad (11)$$

- où
- $f_r$  est la fréquence de résonance du cantilever,
  - $t$  est l'épaisseur de la couche mince de PMN-PT,
  - $L$  est la longueur du cantilever,
  - $E_p$  le module d'Young du PMN-PT,
  - $\rho_p$  la densité du PMN-PT,
  - $A$  le ratio des modules d'Young du PMN-PT et du Silicium,
  - $B$  le ratio des épaisseurs du silicium et du PMN-PT,
  - $C$  le ratio des densités des 2 matériaux.

L'équation 12 repose sur les équations constitutives de la piézoélectricité (cf. paragraphe 4.5.1 équations 6 à 9). Elle permet de déduire le coefficient piézoélectrique  $d_{31\text{eff}}$  en fonction du champ électrique appliqué. Pour calculer la déformation d'un cantilever bimorphe, certaines conditions doivent être respectées :

- ➔ Le cantilever doit avoir une longueur  $L$  plus grande que sa largeur  $w$ , elle-même plus grande que son épaisseur totale  $t$ ,
- ➔ Le champ électrique doit être appliqué perpendiculairement au plan de la couche mince (direction 3),
- ➔ On considère qu'il y a un couplage parfait entre le film piézoélectrique et le substrat et que donc seule la valeur de contrainte  $T$  dans la parallèle au plan (direction 1) est non nulle (car la surface est libre et qu'aucune force n'est appliquée),
- ➔ La poutre peut se déformer dans toutes les directions et donc  $S$  est non nul quelle que soit la direction.

$$\delta = \frac{3L^2}{2t} \times \frac{2AB(1+B)^2}{A^2B_4 + 2A(2B + 3B_2 + 2B_3) + 1} d_{31\text{eff}} \cdot E \quad (12)$$

- où
- $\delta$  est la déflexion du cantilever
  - $E$  la valeur du champ électrique appliqué

#### 4.5.2 Contributions piézoélectriques et électrostrictives

Les déformations piézoélectriques et électrostrictives sont mesurées par interférométrie en appliquant une tension alternative. Etant donné que les couches minces de PMN-PT présentent à la fois un caractère piézoélectrique et électrostrictif, la déformation totale générée par un champ électrique est la somme de la déformation piézoélectrique et de la déformation électrostrictive :

$$S = d_{33} \cdot E + M_{33} \cdot E^2 \quad (13)$$

En appliquant un champ alternatif :

$$E = E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (14)$$

La relation (13) devient alors :

$$S = d_{33}.E_0.\sin(\omega t) + M_{33}.E_0^2.\sin(\omega t)^2$$

Soit :

$$S = d_{33}.E_0.\sin(\omega t) + M_{33}.E_0^2 \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \right] \quad (15)$$

Le signal analogique fourni par l'interféromètre est traduit en signal numérique à l'aide d'une carte PCI National Instrument 6110. Le résultat est ensuite converti par transformée de Fourier. L'intensité de la première harmonique correspond à la déformation piézoélectrique et l'intensité de la seconde harmonique à la déformation électrostrictive [5,50].

## **V - Conclusion**

Le deuxième chapitre de ce manuscrit illustre l'ensemble des techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées pour la synthèse et l'optimisation de couches minces de PMN-PT. Les couches minces seront déposées sur un substrat de silicium et deux types d'électrodes de nature différente, à savoir le platine et le  $\text{LaNiO}_3$  seront développées. Nous avons choisi d'étudier deux compositions particulières de PMN-PT, à savoir les rapports 90/10 et 70/30 qui sont très proches respectivement des maxima des propriétés électrostrictives et piézoélectriques en massif. Le résultat des caractérisations physico-chimiques des couches minces de PMN-PT sera traité dans le chapitre 3. Le chapitre 4 sera dédié plus particulièrement aux résultats des caractérisations électriques réalisées sur des couches minces optimisées.

## Références

- [1] K. Okuwada, S. Nakamura, M. Imai et K. Kakuno, « Perovskite Formation of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  Film by Sol-Gel Method » Jpn. J. Appl. Phys. vol. 29, pp. 1153-1156, 1990.
- [2] K. R. Udayakumar, J. Chen, P. J. Schuele, L. E. Cross, V. Kumar, et S. B. Krupanidhi, « Polarization reversal and high dielectric permittivity in lead magnesium niobate titanate thin films », Appl. Phys. Lett. vol 60 (10), pp. 1187-1189, 1992.
- [3] K. H. Yoon, J. H. Park, D. H. Kang « Characteristics of Lead Magnesium Niobate Thin Film Prepared by Sol-Gel Processing Using a Complexing Agent », J. Am. Ceram. Soc. vol 78 (8), pp. 2267-70, 1995.
- [4] M. J. Shyu, T. J. Hong, T. J. Yang, T. B. Wu « Highly (100)-Oriented Thin Films of Sol-Gel Derived  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.675}\text{Ti}_{0.325}]\text{O}_3$  Prepared on Textured  $\text{LaNiO}_3$  Electrode », Jpn. J. Appl. Phys vol 34, pp. 3647-53, 1995.
- [5] Z. Kighelman, D. Damjanovic et N. Setter « Electromechanical properties and self-polarization in relaxor  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  thin films » J. Appl. Phys. vol 89(2), pp. 1393-1401, 2001.
- [6] J.K. Lee, D. Park, D.S. Cheong, J.W. Park, C.S. « Phase development of radio-frequency magnetron sputter-deposited  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (90/10) thin films », Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films vol 18(4), pp. 1659-62, 2000.
- [7] H. Suzuki, K. Suzuki, S. Kaneko « Preparation and Properties of Alkoxide-Derived  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  Thin Films with  $\text{PbTiO}_3$  Multi-seeding layers» T. Ota, M. Takahashi - J. Korean Phys. Soc vol 32, S1494-96, 1998.
- [8] S. H. Rou, T. M. Graettinger, A. F. Chow, C. N. Soble «Microstructural Characterization of Epitaxial Bottom Electrodes, Buffer Layers, and Ferroelectric thin films » Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol 243, pp. 81-91, 1993.

[9] D. Lavric, R. A. Rao, Q. Gan, J. J. Krajewski, C. B. Eom « Epitaxial thin film heterostructures of relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  » Integrated Ferroelectrics vol 21, pp. 499-509, 1998.

[10] V. Nagarajan, S. P. Alpay, C. S. Ganpule, B. K. Nagaraj, S. Aggarwal, E. D. Williams, A. L. Roytburd et R. Ramesh, « Role of substrate on the dielectric and piezoelectric behavior of epitaxial lead magnesium niobate-lead titanate relaxor thin films » Appl. Phys. Lett. vol 77(3), pp. 438-440, 2000.

[11] K. Okuwada, M. Imai, K. Kakuno « Preparation of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  Thin Film by Sol-Gel Method » Jpn. J. Appl. Phys. vol 28(7), pp. L1271-73, 1989.

[12] C. Tantigate, J. Lee, A. Safari « Processing and properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  thin films by pulsed laser deposition » Appl. Phys. Lett. vol 66(13), pp. 1611-13, 1995.

[13] N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani « Preparation of heteroepitaxial  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) thin film by pulsed laser deposition on Si(001) substrate using  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (LSCO)/ $\text{CeO}_2$ /YSZ triple buffer » Thin Solid Films vol 384, pp. 189-194, 2001.

[14] R. Ramesh, W. K. Chan, B. Wilkens, H. Gilchrist, T. Sands, J. M. Tarascon, V. G. Keramidas, D. K. Fork, J. J. Lee, and A. Safari, « Fatigue and retention in ferroelectric Y-Ba-Cu-O/Pb-Zr-Ti-O/Y-Ba-Cu-O heterostructures », Appl. Phys. Lett. vol 61, p. 1537, 1992.

[15] R. Ramesh, T. Sands, V. G. Keramidas, and D. K. Fork, « Ferroelectric La-Sr-Co-O/Pb-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O heterostructures on silicon: reliability testing » Mater. Res. Soc. Symp. Proc. vol 310, p. 195, 1993.

[16] Q. Zhao, Z. M. Huang, Z. G. Hu, J. H. Chu « A study on the thermostability of  $\text{LaNiO}_3$  films » Surface & Coatings Technology vol 192(2-3), pp. 336-340, 2005.

[17] G. R. Bai, S. K. Streiffer, P. K. Baumann, O. Auciello, K. Ghosh, S. Stemmer, A. Munkholm, C. Thompson, R. A. Rao et C. B. Eom, «Epitaxial  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  thin films synthesized by metal-organic chemical vapor deposition » *Appl.Phys. Lett.* vol 76(21), pp. 3106-3108, 2000.

[18] P. K. Baumann, G. R. Bai, S. K. Streiffer, K. Ghosh, O. Auciello, S. Stemmer, A. Munkholm, C. Thompson, D. J. Kim, J. P. Maria, A. I. Kingon, «Ferroelectric and piezoelectric properties of MOCVD  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{PbTiO}_3$  epitaxial thin films » *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* vol 596, pp. 517-522, 2000.

[19] S. Y. Lee, M. C. C. Custodio, H. J. Lim, R. S. Feigelson, J. P. Maria et S. Trolier-McKinstry, « Growth and characterization of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  thin films using solid source MOCVD technique » *Journal of Crystal Growth* vol 226(2), pp. 247-253, 2001.

[20] L. F. Francis, D. Payne « Thin-layer Dielectrics in the  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$  System » *J. Am. Ceram. Soc.* vol 74(12), p. 3000, 1991.

[21] J. P. Maria, W. Hackenberger et S. Trolier-McKinstry, «Phase development and electrical property analysis of pulsed laser deposited  $\text{Pb.Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (70/30) epitaxial thin films » *J. Appl. Phys.* vol 84(9), pp. 5147-54, 1998.

[22] M. Tyunina, J. Levoska, A. Sternberg, S. Leppävuori, « Dielectric properties of pulsed laser deposited films of  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{-PbTiO}_3$  and  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  relaxor ferroelectrics » *J. Appl. Phys.* vol 86(9), pp. 5179-84, 1999.

[23] Y. Matsumuro, Y. Oishi, M. Okuyama, « Low-temperature Preparation of PMN-PT Films with High-dielectric Constant by Laser Ablation », *Journal of the Korean Physical Society* vol 32, pp. S1625-28, 1998.

[24] T. Nakamura, A. Masuda, A. Morimoto and T. Shimizu « Influence of buffer layers on lead magnesium niobate titanate thin films prepared by pulsed laser ablation » *Jpn. J. Appl. Phys.* vol 35, p. 4750, 1996.

[25] E. Fribourg-Blanc, E. Cattan, D. Rèmes, E. Defay « PMNT films for integrated capacitors » *Solid State Electronics* vol 47(10), p. 1631-35, 2003.

[26] M.C. Jiang and T.B. Wu « Effect of electrode composition on rf magnetron sputtering deposition of  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}]\text{O}_3$  films » *J. Mater. Res.* vol 9, p. 1879, 1994.

[27] M.C. Jiang, T.J. Hong and T.B. Wu « Deposition and characterization of ferroelectric  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$  thin films by rf magnetron sputtering » *Jpn. J. Appl. Phys.* vol 33, p. 6301, 1994.

[28] J. K. Lee, D. Park, D. S. Cheong, J. W. Park, C. S. Park, « Phase development of radio-frequency magnetron sputter-deposited  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (90/10) thin films » *Journal of Vacuum Science and Technology A* vol. 18(4), pp. 1659-1662, 2000.

[29] R. Herdier, « Etude de films minces de matériaux à forte potentialité de déformation pour la réalisation d'actionneurs pour le contrôle santé de structures », Thèse Electronique : Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2008.

[30] E. Fribourg-Blanc, « Actionneurs en couches minces pour le contrôle santé de structures aéronautiques - étude de films de PZT et de PMNT - », Thèse Electronique : Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 244 p., 2003.

[31] A. Richardt, A. M. Durand, « Les interactions ions énergétiques – solides », Paris : Editions In Fine, 383 p., 1997.

[32] G. Vélou, Croissance par pulvérisation cathodique et caractérisations électriques de couches minces ferroélectriques de PZT, Thèse Science des Matériaux: Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 182 p., 1998.

[33] T. Haccart, « Elaboration et caractérisations de films minces piézo-électriques de PZT et de PNZT déposés sur silicium par pulvérisation cathodique – intégration dans les microsystèmes », Thèse Electronique : Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 201 p., 2000.

[34] T. R. Shrout, A. Halliyal, « Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors » Am. Ceram. Soc. Bull. vol 66(4), pp. 704-11, 1987.

[35] J. Chen et M. P. Harmer, « Microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate-pyrochlore diphasic mixture », J. Am. Ceram. Soc. vol 73(1), pp. 68-73, 1990.

[36] E. Cattan «Elaboration de couches minces ferroélectriques de type PZT [Pb(Zr<sub>x</sub>, Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>] par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron », Thèse Optique et Photonique : Université Paris XI, xxi + 163 p., 1993.

[37] Z. Kighelman, D. Damjanovic, A. Seifert, L. Sagalowicz et N. Setter, « Relaxor behavior and electromechanical properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> thin films » Applied Physics Letters, vol 73(16), pp. 2281-2283, 1998.

[38] A Ferri, A Da Costa, R Desfeux, M Detalle, GS Wang et D. Remiens «Nanoscale investigations of electrical properties in relaxor Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> thin films deposited on platinum and LaNiO<sub>3</sub> electrodes by means of local piezoelectric response » Integrated Ferroelectrics, vol 91(1), pp. 80-96, 2007.

[39] V. Nagarajan, C. S. Ganpule, B. Nagaraj, S. Aggarwal, S. P. Alpay, A. L. Roytburd, E. D. Williams et R. Ramesh, « Effect of mechanical constraint on the dielectric and piezoelectric behavior of epitaxial Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(90%)-PbTiO<sub>3</sub>(10%) relaxor thin films » Appl. Phys. Lett. vol 75(26) p. 4183, 1999.

[40] N. J. Donnelly, G. Catalan, C. Morros, R. M. Bowman, J. M. Gregg, « Dielectric and electromechanical properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>,Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> thin films grown by pulsed laser deposition » J. Appl. Phys. vol 93(12) pp. 9924-9929 , 2003.

[41] J. H. Park, F. Xu, S. Troler-McKinsty, « Dielectric and piezoelectric properties of sol-gel lead magnesium niobium titanate films with different textures », J. Appl. Phys. vol 89(1), pp. 568-74, 2001.

[42] K. H. Yoon, B. D. Lee, J. Park, J. H. Park, « Dielectric and piezoelectric properties of  $(x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3(1-x)\text{-Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  thin films prepared by the sol-gel method » J. Appl. Phys. vol 90(4), pp. 1968-72, 2001.

[43] E. Cattan, T. Haccart et D. Remiens, «  $e_{31}$  piezoelectric constant measurement of lead zirconate titanate thin films » J. Appl. Phys. vol.86(12), pp.7017-7023, 1999.

[44] A. Barzegar, D. Damjanovic, N. Ledermann, et P. Muralt « Piezoelectric response of thin films determined by charge integration technique: Substrate bending effects » J. Appl. Phys. vol.93(8), pp. 4756-60, 2003.

[45] P. Gerber, A. Roelofs, C. Kügeler, U. Böttger, et R. Waser, « Effects of the top-electrode size on the piezoelectric properties ( $d_{33}$  and  $S$ ) of lead zirconate titanate thin films » J. Appl. Phys. vol.96(5), pp.2800-04, 2004.

[46] R. Herdier, D. Jenkins, E. Dogheche et D. Remiens, « Laser Doppler vibrometry for evaluating the piezoelectric coefficient  $d_{33}$  on thin film » Review of Scientific Instruments vol 77, p. 093905, 2006.

[47] A. L. Kholkin, Ch. Wüthrich, D. V. Taylor et N. Setter, « Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films » Review of Scientific Instruments vol 67(5), pp. 1935-41, 1996.

[48] Q. M. Wang et L. E. Cross, IEEE-UFFC, vol 38, p. 187, 1998.

[49] Z. Huang, Q. Zhang, S. Corkovic, R.A. Dorey, F. Duval, G. Leighton, R. Wright, P. Kirby, R.W. Whatmore, « Piezoelectric PZT films for MEMS and their characterization by interferometry » J. Electroceram. Vol 17, pp. 549-56, 2006.

[50] P. Gerber, C. Kügeler, U. Böttger et R. Waser, « Effects of ferroelectric switching on the piezoelectric small-signal response ( $d_{33}$ ) and electrostriction ( $M_{33}$ ) of lead zirconate titanate thin films » J. Appl. Phys. vol 95(9), pp. 4976-4980, 2004.

---

# **Chapitre III :**

## ***Elaboration de l'hétérostructure Si/SiO<sub>2</sub>/électrode/PMN-PT***



<b><i>I – Introduction</i></b> .....	<b>87</b>
<b><i>II – Optimisation des électrodes inférieures</i></b> .....	<b>88</b>
<b>2.1 Electrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt</b> .....	<b>88</b>
2.1.1 Dépôt des électrodes de TiO <sub>x</sub> /Pt.....	88
2.1.2 Optimisation du recuit conventionnel .....	89
2.1.3 Conclusion.....	96
<b>2.2 Electrodes de LaNiO<sub>3</sub></b> .....	<b>96</b>
2.2.1 Dépôt des électrodes de LaNiO <sub>3</sub> par voie sol-gel.....	96
2.2.2 Optimisation du recuit de cristallisation.....	97
2.2.3 Conclusion.....	99
<b>2.3 Observations AFM</b> .....	<b>99</b>
<b><i>III – Dépôts et optimisation de la composition du PMN-PT</i></b> .....	<b>100</b>
<b>3.1 Essais préliminaires de dépôt de PMN-PT</b> .....	<b>100</b>
<b>3.2 Ajustement de la composition des couches minces de PMN-PT</b> .....	<b>102</b>
3.2.1 Ajustement du taux de plomb.....	103
3.2.2 Ajustement du rapport Mg/Nb .....	103
3.2.3 Influence de la température de recuit .....	104
3.2.4 Evolution de la composition avec l'épaisseur .....	105
3.2.5 Dépôt sur LNO .....	106
<b>3.3 Conclusion</b> .....	<b>106</b>
<b><i>IV – Recuit de cristallisation</i></b> .....	<b>107</b>
<b>4.1 Introduction</b> .....	<b>107</b>
<b>4.2 Optimisation du recuit du PMN-PT sur TiO<sub>x</sub>/Pt</b> .....	<b>108</b>
<b>4.3 Optimisation du recuit du PMN-PT sur LaNiO<sub>3</sub></b> .....	<b>112</b>
<b>4.4 Evolution de la morphologie des films avec la température de recuit</b> .....	<b>115</b>
4.4.1 Etude de la morphologie par microscopie électronique à balayage .....	116
4.4.2 Etude de la morphologie de surface par microscopie à force atomique (AFM) ...	120
<b>4.5 Conclusion</b> .....	<b>122</b>
<b><i>V – Cristallisation basse température</i></b> .....	<b>123</b>
<b>5.1 Intérêt de la cristallisation à basse température</b> .....	<b>123</b>
<b>5.2 Etude des origines éventuelles de la cristallisation basse température</b> .....	<b>125</b>
5.2.1 Etude des interfaces.....	125
5.2.3 Etude du « cœur » du film de PMN-PT par microscopie électronique en transmission.....	129
<b>5.3 Conclusion</b> .....	<b>134</b>
<b><i>VI – Conclusion</i></b> .....	<b>135</b>
<b><i>Références</i></b> .....	<b>137</b>



## **I – Introduction**

Les couches minces de PMN-PT, en particulier celles dont la teneur en PT est faible sont difficiles à préparer. En effet de nombreux groupes rapportent l'apparition de phases secondaires de type pyrochlore très stables une fois formées, donc difficiles à éradiquer [1-3]. Ainsi, un contrôle précis de la composition des films, de la température d'élaboration ou de cristallisation et de tous les paramètres de dépôt en général se révèlent nécessaires. Deux compositions de PMN-PT ont été étudiées, à savoir le PMN-PT 90/10 (propriétés électrostrictives maximales et comportement faiblement hystérétique) et 70/30 (propriétés piézoélectriques maximales). L'objectif de ce chapitre est de décrire les différentes étapes d'élaboration, de caractérisation physico-chimique et d'optimisation de la structure substrat/électrode/PMN-PT. Il est en effet important de considérer la structure dans son intégralité car c'est elle qui conditionne le résultat final dans son ensemble. Il est important de noter que le dépôt des couches minces de PMN-PT sur TiO<sub>x</sub>/Pt ont fait l'objet d'études préalables dans les travaux de thèse de E. Fribourg-Blanc au sein de l'équipe MIMM [4]. Ainsi ces travaux ont servi de point de départ à la présente étude.

Les travaux de E. Fribourg-Blanc ont en particulier montré que l'optimisation de la cristallisation des couches minces de PMN-PT sur TiO<sub>x</sub>/Pt requiert un budget thermique supérieur à celui du PZT. La première partie de ce chapitre est ainsi dédiée à l'adaptation et à l'optimisation du recuit des électrodes inférieures de TiO<sub>x</sub>/Pt et de LNO initialement optimisées dans le cadre des dépôts de couches minces de PZT [5].

La seconde partie de ce chapitre concerne l'optimisation de la composition des couches minces de PMN-PT. En particulier un large excès de plomb dans les films pouvant induire des problèmes de diffusion sur TiO<sub>x</sub>/Pt ou de défauts en surface du PMN-PT sur LNO a été rectifié.

L'optimisation du recuit de cristallisation de PMN-PT de composition optimisée sera traitée dans une troisième partie. La cristallisation à très basse température de la phase pérovskite pure et sa stabilité sur une gamme de température exceptionnelle, valables sur les deux types d'électrodes étudiées, sont les principales caractéristiques d'un comportement en température tout à fait atypique. L'origine de la cristallisation basse température fera l'objet d'une discussion dans la dernière partie.

## II – Optimisation des électrodes inférieures

La réalisation des électrodes inférieures est une étape aussi importante que la croissance du film de PMN-PT lui-même. Un soin particulier a ainsi été apporté pour l'obtention d'une base substrat/électrode « solide ». On entend par « solide » : sans défaut et stable en température. Comme nous le verrons dans la partie IV de ce même chapitre, deux filières en température ont été privilégiées pour le développement des couches minces de PMN-PT. Tout d'abord une filière « optimisée » où les films de PMN-PT sont recuits à haute température. Puis une filière à faible budget thermique, où les films de PMN-PT sont recuits à 450 °C. Des travaux ont ainsi été réalisés dans le but d'adapter et d'optimiser les procédés existants d'élaboration des électrodes inférieures. On imagine aisément en effet que plus la température du recuit sera importante et plus l'électrode risque d'évoluer. L'objet principal de ces recherches a porté sur les recuits de cristallisation/stabilisation des électrodes.

### 2.1 Electrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt

#### 2.1.1 Dépôt des électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt

Les électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt sont déposées par pulvérisation cathodique. Les conditions de dépôt du titane et du platine sont précisées dans le tableau III.1 et n'ont pas été modifiées en vue des dépôts de PMN-PT. Un film de platine dense est requis afin d'éviter d'éventuelles diffusions de titane aux joints de grain du platine. La densification du film de platine est conditionnée par la faible pression dans le réacteur lors du dépôt et par une faible puissance (200 W sur une cathode 6 pouces). Pour le titane, une puissance un peu plus élevée que pour le platine (400 W sur une cathode 6 pouces) permet d'augmenter l'accrochage de ce dernier. Les vitesses de dépôt sont de l'ordre de 50 Å/min pour le titane et 250 Å/min pour le platine. Les films de platine sont orientés suivant les plans cristallographiques (111).

<i>Nature du film</i>	Oxyde de Titane	Platine
<i>Nature de la cible</i>	Métallique (Ø 150 mm)	Métallique (Ø 150 mm)
<i>Distance cible-substrat</i>	75 mm	75 mm
<i>Pression</i>	15 mTorr	10 mTorr
<i>Gaz</i>	Ar + O <sub>2</sub>	Ar pur
<i>Puissance rf</i>	400 W	200 W
<i>Température</i>	Ambiante	Ambiante
<i>Épaisseur</i>	10 nm	120 nm

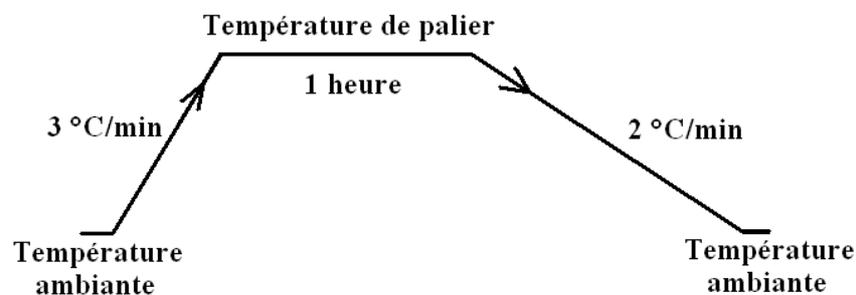
**Tableau III.1 :** Synthèse des paramètres de dépôts des électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt.

### 2.1.2 Optimisation du recuit conventionnel

Dans le cadre du procédé d'élaboration de couches minces de PZT sur platine, les électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt sont recuites conventionnellement à une température de 650 °C pendant 1 heure [5,6]. Des travaux sur les couches minces de PMN-PT réalisées préalablement au MIMM montrent cependant que cette température peut se révéler insuffisante pour les recuits de PMN-PT à haute température (700 °C) [4]. Il est en effet préférable pour limiter les diffusions entre le film ferroélectrique et l'électrode/substrat que l'électrode ne soit pas stabilisée à une température inférieure à celle du recuit du PMN-PT. La première étape a ainsi consisté d'une part à rechercher les températures de recuit optimum de l'électrode de TiO<sub>x</sub>/Pt puis d'autre part à évaluer sa tenue limite en température. En effet, la stabilité de l'électrode inférieure de TiO<sub>x</sub>/Pt devient un souci important lorsque la température dépasse 750 °C [3].

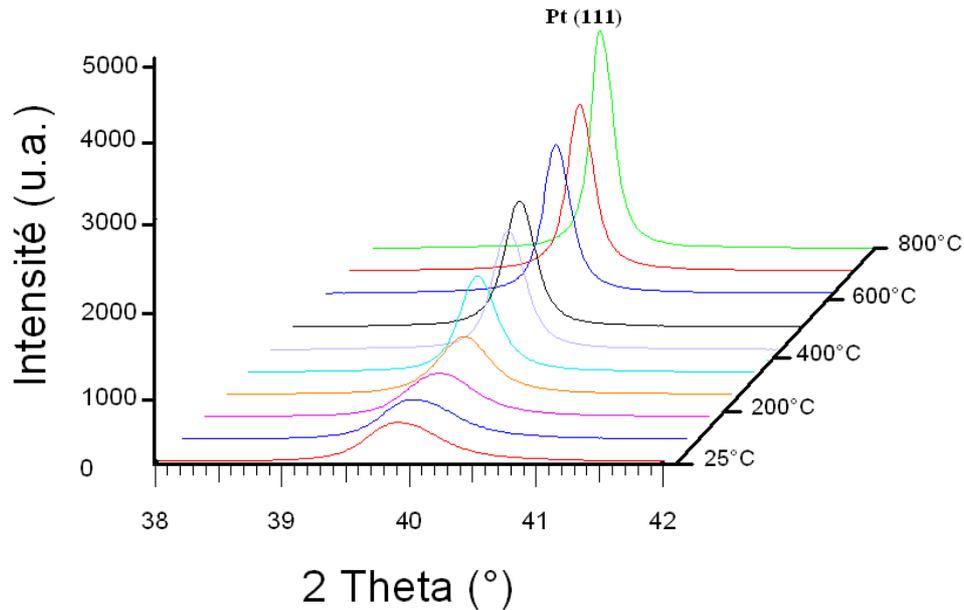
L'influence de la température de recuit sur la cristallisation d'électrodes inférieures de TiO<sub>x</sub>/Pt déposées sur Si/SiO<sub>2</sub> a été mise en évidence par diffraction de rayons X au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (LCPS) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (par l'intermédiaire de P. Roussel). L'appareil est équipé d'une chambre en température permettant de simuler parfaitement un recuit conventionnel sous air, tout en analysant par diffraction l'évolution de la structure d'un échantillon. Cela permet d'effectuer un balayage en température sur un échantillon unique, en faisant abstraction de paramètres pouvant influencer l'intensité des raies, dues aux éventuelles fluctuations liées à la multiplicité d'échantillons (différence de surface, épaisseur, qualité...). L'étude dans sa globalité gagne ainsi en précision. La nature du porte échantillon est l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ; celui-ci a été choisi pour sa stabilité en température.

Les paramètres de recuits autres que la température ont été fixés à l'identique de ceux utilisés habituellement au laboratoire (figure III.1).



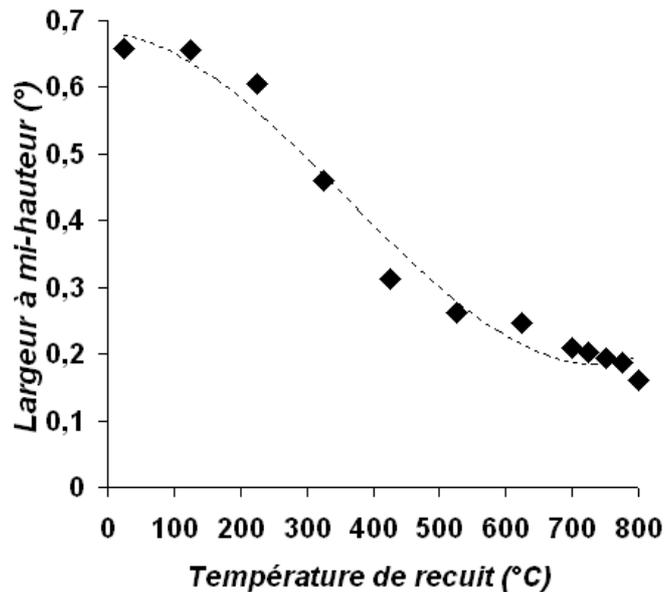
**Figure III.1** : Cycle de recuit conventionnel des électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt.

L'influence de la température a été étudiée depuis la température ambiante jusqu'à 800 °C. Les couches minces ont été analysées pour  $2\theta$  variant de 20 à 60°. La température de recuit est maintenue constante pendant toute la durée d'une analyse (soit 15 minutes environ). La figure III.2 permet de suivre l'évolution avec la température de recuit, de l'intensité de la raie (111) caractéristique du platine ( $2\theta$  compris entre 38 et 42°). Le film est déjà cristallisé avant recuit, cependant l'intensité de la raie (111) est faible. Cette intensité est croissante sur toute la gamme de température étudiée (donc maximale à 800 °C).



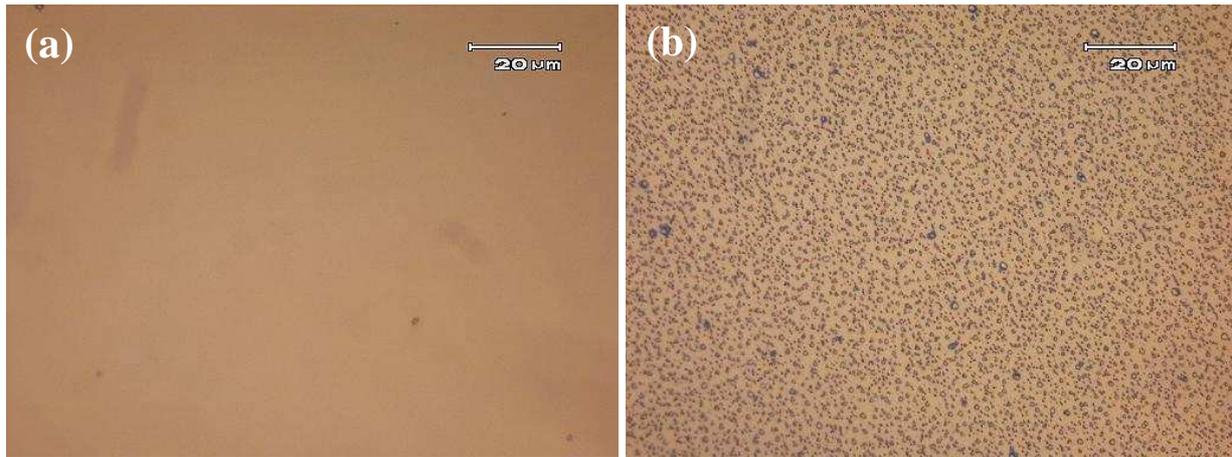
**Figure III.2 :** Evolution de l'intensité du pic (111) du platine en fonction de la température de recuit sous air.

L'évolution avec la température de recuit, de la largeur à mi-hauteur de la raie (111) du platine, est donnée figure III.3. On observe une diminution conséquente de la largeur à mi-hauteur avec la température recuit. Cette diminution peut être reliée à un taux de défauts cristallins moins important et/ou une augmentation de la taille des cristallites et des grains. Il semble donc à première vue que le recuit à des températures supérieures à 650 °C soit bénéfique pour une cristallisation optimale du TiO<sub>x</sub>/Pt.

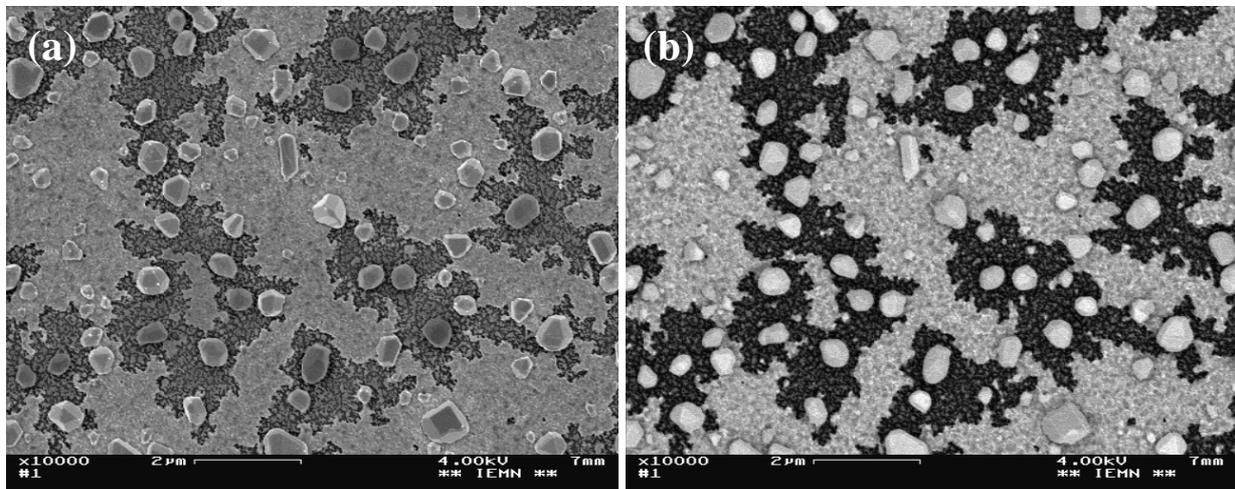


*Figure III.3 : Evolution de la largeur à mi-hauteur ( $^{\circ} 2\theta$ ) du pic (111) du platine en fonction de la température de recuit sous air.*

Des défauts apparaissent cependant à la surface de l'électrode lorsque la température du palier est trop importante. Le phénomène est illustré figure III.4 par microscopie optique et figure III.5 par microscopie électronique à balayage. Le phénomène apparaît pour les températures de l'ordre de 800°C (figure III.4.b et III.5), mais la quantité et le niveau de détérioration n'est pas toujours identique pour une même température de recuit. Les films sont corrects pour un recuit d'une heure à 750 °C (figure III.4.a). La figure III.5 permet de mettre en évidence l'apparition de cristaux de plusieurs centaines de nanomètre de diamètre se formant au détriment du film. Il semblerait ainsi à première vue, lorsque la température de recuit est trop importante, que l'électrode recristallise sous forme de clusters. Le cliché en électrons rétrodiffusés (figure III.5.b) nous informe que ces derniers sont formés par un ou plusieurs éléments dont la somme des numéros atomiques est importante (zones plus claires), laissant supposer que ces clusters sont très certainement composés partiellement ou totalement de platine ( $Z = 78$ ).

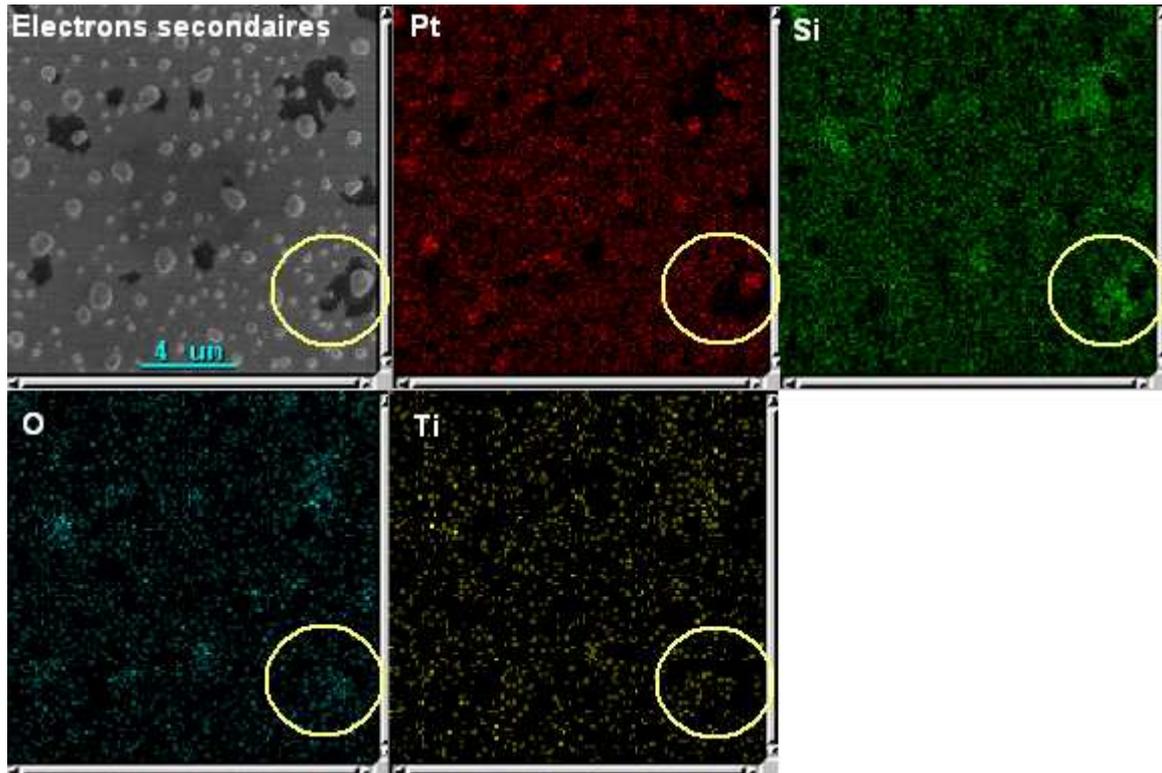


**Figure III.4 :** Photographies en contraste interférentiel de la surface d'électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt recuites conventionnellement à 750 °C (a) et 800 °C (b) pendant une heure sous air.



**Figure III.5 :** Photographies en microscopie électronique d'électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt recuites conventionnellement à 800 °C en électron secondaire (a) et rétrodiffusés (b).

Afin de vérifier ces hypothèses, une analyse de composition par cartographie EDS a été réalisée (figure III.6). Les éléments platine, silicium, oxygène, et titane ont été représentés individuellement. En comparant les différentes cartes sur une zone donnée (exemple sur la zone indiquée par le cercle), on constate que les clusters sont constitués de platine uniquement. Aucune autre espèce n'a pu être détectée par pointé sur ces clusters. Les zones sombres sont exemptes de platine, et laissent ainsi apparaître la silice (présence marquée de silicium et d'oxygène) et le titane.

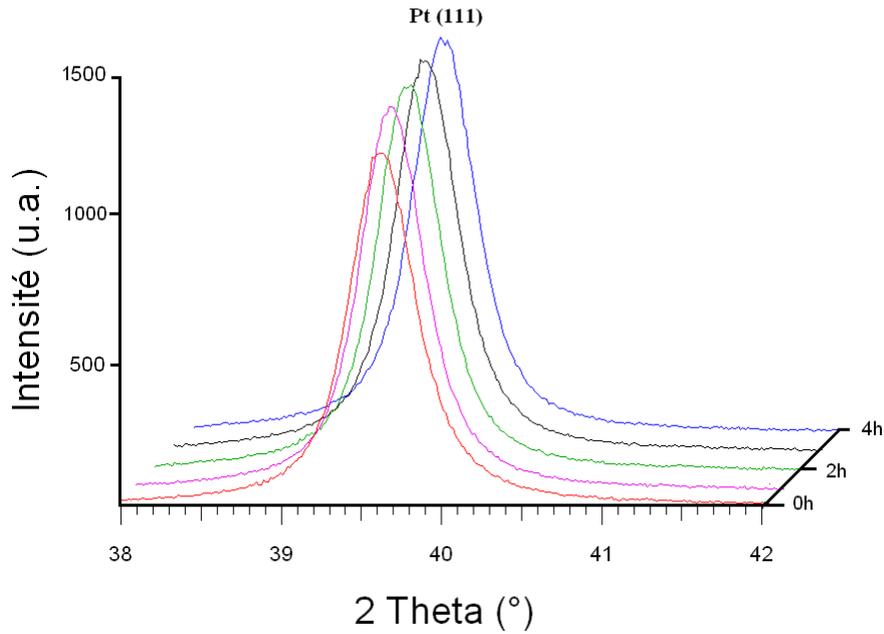


*Figure III.6 : Cartographie EDS de la surface d'électrode de TiO<sub>x</sub>/Pt recuites conventionnellement à 800 °C.*

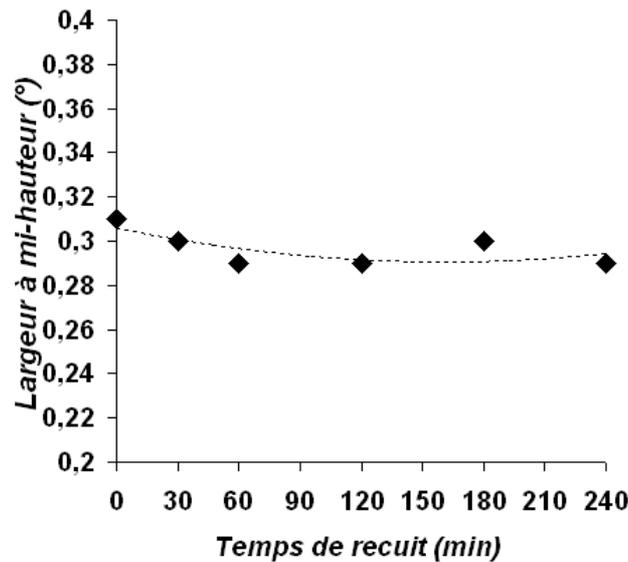
Ces défauts sont dommageables pour les films de PMN-PT déposés sur celles-ci (en particulier risques de court-circuits) : les électrodes sont inutilisables. Nous avons donc limité pour la suite le budget thermique à 750 °C.

L'influence de la durée du palier sur la cristallisation des électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt a également été mise en évidence au LCPS par diffraction de rayons X in situ, pour des recuits à 450 °C et 750 °C. L'étude a été réalisée pour des temps de recuit de quelques minutes jusqu'à 4 heures. Nous avons jugé que toute durée supérieure serait excessive. Les couches minces ont été analysées pour 2θ variant de 20 à 60°. Les analyses sont lancées les unes après les autres sans aucune interruption. Cela nous permet de suivre l'évolution de la cristallisation en fonction de la durée de recuit avec un pas correspondant à la durée d'une analyse (un quart d'heure environ).

La figure III.7 illustre l'évolution de l'intensité du pic du platine (111) (2θ compris entre 38 et 42°) avec la durée du recuit pour une température fixée à 450 °C. Nous ne constatons aucune évolution au delà d'une heure de recuit. La largeur à mi-hauteur du pic reste également constante (figure III.8), confirmant que la structure cristalline n'évolue pas avec la durée du recuit. Une durée de recuit d'une heure a donc été conservée pour la filière basse température des couches minces de PMN-PT.

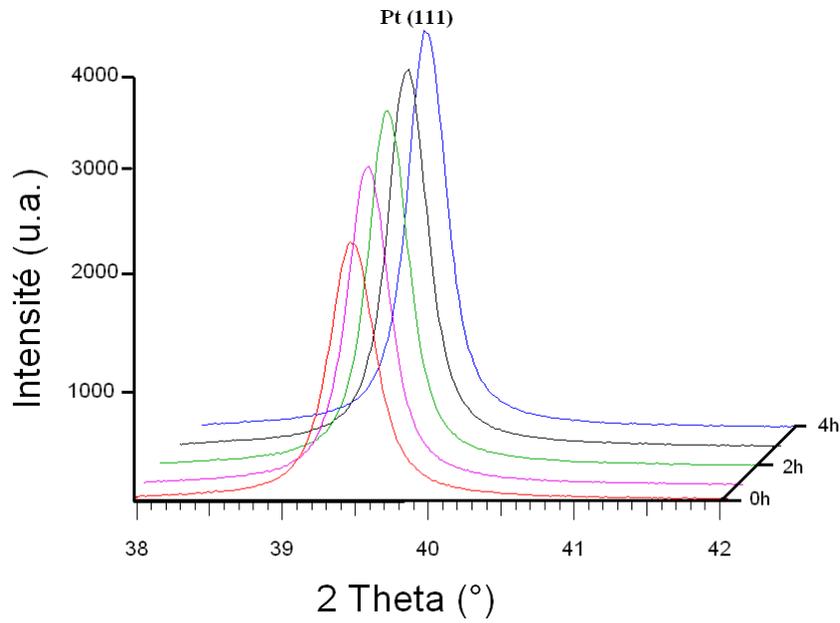


**Figure III.7 :** Evolution de l'intensité du pic (111) du platine en fonction de la durée du recuit à 450 °C.

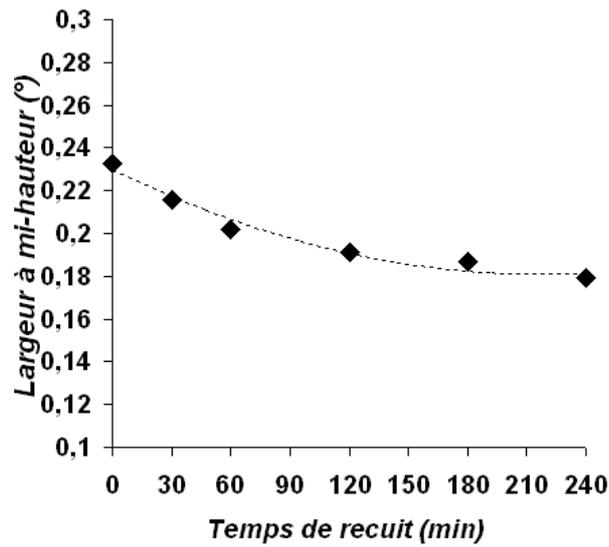


**Figure III.8 :** Evolution de la largeur à mi-hauteur ( $^{\circ} 2\theta$ ) du pic (111) du platine en fonction de la durée de recuit à 450 °C sous air.

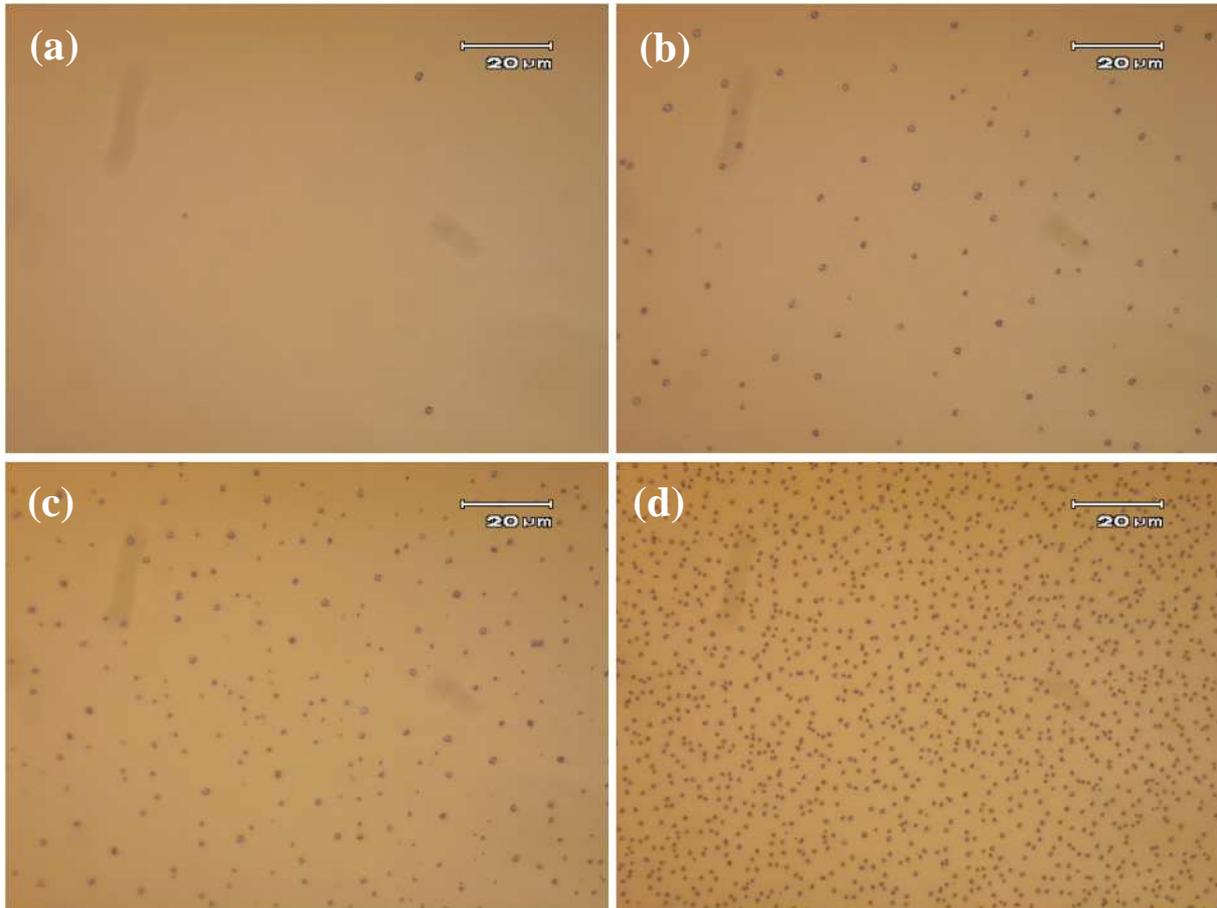
Lorsque la température de recuit est fixée à 750 °C, l'intensité du pic (111) du platine croît avec la durée du recuit (figure III.9), tandis que la largeur à mi-hauteur du pic diminue (figure III.10), témoignant d'une amélioration continue de la cristallisation du film de platine. Cependant les défauts propres aux recuits haute température mis en évidence dans le paragraphe précédent font leur apparition pour des temps de palier trop important, typiquement au delà de 1 heure de recuit (figure III.11). Nous avons donc préféré ne pas dépasser 1 heure pour la durée du palier à 750 °C.



*Figure III.9 : Evolution de l'intensité du pic (111) du platine en fonction de la durée du recuit à 750 °C.*



*Figure III.10 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (° 2θ) du pic (111) du platine en fonction de la durée de recuit à 750 °C sous air.*



**Figure III.11** : Photographies en contraste interférentiel de la surface d'électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt recuites conventionnellement à 750 °C pendant 1h (a), 2h (b), 3h (c) et 4h (d).

### 2.1.3 Conclusion

Le recuit des électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt sur silice a été optimisé en vue des dépôts de PMN-PT. Nous avons mis en évidence en particulier que la température optimale de recuit des films sans défaut, pour une durée de recuit fixée à 1 heure, était de 750 °C. La durée de recuit à 450 °C et 750 °C a été maintenue à 1 heure.

## 2.2 Electrodes de LaNiO<sub>3</sub>

### 2.2.1 Dépôt des électrodes de LaNiO<sub>3</sub> par voie sol-gel

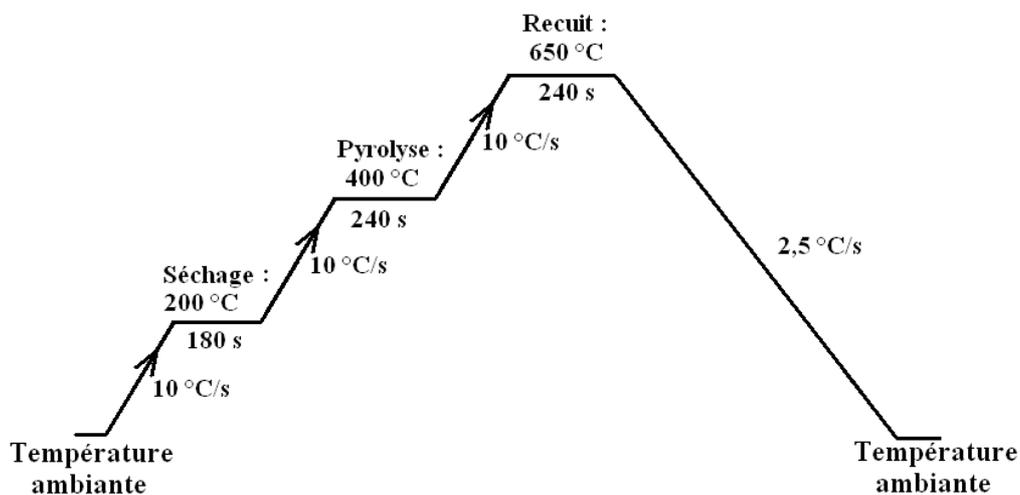
Les électrodes de LaNiO<sub>3</sub> (LNO) sont réalisées par procédé sol-gel, plus particulièrement par MOCLD (Metal Organic Chemical Liquid Deposition) [7]. Les précurseurs La(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (Aldrich Co., pureté 99.9%) et Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Aldrich Co., pureté 98%) sont mélangés en température en proportion stœchiométrique en utilisant de l'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH et de l'eau (ratio 5:1) en tant que solvants. La

concentration finale de la solution est de 0,2 mol/L. Le film est obtenu par plusieurs dépôts successifs, à l'aide d'une tournette, pour atteindre une épaisseur finale de 80 à 120 nm suivant le nombre de couches. Chaque couche est recuite après dépôt. Les électrodes ainsi obtenues sont orientées selon la direction (100).

Des mesures de résistivité ont montré une dépendance de cette dernière avec l'épaisseur de l'électrode, en particulier lorsque celle-ci est faible. Cependant au-delà de 80 nm (dépôt de 4 couches successives), la résistivité évolue très peu et se stabilise aux alentours de  $10^{-5}$   $\Omega$ .m. L'épaisseur de LNO est susceptible de jouer un rôle non négligeable sur les propriétés du film ferroélectrique [8]. Toutefois des essais préliminaires de dépôts de PMN-PT sur des électrodes de LNO d'épaisseurs variant de 20 à 180 nm n'ont montré aucune influence particulière pour des épaisseurs de LNO supérieures à 60 nm (les propriétés des films de PMN-PT sont dégradées en deçà). Ainsi, nous avons fixé l'épaisseur de l'électrode à 80 nm.

### 2.2.2 Optimisation du recuit de cristallisation

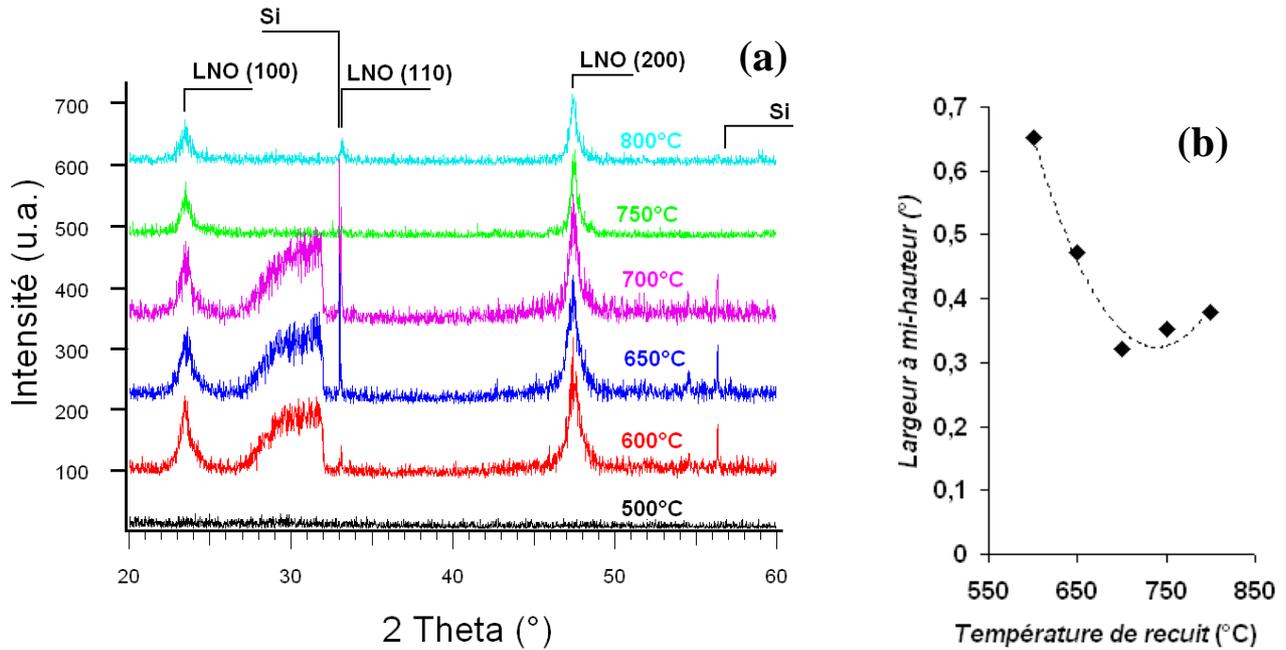
Dans le cadre du procédé d'élaboration de couches minces de PZT sur LNO, les électrodes de LNO sont recuites rapidement sous oxygène à l'aide d'un four Jipelec suivant le cycle définie par la figure III.12.



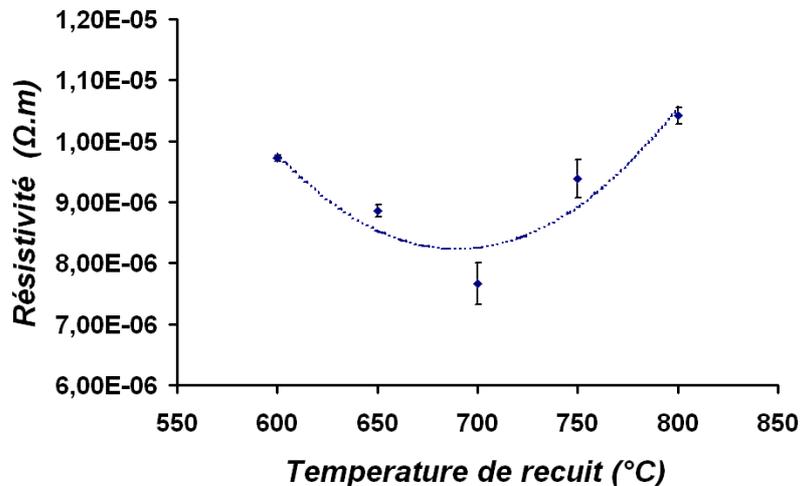
**Figure III.12 :** Cycle de recuit rapide des électrodes de LaNiO<sub>3</sub> pour le PZT.

Dans le but d'optimiser les électrodes de LNO pour le dépôt de PMN-PT, les limites basses et hautes températures de la dernière étape du traitement thermique (le recuit de cristallisation) de celles-ci ont été mises en évidence. L'étude de la structure cristalline en fonction de la température de recuit, illustrée figure III.13, montre que le LNO ne cristallise qu'entre 500 et 600 °C. Cette température est trop élevée pour la filière basse température du

PMN-PT, pour laquelle le budget thermique est limité à 450 °C. La cristallisation optimale de la couche mince est obtenue pour un recuit à 700 °C (intensité des pics de diffraction maximale, largeur à mi-hauteur du pic (100) minimale). Des mesures de résistivité ont été réalisées en parallèle. On constate figure III.14 que le caractère conducteur optimum (résistivité la plus basse  $7,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ ) est obtenue également aux alentours de 700 °C. Cette température a ainsi été retenue dans le cadre du procédé d'élaboration de LNO pour des dépôts de PMN-PT.



**Figure III.13 :** Evolution de la cristallisation (a) et de la largeur à mi-hauteur (pic de diffraction (100)) de films de LNO élaborés par voie sol-gel en fonction de leurs températures de recuit (b).



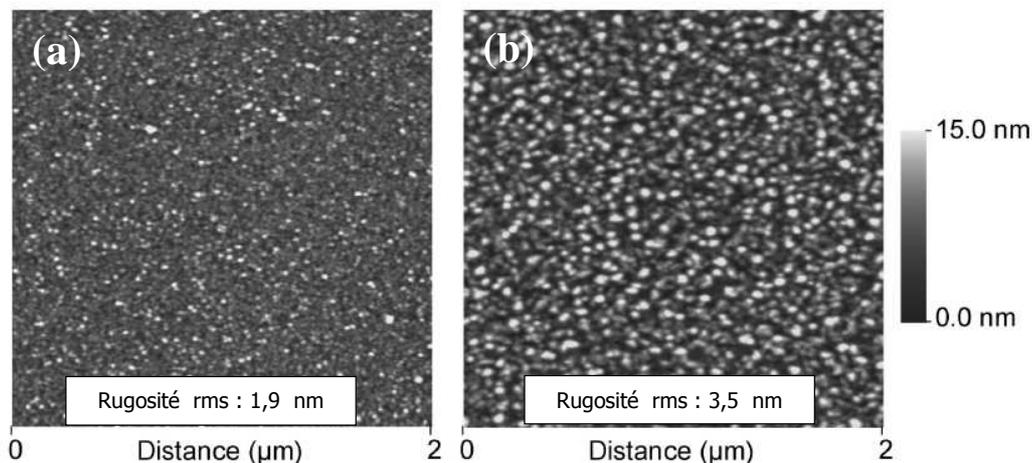
**Figure III.14 :** Evolution de la résistivité de films de LNO élaborés par voie sol-gel en fonction de leurs températures de recuit.

### 2.2.3 Conclusion

Le recuit de cristallisation des électrodes de LNO déposées par sol-gel sur silice a été étudié. La température minimale de cristallisation est de l'ordre de 600 °C et se révèle ainsi trop élevée pour pouvoir envisager un procédé d'intégration de l'hétérostructure LNO/PMN-PT avec un budget thermique complet inférieur ou égale à 450 °C. L'électrode de LNO développée par voie sol-gel a toutefois été conservée dans un premier temps pour l'étude du PMN-PT recuit à basse température afin d'évaluer les potentialités de ce dernier sur LNO. Nous verrons dans le chapitre V que des électrodes de LNO déposées par pulvérisation cathodique avec un budget thermique compatible avec la filière basse température du PMN-PT ont par la suite été développées avec succès. La température de recuit optimale des électrodes développées par sol-gel (en terme de cristallographie et résistivité), est de 700 °C. Les électrodes seront recuites par la suite à cette température, à la fois pour les filières haute et basse températures d'élaboration du PMN-PT.

### 2.3 Observations AFM

Des images topographiques d'électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt recuites à 450 °C et de LNO recuites à 700 °C ont été réalisées par microscopie à force atomique L'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à Lens (par l'intermédiaire de A. Ferri et de R. Desfeux). La taille des grains mesurée est de l'ordre de 20 nm pour le platine (figure III.15.a) et de 45 nm pour le LNO (figure III.15.b). La rugosité quadratique moyenne (rms) a été calculée sur des surfaces de 5 µm x 5 µm. La rugosité est presque deux fois plus marquée sur LNO (  $R_{rms} = 3,5$  nm), mais les valeurs restent tout à fait acceptables.



**Figure III.15 :** Images topographiques par microscopie à force atomique de la surface de TiO<sub>x</sub>/Pt recuits à 450 °C(a) et LNO recuits à 700°C(b) [9].

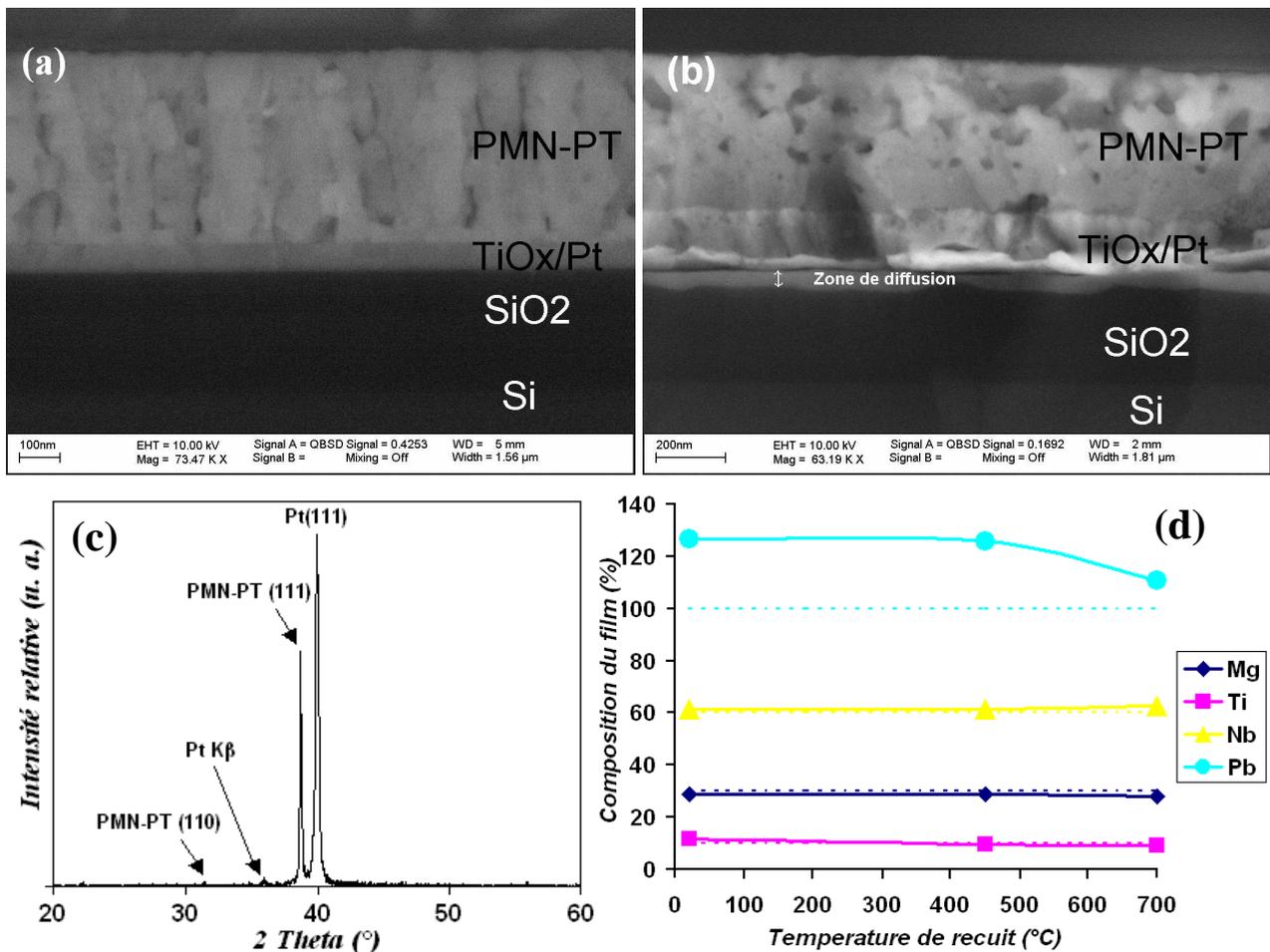
### **III – Dépôts et optimisation de la composition du PMN-PT**

#### 3.1 Essais préliminaires de dépôt de PMN-PT

Des dépôts préliminaires ont été réalisés suivant les conditions définies préalablement au MIMM [4]. Ces conditions avaient permis l'obtention de films minces de PMN-PT 70/30 cristallisés sans seconde phase sur platine. Cependant ceux-ci n'ont pu être totalement optimisés dans le temps imparti (notamment du point de vue de la composition) et aucun dépôt n'a été effectué sur LNO.

La diffusion d'un élément lourd sous l'électrode a tout d'abord été mis en évidence par microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) sur les premiers films de PMN-PT 70/30 et 90/10 déposés sur platine recuits à 700°C (figure III.16.b). Les films recuits à basse température ne font pas état d'un tel problème de diffusion (figure III.16.a). Un tel phénomène a été reporté par Kighelman pour des dépôts par sol-gel de PMN et PMN-PT sur Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt pour une solution de précurseur fortement excédentaire en plomb [3]. Le plomb est bien connu pour son instabilité lors du recuit à haute température de films minces ferroélectriques : celui-ci est très volatile et diffuse facilement, entraînant l'apparition de phases pyrochlore déficitaires en plomb. Cela explique l'excès de plomb généralement introduit dans les solutions de précurseur ou les cibles de pulvérisation pour le dépôt de couches minces ferroélectriques pérovskites à base de plomb. Les travaux de E. Fribourg-Blanc au MIMM mettent en évidence un excès conséquent de plomb dans les films non recuit [4]. Contrairement à Kighelman, les films recuits à 700 °C sont exempts de phases parasites : aucune phase de type pyrochlore n'a pu être mise en évidence dans les limites de résolution du diffractomètre (figure III.16.c). Cela laisse présager que les couches minces recuites à 700 °C restent également excédentaires en plomb malgré la perte engendrée par le recuit haute température. Cette hypothèse a été vérifiée par des mesures de composition, qui mettent en évidence un excès de plomb important quelle que soit la température de recuit jusqu'à 700 °C (figure III.16.d). On constate néanmoins que par rapport à un film non recuit ou recuit à faible température (450 °C), l'excès de plomb dans le film recuit à 700 °C a fortement diminué (respectivement des excès de 25 % et 10 % environ), alors que le taux des autres espèces reste stable. Cette baisse est très certainement liée à une volatilisation du plomb et à la diffusion de celui-ci sous l'électrode (la profondeur de la poire d'interaction est insuffisante pour sonder autre chose que le film de PMN-PT seul lors des mesures de composition). La diffusion du plomb sous l'électrode a été confirmée figure 17 par spectrométrie de masse à ionisation

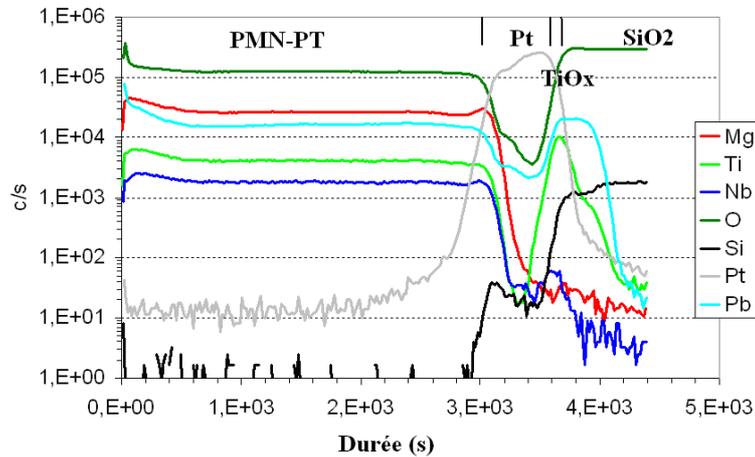
secondaire (SIMS) (par l'intermédiaire de E. Defay LETI-CEA Grenoble), qui révèle une quantité importante de plomb sous la couche de platine. Afin d'éviter ces désagréments, un ajustement de composition des films déposés sur TiO<sub>x</sub>/Pt, en particulier de l'élément plomb, est nécessaire.



**Figure III.16 :** Photographies en microscopie électronique (électrons rétrodiffusés) de couches minces de PMN-PT 90/10 déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt et recuites à 450 °C (a), recuites à 700 °C (b). Diagramme de diffraction (recuit 700 °C) (c) et analyse de composition en fonction de la température de recuit (d) de PMN-PT 90/10 sur TiO<sub>x</sub>/Pt.

Les pointillés représentent la stœchiométrie.

Le recuit des films de PMN-PT à haute température sur LNO ne pose aucun problème de diffusion. Le LNO est en effet réputé comme jouant le rôle d'une très bonne barrière de diffusion [10]. Cependant nos observations démontrent que l'excès de plomb est susceptible de générer des défauts en surface du PMN-PT.



**Figure III.17** : : Profils SIMS d'une couche mince de PMN-PT 70-30 excédentaire en plomb déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt et recuites à 700°C.

Les essais préliminaires de dépôt et recuit de PMN-PT 70/30 et 90/10 sur TiO<sub>x</sub>/Pt et sur LNO ont démontré la nécessité d'une optimisation de la composition des couches minces de PMN-PT, tout particulièrement de l'élément plomb. Cette étape a été accomplie via des mesures EDS et les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

### 3.2 Ajustement de la composition des couches minces de PMN-PT

L'étape d'optimisation de la composition est relativement longue, car elle nécessite de nombreux dépôts associés à bon nombre de mesures par microscopie EDS dans notre cas. Afin de gérer nos efforts de manière efficace, nous avons décidé dans un premier temps de réaliser les ajustements du taux de plomb et du rapport Mg/Nb pour les deux compositions étudiées (90/10 et 70/30) uniquement sur des couches minces de PMN-PT déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt, recuites à 450 °C et d'épaisseur identique (de l'ordre de 500 nm). Puis nous avons étudié dans un second temps pour des compositions optimisées l'effet de la température de recuit, de l'épaisseur et vérifié que le changement d'électrode inférieure n'influait pas la composition, en particulier à haute température.

### 3.2.1 Ajustement du taux de plomb

Les essais préliminaires ont montré que le dépôt de PMN-PT à partir de cibles stœchiométriques en plomb (100 % de plomb dans la cible) aboutit à un large excès de plomb dans le film : 25 % environ. La quantité de plomb dans la cible de pulvérisation a ainsi été diminuée. Les résultats illustrés par la figure III.18 montrent que le taux de plomb dans le film diminue logiquement avec la baisse du taux de plomb dans la cible. La stœchiométrie est obtenue pour un taux de plomb dans la cible de l'ordre de 75 % environ pour les deux compositions étudiées. Le taux des autres éléments reste constant.

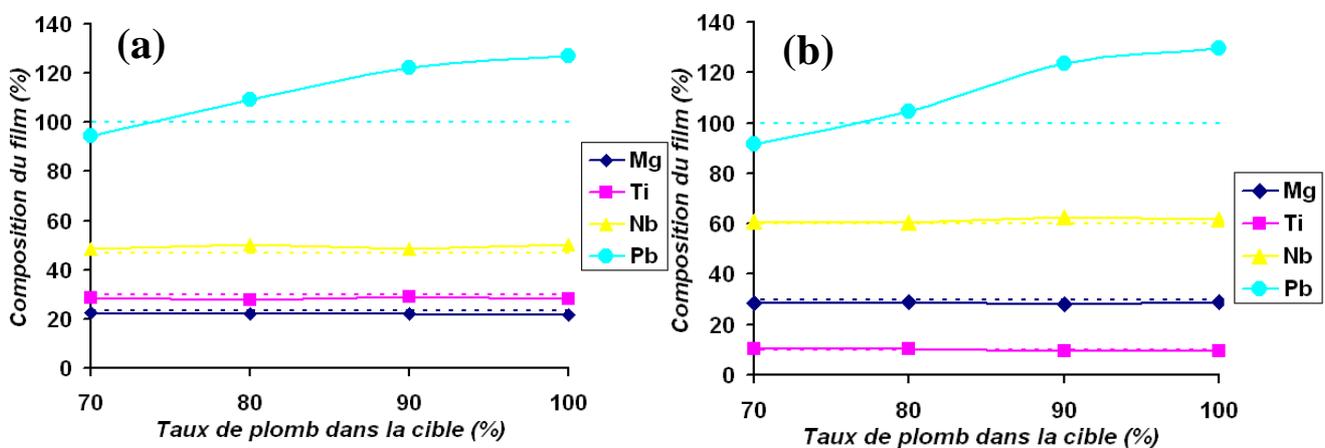
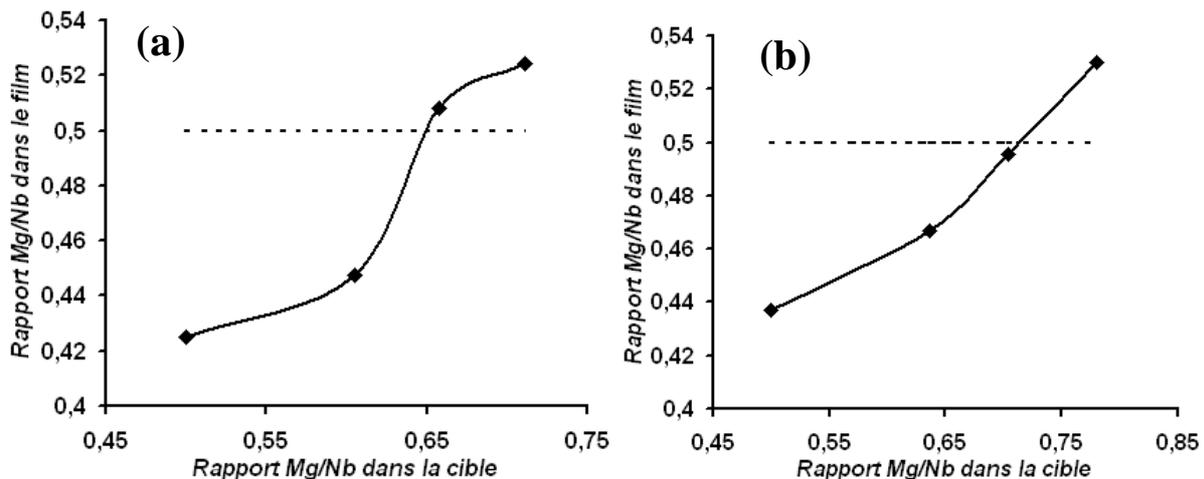


Figure III.18 : Evolution de la composition de films de PMN-PT 70/30 (a) et 90/10 (b) déposés sur TiO<sub>x</sub>/Pt et recuits à 450 °C en fonction du taux de plomb dans la cible.

Les pointillés représentent la stœchiométrie de chaque élément.

### 3.2.2 Ajustement du rapport Mg/Nb

Les mesures de composition réalisées au préalable mettent en évidence un excès de niobium et un défaut de magnésium (rapport Mg/Nb = 0,40 [4]). D'après la littérature, un tel déséquilibre du rapport Mg/Nb pourrait être favorable à la formation de phases pyrochlores du type Pb<sub>2</sub>Nb<sub>1,33</sub>O<sub>5,33</sub> ou Pb<sub>2</sub>Nb<sub>1,6</sub>O<sub>6</sub> [11]. Bien que les analyses par diffraction de rayons X ne font état d'aucune de ces phases, nous avons choisi de nous rapprocher davantage de la stœchiométrie recherchée (rapport Mg/Nb = 0,50). L'ajustement du rapport Mg/Nb est compliqué par le fait que lorsque l'on décroît la proportion de columbite (MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), il est nécessaire de compenser par un apport en MgO dont on ne connaît qu'approximativement le rendement de pulvérisation. Le rapport Mg/Nb = 0,50 dans le film est obtenu pour un rapport dans la cible de 0,64 et de 0,72 environ respectivement pour les compositions 70/30 et 90/10 (figure III.19). Les compositions des cibles de pulvérisation ont ainsi été ajustées.

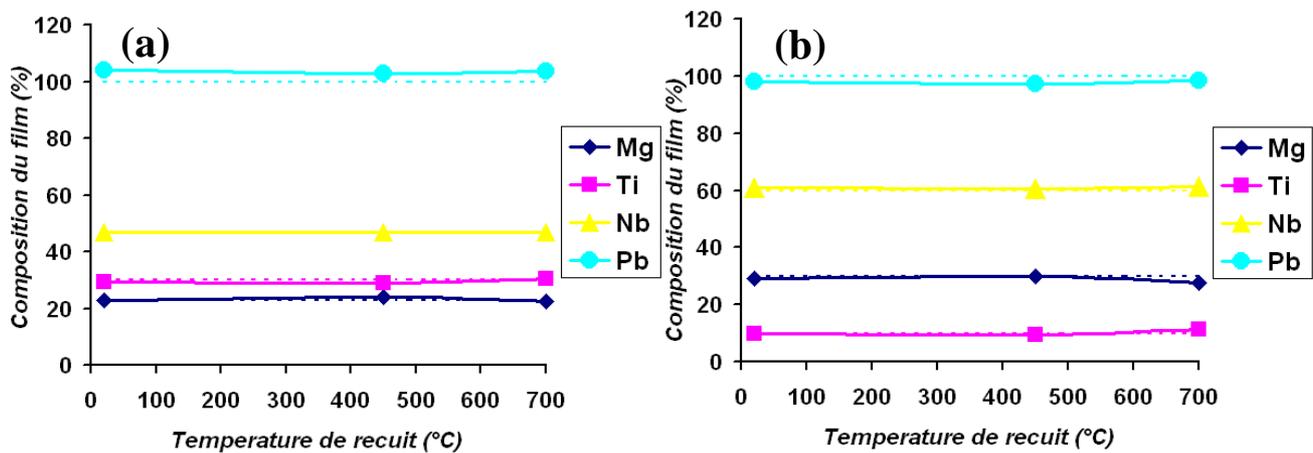


**Figure III.19 :** Evolution du rapport Mg/Nb de films de PMN-PT 70/30 (a) et 90/10 (b) déposés sur TiO<sub>x</sub>/Pt et recuits à 450 °C en fonction du rapport Mg/Nb dans la cible

Les pointillés représentent la stœchiométrie.

### 3.2.3 Influence de la température de recuit

Le recuit peut influencer de manière importante la composition des films de PMN-PT, en particulier lorsque la température est élevée, par diffusion des éléments. Les effets de la température de recuit ont été étudiés jusqu'à 700 °C (figure III.20) à partir de composition optimisées (75 % de plomb dans la cible).



**Figure III.20 :** Evolution de la composition de films de PMN-PT 70/30 (a) et 90/10 (b) déposés sur TiO<sub>x</sub>/Pt en fonction de la température de recuit. Les pointillés

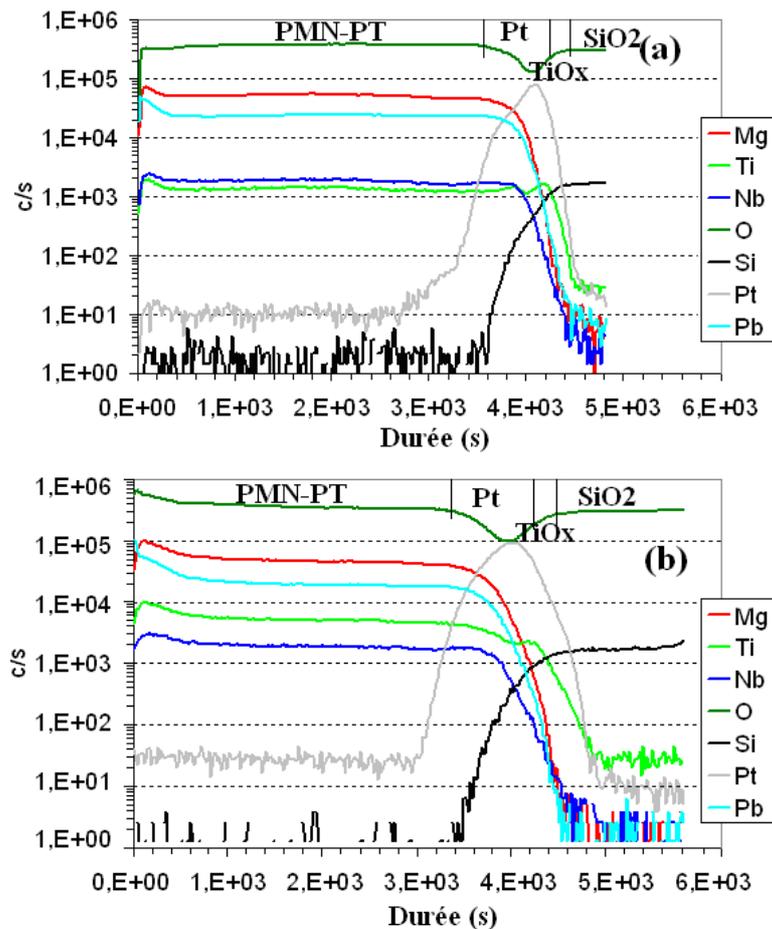
représentent la stœchiométrie de chaque élément.

On constate que le taux de l'ensemble des éléments étudiés est relativement stable jusqu'à 700 °C, plomb y compris, aussi bien pour les compositions 70/30 (figure III.20.a) que 90/10 (figure III.20.b). Contrairement aux films excédentaires en plomb (figure III.16.b),

aucune diffusion n'a pu être mise en évidence par microscopie électronique à balayage pour les couches minces recuites à 700°C. Ce résultat en comparaison de celui obtenu figure III.16.d (relatif au film de PMN-PT présentant un large excès de plomb avant recuit) nous laisse penser que seul l'excédent de plomb est ici susceptible de diffuser à haute température.

### 3.2.4 Evolution de la composition avec l'épaisseur

L'homogénéité de la composition en fonction de l'épaisseur du film a été étudiée par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). Les profils en épaisseurs de couches minces de PMN-PT de 500 nm d'épaisseur, déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt et recuites à 450 °C sont présentés figure III.21. Que ce soit pour le PMN-PT 70/30 (figure III.21 (a)) ou le PMN-PT 90/10 (figure III.21 (b)), nous observons que la teneur des éléments étudiés (magnésium, titane, plomb, niobium...) reste stable quel que soit l'élément sur toute l'épaisseur du film de PMN-PT.



**Figure III.21:** Profils SIMS de couches minces de PMN-PT de 500 nm d'épaisseur environ déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt et recuites à 450°C, de composition 70/30 (a) et 90/10 (b).

### 3.2.5 Dépôt sur LNO

Sous l'effet de la température, le comportement des éléments vis à vis de la diffusion vers le substrat peut être fortement influencé par la nature de l'électrode inférieure utilisée, selon que celle-ci soit une bonne ou une mauvaise barrière de diffusion. Bien que le LNO soit réputé très bonne barrière de diffusion [10], nous devons vérifier que le dépôt et recuit du PMN-PT sur LNO n'influencait pas la composition du film. Aucune modification notable de la composition figure III.22 (dans les limites de précision des mesures, cf. chapitre II) n'a été décelée jusqu'à 600 °C (température optimale de cristallisation du PMN-PT sur LNO, cf. partie IV) pour les PMN-PT 70/30 (figure III.22.a) et 90/10 (figure III.22.b).

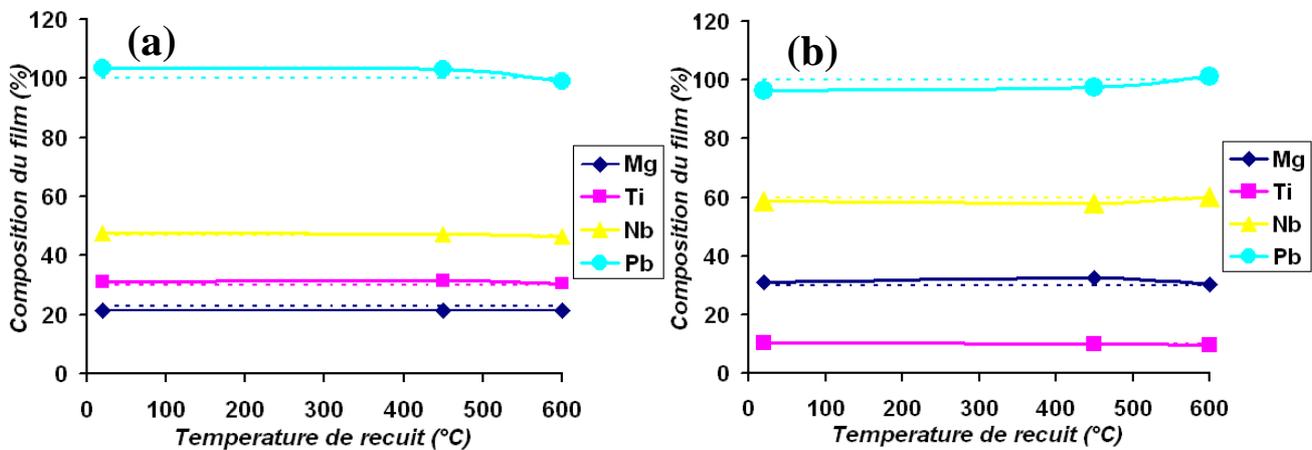


Figure III.22 : Evolution de la composition de films de PMN-PT 70/30 (a) et 90/10 (b)

déposés sur LNO en fonction de la température de recuit.

### 3.3 Conclusion

Une étude préliminaire a permis de mettre en évidence des problèmes de diffusion de l'élément plomb sous l'électrode pour des dépôts sur TiO<sub>x</sub>/Pt. Un ajustement de la composition du PMN-PT, et en particulier une rectification de l'excès de plomb se sont ainsi révélés indispensables. La composition des films de PMN-PT a été modifiée au plus proche de la stœchiométrie pour les compositions 70/30 et 90/10 en faisant varier la composition de la cible de pulvérisation. Cette optimisation a permis de supprimer les problèmes de diffusion sur platine et de défauts sur LNO. Dans ces conditions, la composition n'est globalement pas influencée par la température de recuit, l'épaisseur du film, où le changement d'électrode. Ainsi l'optimisation du recuit de cristallisation (partie IV) a pu être menée en toute sérénité, à partir de compositions stables et optimisées.

## IV – Recuit de cristallisation

### 4.1 Introduction

Les films obtenus après dépôt de PMN-PT sont amorphes et ne présentent donc aucun intérêt. Un traitement thermique est donc nécessaire pour obtenir la cristallisation dans la phase pérovskite qui générera les propriétés caractéristiques des matériaux PMN-PT. L'étude de l'influence de la température de recuit sur la cristallisation du PMN-PT 70/30 a été engagée au MIMM [4]. Ces travaux rapportent une cristallisation à une température exceptionnellement basse (en dessous de 450 °C) sans phase pyrochlore, et une stabilité de la phase pérovskite sur une gamme de température de recuit extrêmement large (jusqu'à 700-750 °C) vis à vis de ce que l'on observe habituellement dans la littérature. Le tableau III.2 expose une liste non exhaustive des températures d'élaboration reportées dans la littérature. On constate qu'en général, une température de 600 à 700 °C est nécessaire pour l'obtention de la seule phase pérovskite. Le but de cette partie est de confirmer et d'optimiser les résultats obtenus auparavant sur les électrodes de platine et d'observer si cette cristallisation particulière se perpétue sur LaNiO<sub>3</sub> et pour la composition PMN-PT 90/10.

Composition PMN-PT	Méthode de dépôt	Température de dépôt/cristallisation	Références
100/0, 90/10,70/30	Sol-gel	800-750 °C	[1]
90/10, 70/30	Ablation laser	575 °C	[2]
100/0 et 90/10	Sol-gel	810 °C	[3]
70/30	Ablation laser	660 °C	[12]
70/30	Pulvérisation cathodique	620 °C	[13]
100/0 et 90/10	MOCVD	700 °C	[14]
68/32	Ablation laser	600 °C	[15]
100/0	Sol-gel	600 °C	[16]
100/0	Ablation laser	600 °C	[17]
67/33	Pulvérisation cathodique	550 °C	[18]
90/10	Ablation laser	500 °C	[19]
90/10	Pulvérisation cathodique	750 °C	[20]
100/0	Ablation laser	625 °C	[21]

**Tableau III.2 :** Température de dépôts/cristallisation de PMN-PT reportés dans la littérature suivant diverses techniques de dépôt

Des essais préliminaires ont tout d'abord montré que le changement de la vitesse des rampes de montée et de descente de recuits conventionnels n'avait aucune influence sur la cristallisation des films et leur morphologie de surface. Ainsi, les vitesses de montée et de descente optimisées dans le cadre du procédé d'élaboration du PZT et du PMN-PT [4] ont été conservées, soit respectivement 3 °C/min et 1 °C/min.

Nos efforts se sont ensuite focalisés sur l'influence de la température de recuit d'une part et de la durée de recuit d'autre part dont l'étude fait l'objet des paragraphes suivants. Cette étude a été réalisée au LCPS (par l'intermédiaire de P. Roussel). Les conditions de recuit sont simulées à l'identique de celles du recuit conventionnel. Des analyses par diffraction de rayons X sont effectuées périodiquement in-situ pendant le recuit. Un palier en température d'un quart d'heure est maintenu à chaque mesure. Les diagrammes de diffraction obtenus sont présentés parties 4.2 (TiO<sub>x</sub>/Pt) et 4.3 (LNO).

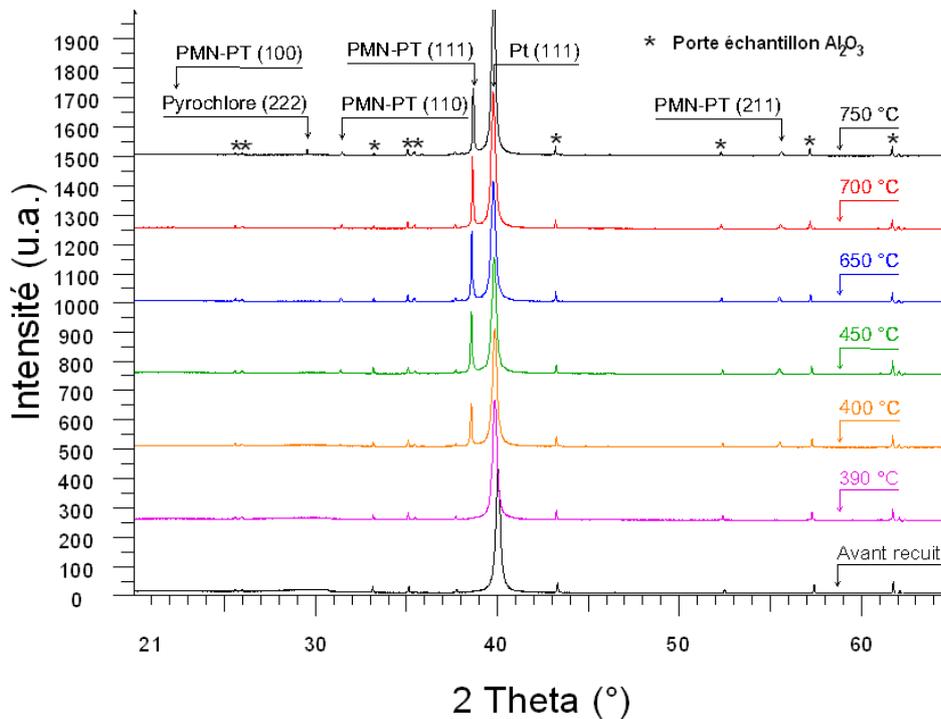
L'évolution de la morphologie des couches minces de PMN-PT avec la température de recuit a finalement été mise en évidence par microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique dans la partie 4.4.

#### 4.2 Optimisation du recuit du PMN-PT sur TiO<sub>x</sub>/Pt

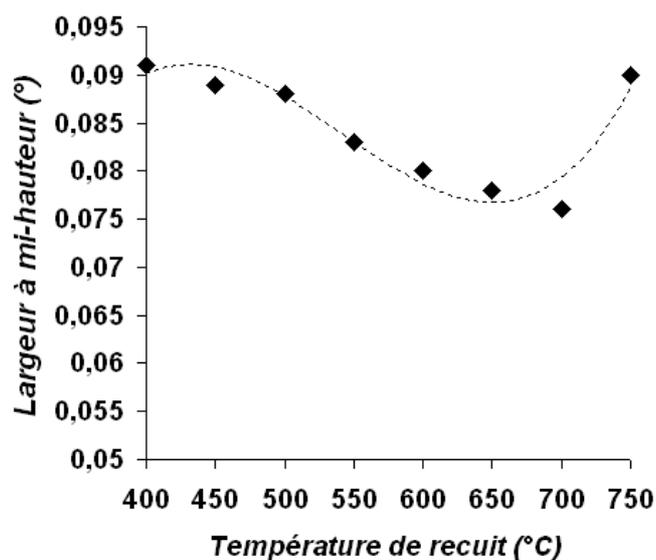
Un balayage en température depuis la température ambiante jusqu'à 750 °C (avec un pas de 10 °C) a tout d'abord été réalisé dans le but de déterminer la température de début de cristallisation et la température de cristallisation optimale de la phase pérovskite sur TiO<sub>x</sub>/Pt (préalablement recuit à 750 °C) L'épaisseur des films de PMN-PT est de 450 nm environ. Ces analyses ont été réalisées à la fois sur des compositions 70/30 et 90/10. Bien que la littérature rapporte habituellement une augmentation de la température de début de cristallisation de la phase pérovskite pure avec le taux de PMN [1] des résultats tout à fait similaires ont été obtenus pour les deux compositions. Ainsi nous présenterons figure III.23 uniquement les résultats de la composition 90/10.

On constate tout d'abord que la phase pérovskite pure (sans pyrochlore) est obtenue à très basse température (400 °C). Le film amorphe cristallise directement sans passer par une phase pyrochlore habituellement reportée dans la littérature [11]. Ce résultat bien qu'inattendu est potentiellement intéressant dans le cadre des applications pour lesquelles un faible budget thermique est requis. Ainsi le développement d'une filière basse température a été mis en place dans le cadre de ces travaux, au même titre que le procédé optimisé mis en œuvre plus habituellement. L'intérêt d'une intégration à faible température est développé plus en détail ultérieurement, dans le paragraphe 5.1. On constate également que la phase pérovskite est stable sans seconde phase jusqu'à 700 °C, où la cristallisation y semble optimale. La largeur à mi-hauteur correspondante au pic (111) du PMN-PT diminue de manière continue jusqu'à 700 °C avant d'augmenter subitement pour un recuit à 750°C (figure III.24). Cette évolution confirme que 700 °C correspond à la température de recuit optimale du PMN-PT sur platine. Lorsque la température

de recuit atteint les 750 °C, une phase pyrochlore apparaît. La mauvaise stabilité en température de l'électrode de platine et/ou une volatilisation du plomb pourraient être à l'origine de cette dégradation. Le film de PMN-PT est majoritairement orienté suivant la direction (111) (identique à celle de l'électrode). L'ensemble de ces résultats sont conformes à ceux obtenus préalablement par E. Fribourg-Blanc au MIMM sur les PMN-PT 70/30 [4].



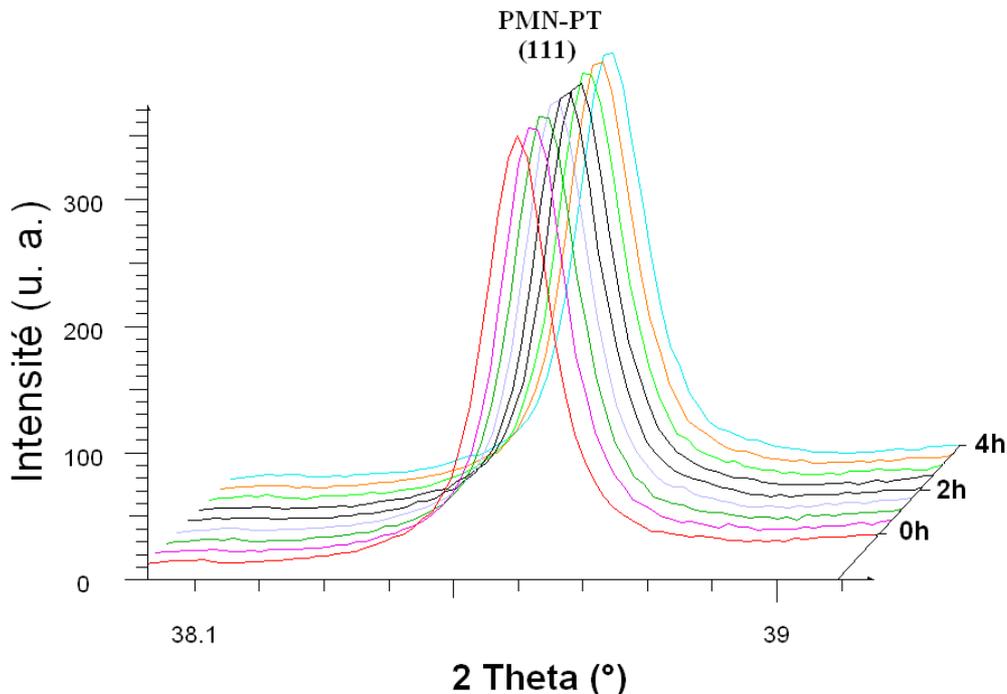
**Figure III.23 :** Diagrammes de diffraction illustrant l'influence de la température du recuit conventionnel sur la cristallisation de couches minces de PMN-PT 90/10 déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt.



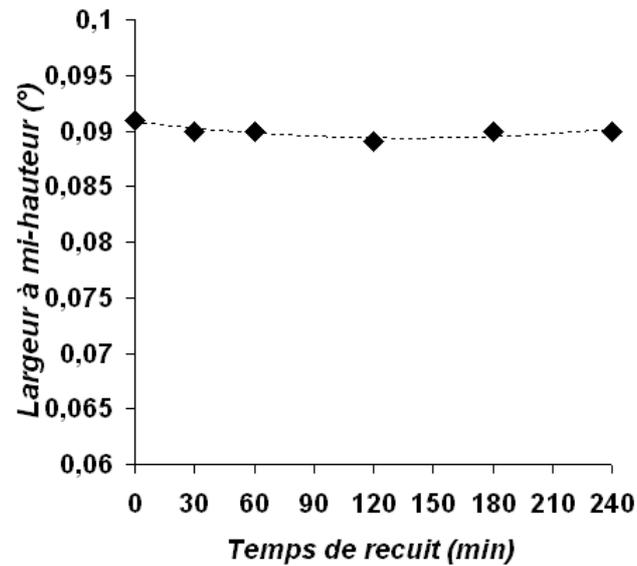
**Figure III.24 :** Evolution de la largeur à mi-hauteur (° 2θ) du pic (111) du PMN-PT en fonction de la température de recuit sous air.

Afin d'assurer une certaine reproductibilité nous avons choisi dans le cadre de la filière basse température de nous éloigner des extrêmes, soit une température 50 °C supérieure à la température limite de cristallisation : 450 °C. La température de cristallisation optimale du PMN-PT 70/30 et 90/10 sur TiO<sub>x</sub>/Pt est de 700°C. Ainsi ce sont ces deux températures qui ont été retenues pour l'optimisation du recuit du PMN-PT sur platine.

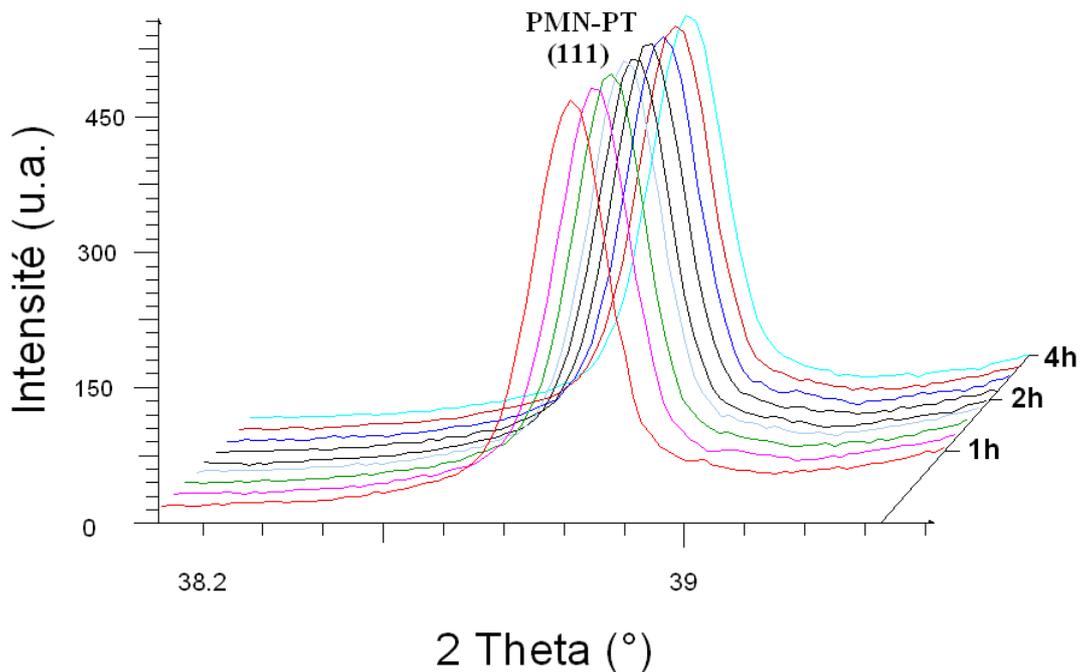
L'influence de la durée de recuit du PMN-PT à 450 et 700 °C est illustrée respectivement par les figures III.25/26 et III.27/28, centrées sur le pic de diffraction (111) du PMN-PT ( $2\theta = 38,7^\circ$  environ). On constate que la durée de recuit n'a aucune influence sur l'intensité et la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, et donc sur la structure cristalline du PMN-PT. Ainsi, une durée de recuit analogue à celle du PZT a été conservée dans les deux cas, à savoir 30 minutes.



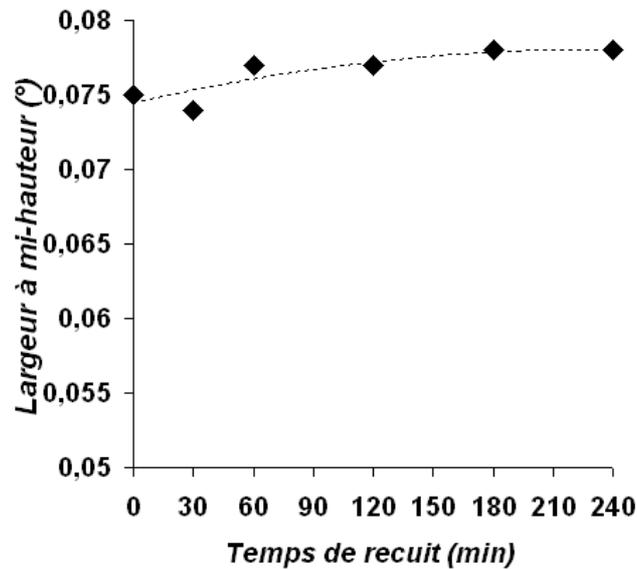
**Figure III.25 :** Diagrammes de diffraction illustrant l'influence de la durée du recuit conventionnel sur la cristallisation à 450°C de couches minces de PMN-PT 90/10 déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt.



**Figure III.26 :** Evolution de la largeur à mi-hauteur ( $^{\circ} 2\theta$ ) du pic (111) du PMN-PT en fonction de la durée de recuit sous air à 450 °C.



**Figure III.27 :** Diagrammes de diffraction illustrant l'influence de la durée du recuit conventionnel sur la cristallisation à 700°C de couches minces de PMN-PT 90/10 déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt

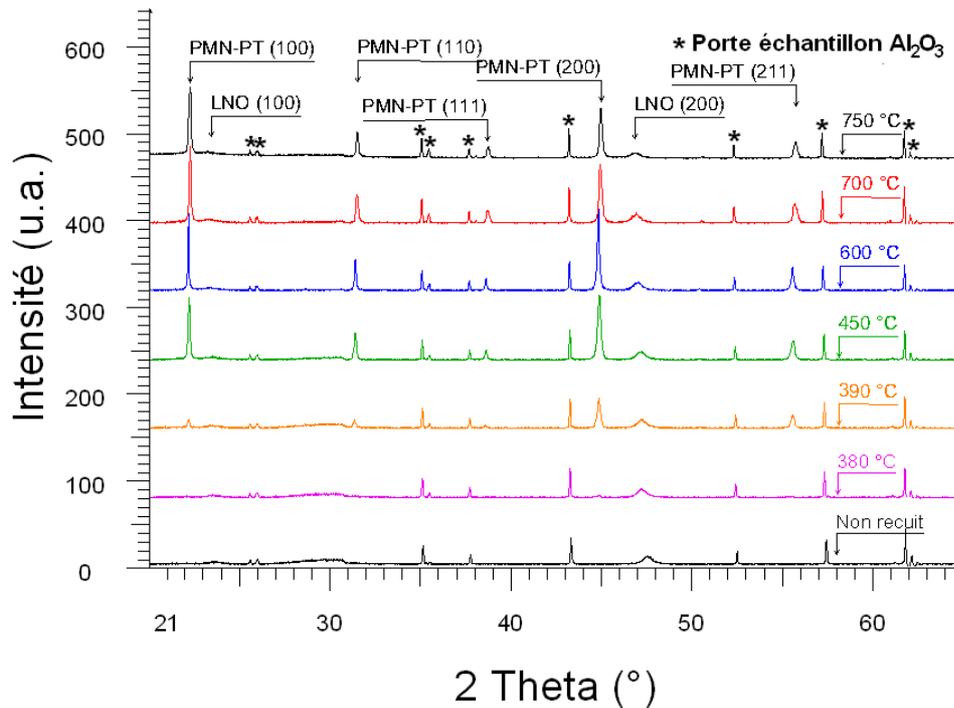


**Figure III.28 :** Evolution de la largeur à mi-hauteur ( $^{\circ} 2\theta$ ) du pic (111) du PMN-PT en fonction de la durée de recuit sous air à 700 °C.

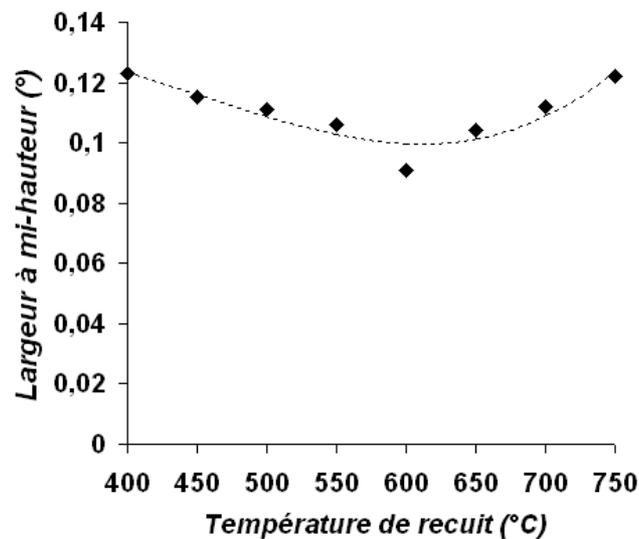
### 4.3 Optimisation du recuit du PMN-PT sur LaNiO<sub>3</sub>

Une étude en tout point identique à celle accomplie dans le paragraphe précédent a été réalisée sur des couches minces de PMN-PT déposées sur LNO pour les compositions 70/30 et 90/10. Les résultats obtenus sont là encore indépendants de la composition. Seules les analyses effectuées sur PMN-PT 70/30 sont ainsi reportées.

L'étude des températures de début de cristallisation et de cristallisation optimale est présentée figure III.29. Le type de cristallisation (c'est à dire à basse température) inaccoutumé du PMN-PT reporté sur TiO<sub>x</sub>/Pt est également observé sur LNO. En effet, la phase pérovskite cristallise à une température sensiblement identique au cas précédent (390 °C) sans passer par des secondes phases. La température de cristallisation optimale est 600 °C (intensité des pics (100) et (200) du PMN-PT maximum). Cette température est confirmée figure III.30 par la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (100) qui présente un minimum à 600 °C. Etant données les natures très différentes des deux électrodes utilisées, il semblerait à première vue que ce mode de cristallisation particulier soit indépendant de celles-ci. La phase pérovskite est ici stable jusqu'à la température maximale testée (750 °C). Cependant au delà de 700 °C une diminution de l'intensité des pics (100) et (200) du PMN-PT et du LNO est observée : la structure se dégrade.

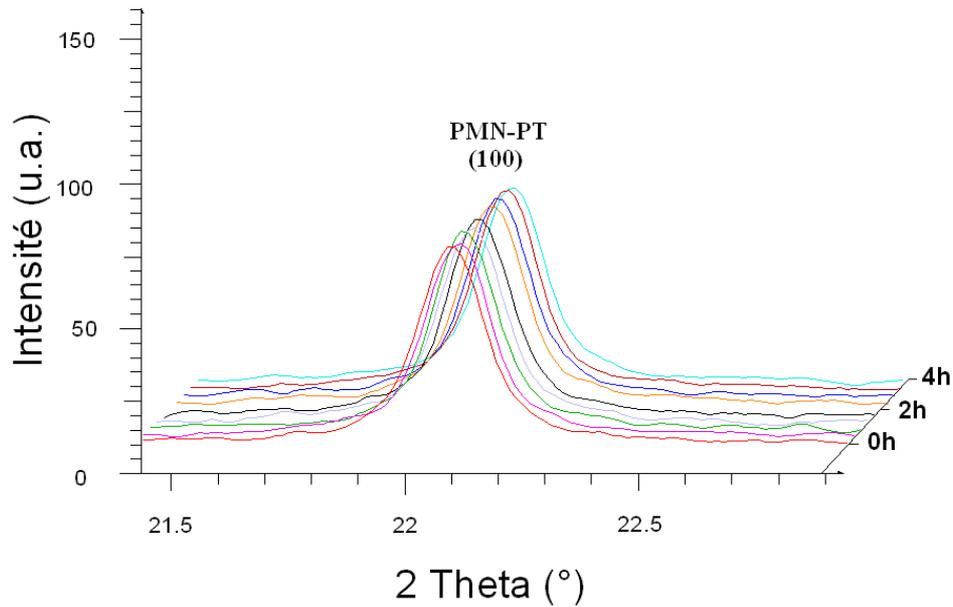


**Figure III.29 :** Diagrammes de diffraction illustrant l'influence de la température du recuit conventionnel sur la cristallisation de couches minces de PMN-PT 70/30 déposées sur LNO

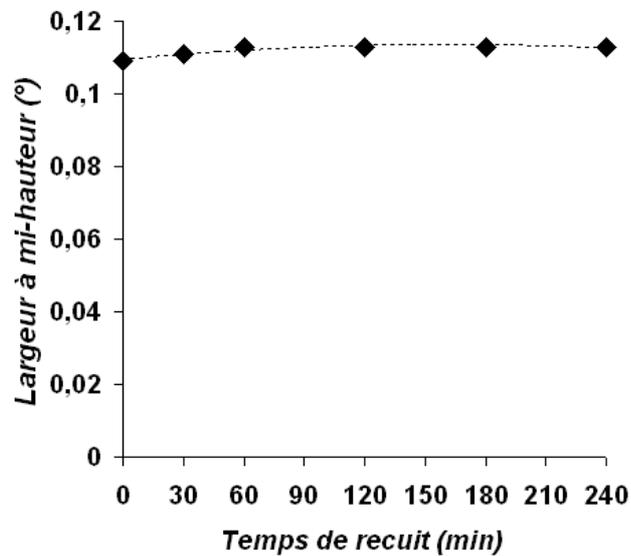


**Figure III.30 :** Evolution de la largeur à mi-hauteur ( $^{\circ} 2\theta$ ) du pic (100) du PMN-PT en fonction de la température de recuit sous air.

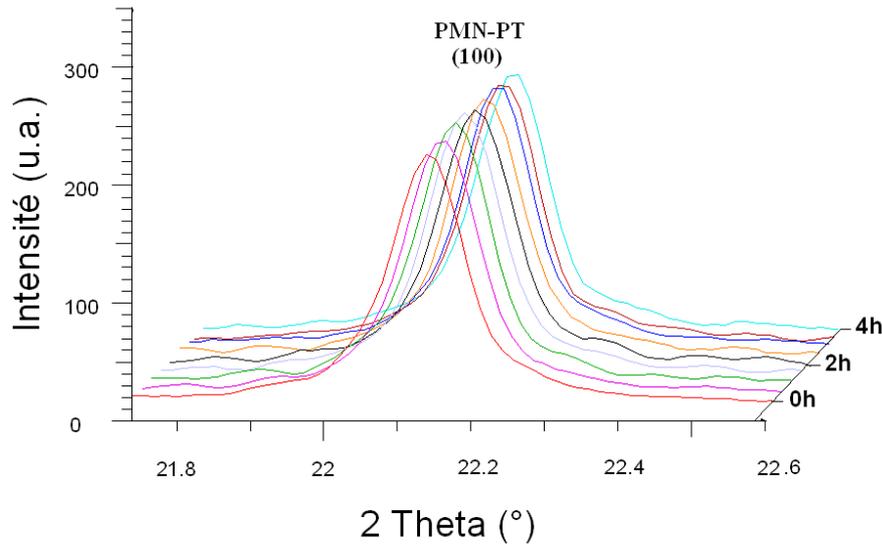
L'influence du temps de palier a été étudiée pour les températures de 450 °C et 600 °C (figure III.31/32 et III.33/34). Tout comme sur platine, aucun effet n'est constaté pour les deux températures (intensité et largeur à mi-hauteur du pic stable). Ainsi, nous avons là aussi conservé un temps de palier de 30 minutes.



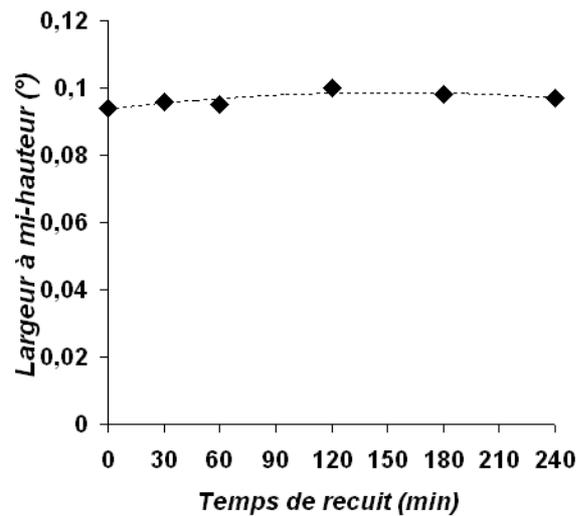
**Figure III.31 :** Diagrammes de diffraction illustrant l'influence de la durée du recuit conventionnel sur la cristallisation à 450°C de couches minces de PMN-PT 70/30 déposées sur LNO



**Figure III.32 :** Evolution de la largeur à mi-hauteur ( $^{\circ} 2\theta$ ) du pic (100) du PMN-PT en fonction de la durée de recuit sous air à 450 °C.



**Figure III.33 :** Diagrammes de diffraction illustrant l'influence de la durée du recuit conventionnel sur la cristallisation à 600°C de couches minces de PMN-PT 70/30 déposées sur LNO



**Figure III.34 :** Evolution de la largeur à mi-hauteur ( $^{\circ} 2\theta$ ) du pic (100) du PMN-PT en fonction de la durée de recuit sous air à 600 °C.

#### 4.4 Evolution de la morphologie des films avec la température de recuit

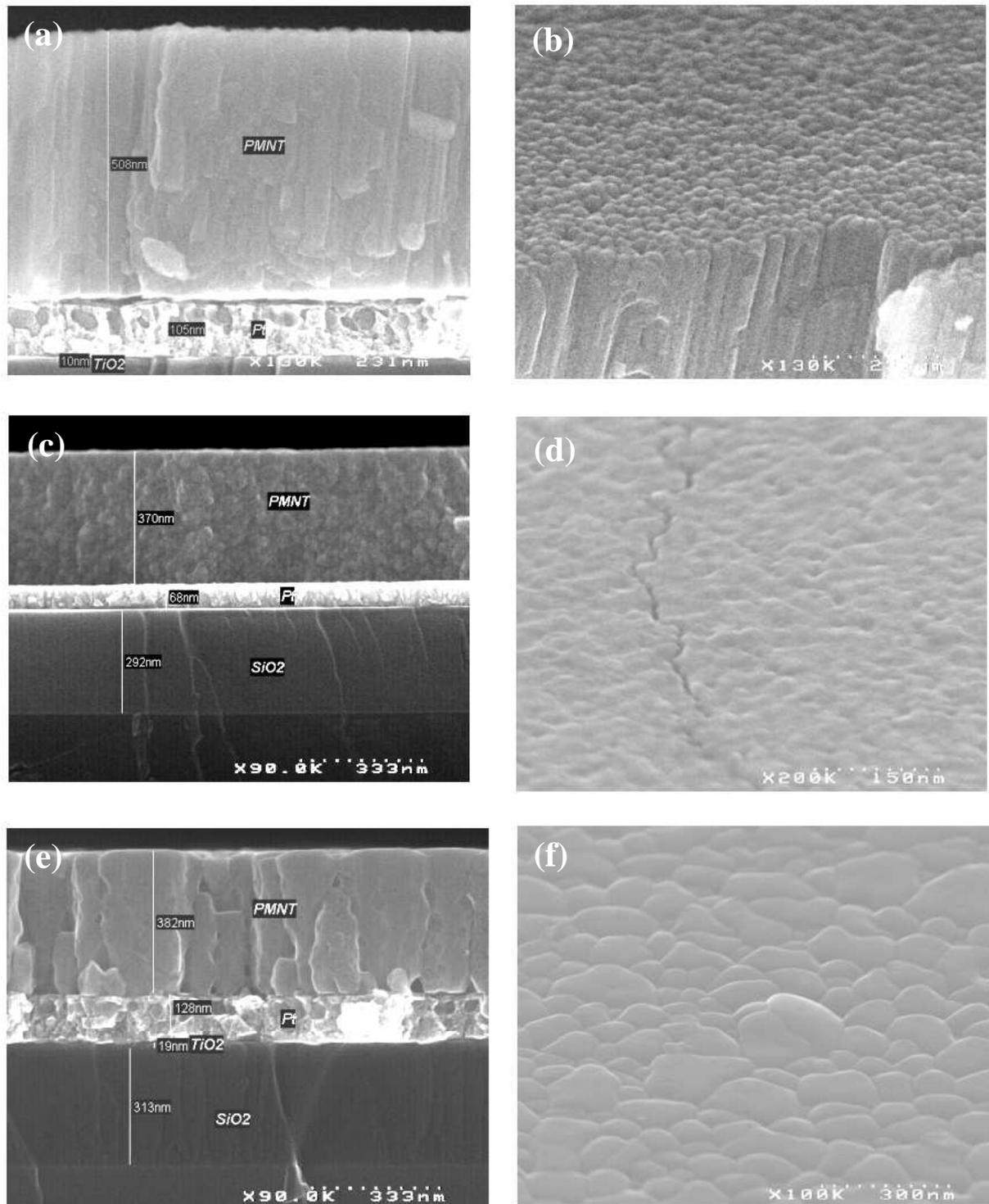
Bien que la morphologie des films de composition 70/30 et 90/10 ne soit pas totalement identique, celle-ci présente une évolution tout à fait similaire vis à vis de la température de recuit. Ainsi nous avons choisi de présenter dans cette partie l'évolution de la microstructure de couches minces de PMN-PT 70/30 sur TiO<sub>x</sub>/Pt et LNO. L'épaisseur des films de PMN-PT est de l'ordre de 400 à 500 nm. La morphologie des films non recuits,

recuit à 450 °C et recuit à 600 (LNO) ou 700 °C (TiO<sub>x</sub>/Pt) seront comparées par microscopie électronique d'une part, et microscopie à force atomique d'autre part. Les images des films déposés sur TiO<sub>x</sub>/Pt ont été réalisées au Commissariat de l'Energie Atomique, Laboratoire d'Electronique et de Technologies de l'Information (LETI) par l'intermédiaire de E. Defäy (microscopie électronique) et A. Volatier (microscopie à force atomique AFM). Les images sur LNO ont été réalisées à l'IEMN (microscopie électronique) et à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide à Lens (par l'intermédiaire de A. Ferri et de R. Desfeux) (AFM, comparaison PMN-PT sur TiO<sub>x</sub> et sur LNO).

#### 4.4.1 Etude de la morphologie par microscopie électronique à balayage

La figure III.35 illustre l'évolution de la morphologie de couches minces de PMN-PT 70/30 déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt avec la température de recuit, par le biais de photographies en coupe (a, c, e) et en surface (b, d, f). Les images des couches non recuites (figures III.35 (a) et (b)) font état d'un arrangement morphologique prématuré du film de PMN-PT : celui-ci présente en effet une structure a priori colonnaire (10 à 20 nm de diamètre). Cette structure ne semble pas être attribuable à un simple effet de clivage de l'échantillon nécessaire pour l'observation, car le relief observé à la surface du film (figure III.35 (b)) semblent correspondre aux colonnes. Cette morphologie, observée sur plusieurs échantillons différents (aussi bien 70/30 que 90/10) est relativement surprenante étant donné que le film de PMN-PT ne révèle aucune structure cristalline par diffraction de rayons X avant recuit et qu'aucune autre phase n'a pu y être détectée (cf. partie précédente). Des mesures ferroélectriques sur des échantillons non recuits ne révèlent aucun caractère ferroélectrique confirmant que la phase pérovskite n'est pas encore en place en accord avec la diffraction X. Cet arrangement colonnaire « prématuré » pourrait éventuellement faciliter la cristallisation du film de PMN-PT et pourrait ainsi contribuer à la cristallisation basse température reportée dans le paragraphe précédent.

Pour une température de recuit de 450 °C (figures III.35 (c) et (d)), nous n'obtenons pas systématiquement de structure colonnaire très marquée, mais plutôt une structure en cristallites de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre réparties dans l'épaisseur. L'observation de la surface (figure III.35 (d)) semble indiquer une coalescence des colonnes observées précédemment. Le tout forme des agglomérats de 1 à 3 µm (visibles en particulier sur des plans plus larges ou par AFM) séparés par des espaces assimilables à des joints de grains ou des fissures.



**Figure III.35 :** Photographies en microscopie électronique de la coupe transverse (a,c,e) et de la surface (b,d,f) de couches minces de PMN-PT de composition 70/30 déposées sur TiO<sub>2</sub>/Pt non recuites (a,b) recuites à 450 °C (c,d) et recuites à 700 °C (e,f)

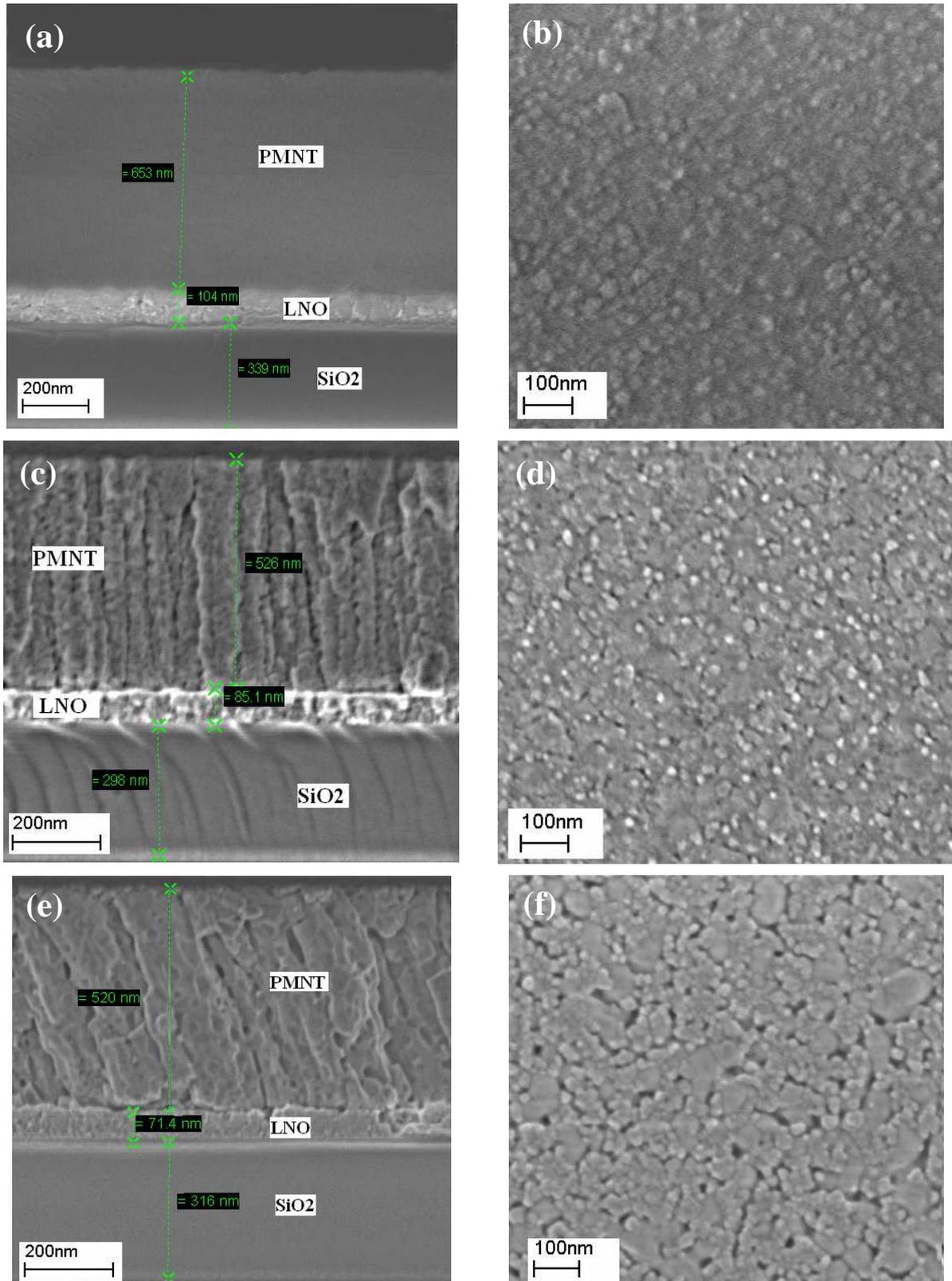
Le matériau recuit à 700 °C présente une structure colonnaire plus nette (figure III.35 (e)). Le diamètre de ces colonnes est de l'ordre de 200 à 300 nm en moyenne. Une augmentation de la

taille des grains avec la température est clairement mise en évidence, en accord avec la diminution de la largeur à mi-hauteur du pic (111) du PMN-PT (figure III.24). Celles-ci sont formées vraisemblablement par une coalescence progressive des cristallites observées à 450 °C. Quelques porosités sont observables sur la tranche du film de PMN-PT. Celles-ci sont également présentes pour les films de composition 90/10 ou ceux déposés sur LNO pour des recuits haute température. La modification de certains paramètres tel que le taux de plomb dans le film, les vitesses de recuit ou de dépôt etc. ne nous ont pas permis d'éliminer ces porosités résiduelles. La surface des films (figure III.35 (f)) présentent une structure granulaire correspondant aux colonnes.

La figure III.36 illustre l'évolution de la morphologie de couches minces de PMN-PT 70/30 déposées sur LNO avec la température de recuit, par le biais de photographies en coupe (a, c, e) et en surface (b, d, f). La présence de colonnes dans le cas du film non recuit (figure III.36 (a)) est beaucoup moins évidente que dans le cas des films de PMN-PT déposés sur platine. En effet le film semble beaucoup plus homogène. On observe toutefois en surface une certaine rugosité non négligeable dont les formes caractéristiques ne sont pas sans rappeler la forme de grains (figure III.36 (b)).

Les couches minces de PMN-PT recuites à 450 °C présentent une structure colonnaire marquée depuis la base jusqu'à la surface du film (figure III.36 (c)). La largeur des colonnes est de l'ordre de 50 nm. On observe figure III.36 (d) une certaine disparité dans la taille des grains en surface de l'échantillon, dont la taille varie de 20 à 60 nm environ.

Lorsque le film est recuit à 600 °C, la structure colonnaire est préservée mais les colonnes présentent un diamètre plus important qu'à 450 °C, pouvant atteindre aisément 100 nm de diamètre (figure III.36 (e)). Les colonnes des films recuits à 600 °C semblent être le résultat de fusions de colonnes présentes à 450 °C. On remarque la présence de porosités dans le film. Le niveau de porosité augmente avec la température de recuit. Les films sont généralement plus poreux sur LNO que sur platine. Nous n'avons pas réussi à supprimer totalement ces porosités qui sont présentes quelle que soit l'épaisseur, le niveau de plomb etc. pour les recuits haute température. On constate en visualisant la surface de l'échantillon (figure III.36 (f)) que les films présentent des grains de diamètre variable. On observe ainsi une première série de grains dont le diamètre est de l'ordre de 30 à 40 nm, et une seconde série de grains dont le diamètre varie de 50 à 100 nm. Cette hétérogénéité pourrait s'expliquer par le caractère polycristallin des films déposés sur LNO. En effet les films orientés purement (100) présentent généralement des grains de dimensions plus faibles que les films orientés (110).



**Figure III.36:** Photographies en microscopie électronique de la coupe transverse (a,c,e) et de la surface (b,d,f) de couches minces de PMN-PT de composition 70/30 déposées sur LNO non recuites (a,b) recuites à 450 °C (c,d) et recuites à 600 °C (e,f).

Le diamètre des grains a augmenté avec la température de recuit, en accord avec la diminution de largeur à mi-hauteur constatée précédemment. L'observation de la surface des échantillons confirme la présence de porosités situées au niveau des joints de grains. Aucune fissure n'est observée, contrairement aux échantillons déposés sur platine.

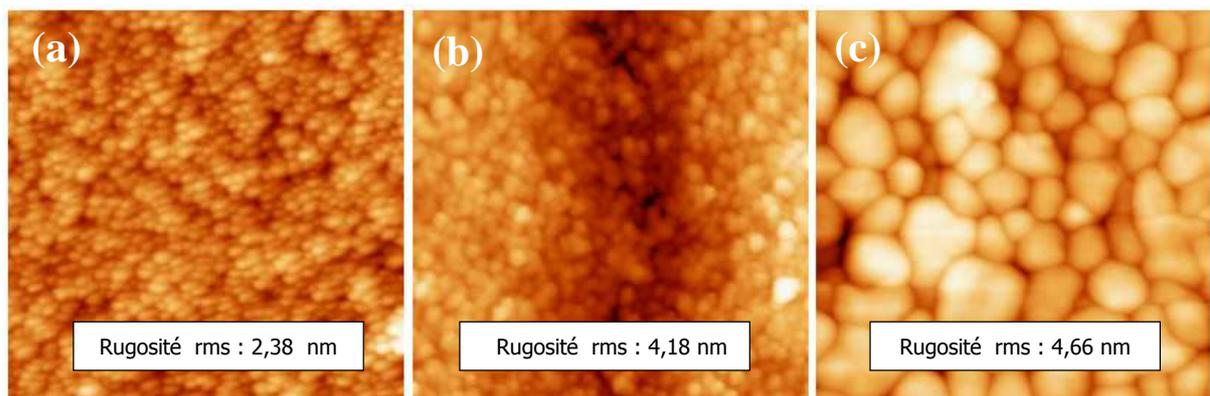
#### 4.4.2 Etude de la morphologie de surface par microscopie à force atomique (AFM)

Le matériau déposé sur TiO<sub>x</sub>/Pt a tout d'abord été analysé sur une surface de 1 x 1 μm<sup>2</sup>. La mesure permet d'imager la surface de l'échantillon perçue par la pointe de l'appareil et de calculer entre autre la rugosité quadratique moyenne (rms).

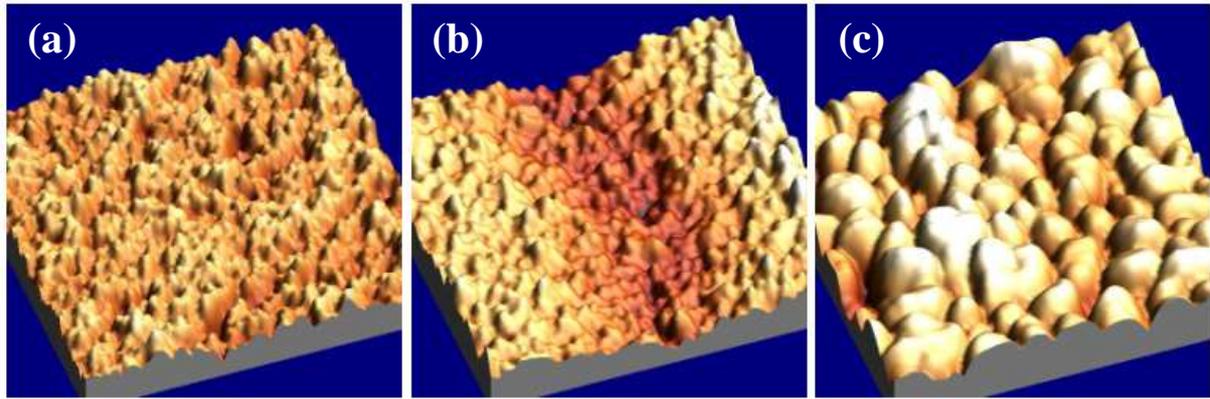
Le film non recuit déposés sur TiO<sub>x</sub>/Pt (figures III.37.a et III.38.a) présente une rugosité non négligeable de 2,38 nm et des grains de petites dimensions semblent être perçus à la surface, confirmant les observations réalisées par microscopie électronique à balayage.

La rugosité rms du film déposé sur TiO<sub>x</sub>/Pt et recuit à 450 °C est plus marquée (4,18 nm) que pour le film non recuit (figures III.37.b et III.38.b). La présence de « joints de grains » ou fissures observée par microscopie électronique est confirmée et explique l'augmentation de la rugosité. La dimension des « grains » en surface est supérieure au film non recuit.

Le PMNT déposé sur TiO<sub>x</sub>/Pt et recuit à 700°C présente de loin les grains les plus gros (figures III.37.c et III.38.c). Ces grains peuvent être le fruit de la coalescence de plusieurs des grains observés à 450°C et/ou une augmentation de la taille de ces derniers sous l'effet de la température.

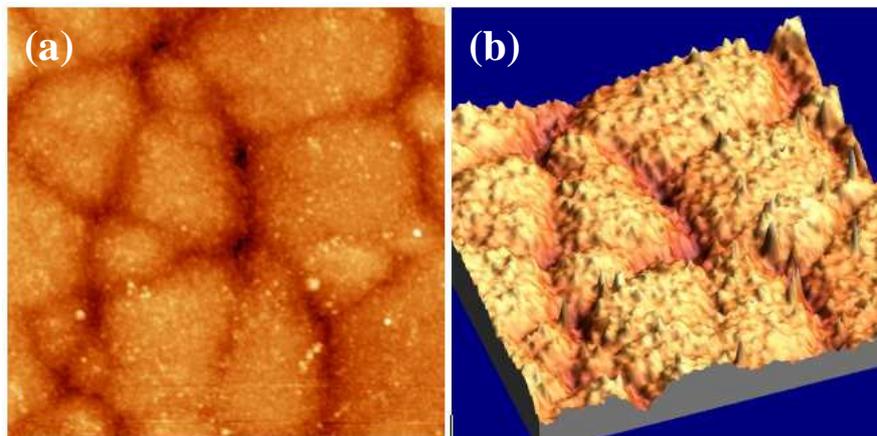


**Figure III.37 :** Images topographiques en microscopie à force atomique de la surface de couches minces de PMN-PT déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt non recuites (a), recuites à 450 °C (b) et recuites à 700 °C (c)



**Figure III.38 :** Vues en 3 dimensions réalisées par microscopie à force atomique de la surface de couches minces de PMN-PT déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt non recuites (a), recuites à 450 °C (b) et recuites à 700 °C (c)

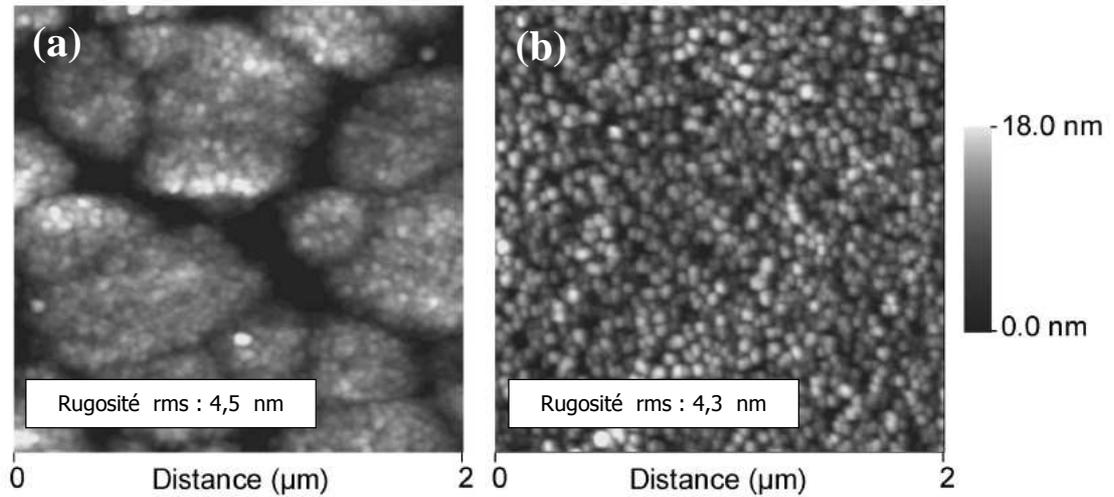
Un scan 5 x 5 μm de la surface de l'échantillon déposé sur TiO<sub>x</sub>/Pt et recuit à 450 °C (figure III.39) révèle une double périodicité, à savoir les grains de petites tailles (quelques dizaines de nanomètres de diamètre) regroupés pour former une sorte de grains de tailles plus importante (jusqu'à plusieurs μm) séparés par des espaces également observés par microscopie électronique. Cet arrangement pourrait être le fruit de contraintes importantes apparaissant lors du recuit de la couche mince.



**Figure III.39 :** Images topographiques en microscopie à force atomique de la surface (a) et en vue 3 dimensions (b) de couches minces de PMN-PT déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt recuites à 450 °C

La topographie de surface de films de PMN-PT 70/30 de 200 nm d'épaisseur déposés sur TiO<sub>x</sub>/Pt (a) et LNO (b) et recuits à 450 °C est illustrée figure III.40. La taille des grains est de l'ordre de 50 nm dans les deux cas. La ségrégation des petits grains pour former des grains de taille plus importante n'est observée que sur TiO<sub>x</sub>/Pt. Le diamètre des grains semble plus homogène sur LNO par rapport aux observations faites au MEB. Les faibles épaisseurs (200

nm) du film analysé par AFM peuvent contribuer à des grains de tailles plus petites et plus homogènes.



**Figure III.40 :** Images topographiques en microscopie à force atomique de la surface de couches minces de PMN-PT recuites à 450 °C d'épaisseur 200 nm déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt (a) et sur LNO (b) [9]

#### 4.5 Conclusion

Le recuit de cristallisation des couches minces de PMN-PT sur TiO<sub>x</sub>/Pt et LNO a été optimisé. Les températures de cristallisation optimales sont respectivement de 700 °C et de 600 °C sur TiO<sub>x</sub>/Pt et LNO. La durée du palier n'influence en rien l'état de cristallisation du film quelle que soit l'électrode inférieure et la température de recuit. Une durée de 30 minutes a ainsi été conservée.

La cristallisation des couches minces de PMN-PT se révèle très différente de celles habituellement reportées dans la littérature. En effet, la phase pérovskite apparaît à très basse température (de l'ordre de 390-400 °C) sur les deux types d'électrodes et aucune phase pyrochlore n'est détectée par diffraction sur une large gamme de température (jusqu'à 700-750 °C). La cristallisation en phase pérovskite pure en dessous de 500 °C est très intéressante pour des applications nécessitant un faible budget thermique. Ainsi une filière « basse température » sera développée en plus de la filière classique à cristallisation optimale. Les propriétés électriques de films recuits à 450 °C seront ainsi mises en évidence dans le chapitre IV, au même titre que les films recuits à 600 ou 700 °C.

La morphologie des films évolue avec la température de recuit. On observe en particulier une augmentation de la taille des grains, phénomène habituellement reporté dans la

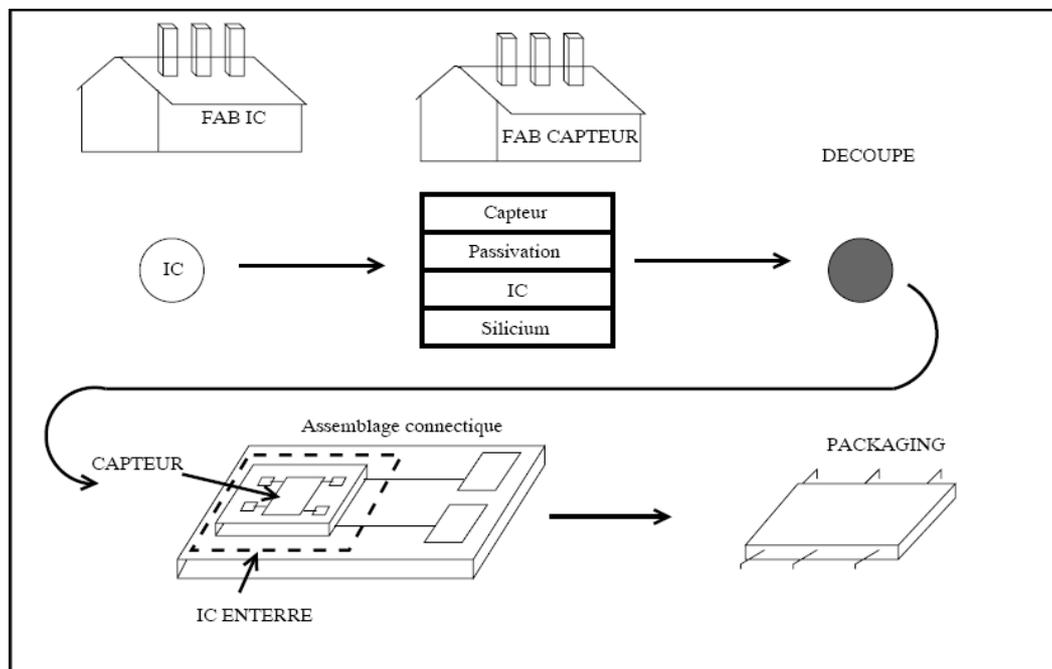
littérature. L'arrangement morphologique des films non recuits a priori amorphes mis en évidence par microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique dans le cas des films déposés sur platine est néanmoins plus surprenante. Cet arrangement pourrait éventuellement favoriser une cristallisation à plus basse température. La recherche de l'origine de la cristallisation basse température fera l'objet du paragraphe suivant. La présence de fissures (ou d'ouvertures de joints de grains) est constatée pour les films déposés sur platine. Cependant comme nous le verrons au chapitre IV, ces fissures ne gênent en rien la réalisation des mesures électriques.

## **V – Cristallisation basse température**

### **5.1 Intérêt de la cristallisation à basse température**

Le succès de l'intégration de microsystèmes dans des circuits intégrés sur silicium réside dans la compatibilité de l'ensemble des étapes technologiques nécessaires à sa fabrication avec celles des composants électroniques. Ainsi, les microsystèmes sont produits à l'aide de techniques et d'étapes de fabrication conventionnelles du semi-conducteur similaires à celles utilisées pour les puces d'ordinateur par exemple. Parmi les différentes techniques d'intégration de microsystèmes, la technologie « above IC » a été développée dans le but d'atteindre une meilleure intégration des microsystèmes et des circuits intégrés, remplaçant ainsi les composants passifs positionnés en dehors des puces. Les composants passifs tels que des inductances, des capacités variables et des résistances peuvent être réalisés directement au-dessus du circuit intégré et remplacent les composants discrets en céramique. Cette intégration améliore la fiabilité, la performance et la qualité de la transmission du signal, et permet de réduire la taille, le poids et le coût des équipements de télécommunications. La technologie above IC consiste à placer les microsystèmes sur les couches semi-conducteur une fois celles-ci fabriquées (figure III.41). Ceci permet donc de connecter ces composants aux circuits intégrés sur les couches inférieures de la même puce. La principale contrainte technologique de ce procédé de fabrication est la nécessité d'un faible budget thermique pour que les fonctionnalités des circuits intégrés ne soient pas affectées et que la structure finale soit hautement fiable. Sedky et al. [22] ont par exemple montré expérimentalement qu'un procédé CMOS comportant 2 à 4 niveaux de métallisation ne pouvait pas supporter un recuit « post process » d'une température supérieure à 525°C et de durée supérieure à 90 minutes. Les diffusions engendrées au-delà augmentent considérablement la résistance des interconnexions métalliques.

L'intégration de matériaux ferroélectriques dans des circuits intégrés sur silicium par des procédés tel que la technologie *above IC* reste aujourd'hui un véritable challenge. En effet, la qualité de faible budget thermique est habituellement appréciée pour la compatibilité des différentes étapes technologiques impliquées dans la réalisation de composants électroniques. Cette contrainte technologique rend généralement l'intégration des matériaux ferroélectriques dans des circuits intégrés à base de silicium relativement ardue et est susceptible de freiner l'engouement des industriels à leur égard, bien que ces matériaux disposent d'un fort potentiel pour la réalisation de microsystèmes à haut niveau de performance. Cela est particulièrement valable pour les matériaux tels que le PZT, le BST ou le PMN-PT, qui comme nous avons pu le voir précédemment pour le PMN-PT cristallise difficilement en phase pérovskite pure en dessous de 600 ou 700°C.



**Figure III.41** : Filière d'intégration de type « *above IC* »

Nous avons toutefois démontré dans la partie 4 qu'il était possible de cristalliser, à l'aide d'un recuit conventionnel, des couches minces de PMN-PT en phase pérovskite pure à des températures de l'ordre de 390-400 °C, pour une durée de palier d'une demi-heure. Ainsi d'un point de vue contraintes technologiques, l'intégration des couches minces de PMN-PT dans des microsystèmes par des technologies de type *above IC* serait tout à fait envisageable. Certains points restent néanmoins à éclaircir pour agrémenter l'intérêt de cette filière basse température. Tout d'abord les propriétés électriques et électromécaniques des couches doivent

être à la hauteur de nos espérances et ne pas être trop en deçà de celles des couches optimisées. Pour cela, il est essentiel en particulier que le caractère ferroélectrique perdure. Ce point sera étudié dans le chapitre IV. Il est ensuite important d'éclaircir au maximum les phénomènes physico-chimiques à l'origine de cette cristallisation basse température de la phase pérovskite. Cette étude fait l'objet des paragraphes suivants.

## 5.2 Etude des origines éventuelles de la cristallisation basse température

D'après la littérature, la croissance des couches minces de PMN ou PMN-PT débute à l'interface film/substrat : la germination s'appuie sur la structure sous-jacente, c'est à dire celle de l'électrode [23]. Ainsi l'orientation de l'électrode influence de manière significative celle du film ferroélectrique.

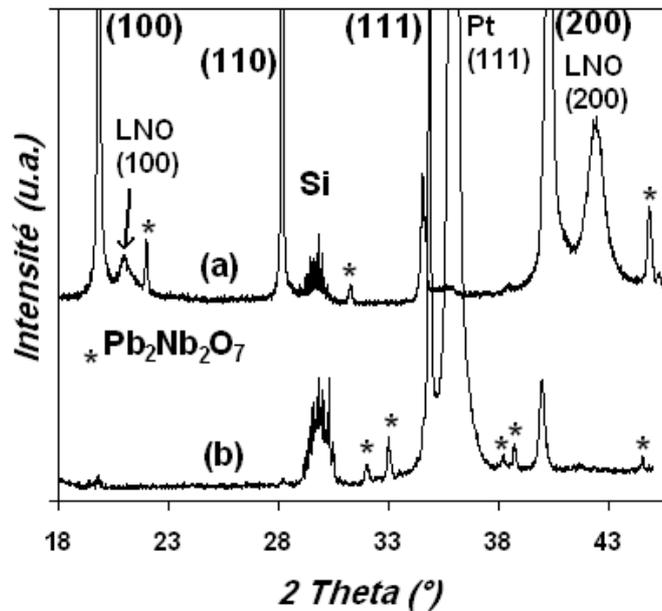
Les orientations développées par les films déposés dans le cadre de ces travaux sont majoritairement identiques à celles des électrodes inférieures (cf. partie IV), laissant présager que la phase pérovskite du PMN-PT prend naissance à l'interface. C'est ainsi que nos investigations, qui visent à éclairer les origines de la cristallisation basse température de la pérovskite sans phase parasite, ont naturellement porté dans un premier temps sur l'étude de l'interface PMN-PT/électrode inférieure (partie 5.2.2). L'étude du cœur du film a été réalisée dans un second temps.

### 5.2.1 Etude des interfaces

La cristallisation basse température d'une phase pérovskite de PMN-PT pourrait être favorisée par une faible barrière d'énergie avec un composé qui se serait formé à l'interface à basse température à l'insu de notre volonté. Dans la littérature, il a été démontré par exemple à plusieurs reprises que l'introduction d'une fine couche de PbTiO<sub>3</sub> (« buffer layer » ou couche tampon) entre l'électrode inférieure et un film de PZT pouvait par exemple diminuer considérablement la température de cristallisation de ce dernier [24-26]. En l'occurrence le film de PZT cristallise à des températures tout à fait comparables (390 °C [26]) à celles que nous obtenons ici. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse qu'une fine couche de PbTiO<sub>3</sub> formée à l'interface à partir des éléments du film (voir de l'électrode dans le cas du TiO<sub>x</sub>/Pt) pourrait induire la cristallisation basse température de la phase pérovskite. Cette hypothèse a très vite été écartée car la cristallisation basse température a également été observée pour des couches minces de PMN déposées sur LNO. Ainsi, le titane ne semble jouer aucun rôle dans le mécanisme.

Le choix d'une seconde électrode, à savoir le LaNiO<sub>3</sub>, de nature et d'orientation très différentes du TiO<sub>x</sub>/Pt, a entre autre été motivé par le besoin d'éclaircir les mécanismes qui conduisent à la formation à très basse température de la phase pérovskite pure du PMN-PT, et en particulier par le rôle potentiel joué par l'électrode. Il a été mis clairement en évidence dans la partie 4 que la cristallisation basse température était observée sur les deux types d'électrodes dans des conditions tout à fait similaires, à savoir la cristallisation d'une phase amorphe en phase pérovskite pure vers 390-400 °C. Il semblerait ainsi que le phénomène soit indépendant de l'électrode utilisée. D'autres essais ponctuels sur une électrode d'oxydes d'indium et d'étain (ITO) aboutissent sur un résultat similaire, renforçant un peu plus nos convictions. Cela veut dire a fortiori que si un composé s'est effectivement formé à l'interface favorisant la cristallisation basse température du PMN-PT, alors celui-ci est totalement indépendant des électrodes, et donc composé uniquement d'éléments du film de PMN-PT. Afin de diminuer la barrière d'énergie avec l'électrode favorisant ainsi une cristallisation prématurée du PMN-PT, nous avons émis l'hypothèse que la couche d'interface devait nécessairement être cristallisée. Cependant aucune phase supplémentaire n'a pu être décelée par diffraction de rayons X conventionnels.

De la diffraction X très haute résolution a finalement été réalisée au laboratoire Structures Propriétés et Modélisation du Solide (SPMS) de l'école Centrale de Paris (par l'intermédiaire de B. Dkhil) afin de faire le point sur l'existence éventuelle d'une telle couche, qui de toute évidence serait présente en très faible quantité car non détectée par nos appareils. Cette étude a été motivée par les résultats préalables de E. Fribourg-Blanc [4], qui fait état de l'existence en très faible quantité d'une phase de type Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dont il suggère la présence à l'interface entre l'électrode de TiO<sub>x</sub>/Pt et le PMN-PT. Cette phase est effectivement cristallisée et composée d'éléments du film (plomb, niobium et oxygène). La première étape a consisté à vérifier l'existence d'une telle phase pour les couches minces de PMN-PT déposées sur LNO. En effet, si ce composé est effectivement responsable de la cristallisation basse température, alors il doit nécessairement être présent sur les deux types d'électrodes. La figure III.42 permet de comparer les diagrammes de diffraction X très haute résolution de couches minces de PMN-PT 70/30 d'épaisseur 400 nm recuites à 450 °C, déposées sur LNO (a) et platine (b). L'existence de la phase Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est vérifiée pour les couches minces de PMN-PT sur platine (fiche JCPDS 43-0960). Le Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> présente sur LNO d'autres pics indiquant une orientation un peu différente par rapport à la cristallisation sur platine, mais sa présence est confirmée sur les deux types électrodes.

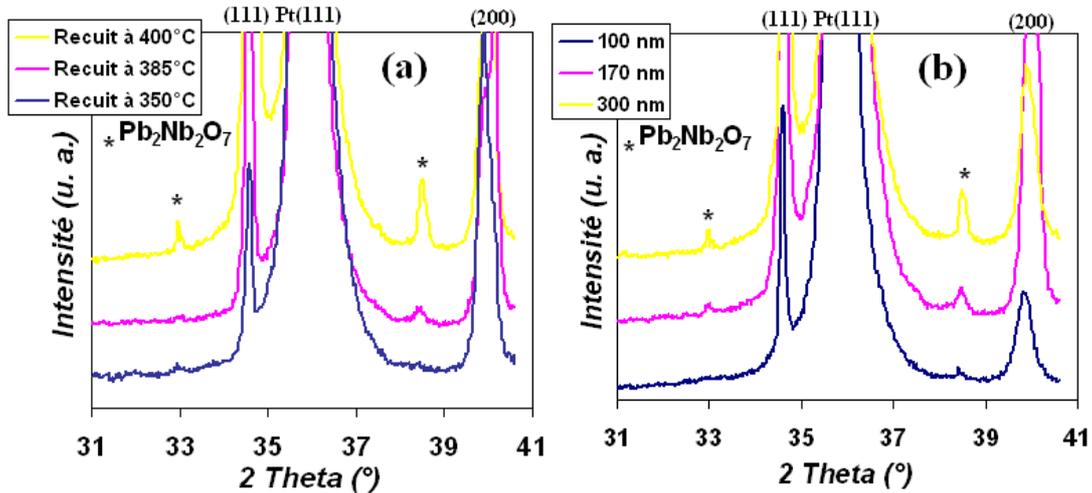


**Figure III.42 :** Diagrammes de diffraction très haute résolution ( $\text{Cu K}\beta$ ) de couches minces de PMN-PT 70/30 recuites à 450 °C déposées sur LNO (a) et  $\text{TiO}_x/\text{Pt}$  (b)

E. Fribourg-Blanc suggère une nucléation préalable à basse température de la phase de  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  à l'interface, favorisant ensuite la croissance de la phase pérovskite du PMN-PT à basse température [4] ; cette couche joue alors le rôle de couche tampon. Le mécanisme ainsi proposé a été étudié plus en avant. Pour vérifier la cristallisation préalable du  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , des films de PMN-PT déposés sur  $\text{TiO}_x$ , d'épaisseur identique (300 nm environ) et recuits à basse température de 350 à 400 °C ont été analysés par diffraction haute résolution (figure III.43 (a)), pour  $2\theta$  variant de 31 à 41°. Après un recuit à 350°C, le PMN-PT présente déjà des cristallites orientées (111). La présence du  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  est beaucoup plus difficile à mettre en évidence. Cette phase est détectée après recuit à 385 °C et l'intensité des pics de diffraction croît avec la température de recuit jusqu'à 400 °C, d'un facteur sensiblement identique à la croissance du pic de PMN-PT (111). Ces résultats semblent indiquer que la phase  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  se développe non pas antérieurement, mais plutôt conjointement au film de PMN-PT, apparaissant au plus tôt en même temps que ce dernier (se trouvant dans ce cas en infime quantité à 350 °C puisque non détecté en très haute résolution).

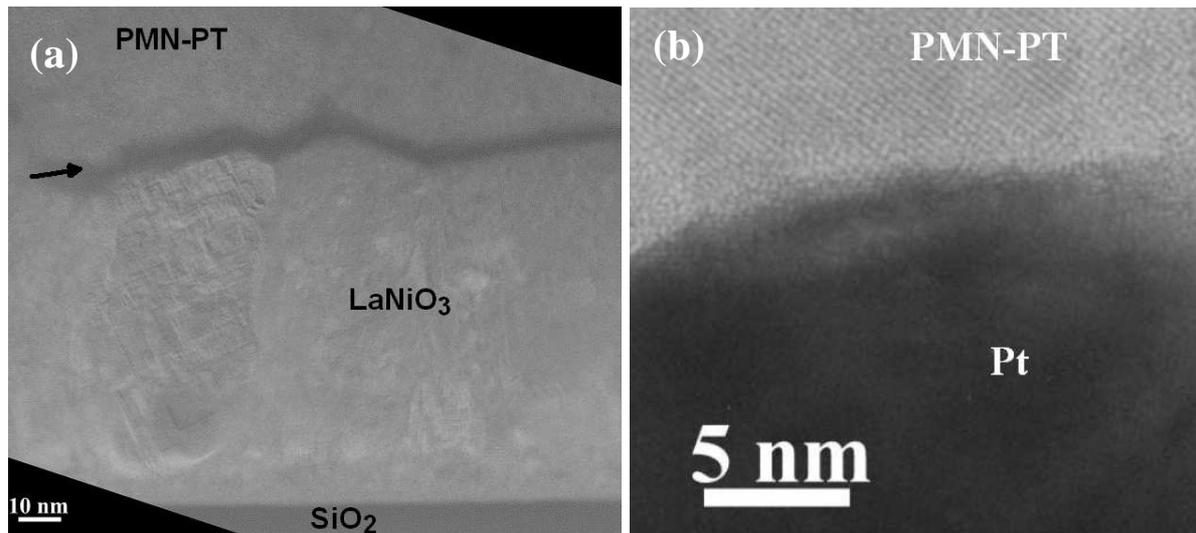
Une seconde expérience a été réalisée dans le but de localiser la phase de  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Des films de PMN-PT de différentes épaisseurs, tous déposés dans les mêmes conditions sur  $\text{TiO}_x/\text{Pt}$  et recuits à 450 °C ont été analysés par diffraction haute résolution. La phase  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  est détectée pour toutes les épaisseurs de PMN-PT testées de 100 à 300 nm (figure III.43 (b)). L'intensité des pics de celle-ci est croissante avec l'épaisseur de PMN-PT. Cette évolution n'est pas en accord avec une localisation (uniquement) de la phase de  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  à

l'interface : en effet on s'attendrait dans ce cas à ne pas avoir d'évolution de l'intensité des pics relatifs au Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> lorsque l'épaisseur du PMN-PT augmente. L'évolution de l'intensité de ces pics suggère la présence du Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans le volume du film de PMN-PT. L'existence d'une fine couche de Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à l'interface, en plus de celui présent dans le film n'est donc pas impossible.



**Figure III.43 :** Evolution des diagrammes de diffraction très haute résolution (Cu K $\beta$ ) de couches minces de PMN-PT 70/30 déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt en fonction de la température de recuit du film(a) et de l'épaisseur du film (b)

Une observation de l'interface des couches minces de PMN-PT déposés sur TiO<sub>x</sub>/Pt et LNO et recuites à 450 °C a été entreprise par microscope électronique à transmission au laboratoire de Structure des Interfaces et Fonctionnalité des Couches Minces (SIFCOM) de l'Ensicaen (par l'intermédiaire de P. Ruterana) afin d'apporter des éléments supplémentaires. Une interface de très faible épaisseur (5 nm environ) apparaît de manière non systématique pour les films de PMN-PT déposés sur LNO (figure III.44 (a)). La mise en évidence d'une interface de nature différente du cœur du film sur platine n' a pas été clairement visualisée (figure III.44 (b)). Des mesures de composition de l'interface et du film de PMN-PT sont en cours. Celles-ci devraient nous permettre de conclure clairement si la présence d'une fine couche de Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est détectée à l'interface ou non.



**Figure III.44 :** Images en microscopie électronique à transmission des interfaces entre des films de PMN-PT 70/30 recuits à 450 °C et les électrodes de LNO (a) et de platine (b)

En conclusion, l'existence à l'interface d'une fine couche d'un composé, le Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, favorisant la cristallisation basse température du PMN-PT, n'a pu être clairement démontrée, bien que la diffraction très haute résolution révèle sa présence dans les films de PMN-PT cristallisés sur TiO<sub>x</sub>/Pt et LNO. En effet, les analyses, bien que n'excluant pas une présence à l'interface, indiquent que cette phase serait localisée dans le volume du film. De plus cette phase se formerait a priori en même temps que le PMN-PT. Ces résultats laissent penser que la phase de Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> cristalliserait conjointement à la phase pérovskite du PMN-PT. L'étude par microscopie électronique à transmission révèle la présence d'une éventuelle couche d'interface non systématique pour les films cristallisés sur LNO uniquement. Des analyses de composition en cours apporteront davantage d'informations.

D'un ordre général, les résultats de nos recherches centrés sur les interfaces se révèlent insuffisantes pour conclure. Ainsi de plus amples investigations visant à éclaircir davantage les rouages du mécanisme de cristallisation basse température, focalisés davantage sur le cœur des films de PMN-PT, ont été réalisées par microscopie électronique à transmission. Ces résultats font l'objet du paragraphe suivant.

### 5.2.2 Etude du « cœur » du film de PMN-PT par microscopie électronique en transmission

L'analyse du « cœur » des films de PMN-PT a été réalisée par microscopie électronique en transmission (MET) à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle (ESPCI) (par l'intermédiaire de P. P. Bassoul et J. Y. Laval). Des couches minces de PMN-PT 70/30

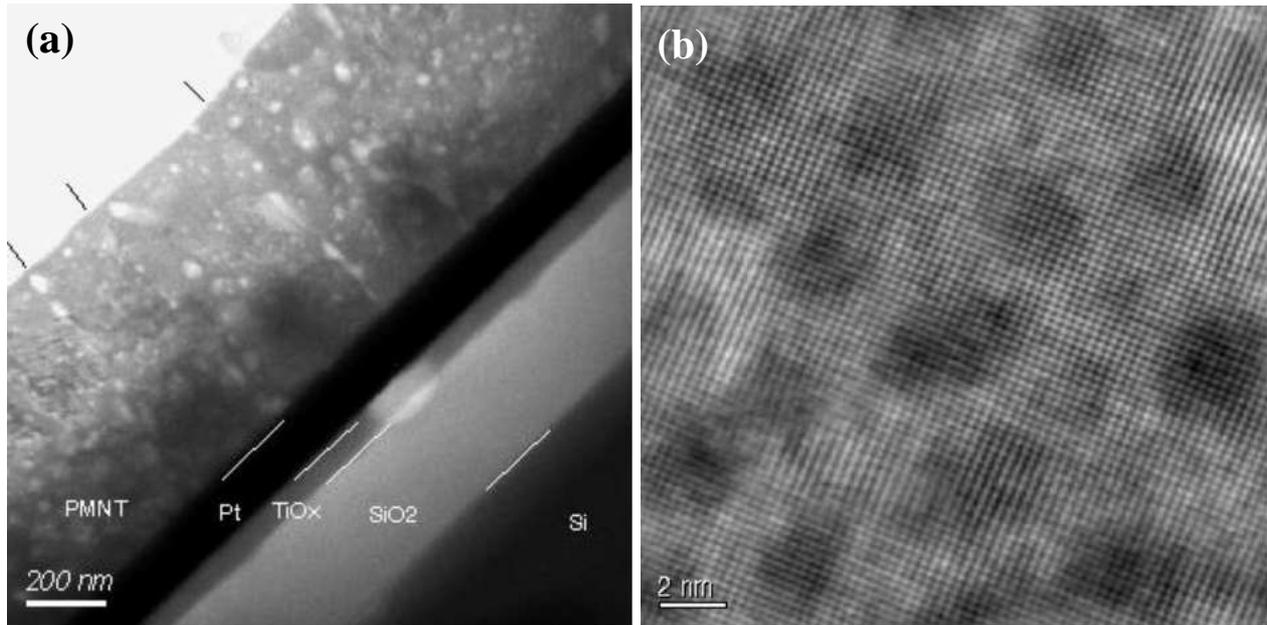
déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt et sur LNO, recuites à température optimale (respectivement 700 °C et 600 °C) ont été étudiées dans un premier temps. L'évolution avec la température de recuit de la structure à l'échelle nanométrique a été par la suite mise en évidence pour des recuits à 450 et 380 °C sur des couches minces de PMN-PT déposées sur LNO. Des observations sur TiO<sub>x</sub>/Pt laissent entendre une évolution tout à fait similaire.

Les images MET de coupes transverses de couches minces de PMN-PT déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt et sur LNO sont présentées respectivement par les figures III.45 et III.46. Dans les deux cas, un réseau cristallin couvrant la globalité de l'échantillon est mis en évidence. L'analyse de l'orientation cristalline est réalisée localement par diffraction électronique. Les résultats ont été interprétés avec une maille pérovskite cubique de paramètre voisin de 0.40 nm (les distorsions de mailles de symétrie plus basse correspondant aux phases polaires sont trop faibles pour être mesurées par cette méthode). Les axes cristallographiques observés confirment les orientations (111) et (100) majoritairement observées de PMN-PT déposés sur TiO<sub>x</sub>/Pt et LNO respectivement.

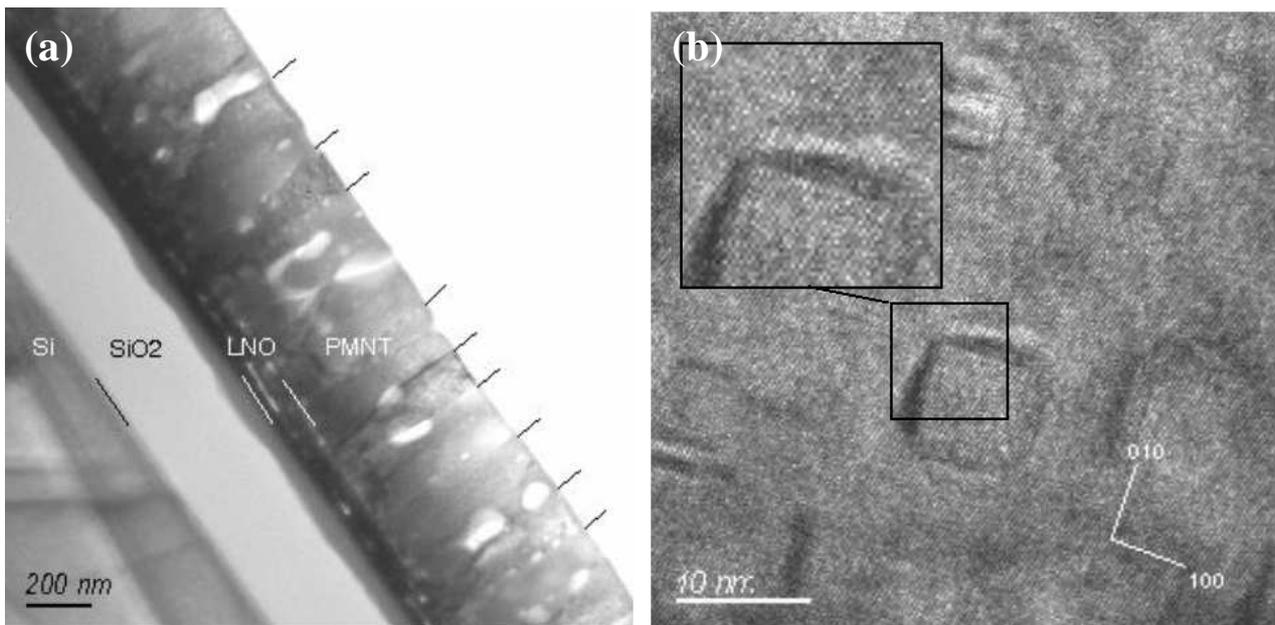
L'observation à fort grandissement figure III.45 (b) de PMN-PT déposé sur TiO<sub>x</sub>/Pt ont révélé la présence de petites zones circulaires plus foncées que la matrice, de l'ordre de 5 nm de diamètre et assez régulièrement réparties. Celles-ci évoquent d'emblée les zones d'ordres chimiques qui peuvent être mises en évidence par diffraction (présence de tâches de surstructure) dans le cas de PMN-PT où le taux de PT est faible (cf. chapitre I). Cependant, les diagrammes de diffraction ne comportent ici aucune tâche de surstructure et le taux de PT est a priori trop important pour que la présence de ces zones soient avérées. Il apparaît cependant des traînées diffuses au voisinage des réflexions (110). Un phénomène analogue a été interprété comme la présence de régions polaires de faibles longueurs de cohérences par N. de Mathan [27] dans le cas de PMN (cf. chapitre I). Les zones circulaires peuvent être mises en contraste en réalisant des fonds noirs avec des parties diffuses du diagramme de diffraction. Ainsi, il semblerait que les zones circulaires et l'apparition de traînées diffuses soient directement liées. Nous soupçonnons également une présence en plomb plus marquée dans les zones circulaires que dans la matrice. Cependant cette hypothèse est difficile à vérifier par des mesures locales de composition, car l'épaisseur des tranches analysées est de l'ordre de 30 nm, rendant impossible l'analyse des zones circulaires (de diamètre 5 nm seulement) indépendamment de la matrice. Une observation de type STEM (Scanning Transmission Electronic Microscopy) réalisée au CEA LETI (par l'intermédiaire de E. Defäy) de couches minces de PMN-PT 70/30 déposées sur TiO<sub>x</sub>/Pt, est présentée figure III.47. Le STEM est sensible au changement de numéro atomique Z des éléments. Le contraste des

zones circulaires est plus clair que la matrice, ce qui pourrait être compatible avec une présence en plomb plus marquée.

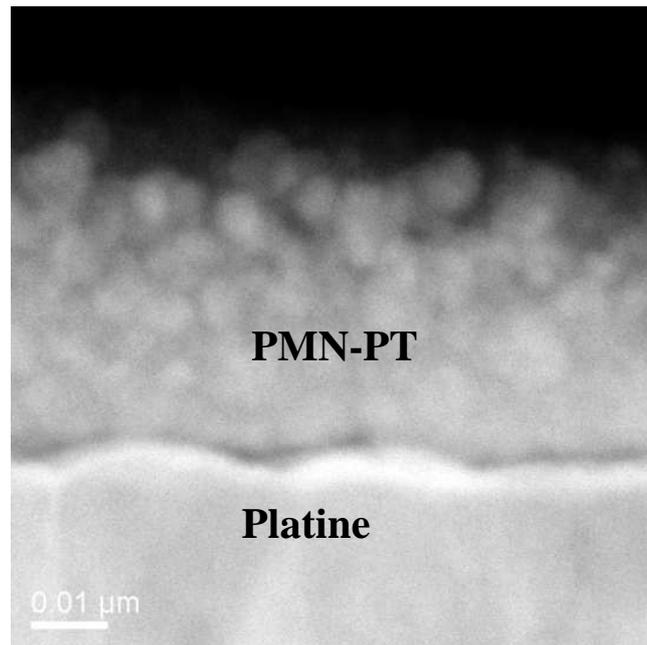
A l'échelle du nanomètre, il apparaît pour des couches minces de PMN-PT déposées sur LNO, tout comme sur TiO<sub>x</sub>/Pt, des zones de contraste plus foncé que la matrice. Ces zones sont ici plus allongées que sur platine et orientées suivant les directions (100) (figure III.46(b)).



**Figure III.45 :** Images en microscopie électronique à transmission de films de PMN-PT 70/30 déposés sur TiO<sub>x</sub>/Pt et recuits à 700°C en cross section (a) et à l'échelle du nanomètre (b)

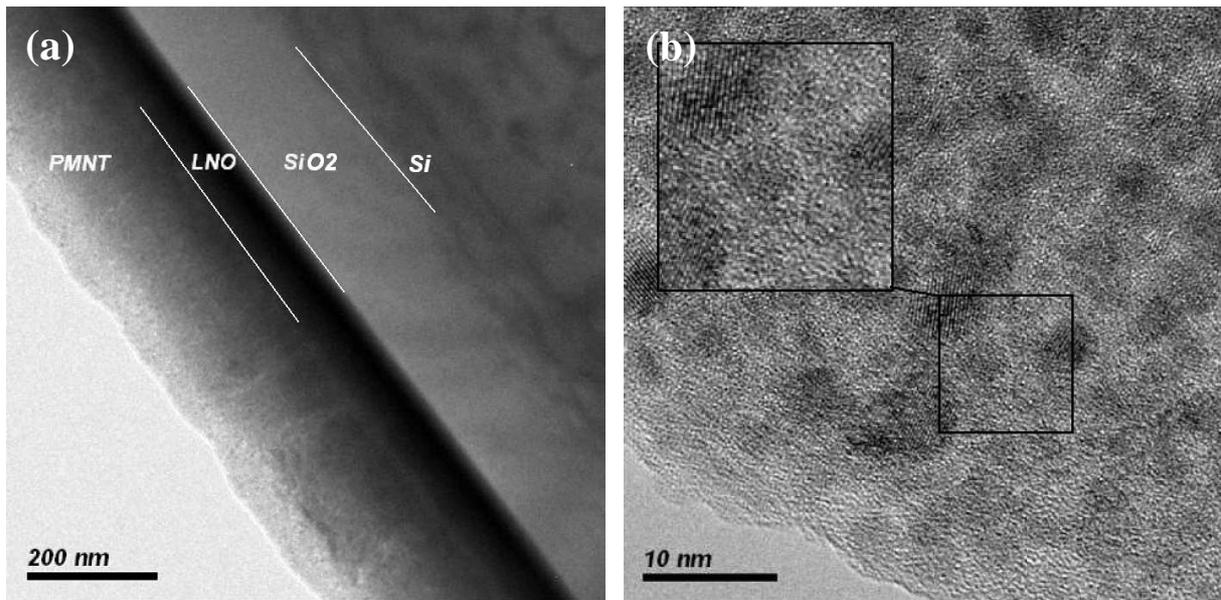


**Figure III.46 :** Images en microscopie électronique à transmission de films de PMN-PT 70/30 déposés sur LNO et recuits à 600°C en cross section (a) et à l'échelle du nanomètre (b)

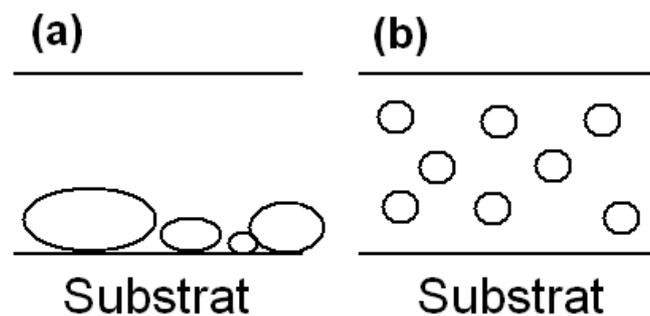


**Figure III.47 :** Image STEM d'une couche mince de PMN-PT 70/30 déposée sur TiO<sub>x</sub>/Pt

La figure III.48 présente des images obtenues sur des films de PMN-PT 70/30 déposés sur LNO et recuits à 450 °C. Nous retrouvons la configuration zones sombres/matrice plus claire, mise en évidence précédemment lors d'un recuit du film à 600 °C. La principale différence observée avec ces derniers est que seules les zones sombres apparaissent cristallisées. Ces observations sont confirmées par diffraction locale électronique, qui mettent en évidence une orientation majoritairement (100) dans ces zones, à l'identique du recuit à 600 °C, et une matrice amorphe. De telles constatations ont également été réalisées sur TiO<sub>x</sub>/Pt. Ces images suggèrent une cristallisation de la phase pérovskite dans le volume. Cette observation est très surprenante car une cristallisation depuis l'interface est habituellement reportée dans le cas des couches minces de PMN (ou PMN-PT) (figure III.49(a)), contrairement à d'autres composés pérovskite à base de plomb tel que le Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> (PFN, figure III.49 (b)) [27]. Rappelons néanmoins qu'une cristallisation du PMN-PT tout à fait atypique vis à vis de ce qui est observé dans la littérature a été mis en évidence dans la partie 4. Les zones sombres sont cependant orientées selon les plans (100), identiquement à l'électrode de LNO. Ceci est en désaccord avec une cristallisation volumique pour laquelle on s'attendrait à une orientation plus aléatoire, majoritairement (110), comme dans le cas d'une céramique massive non influencée par un substrat.

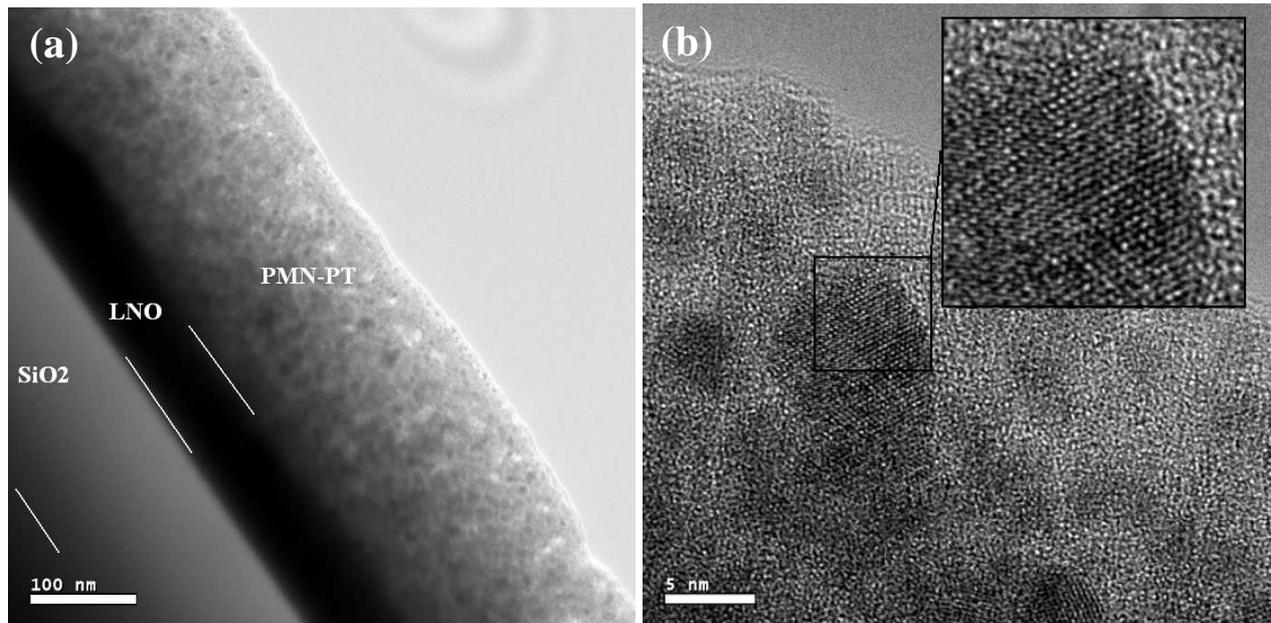


**Figure III.48 :** Images en microscopie électronique à transmission de films de PMN-PT 70/30 déposés sur LNO et recuits à 450°C en cross section (a) et à l'échelle du nanomètre (b)



**Figure III.49 :** Représentation schématique de la formation de la phase pérovskite dans son état initial, lors d'une cristallisation interfaciale (a) ou volumique (b)

Une étude pour un recuit à 380 °C de PMN-PT sur LNO a été réalisée pour éclaircir les constatations précédentes aux tous premiers stades de la formation de la phase pérovskite (figure III.50). Nous retrouvons à l'échelle du nanomètre les zones sombres cristallisées dans une matrice plus claire amorphe. Cependant, la diffraction électronique révèle à cette température de recuit que l'orientation des zones sombres est majoritairement (110), parfois (111). Ces observations sont ici compatibles avec une cristallisation dans le volume, préférentiellement dans les zones sombres, et suggèrent un processus de recristallisation (réorientation suivant les plans (100)) lorsque la température augmente sous l'influence de l'électrode. La cristallisation de la phase pérovskite de PMN-PT observée à basse température pourrait être favorisée par les zones circulaires sombres. Une présence en plomb plus importante comme nous le soupçonnons pourrait ainsi être à l'origine de la cristallisation prématurée de la phase pérovskite.



**Figure III.50 :** Images en microscopie électronique à transmission de films de PMN-PT 70/30 déposés sur LNO et recuits à 380°C en cross section (a) et à l'échelle du nanomètre (b)

### 5.3 Conclusion

Deux axes de recherche principaux ont été favorisés pour comprendre les phénomènes et mécanismes à l'origine de la cristallisation basse température.

Tout d'abord l'existence éventuelle d'une fine couche d'un autre composé à l'interface entre le PMN-PT et l'électrode inférieure, promouvant la cristallisation à faible température de la phase pérovskite du PMN-PT a été étudiée. L'existence d'un composé de type Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a été mise en évidence sur TiO<sub>x</sub>/Pt et sur LNO par diffraction de rayons X très haute résolution. Cependant celui-ci n'a pu être clairement localisé à l'interface. Des analyses de composition par microscopie électronique à transmission sont en cours pour lever les doutes persistants. Celles-ci nécessitent des tranches très fines (étude gravure FIB). Des études de TEM sous champ électrique sont également en phase d'être réalisées.

L'observation du cœur du film de PMN-PT suggère une cristallisation à l'échelle nanométrique de type volumique, de la phase pérovskite sur LNO comme sur TiO<sub>x</sub>/Pt. Celle-ci est favorisée localement dans des zones sombres, qui pourraient éventuellement être plus riches en plomb que la matrice. Le mécanisme de cristallisation induit serait donc le suivant :

- nucléation de la phase pérovskite dans les zones sombres suivant des orientations aléatoires à très faible température (en dessous de 400 °C) dans tout le volume du film.

- recristallisation de la phase pérovskite dans les zones sombres sous l'influence de l'électrode et de la température,
- extension du réseau cristallin à la matrice amorphe jusqu'à saturation (température de recuit optimale).

Là aussi des analyses supplémentaires sont en cours pour rechercher les caractéristiques différenciant les zones circulaires plus sombres et la matrice du film.

## VI – Conclusion

La structure électrode/PMN-PT a fait l'objet d'une optimisation complète :

- le recuit des électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt a été optimisé à haute température (750 °C) et à basse température (450 °C),
- le recuit des électrodes de LNO aboutit sur des propriétés cristallines et de conduction optimum à 700°C,
- la composition des films de PMN-PT a été corrigée pour les deux compositions étudiées (70/30 et 90/10), en particulier une diminution du taux de plomb dans la cible de pulvérisation a été réalisée et le maintien en température de la stœchiométrie vérifiée sur TiO<sub>x</sub>/Pt et sur LNO,
- le recuit des couches minces de PMN-PT a été optimisé sur platine et sur LNO. En particulier nous avons choisi de développer deux procédés d'élaboration du PMN-PT qui se différencient par leur température de recuit (450 °C et la température de cristallisation optimale).

L'étude du recuit de cristallisation du PMN-PT révèle un comportement tout à fait atypique : la phase pérovskite du PMN-PT (70/30 et 90/10) apparaît sans aucune phase pyrochlore à des températures inférieures à 400 °C sur TiO<sub>x</sub> et sur LNO. La phase pérovskite est alors stable sur une large gamme de température, jusqu'à plus de 700 °C.

Afin de déterminer l'origine d'un tel phénomène, l'interface entre l'électrode inférieure et le PMN-PT ainsi que le cœur du film de PMN-PT ont été étudiées. La diffraction très haute résolution révèle la présence d'un composé de type Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en très faible quantité. Cependant

nous n'avons pas réussi à prouver une localisation éventuelle de ce dernier à l'interface. L'étude du cœur du film suggère une cristallisation dans le volume du PMN-PT favorisée dans des zones aux formes circulaires mises en évidence par microscopie électronique à transmission. La contribution de l'électrode induirait une recristallisation de la phase pérovskite, préférentiellement suivant l'orientation de cette dernière.

Les propriétés électriques des couches minces de PMN-PT optimisées, recuites à basse température et à température optimale ont finalement été investies. L'étude fait l'objet du chapitre suivant.

## Références

- [1] L. F. Francis, D. A. Payne, « Thin-Layer Dielectrics in the Pb [(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>] O<sub>3</sub> System » J. Am. Ceram. Soc. 74(12), p. 3000, 1991.
- [2] C. Tantigate, J. Lee, A. Safari, « Processing and properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition » Appl. Phys. Lett. 66(13), p. 1661, 1995.
- [3] Z. Kighelman, « Films minces relaxeur-ferroélectriques à base de Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> : élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques », Thèse Matériaux : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 166 p., 2001.
- [4] E. Fribourg-Blanc, « Actionneurs en couches minces pour le contrôle santé de structures aéronautiques - étude de films de PZT et de PMNT → », Thèse Electronique : Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 244 p., 2003.
- [5] G. Vélou, Croissance par pulvérisation cathodique et caractérisations électriques de couches minces ferroélectriques de PZT, Thèse Science des Matériaux: Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 182 p., 1998.
- [6] T. Haccart, « Elaboration et caractérisations de films minces piézo-électriques de PZT et de PNZT déposés sur silicium par pulvérisation cathodique – intégration dans les microsystèmes », Thèse Electronique : Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 201 p., 2000.
- [7] G. S. Wang, Q. Zhao, X. J. Meng, J. H. Chu, D. Remiens, « Preparation of highly (1 0 0)-oriented LaNiO<sub>3</sub> nanocrystalline films by metalorganic chemical liquid deposition » J. of Crystal Growth. vol 277, pp. 370-75, 2005.
- [8] G.S. Wang, D. Rémiens, C. Soyer, E. Dogheche et E. Cattan, « The effect of LaNiO<sub>3</sub> bottom electrode thickness on ferroelectric and dielectric properties of (1 0 0) oriented PbZr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3</sub> films » J. of Crystal Growth. vol 284(1-2), pp. 450-56, 2005.

- [9] A. Ferri, A. Da Costa, R. Desfeux, M. Detalle, G. S. Wang et D. Rèmes, « Nanoscale Investigations of Electrical Properties in Relaxor Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Thin Films Deposited on Platinum and LaNiO<sub>3</sub> Electrodes by Means of Local Piezoelectric Response », *Integrated Ferroelectrics* vol. 91, pp. 80-96, 2007.
- [10] S. S. Kim, T. S. Kang, J. H. Je, « Microstructures of LaNiO<sub>3</sub> films grown on Si(001) by pulsed laser deposition », *Thin Solid Films* vol. 405(1-2), pp. 117-121, 2002.
- [11] M. Lejeune, J. P. Boilot, « Formation mechanism and ceramic process of the ferroelectric perovskites--Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> and Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> » *Ceramics International* vol. 8(3), pp. 99-103, 1982.
- [12] J. P. Maria, W. Hackenberger et S. Trolier-McKinstry, «Phase development and electrical property analysis of pulsed laser deposited Pb.Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>.O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (70/30) epitaxial thin films » *J. Appl. Phys.* Vol 84(9), pp. 5147-54, 1998.
- [13] M.C. Jiang and T.B. Wu « Effect of electrode composition on rf magnetron sputtering deposition of Pb[(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>]O<sub>3</sub> films » *J. Mater. Res.* vol 9, p. 1879, 1994.
- [14] S. Y. Lee, M. C. C. Custodio, H. J. Lim, R. S. Feigelson, J. P. Maria et S. Trolier-McKinstry, « Growth and characterization of Pb (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub> and Pb (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> thin films using solid source MOCVD technique » *Journal of Crystal Growth* vol 226(2), pp. 247-253, 2001.
- [15] M. Tyunina, J. Levoska, A. Sternberg, S. Leppävuori, « Dielectric properties of pulsed laser deposited films of PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> and PbSc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> relaxor ferroelectrics » *J. Appl. Phys.* vol 86(9), pp. 5179-84, 1999.
- [16] K. Okuwada, M. Imai, K. Kakuno « Preparation of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Thin Film by Sol-Gel Method » *Jpn. J. Appl. Phys.* vol 28(7), pp. L1271-73, 1989.
- [17] N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani « Stabilization of perovskite Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> thin film by a thin BaTiO<sub>3</sub> buffer layer on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si » *Thin Solid Films* vol 409, pp. 248-253, 2002.

- [18] W. Z. Li, J. M. Xue, Z. H. Zhou, J. Wang, H. Zhu, J. M. Miao, « 0.67 Pb.Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>.O<sub>3</sub>–0.33 PbTiO<sub>3</sub> thin films derived from RF magnetron sputtering » *Ceramics International*, 2004.
- [19] A. Fundora et J. M. Siqueiros, « Deposition and characterization of PMNT thin films » *Thin Solid Films* vol 373, pp. 60-63, 2000.
- [20] J. K. Lee, D. Park, D. S. Cheong, J. W. Park, C. S. Park, « Phase development of radio-frequency magnetron sputter-deposited Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> (90/10) thin films » *Journal of Vacuum Science and Technology A* vol. 18(4), pp. 1659-1662, 2000.
- [21] G. Catalan, M. H. Corbett, R. M. Bowman et J. M. Gregg, « Influence of oxygen content on dielectric and electromechanical properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> thin films » *J. Appl. Phys.* vol. 74(20), pp. 3035-3037, 1999.
- [22] S. Sedky, A. Witvrouw, H. Bender et K. Baert, «Experimental Determination of the Maximum Post-Process Annealing Temperature for Standard CMOS Wafers» *IEEE Transactions on electron devices* vol. 48(2), p. 377, 2001.
- [23] K. Okuwada, S. Nakamura, M. Imai, K. Kakuno «Perovskite formation of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> and Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Film by Sol-Gel Method» *Jpn. J. Appl. Phys.* vol 29(6), pp. 1153-56, 1990.
- [24] E. Cattan, G. Velu, B. Jaber, D. Rémiens, B. Thierry, «Structure control of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films using PbTiO<sub>3</sub> buffer layers produced by magnetron sputtering», *Appl.Phys.Lett.* vol. 70,p. 1718, 1997.
- [25] K. Ishikwa, K. Sakura, D. Fu, S. Yamada, «Effect of PbTiO<sub>3</sub> Seeding Layer on the Growth of Sol-Gel-Derived Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> Thin Film», *Jpn. J.Appl.Phys. Part1* vol. 37, p. 5128, 1998.
- [26] M. Shimizu, M. Okaniwa, H. Fujisawa, H. Niu, «Ferroelectric properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films prepared by low-temperature MOCVD using PbTiO<sub>3</sub> seeds», *J. of the European Ceram. Soc.* vol. 24, pp. 1625–28, 2004.
- [27] N. de Mathan, thèse de l'Ecole Centrale Paris, 1991.



# **Chapitre IV :**

## ***Caractérisations électriques et électromécaniques des films minces de PMN-PT***



<b><i>I - Introduction</i></b> .....	<b>145</b>
<b><i>II - Caractérisations diélectriques</i></b> .....	<b>146</b>
<b>2.1 Etude bibliographique</b> .....	<b>146</b>
<b>2.2 Dépôt de l'électrode supérieure</b> .....	<b>147</b>
<b>2.3 Résultats</b> .....	<b>147</b>
2.3.1 Influence de l'épaisseur de PMN-PT .....	147
2.3.2 Influence de la température de recuit du PMN-PT .....	153
2.3.3 Comparaison des propriétés de PMN-PT 70/30 et 90/10 .....	157
<b><i>III - Caractérisations ferroélectriques</i></b> .....	<b>161</b>
<b>3.1 Etude bibliographique</b> .....	<b>161</b>
<b>3.2 Résultats</b> .....	<b>162</b>
3.2.1 Influence de l'épaisseur de PMN-PT .....	162
3.2.2 Influence de la température de recuit du PMN-PT .....	164
3.2.3 Comparaison des propriétés de PMN-PT 70/30 et 90/10 .....	167
<b><i>IV - Caractérisations électromécaniques</i></b> .....	<b>169</b>
<b>4.1 Etude bibliographique</b> .....	<b>169</b>
<b>4.2 Mesure du coefficient piézoélectrique <math>d_{33\text{eff}}</math></b> .....	<b>170</b>
4.2.1 Influence de l'épaisseur des films de PMN-PT .....	170
4.2.2 Influence de la température de recuit des films de PMN-PT .....	171
4.2.3 Influence de la composition du PMN-PT .....	172
<b>4.3 Mesure des coefficients piézoélectrique <math>d_{31\text{eff}}</math> et <math>e_{31\text{eff}}</math></b> .....	<b>175</b>
<b>4.4 Contributions piézoélectriques et électrostrictives sous champ électrique ac</b> .....	<b>177</b>
4.4.1 Evolution avec la température de recuit.....	177
4.4.2 Influence de la composition .....	180
<b><i>V - Conclusion</i></b> .....	<b>182</b>
<b><i>Références</i></b> .....	<b>185</b>



## **I - Introduction**

Les propriétés des couches minces de PMN-PT, ou des matériaux ferroélectriques en général, évoluent de manière significative avec les propriétés structurales (qualité cristalline, orientation des films, présence de secondes phases...) et constitutives (épaisseur, composition...) du matériau considéré. Ainsi, pour envisager leur intégration dans des applications telles que les microsystèmes, il est essentiel de déterminer préalablement l'influence de ces paramètres sur les performances électriques du matériau étudié. Ce chapitre regroupe les caractérisations d'ordre électrique et électromécanique de couches minces de PMN-PT. Nous avons choisi d'étudier les influences de l'épaisseur, de la température de recuit et de la composition (70/30 et 90/10) des films de PMN-PT. L'accent est mis sur la caractérisation des films obtenus selon les procédés basse température et optimisés, détaillés dans le chapitre III sur Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>/Pt et Si/SiO<sub>2</sub>/LaNiO<sub>3</sub>. Les films ont tous été caractérisés par le biais d'électrodes supérieures de platine de 150 µm de diamètre recuites à 450°C. Leur procédé d'élaboration sera précisé. Les techniques et procédures expérimentales utilisées pour ces qualifications ont été abordées précédemment et nous renvoyons utilement au chapitre II pour de plus amples détails.

La première partie de ce chapitre regroupe l'ensemble des caractérisations de type diélectrique (capacité, permittivité relative et pertes diélectriques), des couches minces de PMN-PT. Des mesures en fréquence et en température permettent entre autre de mettre en évidence le caractère plus ou moins relaxeur de ces films en fonction des différents paramètres étudiés.

La seconde partie du chapitre concerne les caractérisations ferroélectriques (polarisation en fonction du champ électrique) des films de PMN-PT. La mise en évidence de propriétés ferroélectriques non négligeables pour les films recuits à basse température confirme la présence de la phase pérovskite mise en évidence dans le chapitre III.

La dernière partie de ce présent chapitre présente l'ensemble des résultats des mesures piézoélectriques (coefficients  $d_{33\text{eff}}$ ,  $d_{31\text{eff}}$  et  $e_{31\text{eff}}$ ) du matériau. L'établissement des contributions piézoélectrique et électrostrictive sur la réponse (déformation) globale des films de PMN-PT de composition 90/10 et 70/30 en fonction d'un champ électrique alternatif clôture ce dernier paragraphe.

## II - Caractérisations diélectriques

### 2.1 Etude bibliographique

De nombreuses études relatives aux couches minces de PMN ou PMN-PT et à leurs propriétés diélectriques ou électromécaniques ont été réalisées ces dernières années. La richesse de la littérature démontre l'attrait de ces matériaux sous forme de couches minces pour d'éventuelles applications. L'intérêt porté au PMN-PT sous forme de couches minces réside également dans la compréhension des phénomènes de relaxation diélectrique, dont les rouages n'ont pu être encore aujourd'hui établis précisément en massif.

Le tableau VI.1 illustre de manière non exhaustive, les résultats en terme de qualifications diélectriques de films minces de PMN et PMN-PT reportés dans la littérature.

Composition PMN/PT	Substrat	Méthode de dépôt	Orientation préférentielle	Epaisseur (nm)	$\epsilon_r$ (T°C ambiante) / $\epsilon_r$ max	Facteur de pertes	Ref.
100/0	BT/Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	Ablation laser	(111)	5-600	200-2200/X	0,04	[1]
67/33	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	Pulvérisation	(110)	500	1270/X	0,2-0,4	[2]
100/0	TiO <sub>2</sub> / Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si	Sol-Gel	(111)	770	3900/3900	0,03	[3]
100/0	LSCO/MgO	Ablation laser	(200)	X	3800/X	0,08	[4]
90/10	LSCO/MgO	Ablation laser	(200)	X	2800/3800	0,09	[4]
70/30	LSCO/MgO	Ablation laser	(200)	X	1100	0,06	[4]
65/35	LSCO/MgO	Ablation laser	(200)	X	2200	0,05	[4]
60/40	LSCO/MgO	Ablation laser	(200)	X	1200	0,07	[4]
70/30	SrRuO <sub>3</sub> /LaAlO <sub>3</sub>	Ablation laser	(100)	1500	1500/3500	0,7	[5]
70/30	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	Pulvérisation	(110)	X	500/2200	0,03	[6]
70/30	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	Sol-Gel	(100)	150-700	1250/X	0,03	[7]
90/10	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	Sol-Gel	(100)	150-700	2000/X	0,03	[7]
68/32	LSCO/MgO	Ablation laser	(100)	250	1200/X	0,05	[8]
90/10	LSCO/MgO	Ablation laser	(100)	500-1000	2000/2200	0,05	[9]
70/30	LSCO/MgO	Ablation laser	(100)	500-1000	400/850	0,05	[9]
90/10	LSCO/LaAlO <sub>3</sub>	Ablation laser	(100)	100-400	250-1800/X	X	[10]
70/30	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	Sol-Gel	(100)	1350	2500/3400	0,04	[11]
70/30	PT/Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	Sol-Gel	(111)	1350	1900/2700	0,04	[11]
93/07	LSCO/MgO	Ablation laser	(100)	900	1200/1400	0,05	[12]
90/10	LSCO/Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> / Si	Ablation laser	(110)	500	4300/4300	0,05	[13]
90/10	SrRuO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	MOCVD	(100)	550	1200-1500/X	X	[14]
80/20	SrRuO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	MOCVD	(100)		600-700/X	0,2	[14]

**Tableau IV.1 :** Synthèse des résultats de mesures des propriétés diélectriques reportées dans la littérature. X correspond à une donnée non communiquée par l'auteur.

On remarque tableau IV.1 que les valeurs reportées de permittivité du PMN-PT à température ambiante ou maximales sont assez disparates, de 200 à 4400 environ. Celles-ci sont influencées par de nombreux facteurs tels que la composition des films, leur orientation, leur qualité cristalline, leur méthode de dépôt, le substrat/électrode utilisé, la présence de secondes phases, l'épaisseur... Cependant la globalité des valeurs reportées en films minces, en particulier celles correspondantes à la permittivité maximale (mesurées à la température de Curie), sont très inférieures aux valeurs habituellement reportées dans le cas de PMN-PT massif (sous forme céramique ou monocristalline), pour lequel  $\epsilon_r$  peut atteindre des valeurs de l'ordre de 30 000 pour certaines compositions (cf. chapitre I). Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer ce constat. Nous y reviendrons plus en détail dans la partie 2.3 lors de l'analyse des mesures diélectriques en température. Les valeurs de facteur de pertes diélectriques sont plus homogènes, de l'ordre de 0,05 en moyenne (soit des pertes diélectriques de 5 %).

### 2.2 Dépôt de l'électrode supérieure

Les électrodes supérieures ont été réalisées dans un premier temps uniquement en platine, par photolithographie et lift-off. En effet les dépôts de LNO par sol-gel ne sont pas compatibles avec de tels procédés. Les dépôts par pulvérisation cathodique de LNO, qui font l'objet du chapitre V, ont permis toutefois dans un second temps la synthèse d'électrodes supérieures de LNO. L'ensemble des résultats du chapitre IV seront issus de mesures réalisées grâce à des électrodes de platine uniquement.

Le platine est déposé dans des conditions semblables à celles de l'électrode inférieure. L'épaisseur des motifs est de l'ordre de 150 nm. Un recuit de contact à 500°C a été préconisé pour améliorer l'interface entre le film et l'électrode dans le cadre de l'élaboration des couches minces de PZT. Dans un souci de compatibilité avec la filière basse température du PMN-PT, la température de recuit des électrodes supérieures a été diminuée à 450 °C.

### 2.3 Résultats

#### 2.3.1 Influence de l'épaisseur de PMN-PT

L'influence de l'épaisseur des films de PMN-PT sur les valeurs de permittivité et de pertes diélectriques a été étudiée sur des couches minces de composition 70/30 d'épaisseur variant de 200 nm à 800-900 nm environ, déposées sur Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>/Pt et Si/SiO<sub>2</sub>/LaNiO<sub>3</sub>,

recuites à 450 °C et à température de cristallisation optimale (700 °C sur platine et 600 °C sur LNO, cf. chapitre III). Ces mesures permettront entre autres de définir une épaisseur pour l'étude des influences de la température de recuit et de la composition.

Nous constatons tout d'abord que la permittivité des films reste supérieure sur LaNiO<sub>3</sub> quelle que soit l'épaisseur, pour un recuit à 450°C (figure IV.1 (a)). Pour des films de 200 nm d'épaisseur, nous obtenons typiquement une permittivité de 400 sur platine contre 600 sur LaNiO<sub>3</sub>. Les courbes de permittivité sont croissantes pour les deux types d'électrodes en fonction de l'épaisseur, avec un écart toujours à peu près constant. L'origine éventuelle des différences observées entre les films déposés sur platine et ceux déposés sur LaNiO<sub>3</sub> seront explicitée dans le paragraphe suivant. On constate que les valeurs obtenues de permittivité, même sur de faibles épaisseurs de PMN-PT, sont largement supérieures à celles que l'on peut trouver aujourd'hui pour des matériaux relatifs aux applications de type condensateurs intégrés, tel que Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $\epsilon_r = 7$ ), Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\epsilon_r = 21,5$ ) ou TiO<sub>2</sub> ( $\epsilon_r = 85$ ) [15]. Les pertes diélectriques sont globalement constantes sur platine en fonction de l'épaisseur du film, aux alentours de 2,8 %. Sur LaNiO<sub>3</sub>, celles-ci semblent plutôt croissantes avec l'épaisseur, à savoir 1 % pour 200 nm jusqu'à 3,5 % pour 600-700 nm.

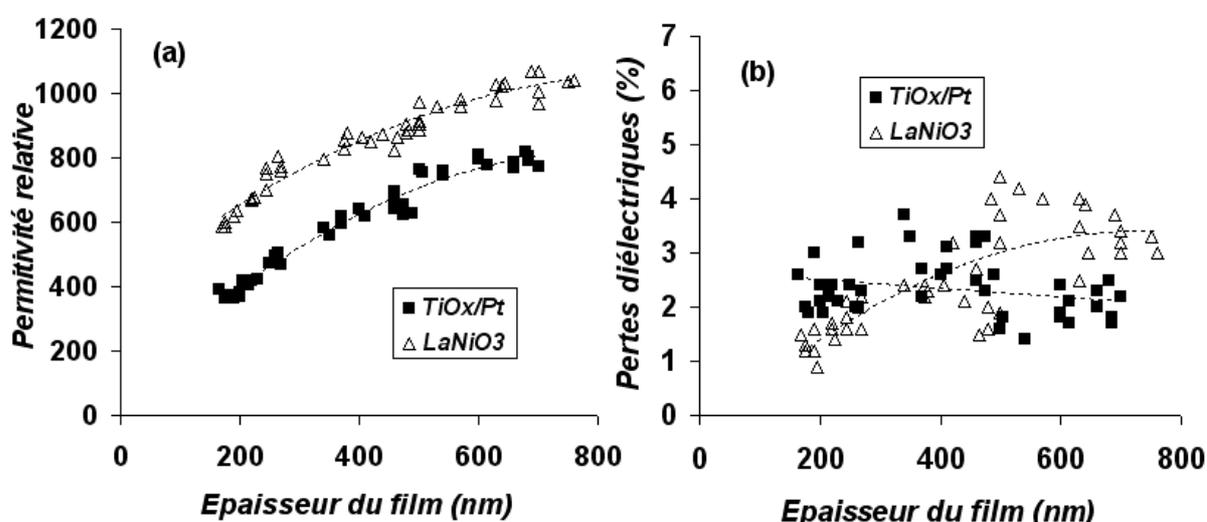


Figure IV.1 : Evolution de la permittivité relative (a) et des pertes diélectriques (b) de films PMN-PT 70/30 cristallisés à 450°C en fonction de l'épaisseur et du type d'électrode utilisée.

Les figures IV.2 (a) et IV.2 (b) rapportent respectivement les évolutions de la permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction de l'épaisseur des films recuits à température optimales sur les deux types d'électrodes étudiées.

Concernant la permittivité relative, nous observons des évolutions et des tendances tout à fait similaires aux films recuits à 450 °C, à savoir des valeurs de permittivités supérieures sur

LNO quelle que soit l'épaisseur du film de PMN-PT et une croissance de la permittivité avec l'épaisseur. Cette dernière est ici encore plus marquée que pour les films recuits à 450 °C.

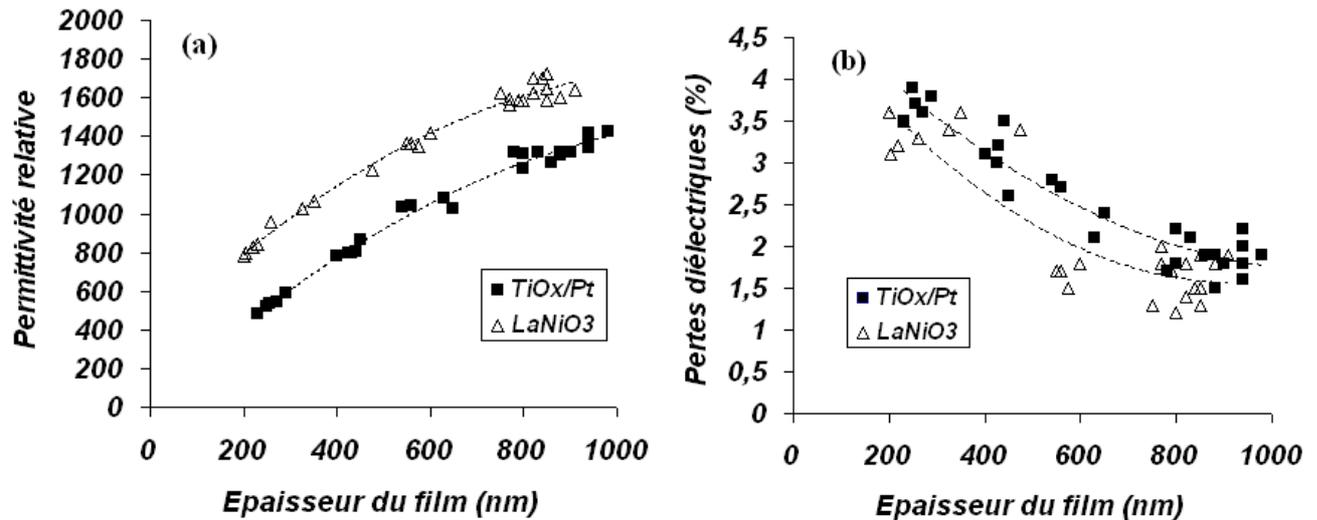
Plusieurs phénomènes peuvent contribuer à l'obtention de valeurs de permittivité supérieures pour des films de PMN-PT déposés sur LNO.

(i) Tout d'abord l'orientation des films, à savoir (111) sur platine et polycristallin (à majorité (100)) sur LNO, influence de manière significative leur permittivité. En effet, la permittivité reportée à température ambiante pour un monocristal de PMN, est de 15000 pour une orientation (001) et 11600 pour une orientation (111) [14]. En couches minces, Park et al. obtiennent des valeurs de permittivité également supérieures pour des films de PMN-PT orientés (100) (2500 à 1 kHz, PMN-PT déposé sur platine) par rapport à ceux orientés (111) (1900 à 1kHz, PMN-PT déposé sur platine et avec couche tampon de  $\text{PbTiO}_3$ ) [11].

(ii) La qualité de l'interface, entre le film ferroélectrique et les électrodes inférieure et supérieure a également une importante répercussion sur ses propriétés diélectriques. La présence d'une fine couche de nature et composition différente de celle du film n'a pu être clairement mise en évidence dans le chapitre III à l'interface inférieure. Cependant d'autres facteurs peuvent influencer la qualité des interfaces, telle que la présence de défauts cristallins (lacunes, dislocations...) ou la compatibilité chimique entre l'électrode et le film de PMN-PT. Le LNO, de nature (oxyde) et de maille cristalline (pérovskite) identique au PMN-PT, contrairement au platine (métal cubique), présente ainsi de meilleures prédispositions en termes de compatibilité chimique avec le PMN-PT.

(iii) Finalement, la présence de larges contraintes dans le plan, d'origine interne (liée à la croissance et la microstructure des couches, présence de défauts et de pores...), ou dues aux différences de paramètres de maille et de coefficients de dilatation thermique entre le film ferroélectrique l'électrode et le substrat, peut affecter considérablement les propriétés diélectriques du matériau. La présence de joints de grains ouverts ou fissures, plus marquée sur platine que sur LNO (cf. chapitre III), pourrait être le témoignage d'un niveau de contrainte des films de PMN-PT plus élevé sur platine.

Les valeurs de permittivité sont supérieures à température optimales (figure IV.2 (a)) par rapport au recuit à 450°C (figure IV.1 (a)). Ce résultat sera confirmé dans le paragraphe 2.3.2 lors de l'étude de l'influence de la température de recuit sur les propriétés diélectriques des films. En ce qui concerne l'évolution des pertes diélectriques avec l'épaisseur, nous observons un comportement un peu différent par rapport aux films recuits à 450 °C, à savoir une diminution de celles-ci (de 4 à 2 % environ sur platine et 3,5 à 1,5 % environ sur LNO) de 200 à 800-900 nm.



**Figure IV.2 :** Evolution de la permittivité relative (a) et des pertes diélectriques (b) de films PMN-PT 70/30 cristallisés à 700 °C sur platine et 600 °C sur LNO.

Au regard de la littérature, une augmentation de la permittivité relative de films minces ferroélectriques en fonction de l'épaisseur trouve des origines diverses telles que la présence des interfaces avec les électrodes, la variation de la taille des grains [16], la formation d'une barrière Schottky [17], l'effet de centres de fixation qui bloqueraient les parois de domaines à l'interface inférieure [18], l'effet de contraintes. De nombreux auteurs expliqueraient également cette évolution par la présence d'une zone interfaciale, de faible permittivité, entre le film et les électrodes (zone morte) [7, 19]. Dans ce dernier cas, une telle hétérostructure est classiquement modélisée par 3 condensateurs en série dont l'un représente le cœur du film et les deux autres représentent les interfaces. Etant donné qu'il n'est pas évident de séparer l'influence des deux interfaces, celles-ci sont représentées par un condensateur équivalent [7, 19].

Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{1}{C_h} = \frac{1}{C_f} + \frac{1}{C_i} \quad (1)$$

Où les indices  $h$ ,  $f$  et  $i$  indiquent respectivement l'hétérostructure, le film (« cœur ») et les interfaces et  $d$  l'épaisseur.

En utilisant l'écriture d'un condensateur plan :

$$\frac{1}{C_h} = \frac{1}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot S} \cdot e + \frac{1}{C_i} \quad (2)$$

Où  $e$  correspond à l'épaisseur du film,  $\epsilon_r$  à la permittivité relative du film sans les interfaces,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,854187 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ) et  $S$  la surface de l'électrode utilisée pour la mesure (électrodes circulaires de diamètre  $150 \mu\text{m}$  dans notre cas).

Si le modèle est vérifié, alors le tracé de la courbe  $\frac{1}{C_h} = f(e)$  (figures IV.3 (a) et IV.3 (b)), déduite des mesures présentées respectivement figures IV.1 (a) et IV.2 (a), doit aboutir sur une droite, de pente  $\frac{1}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot S}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{C_i}$ . La pente nous renseigne ainsi sur la permittivité relative du film, que l'on mesurerait théoriquement si les interfaces n'avaient aucune influence sur l'hétérostructure. L'ordonnée à l'origine nous informe de la capacité interfaciale. Plus cette capacité est faible et plus l'influence (à priori néfaste) de l'interface est grande.

La figure IV.3 représente l'évolution  $\frac{1}{C_h} = f(e)$  des films recuits à  $450^\circ\text{C}$  (a) et à température optimale (b) sur platine et sur LNO. Les tracés obtenus sont des droites pour chacun des cas étudiés. Un modèle de capacités séries de type interfaces est alors raisonnable.

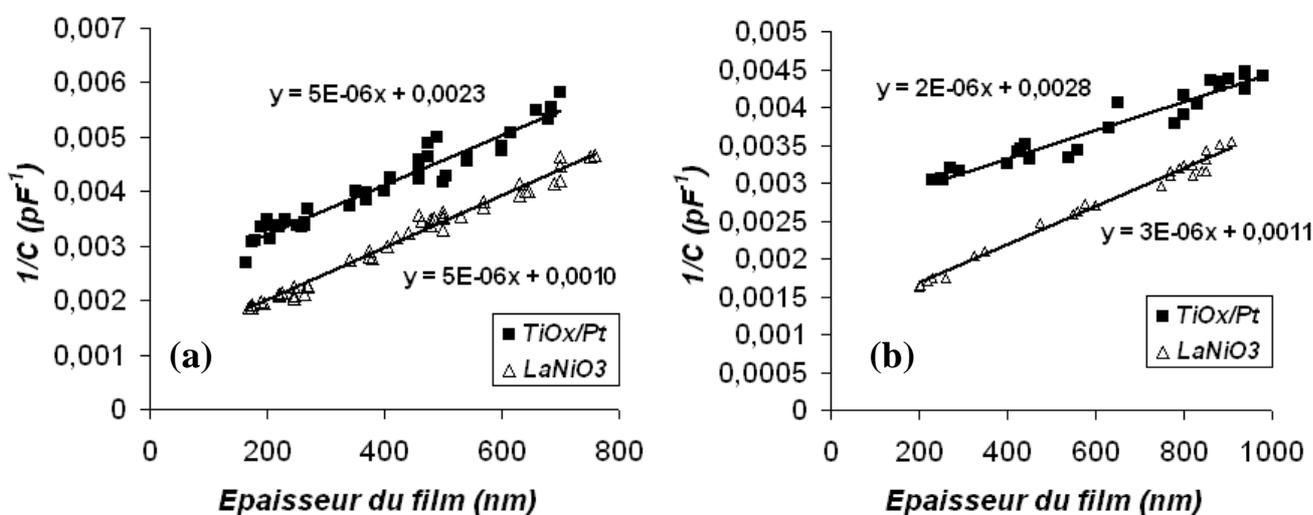


Figure IV.3 : Evolution de l'inverse de la capacité de films PMN-PT 70/30 cristallisés à  $450^\circ\text{C}$  (a) et à température optimale (b) en fonction de leur épaisseur et du type d'électrode utilisée.

La présence d'une couche de faible permittivité (couche morte) à l'interface entre le film et les électrodes, de nature et de composition différente de celle du PMN-PT et des électrodes, tel que  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , serait en mesure d'expliquer les évolutions observées. La formation d'une telle couche peut être due à un mauvais contact physique entre le film de PMN-PT et ses électrodes (porosités) ou liées à la présence d'une phase amorphe et donc de faible permittivité [7]. Nous n'avons cependant pas décelé avec certitude la présence d'une telle couche entre le film et

l'électrode inférieure par diffraction ou par microscopie électronique à transmission (chapitre III). Néanmoins, comme cité précédemment, de nombreux autres paramètres (défauts cristallins, affinité chimique entre le film et les électrodes...) peuvent moduler l'influence de l'interface sur les propriétés diélectriques de la structure prise dans sa globalité. Finalement, l'interface entre le film de PMN-PT et l'électrode supérieure n'a pas été observée en microscopie électronique à transmission. Une étude similaire de l'évolution des propriétés diélectriques avant recuit des électrodes supérieures pourrait apporter des éléments de réponse supplémentaires sur la contribution de l'interface supérieure. En effet, le contact film/électrode supérieure est généralement amélioré avec le recuit. Nous verrons ultérieurement que l'utilisation d'électrodes supérieures de LNO apporte un gain important sur l'ensemble des propriétés de la structure globale (chapitre V), laissant supposer que l'influence de l'interface entre le film de PMN-PT et l'électrode supérieure sur les propriétés du film est importante.

En comparant les résultats obtenus des films recuits à 450 °C sur platine et sur LNO (figure IV.3 (a)), on observe tout d'abord que la capacité interfaciale est plus importante sur LNO ( $C_i = 1$  nF) que sur platine ( $C_i = 0,43$  nF) (mesurées à l'aide d'électrodes circulaires de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre). L'interface des films recuits à 450 °C déposés sur LNO serait ainsi « plus nette », c'est à dire de permittivité supérieure ou d'épaisseur inférieure. En ce qui concerne les valeurs de permittivité relative du film de PMN-PT (déduites de la pente des deux droites), les valeurs mesurées sont sensiblement identiques (de l'ordre de 1280) sur platine et sur LNO. En toute logique, nous aurions pu nous attendre à des valeurs de permittivité plus importante sur LNO, à cause de la différence d'orientation, en faveur de l'orientation (100) majoritaire du film de PMN-PT déposé sur LNO. Ce dernier point pourrait alors s'expliquer par une qualité cristalline ou un taux de cristallisation plus faible des films de PMN-PT déposés sur LNO, bien que l'interface soit meilleure. L'élaboration de films plus orientés selon les plans cristallins (100) pourrait éventuellement améliorer la permittivité relative.

Les capacités interfaciales de films de PMN-PT recuits à température optimale (700 °C sur platine et 600 °C sur LNO) sont là encore nettement plus importantes sur LNO ( $C_i = 0,91$  nF) que sur platine ( $C_i = 0,36$  nF) (figure IV.3 (b)) (mesurées à l'aide d'électrodes circulaires de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre), témoignant d'une interface de plus faible influence sur LNO. En comparant ces valeurs avec celles des films recuits à basse température, on constate que les valeurs des films recuits à haute température ont diminuées, de 9 % pour les films déposés sur LNO, et 17 % pour les films déposés sur platine. Cette tendance traduit une dégradation de la zone d'interface avec le recuit, plus marquée dans le cas des films déposés sur platine. Cette dégradation pourrait être liée aux interdiffusions entre le PMN-PT, l'électrode inférieure et le substrat lors du recuit

haute température du PMN-PT. La différence observée entre les films déposés sur platine et ceux déposés sur LNO pourrait être liée à une meilleure capacité du LNO à jouer un rôle de barrière de diffusion et/ou à la température de recuit plus importante utilisée pour les films déposés sur platine (700°C contre 600 °C sur LNO). Les valeurs de permittivité des seuls films sans interface sont estimées, d'après la pente des droites de la figure IV.3 (b), à 3200 sur platine et 2150 sur LNO. Ces résultats sont, tout comme ceux relatifs aux films recuits à 450°C, en désaccord avec ceux escomptés de part les orientations majoritaires des films. Là encore, on pourrait expliquer ce résultat par une différence de qualité cristalline entre les films de PMN-PT déposés sur platine et ceux déposés sur LNO.

Les valeurs maximum de permittivité associées aux valeurs de pertes diélectriques les plus faibles sont obtenues pour les films de PMN-PT les plus épais. En effet, plus le film est épais et plus l'influence de l'interface est faible. De plus aucun problème de fuites de courant n'a été observé sous l'application de champs électriques importants, contrairement aux faibles épaisseurs, pour lesquelles le problème est parfois rencontré. Ainsi, nous avons choisi d'étudier l'influence de la température de recuit et de la composition des films minces de PMN-PT sur les propriétés diélectriques pour une épaisseur fixée à 800 nm. Cette approche a également été conservée pour les mesures ferroélectriques et piézoélectriques.

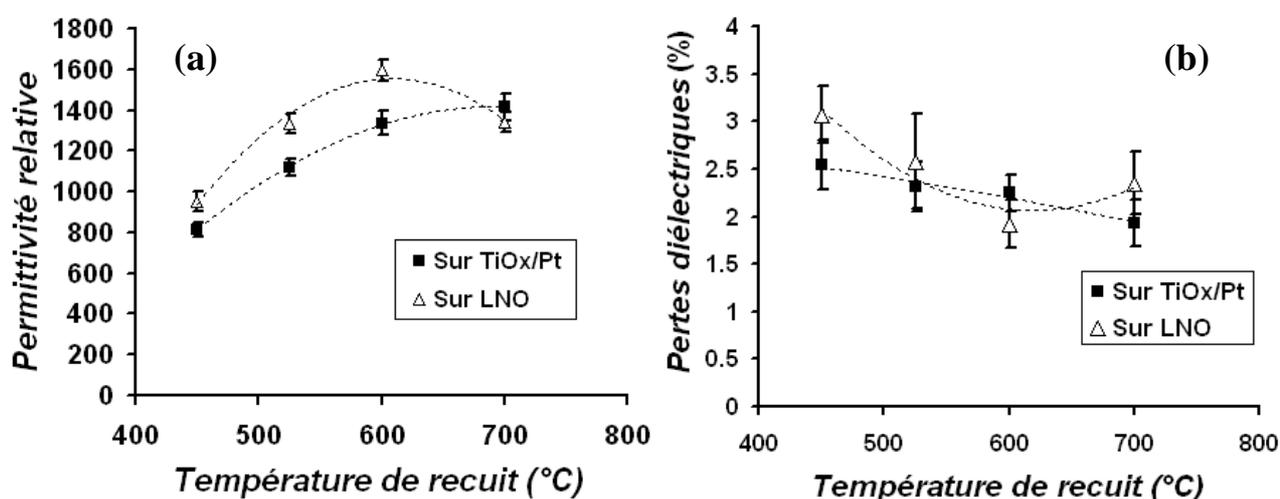
### 2.3.2 Influence de la température de recuit du PMN-PT

L'influence de la température de recuit ou d'élaboration, sur les propriétés électriques ou électromécaniques, n'a été que très peu étudiée dans le cadre de couches minces de PMN / PMN-PT, ou uniquement sur de très faibles gammes de température [5,7]. Ces limitations sont liées essentiellement à la difficulté habituellement reportée pour l'obtention d'une phase pérovskite pure (c'est à dire sans phase pyrochlore) entraînant également la nécessité d'un budget thermique élevé. En effet, la présence de ces secondes phases, généralement de faible permittivité (relativement au film ferroélectrique) et au comportement paraélectrique, est indésirable pour aboutir sur une structure électrode/PMN-PT/électrode aux bonnes propriétés électriques.

Une phase de type  $Pb_2Nb_2O_7$  a été mise en évidence dans nos films par diffraction de rayons X très haute résolution (cf. chapitre III). Cette phase n'a pu être détectée, visualisée ou localisée par diffraction de rayon X classique, microscopie électronique à balayage ou microscopie électronique à transmission malgré le grand nombre d'échantillons étudiés et de points de mesure réalisés, confirmant a priori la très faible quantité de celle-ci. Les qualifications d'ordre diélectrique réalisés dans le cadre des travaux de thèse de E. Fribourg-Blanc sur des

films de PMN-PT 70/30 déposés sur platine ou ceux exposés dans le paragraphe précédent ont montrés des résultats tout à fait intéressants comparativement à la littérature, malgré la présence avérée de cette phase. Sans totalement faire abstraction de cette phase dans le cadre de nos interprétations, nous avons néanmoins choisi d'étudier l'influence de la température de recuit des couches minces de PMN-PT déposées sur Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>/Pt et Si/SiO<sub>2</sub>/LaNiO<sub>3</sub> sur une large gamme de température, à savoir de 450 à 700 °C.

Les effets de la température de recuit ont été étudiés sur des couches minces de PMN-PT 70/30, de 800 nm d'épaisseur environ. Cette épaisseur a été choisie conformément aux résultats exposés dans la partie 2.3.1. Les évolutions de la permittivité relative et des pertes diélectriques mesurées à température ambiante sont illustrées respectivement figure IV.4 (a) et IV.4 (b).



**Figure IV.4 :** Influence de la température de recuit sur la permittivité (a) et les pertes diélectriques (b) (mesurés à température ambiante) de couches minces de PMN-PT 70/30 de 800 nm d'épaisseur

Les valeurs de permittivité relative sont globalement croissantes sur les deux types d'électrodes étudiées de 450 °C, jusqu'à 600 °C sur LNO et 700 °C sur platine. Les températures de recuit correspondantes à ces maximums de permittivité sont en accord avec les températures de cristallisation optimales mises en évidence dans le chapitre III. Cet accord suggère a priori que les interfaces ne se seraient pas trop dégradées aux températures de recuit optimales, car une diminution de la permittivité de l'hétérostructure électrode/PMN-PT/électrode aurait certainement été observée dans le cas contraire, malgré une qualité cristalline supérieure de la seule couche de PMN-PT (révélée par diffraction de rayon X, chapitre III). Une étude plus spécifique de l'influence des interfaces sur la permittivité globale de l'hétérostructure et leur évolution avec la température de recuit a été proposée dans la partie précédente.

La permittivité des films recuits à 450 °C (environ 800 sur platine et 950 sur LNO), bien que sensiblement inférieures aux valeurs maximales, sont bien au-delà des performances reportées dans la littérature de matériaux dédiés à des applications diélectriques nécessitant un faible budget thermique comme les condensateurs intégrés [15]. Les permittivités optimales obtenues (aux environs de 1400 sur platine et de 1550 sur LNO), sont du même ordre que celles habituellement reportées dans la littérature (cf. tableau IV.1), mais plus faibles que celles du matériau massif. Nous reviendrons plus en détail, lors de l'étude en fréquence et en température, sur les hypothèses avancées dans la littérature pour expliquer ce point.

La permittivité est généralement supérieure sur LNO quelle que soit la température de recuit, hormis à 700 °C, où celle-ci se dégrade. Cette constatation rejoint les observations réalisées dans la partie 2.3.1, où les résultats sont en faveur des films déposés sur LNO.

Une décroissance des valeurs de pertes diélectriques lorsque la température de recuit augmente de films PMN-PT 70/30 de 800 nm d'épaisseur, est observée figure IV.4 (b), de 450 °C jusqu'aux températures de recuit optimales sur platine et sur LNO (de 2,5 à 2 % environ sur platine et 3,5 jusqu'à 2 % sur LNO). L'amélioration de la qualité cristalline avec la température de recuit serait à l'origine de l'évolution observée. Ainsi les pertes diélectriques de film de PMN-PT 70/30 de 800 nm d'épaisseur déposés sur platine et sur LNO sont globalement proches voir inférieures à celles habituellement reportées dans la littérature (cf. tableau IV.4), quelle que soit la température de recuit.

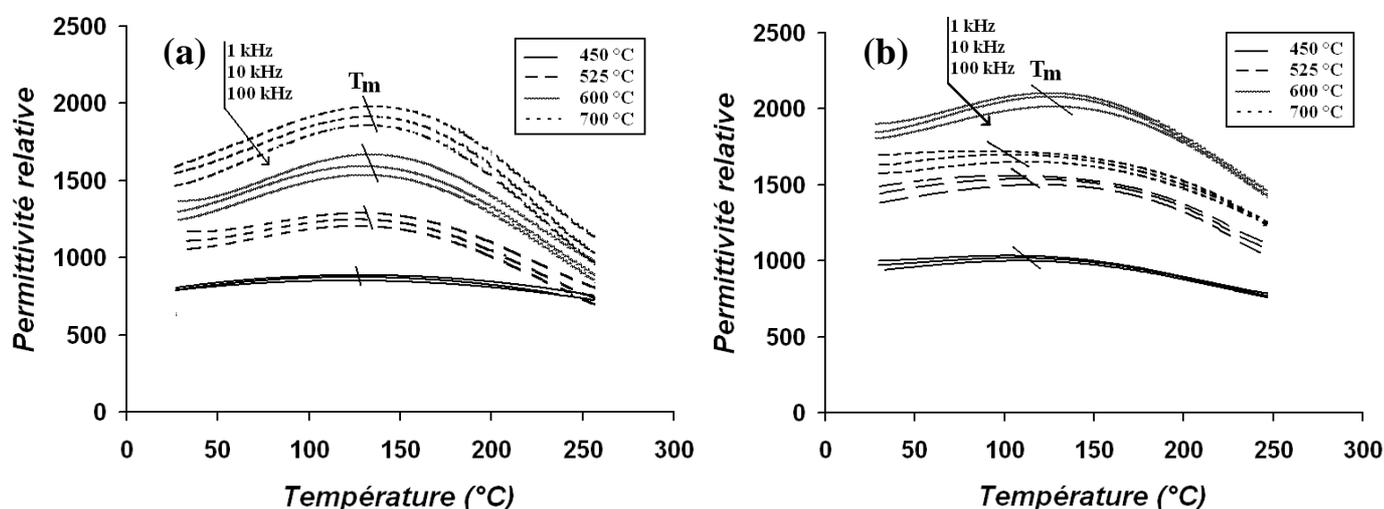
Des mesures de permittivité en température et en fréquence ont été réalisées sur l'ensemble des films étudiés précédemment sur platine (figure IV.5 (a)) et sur LNO (figure IV.5 (b)), afin d'évaluer le caractère relaxeur du PMN-PT, et son évolution avec la température de recuit. En ce qui concerne les films recuits à 450 °C, on constate une très faible dépendance en fréquence et en température de la permittivité, que ce soit sur platine ou sur LNO : la relaxation diélectrique est peu marquée. Cette évolution est un atout supplémentaire pour des applications de type condensateurs intégrés, pour lesquelles une grande stabilité en fréquence et en température est souhaitable. Lorsque la température de recuit augmente, la relaxation diélectrique des couches minces analysées est plus importante : la permittivité augmente avec la fréquence. On constate que le matériau relaxe également en phase paraélectrique, en particulier pour les couches minces déposées sur platine (figure IV.5 (a)), ce malgré le recuit d'électrodes supérieures [3]. Ce phénomène est observé par différents auteurs et pourrait être attribué aux interfaces [19, 20]. Cela pourrait signifier en première approche que l'influence des interfaces

sur les propriétés diélectriques du PMN-PT serait ici plus marquée pour les films déposés sur platine que ceux déposés sur LNO. Ce résultat est en accord avec les conclusions de l'étude des variations des propriétés diélectriques avec l'épaisseur : l'interface LNO/PMN-PT serait de meilleure qualité que l'interface  $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{PMN-PT}$ . La température de maximum diélectrique (température de Curie) croît avec la fréquence pour les films recuits à température optimale (700 °C sur platine, 600 °C sur LNO). C'est un second indicateur du comportement de relaxation des films. Les températures des maximums diélectriques pour les courbes à 10 kHz à ces températures de recuit sont d'environ 135 °C sur platine et 125 °C sur LNO. Ces valeurs sont proches de celles trouvées pour le matériau massif, soit 140 °C pour une céramique et 150 °C pour un monocristal [5]. Lors de l'étude de films de PMN (100) et (111), Kighelman n'observe aucun effet d'orientation sur la température du maximum de permittivité et suggère une différence liée à une fabrication particulière [3]. De même, Zhao et al. [21] ne rapportent pas d'évolution de cette température caractéristique avec l'orientation de monocristaux de PMN-PT. Maria et al. observent également une diminution de la température du maximum de permittivité de couches minces de PMN-PT 70-30 par rapport au matériau massif, qu'ils attribuent à une densité de défauts structuraux supérieure dans le film mince [5]. Ainsi, la qualité cristalline des films déposés sur platine, qui sont au passage très orientés suivant la direction (111), pourrait être supérieure à la qualité cristalline des films polycristallins déposés sur LNO. Nous remarquons que la transition en température semble plus diffuse pour les films déposés sur LNO que sur platine. Si l'on se réfère à l'évolution de ce dernier facteur avec la température de recuit (courbes très plates à 450°C, beaucoup moins à température optimale), on pourrait émettre la même hypothèse que précédemment, à savoir que la qualité cristalline pourrait être meilleure pour les films déposés sur platine, ce qui conforte également les résultats de la partie 2.3.1.

Les températures des maximums diélectriques sont plus difficiles à établir avec précision pour un recuit à 450 °C, car les courbes correspondantes sont très plates (faibles variations avec la température de mesure). Cependant celles-ci semblent être environ 10 °C plus faibles que les températures de maximum de la permittivité pour les recuits à température optimales, sur platine et sur LNO. Ce décalage en température pourrait s'expliquer par un taux de cristallisation plus faible, et donc des inhomogénéités structurales (phases amorphes, défauts cristallins) plus importantes pour les recuits basse température [5].

Les valeurs des maximums de permittivité, même pour les températures de recuit optimales (1900 à 10 kHz sur platine et 2050 à 10 kHz sur LNO), sont très en deçà des valeurs reportées pour le PMN-PT 70/30 massif ( $\epsilon_r$  de 30000 environ) [22]. Ces faibles valeurs vont de pair avec un étalement de la réponse diélectrique en fonction de la température visualisé à travers

une plus grande largeur à mi-hauteur du « pic » de relaxation. Ce phénomène est observé par l'ensemble des auteurs sur les films ferroélectriques relaxeurs. Il est attribué à de nombreux facteurs, tel que la taille de grain (plus faible en couches minces) [1], l'ancrage imposé par le substrat et le développement de contraintes dans le film, effet de volume... Tyunina et al. [19] indiquent qu'une fine couche passive serait responsable de la faible permittivité de leurs films. Par une structure de type « sandwich » (film/couche passive/ électrode), la capacité totale serait alors la somme de capacités associées en série et dépendraient fortement de l'épaisseur de la couche interfaciale. La validité d'un tel modèle peut être révélée par une étude de la permittivité en fonction de l'épaisseur. L'étude réalisée dans le paragraphe 2.3.1 montre que ce modèle est raisonnable vis à vis de nos résultats.



**Figure IV.5 :** Evolution de la permittivité relative de films PMN-PT 70/30 déposés sur platine (a) et sur LNO (b) en fonction de la température et de la fréquence pour des températures de recuit variant de 450 à 700°C.

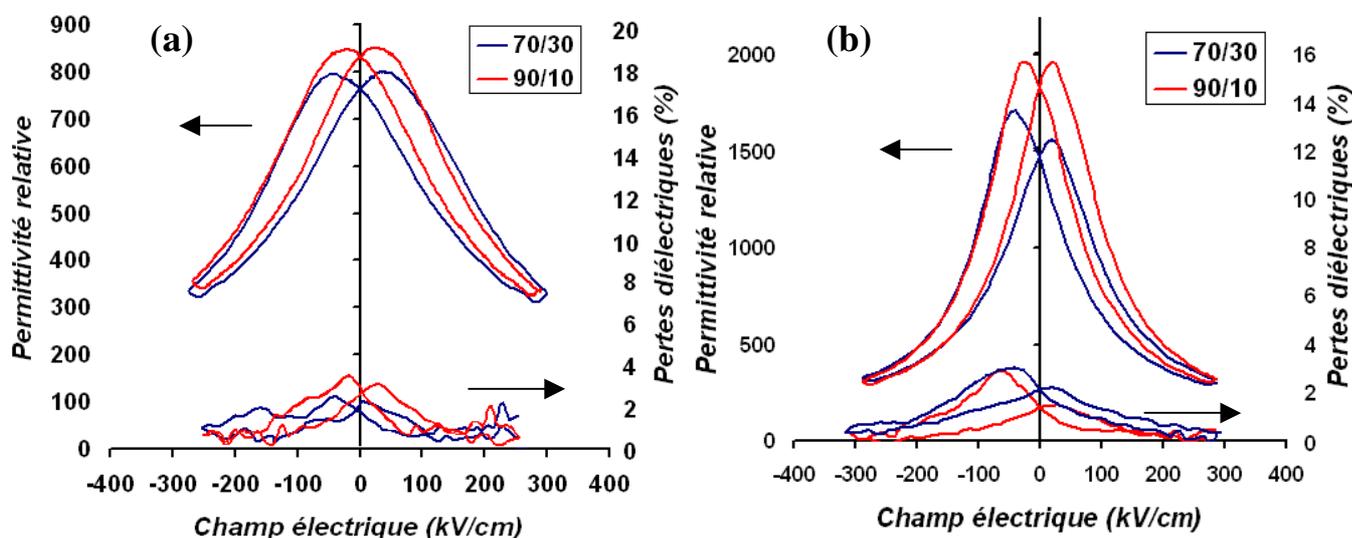
### 2.3.3 Comparaison des propriétés de PMN-PT 70/30 et 90/10

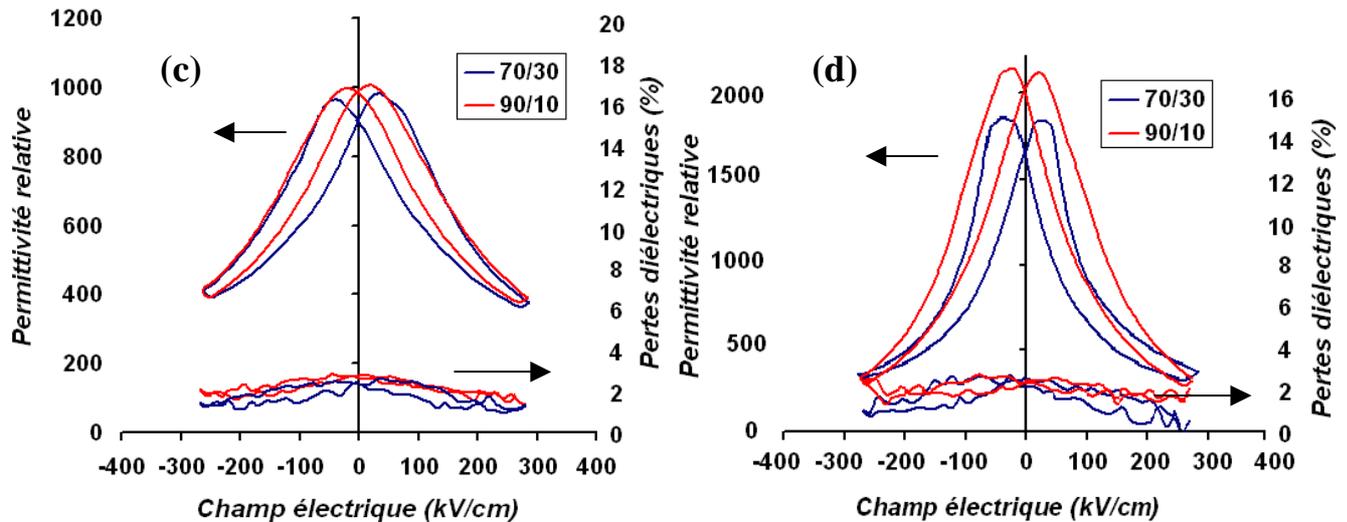
Le rapport entre le taux de PMN et celui de PT influence de manière significative les propriétés diélectriques du matériau massif (cf. chapitre I). Ainsi, en faisant varier la concentration en titane, ces propriétés remarquables peuvent être ajustées au plus proche des spécifications requises par le cahier des charges d'une éventuelle application. Il a été démontré par exemple, qu'en fixant le taux de titane à 10 %, le matériau se comporte en tant que ferroélectrique-relaxeur [23]. La température correspondante au maximum de permittivité relative peut également être ajustée à la température souhaitée en modifiant

simplement le rapport PMN/PT. Des études de dépôts de PMN-PT à composition variable sous forme de couches minces, indiquent des modifications des propriétés diélectriques assez semblables à celles rencontrées dans le matériau massif sous forme de céramique ou sous forme de monocristal [7].

L'influence de la composition sur les propriétés diélectriques des couches minces de PMN-PT, a été étudiée à l'aide de films de 800 nm d'épaisseur recuits à 450 °C et à température optimale, de composition 70/30 et 90/10 déposés sur LNO et sur platine. Des mesures de permittivité et de pertes diélectriques à 10 kHz, en fonction du champ électrique statique appliqué, ont été réalisées à température ambiante (figure IV.6). Les valeurs des paramètres remarquables (permittivité maximum, champ coercitif  $E_c$  moyen et champ interne  $E_i$ ) sont reportées dans le tableau IV.2. Quel que soit le type d'électrode et la température de recuit, les valeurs de permittivité maximales sont toujours supérieures à température ambiante, pour les compositions 90/10 (exemple  $\epsilon_r = 2100$  (90/10),  $\epsilon_r = 1800$  (70/30) pour des couches minces de PMN-PT déposées sur LNO recuites à 600 °C), en accord avec la littérature [7]. Cependant la différence est plus marquée lorsque le PMN-PT est recuit à température optimale sur LNO ou sur platine qu'à basse température (450 °C). Les valeurs des champs électriques des maximums de permittivité relative, qui correspondent aux champs coercitifs, sont également plus faibles pour cette composition, indiquant un caractère ferroélectrique moins marqué au profit d'un comportement relaxeur. Ce point sera confirmé ultérieurement par les mesures ferroélectriques (paragraphe 3.3).

Les valeurs de pertes diélectriques ne sont guère modifiées avec la composition, et restent globalement en dessous des 3 %, quels que soient le champ électrique, la température de recuit, l'électrode ou la composition du film de PMN-PT.





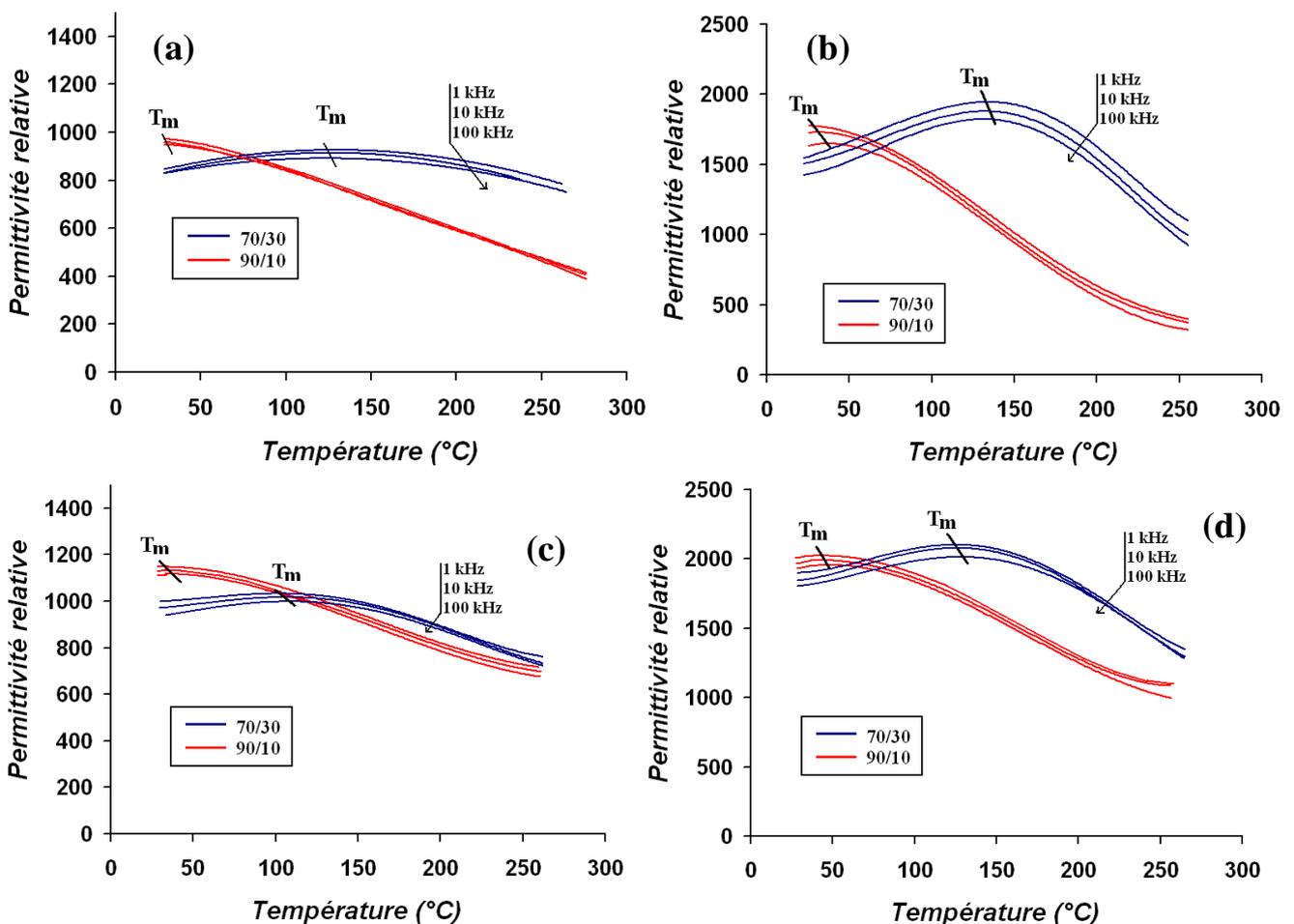
**Figure IV.6 :** Comparaison de l'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction du champ électrique pour des rapports de PMN/PT 70/30 et 90/10, réalisé sur des films de 800 nm recuits à 450 °C déposés sur platine (a), 700 °C sur platine (b), 450 °C sur LNO (c) et 600 °C sur LNO (d).

Electrode inférieure	Température de recuit	Composition	$\epsilon_{r \max}$	$E_c$ moyen (kV/cm)	$E_i$ (kV/cm)
TiOx/Pt	450°C	70/30	800	43	2,5
		90/10	840	27	2
	700°C	70/30	1650	35	6
		90/10	1950	25	1
LaNiO3	450°C	70/30	950	42	7
		90/10	1000	23	2,5
	600°C	70/30	1800	35	5
		90/10	2100	22	2,5

**Tableau IV.2 :** Influence de la composition (70/30 et 90/10) de couches minces de PMN-PT sur la permittivité maximale le champ coercitif  $E_c$  moyen et le champ interne  $E_i$ .

La dépendance en fréquence (de 1 à 100 kHz) et en température de la permittivité relative de couches minces de PMN-PT 70/30 et 90/10 est représenté figure IV.7 pour différentes températures de recuit (450 °C et optimale) et pour les deux types d'électrodes (platine et LNO). On observe tout d'abord un décalage de la température correspondante au maximum de permittivité (température de Curie) pour les compositions 90/10 par rapport à la composition 70/30, qui s'approche de la température ambiante (entre 25 et 35 °C) quelles que soient la température de recuit ou l'électrode sous-jacente. Ce constat est en accord avec les données relatives au matériau massif, pour lequel on relève un maximum relatif de permittivité à température ambiante. Les valeurs des maximums de permittivité sont assez proches pour les deux compositions, généralement un peu supérieures en 90/10 pour un recuit à 450 °C (figure

IV.7 (a) et (c)), et supérieures en 70/30 pour un recuit à température optimale (figure IV.7 (b) et (d)). Ainsi, seuls les films recuits à température optimales sont en accord avec les évolutions observée pour le matériau massif : la composition 70/30 est réputée très proche du maximum absolue de permittivité. Bien que la décroissance de la concentration en titane doive modifier le comportement ferroélectrique des films de composition 70/30 vers un comportement plus relaxeur, nous n’observons pas de différence importante concernant la relaxation des films 90/10 par rapport aux films 70/30 : la relaxation en fréquence est faible à 450 °C (figure IV.7 (a) et (c)), plus prononcée à température de recuit optimale (figure IV.7 (b) et (d)). On constate toutefois que la variation avec la température de la permittivité de 25 à 260 °C pour un recuit à 450 °C est plus importante pour le PMN-PT 90/10, en particulier sur platine (figure IV.7 (a)). La monotonie des courbes correspondantes au PMN-PT 90/10 explique en partie cette constatation; une observation sur une gamme de température plus large permettrait de mieux distinguer les différences éventuelles.



**Figure IV.7 :** Comparaison de l’évolution de la permittivité en fonction de la température et de la fréquence pour des rapports de PMN/PT 70/30 et 90/10, mesurée sur des films de 800 nm recuits à 450 °C déposés sur platine (a), 700 °C sur platine (b), 450 °C sur LNO (c) et 600 °C sur LNO (d).

### III - Caractérisations ferroélectriques

#### 3.1 Etude bibliographique

L'étude bibliographique en rapport avec les propriétés ferroélectriques de couches minces de PMN-PT révèlent de nombreuses similitudes avec le matériau massif. On note tout d'abord un caractère ferroélectrique peu marqué par rapport aux matériaux ferroélectriques classiques tel que les couches minces de PZT par exemple. La différence s'explique par une température de Curie plus faible du PMN-PT et un comportement relaxeur marqué, en particulier lorsque le taux de titane est faible. Ainsi, tout comme pour le PMN-PT massif, le caractère ferroélectrique s'amenuise lorsque le taux de titane diminue [7].

Des champs électriques très élevés en couches minces sont généralement requis pour atteindre des valeurs de polarisation identiques aux céramiques ou monocristaux de PMN-PT. Ce phénomène est à rapprocher des faibles valeurs de permittivité du PMN-PT en couches minces par rapport au matériau massif [9].

Le tableau IV.3 expose quelques résultats concernant les propriétés ferroélectriques de couches minces de PMN-PT reportés dans la littérature. Les valeurs de polarisation maximales, rémanentes et les valeurs de champs coercitifs dépendent directement de nombreux paramètres constitutifs du matériau, telles que la composition, l'orientation ou l'épaisseur du film de PMN-PT. D'un point de vue général, ces valeurs sont aux environs de  $P_{\max} = 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_r = 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $E_c = 28 \text{ kV}/\text{cm}$ .

Composition PMN/PT	Substrat	Orientation préférentielle	Epaisseur (nm)	Polarisation maximale ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Polarisation rémanente ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Champ coercitif (kV/cm)	Ref.
67/33	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	(110)	500	47	13,7	29,3	[2]
70/30	SrRuO <sub>3</sub> /LaAlO <sub>3</sub>	(100)	1500	30	5	11	[5]
70/30	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	(100)	150-700	25	6	30	[7]
90/10	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	(100)	150-700	21	5,5	28	[7]
68/32	LSCO/MgO	(100)	250	20	5	28	[8]
90/10	LSCO/MgO	(100)	500-1000	30	20	25	[9]
70/30	LSCO/MgO	(100)	500-1000	24	9	20	[9]
70/30	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	(100)	1350	36	10	25	[11]
70/30	PT/Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	(111)	1350	41	11,7	25	[11]
90/10	TiN/SiO <sub>2</sub> /Si	(110)	500	20-15	6-8	35-65	[24]

*Tableau IV.3 : Synthèse de résultats de mesures des propriétés ferroélectriques reportées dans la littérature.*

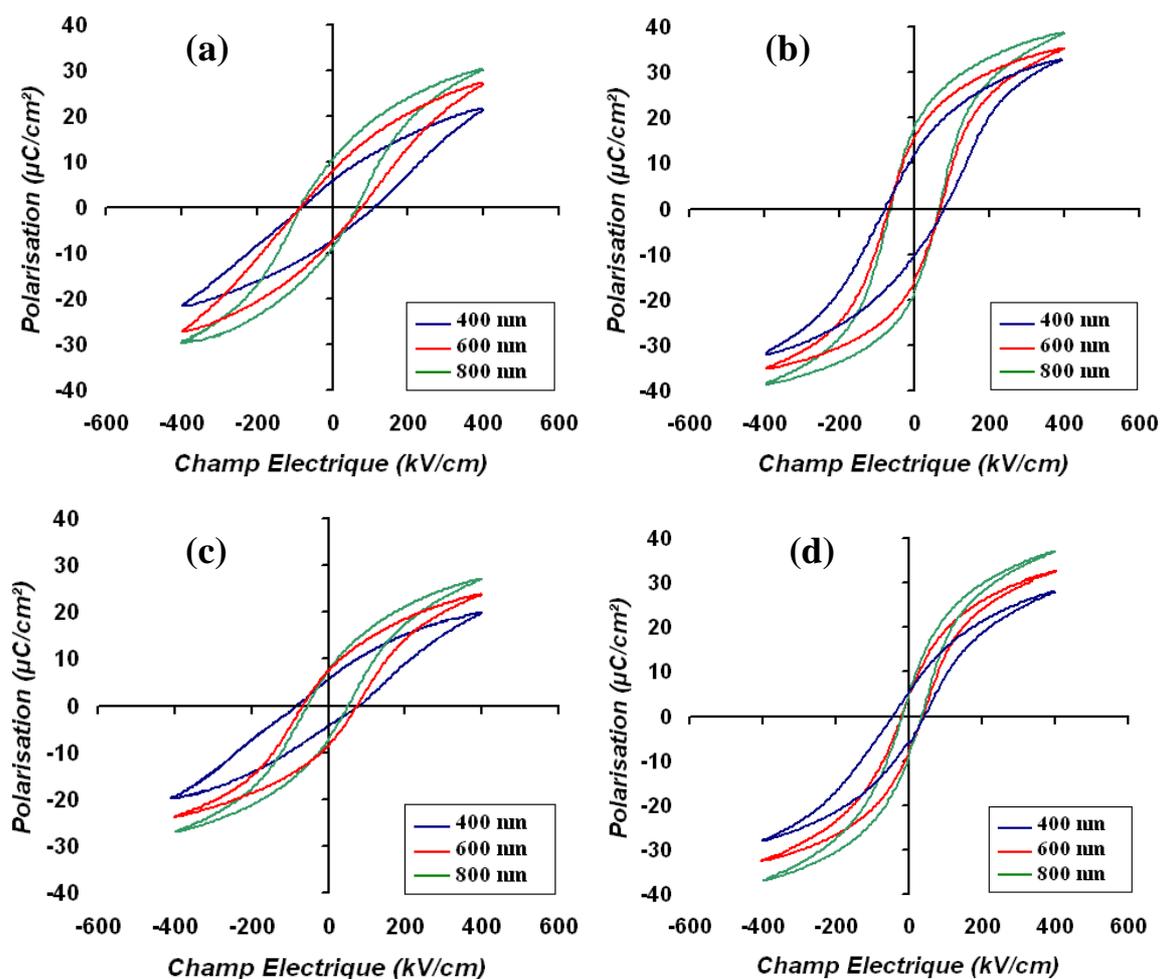
## 3.2 Résultats

### 3.2.1 Influence de l'épaisseur de PMN-PT

L'influence de l'épaisseur sur les propriétés ferroélectriques de couches minces de PMN-PT 70/30 recuites à 450 °C et à température optimales, déposées sur platine et sur LNO est illustrée figure IV.8. Les valeurs caractéristiques sont reportées dans le tableau IV.4. Nous observons pour l'ensemble des cas des comportements assez similaires avec l'épaisseur du film. D'un point de vue général, nous remarquons que les cycles d'hystérésis ont tendance à s'incliner lorsque l'épaisseur diminue (les polarisations maximales et rémanentes diminuent, les champs coercitifs augmentent). D'après Tagantsev [25], un tel comportement en fonction de l'épaisseur de la couche ferroélectrique peut trouver ses origines aux interfaces. La présence par exemple d'une couche passive, également soupçonnée pour expliquer les tendances observées des propriétés diélectriques avec l'épaisseur (paragraphe 2.3.1), est à même de générer un tel effet.

On constate également que le champ coercitif augmente lorsque l'épaisseur diminue quel que-soit le recuit ou la nature de l'électrode inférieure. Ce phénomène pourrait être attribué au blocage des parois de domaine à l'interface film/électrode par des centres de fixation (défauts cristallins, pollution extérieure, couche passive...). La conséquence sur le film est d'autant plus grande que celui-ci est mince. Les domaines seront donc d'autant plus difficiles à renverser que l'épaisseur du film est faible, d'où une augmentation du champ coercitif. Des grains de taille de plus en plus faible lorsque l'épaisseur diminue pourraient également expliquer en partie ces observations par effet des centres de fixation aux joints de grains ou tout simplement par effet de confinement. E. Fribourg- Blanc observe une augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur (de 0,2 à 1  $\mu\text{m}$  environ pour une épaisseur variant de 70 à 600 nm) des films de PMN-PT 70/30 déposés sur platine et recuits à 700 °C [20]. Là encore il est difficile de mettre en évidence une quelconque influence de l'épaisseur sur les champs internes, cependant les valeurs semblent un peu plus élevées sur LNO que sur platine.

Ces constatations sont conformes à la littérature où des tendances tout à fait semblables sont reportées [7, 22, 26]. La dépendance en épaisseur des propriétés ferroélectriques est similaire à celle de la permittivité, et trouve certainement son origine au travers des mêmes mécanismes [7].



**Figure IV.8 :** Evolution des cycles ferroélectriques  $P(E)$  de films de PMN-PT 70/30 en fonction de l'épaisseur sur platine recuit à 450 °C (a) et 700 °C (b), sur LNO recuit à 450 °C (c) et à 600 °C (d).

Electrode inférieure	Température de recuit	Epaisseur (nm)	$P_{\text{max}}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ ( $\text{kV}/\text{cm}$ )	$E_i$ ( $\text{kV}/\text{cm}$ )
TiO <sub>x</sub> /Pt	450 °C	400	22	6	100	2,5
		600	26	7,5	87	5
		800	29	10	78	2,5
	700 °C	400	32	11	76	2,5
		600	35	16	70	1
		800	38	18	64	1
LaNiO <sub>3</sub>	450°C	400	19	5	78	3
		600	24	9	70	5
		800	26	8	55	5
	600 °C	400	27	4	45	5
		600	32	5	30	7
		800	35	6	25	8

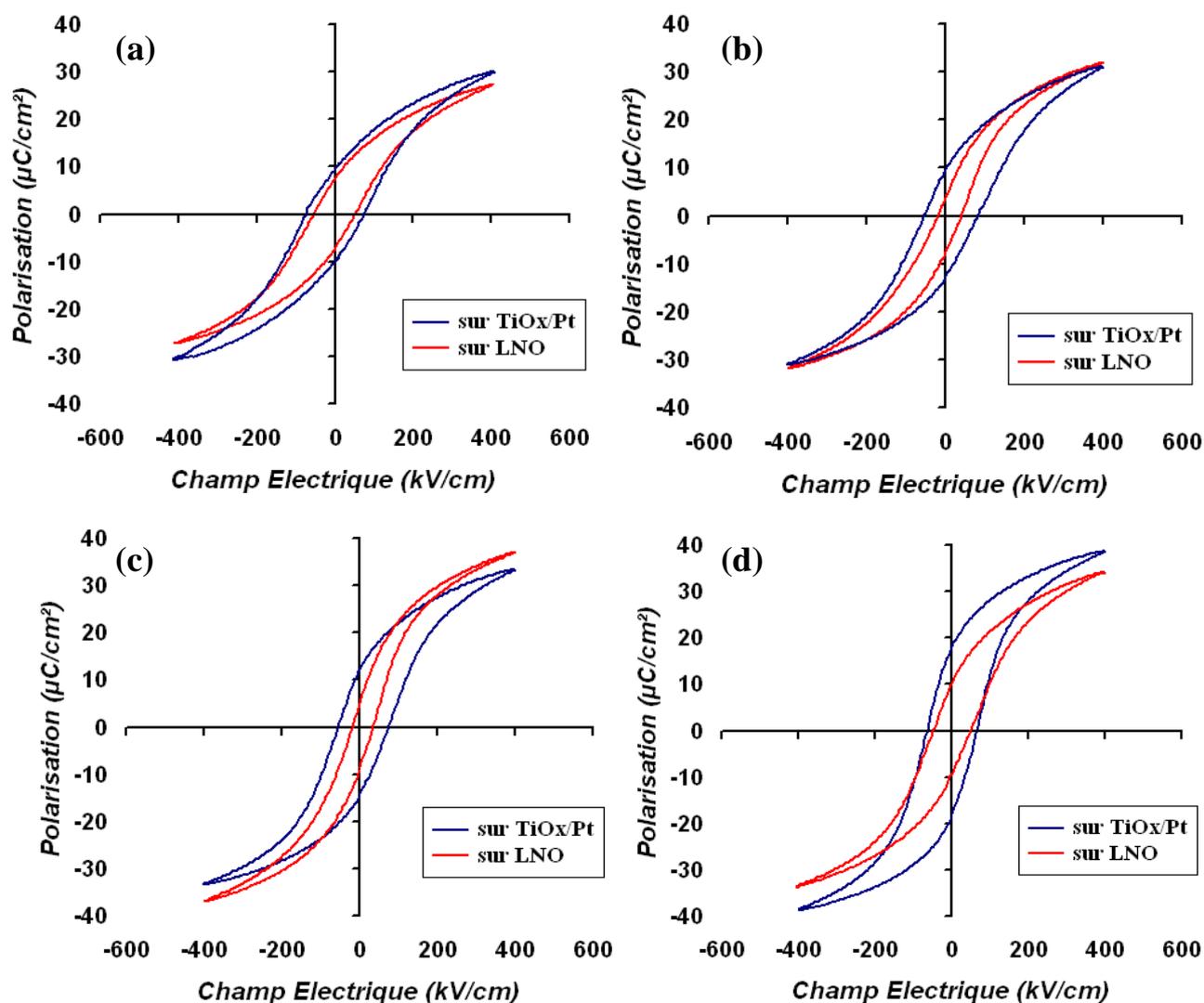
**Tableau IV.4 :** Influence de l'épaisseur sur les paramètres ferroélectriques caractéristiques de couches minces de PMN-PT 70/30 recuits à 450 °C et à température optimale et déposées sur platine et sur LNO.

### 3.2.2 Influence de la température de recuit du PMN-PT

Les films minces de PMN-PT dont les propriétés diélectriques ont été étudiées dans la partie précédente ont été repris en vue de leurs caractérisations ferroélectriques. L'épaisseur des films, recuits de 450 à 700 °C sur platine et sur LNO, reste ainsi fixée pour la présente étude à 800 nm et la composition choisie est 70/30. L'influence de la température de recuit sur les propriétés ferroélectriques des films minces est reportée figure IV.9. Les valeurs des propriétés ferroélectriques caractéristiques tirées de la figure IV.9 sont indiquées tableau IV.5.

Tout d'abord, le caractère ferroélectrique des couches minces de PMN-PT recuits à 450 °C est avéré sur les deux types d'électrodes. Ce résultat confirme que la phase pérovskite est bien formée à une température de cristallisation aussi basse, car les propriétés ferroélectriques du PMN-PT ne peuvent être observées qu'en phase pérovskite (possibilité également d'un mélange de phase : amorphe + perovskite, perovskite + pyrochlore...).

On observe pour les deux types d'électrodes une augmentation de la polarisation maximale avec la température de recuit jusqu'aux températures de cristallisation optimales (700 °C sur platine et 600 °C sur LNO), de 29 à 39  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  sur platine et 26 à 35  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  sur LNO. Ces valeurs sont du même ordre, voir supérieures pour les températures de recuit optimales, que celles habituellement reportées dans la littérature (cf. tableau IV.3). La valeur chute ensuite à 32  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour un recuit à 700 °C sur LNO. La hausse de polarisation maximale peut être attribuée à une meilleure cristallisation lorsque la température de recuit augmente : le nombre de cristallites, contribuant à la polarisation globale du matériau, augmente. On observe également une diminution du champ coercitif avec la température de recuit sur LNO et sur platine de 450 °C à température de recuit optimale, respectivement de 55 à 25 kV/cm et de 78 à 64 kV/cm. Cette variation peut également s'expliquer en termes d'amélioration cristalline. En effet, la plus grande densité de défauts cristallins pour les températures de recuit les plus faibles tend à augmenter l'effet de blocage des parois de domaines. Ainsi, il faudra davantage d'énergie (c'est à dire un champ électrique plus important) pour orienter les domaines ferroélectriques du matériau. Le champ coercitif augmente ensuite brutalement de 25 kV/cm pour un recuit à 600 °C à 49 kV/cm pour un recuit à 700 °C sur LNO. Cette variation pourrait s'expliquer par une dégradation de l'interface avec l'électrode inférieure à partir de 700 °C. En effet, une diminution de l'intensité des pics de cristallisation du LNO est observée à partir de 700 °C, indiquant une dégradation de sa structure cristalline. Les valeurs obtenues de champ coercitif, en particulier sur platine, sont globalement supérieures à celles habituellement reportées dans la littérature (cf. tableau IV.3).



**Figure IV.9 :** Evolution des cycles ferroélectriques  $P(E)$  de films de PMN-PT 70/30 de 800 nm en fonction du type d'électrodes et de la température de recuit à 450 °C (a), 525 °C (b), 600 °C (c) et 700 °C (d).

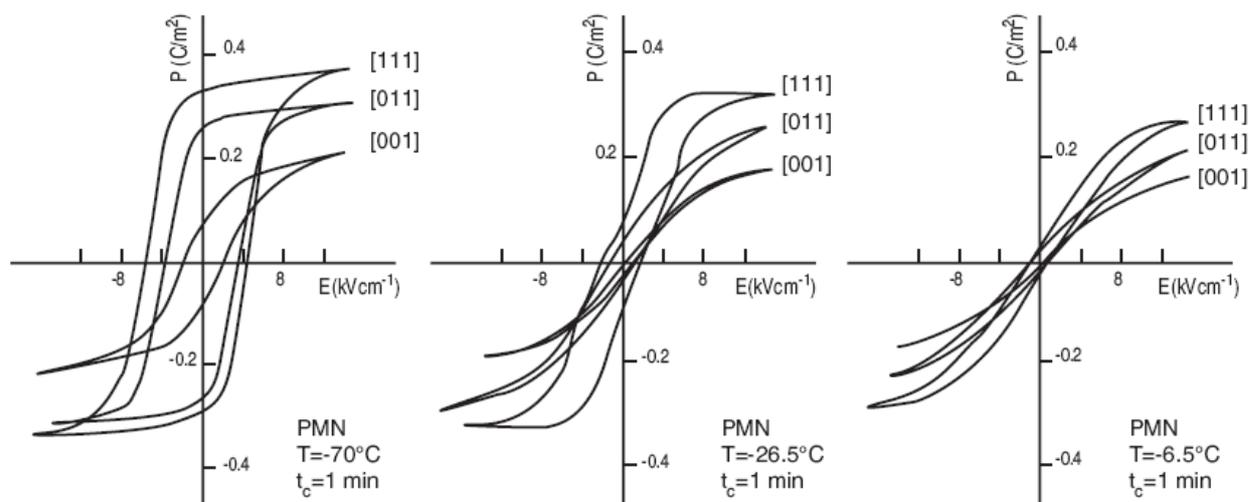
Electrode inférieure	Température de recuit	$P_{\max}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ ( $\text{kV}/\text{cm}$ )	$E_i$ ( $\text{kV}/\text{cm}$ )
TiO <sub>x</sub> /Pt	450 °C	29	10	78	2,5
	525 °C	30	11.5	70	10
	600 °C	33	13.5	68	5
	700 °C	38	18	64	1
LaNiO <sub>3</sub>	450 °C	26	8	55	5
	525 °C	31	7	30	10
	600 °C	35	6	25	8
	700 °C	32	10	49	1

**Tableau IV.5 :** Influence de la température de recuit sur les paramètres ferroélectriques caractéristiques de couches minces de PMN-PT 70/30 de 800 nm d'épaisseur.

Les valeurs de champ interne sont comprises entre 1 et 10 kV/cm et semblent indépendante de la température de recuit. Les champs internes, sont habituellement attribués à la présence de charges d'espace et de contraintes dans le film [27].

L'évolution de la polarisation rémanente avec la température de recuit diffère selon le type d'électrode utilisée. La polarisation rémanente augmente de 10 à 18  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  sur platine, et diminue de 8 à 6  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  sur LNO. Si l'on compare la forme des cycles P(E) mesurés sur platine et sur LNO à 450 °C et à température optimale, on observe que le caractère ferroélectrique est beaucoup plus marqué sur platine : les valeurs de polarisation maximales, rémanentes et les valeurs de champ coercitif sont toutes supérieures. Park et al. [11] observe un comportement identique de la polarisation en fonction du champ électrique, pour une composition 70/30. L'orientation du film, serait à l'origine de cette distinction. En effet, pour un taux de titane inférieur à la frontière de phase morphotropique, le PMN-PT sous sa forme massive cristallise en phase rhomboédrique si le taux de titane est suffisant (cas du PMN-PT 70/30). Pour les compositions pauvres en titane (ex : le PMN), cette phase est induite par application d'un champ électrique suffisamment intense [28]. Or la direction suivant les plans (111) en phase rhomboédrique, correspond à la direction la plus favorable de la polarisation, c'est à dire celle de la polarisation spontanée. Ainsi, l'application d'un champ électrique suivant la direction (111) conduit théoriquement à des valeurs maximales de polarisation. Cette affirmation a été démontrée expérimentalement; la figure IV.10 présente par exemple l'évolution des cycles P(E) suivant l'orientation d'un monocristal de PMN pour différentes températures [29]. On remarque un hystérésis beaucoup plus marqué (valeurs de polarisation et de champ coercitif supérieures) suivant l'orientation (111) par rapport à l'orientation (001).

En ce qui concerne les couches minces étudiées, il est difficile d'affirmer avec certitude que celles-ci se présentent effectivement sous forme de réseau de mailles rhomboédriques. En effet, bien que la composition choisie de PMN-PT (70/30) corresponde en massif à cette phase, les contraintes dans le plan du film induites par le substrat sont tout à fait en mesure de déformer les mailles à l'échelle nanoscopique. Les mesures et observations réalisées par microscopie électronique à transmission haute résolution (chapitre III) manquent de précision pour permettre la détermination de la maille cristalline en moyenne des couches minces. De la diffraction haute résolution de type quatre cercles serait en mesure de fournir d'avantage d'informations. Cependant, les évolutions des cycles ferroélectriques observées entre les films de PMN-PT déposés sur platine (orientés (111)) et ceux déposés sur LNO (polycristallin à orientation (100) majoritaires) semble tout à fait en accord avec l'hypothèse d'un réseau de maille majoritairement rhomboédrique.



**Figure IV.10 :** Comportement de la polarisation en fonction du champ électrique pour trois orientations cristallographiques d'un monocristal de PMN [29].

### 3.2.3 Comparaison des propriétés de PMN-PT 70/30 et 90/10

Les valeurs de polarisation maximales, rémanentes et les champs coercitifs diminuent fortement pour les films PMN-PT de compositions 90/10, par rapport aux compositions 70/30, indépendamment de la température de recuit ou de la nature de l'électrode inférieure (figure IV.11 et tableau IV.5), en accord avec ce que l'on peut observer dans la littérature pour le matériau massif ou en couches minces [7, 30].

Lorsque le taux de titane diminue, la température de Curie du matériau diminue également, comme l'indique le déplacement de la température correspondante au maximum de permittivité vers les plus basses températures figure IV.7. Ainsi, le cycle d'hystérésis  $P(E)$ , témoin du caractère ferroélectrique de la couche mince, est très atténué. Dans les matériaux relaxeurs lorsque la température est proche de celle du maximum de permittivité relative (cas du PMN-PT 90/10), aucun domaine ferroélectrique macroscopique stable ne devrait en principe être observé [31]. Ainsi, contrairement au PMN-PT 70/30 ou au PZT, les couches minces de PMN-PT 90/10 sont caractérisées par une très faible hystérésis des propriétés ferroélectriques et de très faibles valeurs de polarisation rémanentes. Les valeurs de champs coercitifs obtenus sont globalement un peu plus importantes que les valeurs obtenues par les  $\epsilon_r(E)$  (paragraphe 2.2.3) sur des films analogues. La fréquence de mesure plus élevée pour les  $\epsilon_r(E)$  (10 kHz contre 50 Hz pour les mesures ferroélectriques) explique ces différences.

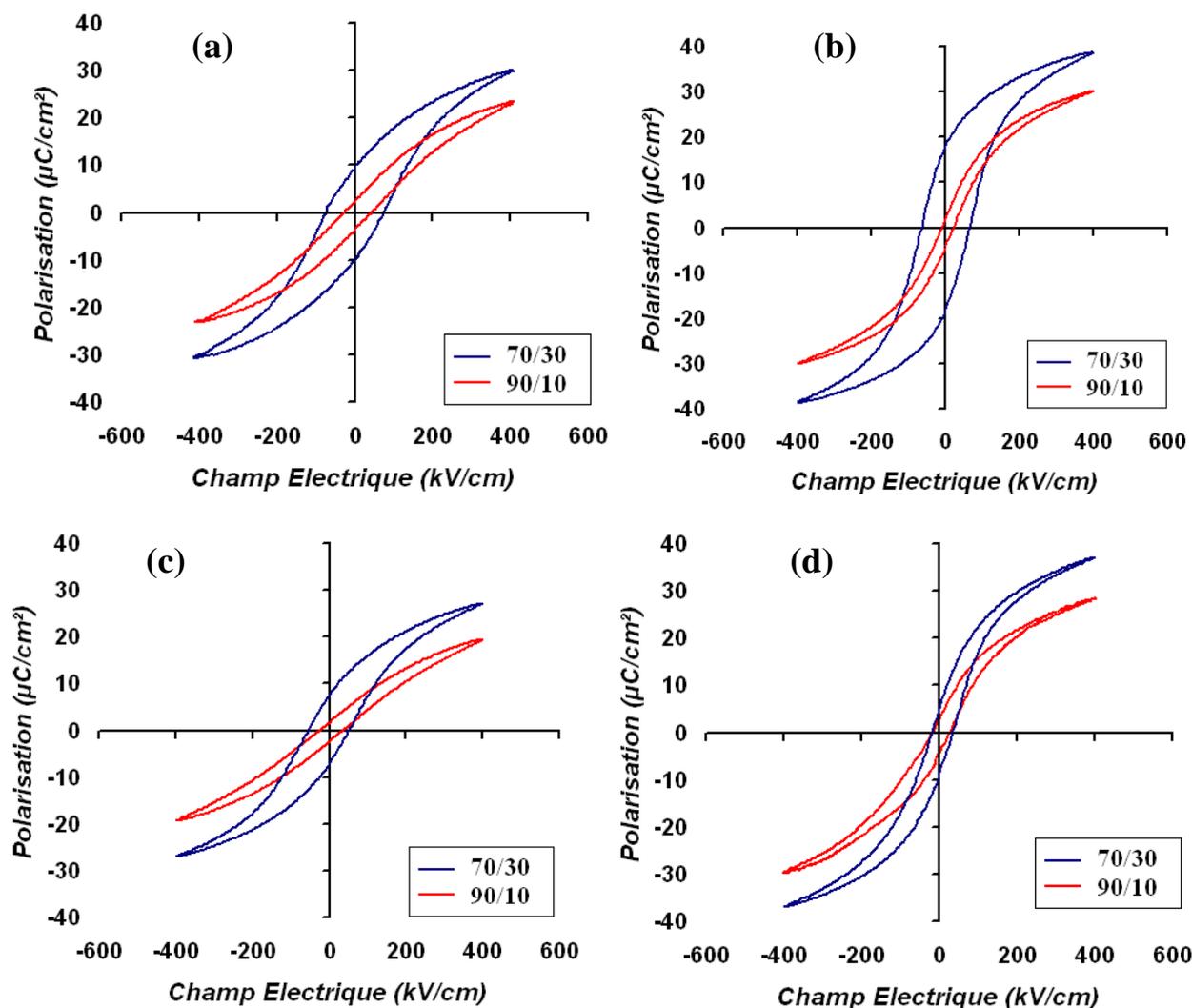


Figure IV.11 : Evolution des cycles ferroélectriques  $P(E)$  de films de PMN-PT de 800 nm d'épaisseur en fonction de la composition, déposés sur platine recuit à 450 °C (a) et 700 °C (b), déposés sur LNO recuit à 450 °C (c) et à 600 °C (d).

Electrode inférieure	Température de recuit	Composition	$P_{\max}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ ( $\text{kV}/\text{cm}$ )	$E_i$ ( $\text{kV}/\text{cm}$ )
TiO <sub>x</sub> /Pt	450 °C	70/30	29	10	78	2,5
		90/10	22	4	38	3
	700 °C	70/30	38	18	64	1
		90/10	28	3	15	5
LaNiO <sub>3</sub>	450 °C	70/30	26	8	55	5
		90/10	18	3	30	2
	600 °C	70/30	35	6	25	8
		90/10	26	5	23	5

Tableau IV.6 : Influence de la composition sur les paramètres ferroélectriques caractéristiques de couches minces de PMN-PT de 800 nm d'épaisseur, recuits à 450 °C et température optimale et déposées sur platine et sur LNO.

## IV - Caractérisations électromécaniques

### 4.1 Etude bibliographique

Le caractère piézoélectrique des matériaux ferroélectriques sous forme de couches minces est relativement difficile à quantifier, car les grandeurs à mesurer sont des déplacements très faibles de l'ordre de quelques picomètres à quelques angströms générés par un champ électrique (effet piézoélectrique indirect), ou de faibles courants induits par une déformation mécanique (effet piézoélectrique direct). A ces difficultés s'ajoute la configuration des échantillons ; les films sont toujours liés mécaniquement à leur substrat. Des techniques spécifiques ont été développées pour palier au mieux ces difficultés propres aux couches minces (cf. chapitre II). L'AFM en mode piézo-réponse (PFM en anglais), malgré les précautions requises propres à l'étalonnage des appareils et les difficultés avérées du point de vue interprétation et quantification (l'unité arbitraire est, par précaution, couramment utilisée pour comparer les évolutions des coefficients piézoélectriques), est l'une des techniques les plus utilisées dans la littérature pour les caractérisations électromécaniques de couches minces de PMN-PT. Parmi les différents coefficients quantifiables, le coefficient piézoélectrique  $d_{33\text{eff}}$  est le plus souvent reporté pour les couches minces de PMN-PT (cf. tableau IV.7). Cela s'explique d'une part car ce coefficient est l'un des plus couramment exploité pour des applications dans les microsystèmes et d'autre part car il est le plus directement et facilement quantifiable parmi les coefficients liés à l'effet piézoélectrique direct. Les valeurs reportées sont assez disparates, dépendantes comme pour les propriétés diélectriques et ferroélectriques de nombreux facteurs (composition, épaisseur, orientation etc. du film mince de PMN-PT). On constate que les valeurs sont très faibles par rapport au matériau massif, ou le coefficient  $d_{33}$  peut atteindre 2500 pm/V pour des monocristaux de PMN-PT [32]. Cette différence serait la conséquence de l'ancrage du film par le substrat et des faibles valeurs de permittivité par rapport au matériau massif [3]. En revanche, le coefficient électrostrictif  $Q_{33}$  mesuré en couche mince est généralement du même ordre que celui mesuré pour le matériau massif (exemple  $Q_{33} = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ m}^4\text{C}^{-2}$  pour un monocristal de PMN orienté suivant les plans (111) [33] ,  $Q_{33} = 1.9 \times 10^{-2} \text{ m}^4\text{C}^{-2}$  pour une céramique PMN-PT 90/10 [34]).

Composition PMN/PT	Méthode de Caractérisation	Orientation préférentielle	Epaisseur (nm)	$d_{33\text{eff}}$ (pm/V)	$d_{31\text{eff}}$ (pm/V)/ $e_{31\text{eff}}$ (C/m <sup>2</sup> )	$M_{33}$ m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup>	$Q_{33}$ m <sup>4</sup> C <sup>-2</sup>	Ref.
100/0	Interférométrie	(111)	770	90	X	$9,87 \cdot 10^{-18}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	[3]
93/7	PFM	(100)	500-1000	80	X	X	$6,6 \cdot 10^{-2}$	[9]
70/30	PFM	(100)	500-1000	100	X	X	$1,4 \cdot 10^{-2}$	[9]
90/10	PFM	(100)	100-400	10-80	X	X	X	[10]
70/30	Pression pneumatique	(100)	1350	170-183	-78/X	X	X	[11]
70/30	Pression pneumatique	(111)	1350	95-100	-49/-4,5	X	X	[11]
93/07	PFM	(100)	900	100	X	X	$4,9 \cdot 10^{-2}$	[12]
100/00	Flexion de substrat	(111)	500	X	-40/X	X	X	[35]
90/10	PFM	(001) LAO	X	10	X	X	X	[36]
90/10	PFM	(001) LSAT	X	55	X	X	X	[36]
90/10	PFM	(001) STO	X	55	X	X	X	[36]
90/10	PFM	(001) MgO	X	70	X	X	X	[36]
90/10	Interférométrie	polycristallin	400	70	X	X	X	[37]
70/30	Interférométrie	(001)	500	27	X	X	X	[38]
61/39	SPM	(001)/(-100)	2500	100-120	X	X	X	[39]

*Tableau IV.7 : Synthèse de résultats de mesures des propriétés piézoélectriques reportées dans la littérature. X correspond à une donnée non communiquée par l'auteur.*

## 4.2 Mesure du coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$

### 4.2.1 Influence de l'épaisseur des films de PMN-PT

Le coefficient piézoélectrique  $d_{33\text{eff}}$  est mesuré par interférométrie laser en fonction d'un champ électrique statique variant de + ou - 300 kV/cm. Les valeurs reportées au sein de ce chapitre correspondront, si aucune précision n'est apportée, aux valeurs de  $d_{33\text{eff}}$  maximales (cf. chapitre II). L'influence de l'épaisseur des films de PMN-PT sur le coefficient piézoélectrique  $d_{33\text{eff}}$  a été étudiée pour des films d'épaisseur moyenne variant de 200 à 800 nm. La composition étudiée est 70/30. Les films sont recuits à 450 °C et à la température optimale, et déposés sur platine et sur LNO. On observe figure IV.12 des tendances tout à fait similaires quelle que soit la nature de l'électrode inférieure ou la température de recuit, à savoir une augmentation du coefficient piézoélectrique  $d_{33\text{eff}}$  avec l'épaisseur du film (par exemple augmentation de 35 à 80 pm/V pour des films de PMN-PT déposés sur platine et recuits à 700 °C, de 200 à 800 nm (figure IV.12 (b)). Ces évolutions sont conformes à ce que l'on peut trouver dans la littérature pour les couches minces de PMN-PT [10] ou pour d'autres matériaux ferroélectriques [40]. Des hypothèses sont avancées pour expliquer ce comportement, telles que la présence d'une couche

interfaciale entre le film et les électrodes dont l'influence sur les propriétés effectives du film serait plus grande lorsque ce dernier est de faible épaisseur. Des contraintes résiduelles liées à la présence du substrat, d'intensité plus ou moins importante selon l'épaisseur de la couche mince de PMN-PT, pourraient également contribuer à un tel comportement. Des études ont montré qu'en réalisant des îlots de  $0,25 \mu\text{m}$  sur  $0,25 \mu\text{m}$  au travers d'un film de PNZT (donc en relâchant partiellement les contraintes) déposé sur des électrodes de LSCO, il était possible d'augmenter d'un facteur 2 le coefficient piézoélectrique par rapport aux valeurs mesurées sur un film continu [41].

Les valeurs de  $d_{33\text{eff}}$  sont assez proches de celles mesurées sur PZT au MIMM (de l'ordre de  $85 \text{ pm/V}$  pour un film de  $800 \text{ nm}$  de PZT déposé sur platine, contre  $80 \text{ pm/V}$  pour un film de  $800 \text{ nm}$  de PMN-PT 70/30 recuit à température optimale sur platine).

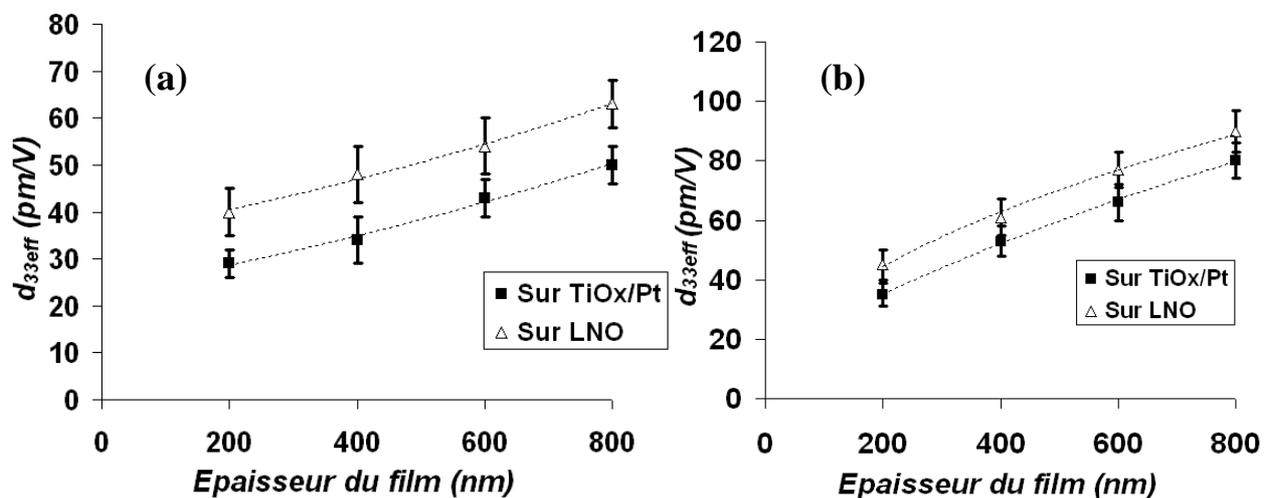
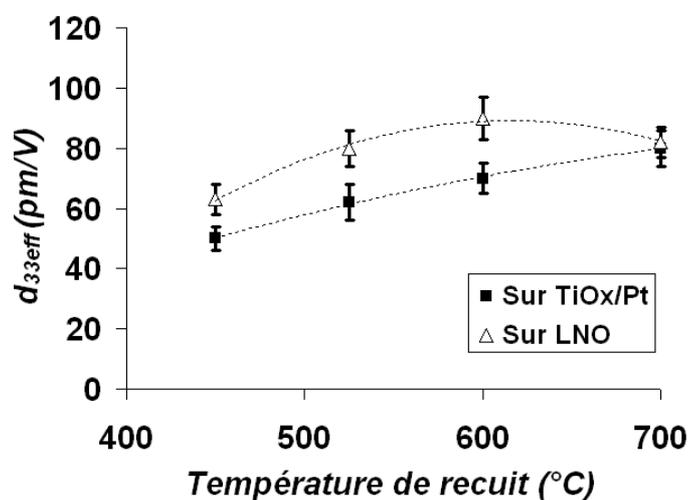


Figure IV.12 : Evolution du coefficient piézoélectrique  $d_{33\text{eff}}$  en fonction de l'épaisseur du film de PMN-PT de composition 70/30, recuit à  $450^\circ\text{C}$  (a) et à température de cristallisation optimale (b).

#### 4.2.2 Influence de la température de recuit des films de PMN-PT

L'évolution du  $d_{33\text{eff}}$  en fonction de la température de recuit de couches minces de PMN-PT 70/30 de  $800 \text{ nm}$  déposées sur platine et sur LNO est reportée figure IV.13. Les propriétés piézoélectriques augmentent de  $50$  à  $80 \text{ pm/V}$  sur platine de  $450$  à  $700^\circ\text{C}$ , et de  $60$  à  $90 \text{ pm/V}$  environ sur LNO de  $450$  à  $600^\circ\text{C}$ . Ces valeurs correspondent aux valeurs généralement reportées dans la littérature (cf. tableau IV.7) pour une composition proche de 70/30. L'augmentation du coefficient  $d_{33\text{eff}}$  avec la température de recuit s'explique de la même manière que les évolutions observées des propriétés diélectriques et ferroélectriques, à savoir une amélioration de la qualité cristalline. En effet, une cristallisation en maille pérovskite est nécessaire pour que le PMN-PT acquiert un caractère piézoélectrique.

Les valeurs du coefficient  $d_{33\text{eff}}$  sont en règle générale supérieures sur LNO. L'orientation majoritairement (100) des films est propice à des valeurs du coefficient  $d_{33\text{eff}}$  maximales. En effet, l'influence de l'orientation sur les propriétés piézoélectriques de matériaux ferroélectriques tel que le PZT ou le PMN-PT ont été prédites théoriquement dans deux publications fondamentales [42-43]. Lorsque le matériau est de maille rhomboédrique (cas du PMN-PT 70/30 sous sa forme massive), le modèle prédit des valeurs de  $d_{33\text{eff}}$  maximums pour une direction faisant un angle de  $56,7^\circ$  avec la direction de la polarisation spontanée (111). Or la direction ainsi prédite est très proche de l'orientation (001) du cristal (ou (100), ces deux directions étant équivalentes en maille rhomboédrique). Des études expérimentales relatives aux effets d'orientation ont été réalisées par la suite par Taylor et Damjanovic sur des couches minces de PZT 60/40 rhomboédriques orientées suivant les plans (111), (100) et aléatoirement [44]. Les résultats expérimentaux se révélèrent qualitativement en accord avec le modèle proposé précédemment. Les différences d'ordre quantitatives s'expliquent par le fait que le modèle désigne un monocristal parfait et ne prend pas en compte les effets d'ancrage du film par le substrat. Ainsi en faisant l'hypothèse que nos films sont de structure cristalline rhomboédrique, alors l'orientation (100) majoritaire sur LNO sera plus favorable aux propriétés piézoélectriques que l'orientation (111) obtenue sur platine.



**Figure IV.13 :** Influence de la température de recuit du PMN-PT sur le coefficient piézoélectrique  $d_{33\text{eff}}$  de films de PMN-PT 70/30 de 800 nm d'épaisseur déposés sur platine et sur LNO.

#### 4.2.3 Influence de la composition du PMN-PT

La déformation globale du matériau est la somme des contributions de deux phénomènes physiques distincts, à savoir la piézoélectricité et l'électrostriction (cf. chapitre I).

Le taux de titane présent dans le matériau a une influence importante sur l'intensité de ces deux contributions. Ainsi lorsque le taux de titane est faible ( $< 15\%$ ), la déformation globale du matériau sous l'effet d'un champ électrique statique sera essentiellement d'origine électrostrictive. Pour des compositions plus proches de la frontière de phase morphotropique, la déformation sous champ statique sera plutôt d'origine piézoélectrique. Le coefficient  $d_{33\text{eff}}$  est ainsi largement influencé par le taux de titane, et devient maximum pour des compositions proches de la frontière de phase morphotropique (cf. figure I.14 (d), chapitre I).

Les propriétés piézoélectriques de couches minces de PMN-PT de 800 nm d'épaisseur ont été qualifiées pour deux compositions distinctes : 90/10 et 70/30. Les températures de recuit étudiées sont  $450\text{ }^\circ\text{C}$  et la température de cristallisation optimale. Les couches minces ont été déposées sur platine et sur LNO. Les cycles d'hystérésis  $d_{33\text{eff}}(E)$  obtenus sont présentés figure IV.14. Les valeurs caractéristiques correspondantes sont reportées également pour plus de clarté dans le tableau IV.8. Les couches minces de composition 90/10 présentent des valeurs de coefficients piézoélectriques maximum et rémanents inférieures aux compositions 70/30. Ces résultats sont en accord avec les observations du matériau massif [45] ou couche mince [39] au travers de la littérature. Comme il l'a été prédit pour le matériau massif (céramique et monocristal), le coefficient  $d_{33\text{eff}}$  de la composition 90/10 est relativement adaptable via le champ électrique statique [46] : la différence entre  $d_{33\text{eff}}$  rémanent et maximum est ainsi beaucoup plus importante pour le PMN-PT 90/10. En revanche, les valeurs rémanentes et maximales sont très proches pour les cycles de composition 70/30. Ce comportement évoque le comportement de matériaux ferroélectriques dont l'origine de la déformation est très majoritairement piézoélectrique tel que le PZT.

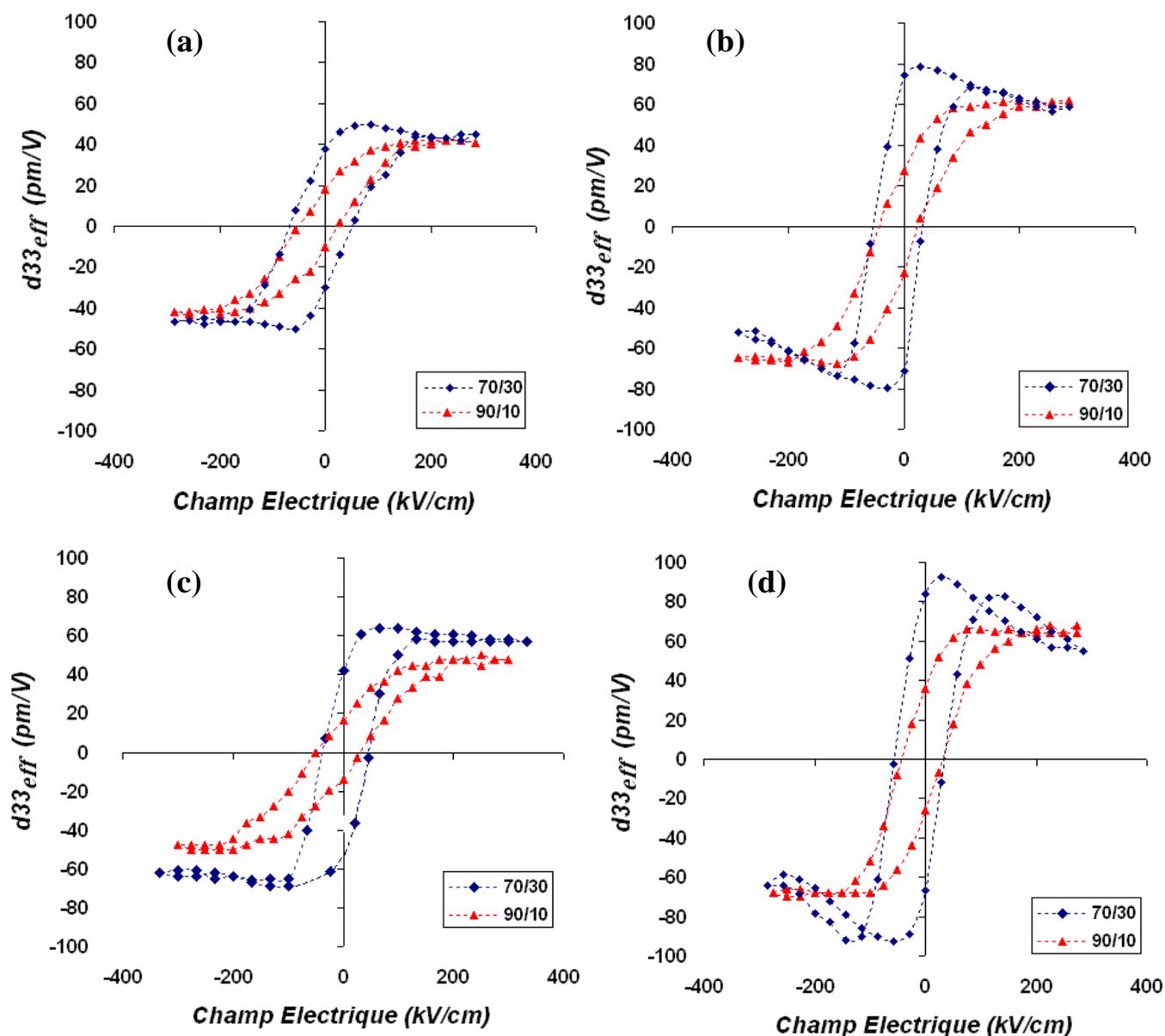
Les valeurs de champs coercitifs sont également plus faibles pour les compositions 90/10 quel que-soit le type d'électrode ou la température de recuit. Ce constat est en accord avec les résultats de propriétés diélectriques ou ferroélectriques présentées précédemment.

On constate que les cycles de  $d_{33\text{eff}}$  en fonction du champ électrique statique, pour le PMN-PT 70/30, présentent un maximum de  $d_{33\text{eff}}$  à saturation qui annonce une décroissance de ce coefficient pour les champs électriques supérieurs. Kholkin et al. [37] expliquent que ce comportement, serait le fruit de la compétition entre les évolutions en fonction du champ électrique de la permittivité relative (cf. figure IV.6) et la polarisation des films (cf. figure IV.11) selon la relation (3) :

$$d_{33} = 2 \cdot Q_{11} \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot P_s \quad (3) \quad [27]$$

Où  $Q_{11}$  est le coefficient électrostrictif longitudinal,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\epsilon$  la permittivité du matériau et  $P_s$  la polarisation spontanée.

Cette formule n'est toutefois rigoureusement applicable que dans le cas d'un matériau en phase paraélectrique centrosymétrique (exemple le PMN). Celle-ci permet néanmoins d'expliquer qualitativement les évolutions observées dans le cas de nos couches minces de PMN-PT pseudo-cubiques.



**Figure IV.14 :** Evolution des cycles piézoélectriques  $d_{33,eff}(E)$  de films de PMN-PT de 800 nm d'épaisseur en fonction de la composition, déposés sur platine recuit à 450 °C (a) et 700 °C (b), déposés sur LNO recuit à 450 °C (c) et à 600 °C (d).

Electrode inférieure	Température de recuit	Composition	$d_{33\text{eff}}$ rémanent (pm/V)	$d_{33\text{eff}}$ maximum (pm/V)	$E_c$ (kV/cm)	$E_i$ (kV/cm)
TiO <sub>x</sub> /Pt	450 °C	70/30	38	46	53	5
		90/10	18	41	38	7
	700 °C	70/30	77	80	41	11
		90/10	26	62	32	10
LaNiO <sub>3</sub>	450 °C	70/30	44	65	46	2
		90/10	18	47	36	10
	600 °C	70/30	78	90	30	3
		90/10	30	63	25	2

*Tableau IV.8 : Influence de la composition sur les paramètres piézoélectriques caractéristiques de couches minces de PMN-PT de 800 nm d'épaisseur, recuits à 450 °C et température optimale et déposées sur platine et sur LNO.*

### 4.3 Mesure des coefficients piézoélectrique $d_{31\text{eff}}$ et $e_{31\text{eff}}$

Comme nous l'avons expliqué au chapitre II, le coefficient piézoélectrique  $d_{31\text{eff}}$  est mesuré à l'aide de films de PMN-PT déposés sur des poutres de silicium aux dimensions prédéfinies, à savoir 5 mm x 2 mm pour 50 µm d'épaisseur. L'utilisation de ce type de substrat est très contraignant pour la réalisation de la structure globale, à cause notamment de leur très grande fragilité. Les contrariétés d'ordre purement techniques rencontrées lors de l'élaboration de l'électrode de LNO par sol-gel sur ce type de substrat ont empêché l'aboutissement des échantillons. En effet l'utilisation de la tournette (et de l'aspiration nécessaire pour le maintien de l'échantillon) est très délicate pour des dépôts par sol-gel sans casser la poutre de silicium. Cette difficulté peut néanmoins être levée en collant la poutre sur un substrat d'épaisseur plus importante. Cependant la longueur de la poutre très supérieure à sa largeur empêche le dépôt uniforme en épaisseur de LNO qui ne recouvre que très difficilement la totalité de celle-ci, à cause notamment de la viscosité trop importante de la solution. Ainsi seules les couches minces de PMN-PT déposées sur platine seront qualifiées dans ce chapitre.

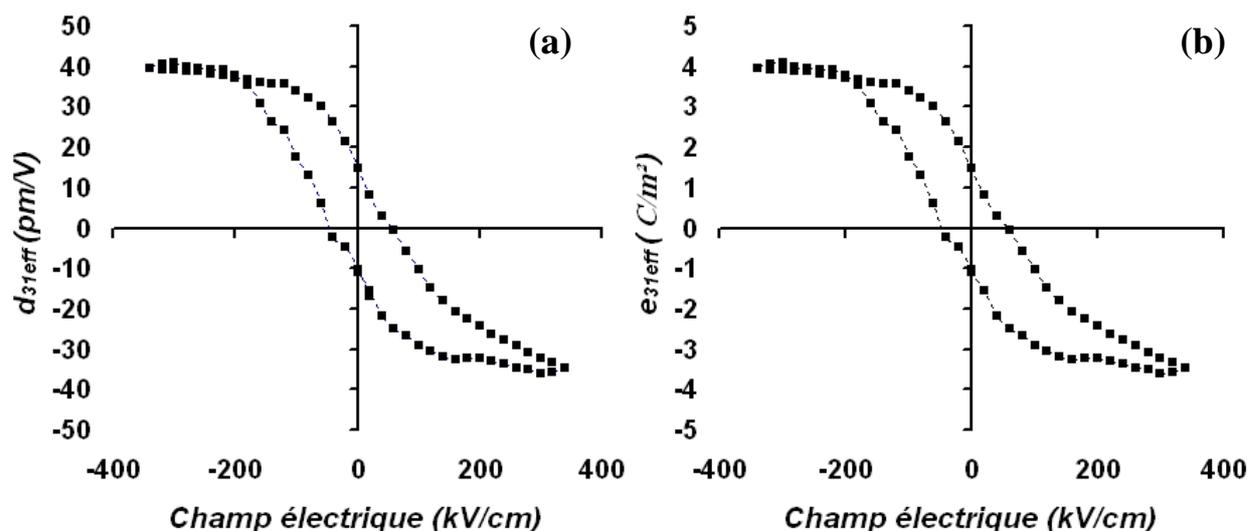
La connaissance du module d'Young des couches minces de PMN-PT est nécessaire pour déterminer le coefficient  $d_{31\text{eff}}$  suivant la méthode décrite dans le chapitre II. Nous avons mesuré expérimentalement le module d'Young d'une couche mince de PMN-PT 70/30 déposée sur platine grâce au modèle proposé par Wang et Cross [47] (cf. annexe 3). La valeur ainsi déterminée est de  $100 \pm 10$  GPa. Cette valeur est cohérente avec celles mesurées par nanoindentation grâce à la collaboration avec le LMARC ( P. Delobelle) (88 à 102 GPa) sur les couches minces de PMN-PT 70/30 recuit à 700 °C déposées sur platine élaborés au laboratoire

MIMM par E. Fribourg-Blanc [48]. Ainsi nous avons choisi un module d'Young de 100 GPa pour la quantification des coefficients  $d_{31\text{eff}}$  et  $e_{31\text{eff}}$ .

Des couches minces de PMN-PT 70/30 de 1000 nm d'épaisseur ont été déposées sur des poutres de Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>/Pt puis recuites à 700°C. Les films sont ainsi orientés suivant les plans cristallins (111) majoritairement. Après dépôt et recuit de l'électrode supérieure de platine, les films ont été caractérisés sous champ électrique. Des cycles d'hystérésis des coefficients  $d_{31\text{eff}}$  et  $e_{31\text{eff}}$  fonction du champ électrique continu sont présentés respectivement figure IV.15 (a) et IV.15 (b). Nous ne disposons pas d'informations concernant l'éventuelle évolution du module d'Young des films minces de PMN-PT lorsque celles-ci sont soumises à un champ électrique, sous l'influence de la réorientation des dipôles. L'hypothèse que le module d'Young du PMN-PT ne varie pas sous l'effet du champ électrique (ou très peu) a donc été nécessaire pour le tracé des cycles.

Nous observons figure IV.15 (a) des valeurs de  $d_{31\text{eff}}$  de -38 pm/V environ à saturation. Ces valeurs sont du même ordre que celles reportées par Park et al. ( $d_{31\text{eff}} = -39$  à  $-43$  pm/V) pour des couches minces de PMN-PT 70/30 orientées (111) [11], ou celles obtenues par Yoon et al. ( $d_{31\text{eff}} = -40$  pm/V) pour des couches minces de PMN orientées (111) également [35]. Tout comme le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ , ces valeurs sont très faibles par rapport aux valeurs reportées pour des monocristaux de PMN-PT 67/33 ( $d_{31} = -1231$  pm/V [49]). L'ancrage du substrat et les faibles valeurs de permittivité peuvent expliquer les différences observées. D'un point de vue général, pour de nombreuses céramiques ferroélectriques de type pérovskite (incluant le PMN-PT), le coefficient  $d_{31} \sim -0,43d_{33}$  [50,51]. Le coefficient  $d_{33\text{eff}}$  est d'environ 85 pm/V pour une couche mince de PMN-PT 70/30 de 1000 nm d'épaisseur déposée sur platine et recuit à 700 °C. Ainsi le  $d_{31\text{eff}}$  correspondant selon cette relation serait de  $-37$  pm/V, ce qui est très proche de la valeur mesurée.

La mesure du coefficient  $e_{31\text{eff}}$  (figure IV.15 (b)) donne des valeurs de l'ordre de  $-4$  C/m<sup>2</sup>. Celle-ci est un peu plus faible que celle reportée par Park et al. ( $e_{31\text{eff}} = -4,5$  C/m<sup>2</sup>) [11] mais reste du même ordre de grandeur que pour le matériau massif ( $e_{31} = -3,9$  C/m<sup>2</sup> pour un monocristal de PMN-PT 67/33 [52]).



**Figure IV.15 :** Cycles piézoélectriques des coefficients  $d_{31eff}$  (a) et  $e_{31eff}$  (b) en fonction du champ électrique statique de films de PMN-PT 70/30 de 1000 nm d'épaisseur déposés sur platine recuit à 700 °C.

Le tableau IV.9 permet de comparer les valeurs de  $d_{31eff}$  de couches minces de PMN-PT 70/30 et celles de PZT élaboré au MIMM. Une augmentation d'un facteur un quart environ est constaté sur PMN-PT.

	PMN-PT 70/30	PZT [53]
$d_{31eff}$ (pm/V) (épaisseur 1 $\mu\text{m}$ )	-38	-29
$e_{31eff}$ (C/m <sup>2</sup> ) (épaisseur 1 $\mu\text{m}$ )	-4	-3

**Tableau IV.9 :** Comparaison des propriétés électromécaniques de couches minces de PMN-PT 70/30 recuite à 700 °C et de PZT 54/46 déposées sur platine.

#### 4.4 Contributions piézoélectriques et électrostrictives sous champ électrique ac

##### 4.4.1 Evolution avec la température de recuit

Les couches minces de PMN-PT présentent à la fois un caractère piézoélectrique et électrostrictif ; la déformation totale ainsi générée par un champ électrique est la somme de la déformation piézoélectrique et de la déformation électrostrictive. Les déformations piézoélectriques et électrostrictives ont été calculées après mesure des valeurs de déplacements générés par un champ alternatif. De plus amples détails concernant le mode opératoire sont fournis dans le chapitre II.

L'influence de la température de recuit sur les déformations électrostrictives et piézoélectriques a été mise en évidence sur des couches minces de PMN-PT de 800 nm d'épaisseur déposées sur platine (figure IV.16 (a) et (b)) et déposées sur LNO (figure IV.17 (a) et (b)). On constate tout d'abord que les déformations piézoélectriques et électrostrictives présentent des évolutions différentes en fonction du champ alternatif, quelle que soit la nature de l'électrode inférieure et la température de recuit: la déformation électrostrictive est monotone et croissante en fonction du champ électrique, tandis que la déformation piézoélectrique se présente sous la forme d'une alternance de phase de croissance et de décroissance. Kighelman observe un comportement assez similaire pour des couches minces de PMN et PMN-PT 90/10 [22]. La déformation piézoélectrique est liée au champ électrique par la relation  $S_p = d_{33\text{eff}} \cdot E$ . Sachant que l'intensité du champ électrique alternatif augmente de manière continue de 0 à 200 kV/cm, la décroissance observée de la déformation ne peut être liée qu'à une importante décroissance du coefficient  $d_{33\text{eff}}$ . Cela ne va pas sans rappeler la décroissance observée du coefficient  $d_{33\text{eff}}$  en fonction du champ électrique statique pour les compositions 70/30 (cf. IV.14). Des évolutions de la polarisation et de la permittivité relative en fonction du champ alternatif, qualitativement identiques à celles observées classiquement en fonction du champ électrique statique, sont présentées dans la littérature [22]. Nos appareils de mesures, limités en tension alternative, ne nous ont cependant pas permis de procéder aux caractérisations diélectriques et ferroélectriques en fonction du champ alternatif pour vérifier et quantifier ces observations.

On constate que la valeur du champ électrique alternatif correspondante au maximum de déformation varie avec la température de recuit : celle-ci diminue entre 450 °C et la température de recuit optimale indépendamment de la nature de l'électrode inférieure (de 130 kV/cm à 60 kV/cm environ sur platine et de 55 kV/cm à 125 kV/cm environ sur LNO), à l'image des valeurs de champ coercitif avec la température de recuit. Si la décroissance de la déformation s'avère effectivement liée à la décroissance de la permittivité relative pour les champs électriques importants, alors les valeurs des champs coercitifs, caractéristiques des maximums de permittivité des courbes  $\epsilon_r(E)$ , sont directement liées (sans être forcément égaux) à celles des maximums de déformation. L'intensité de ces maximums de déformation est croissante de 450 °C jusqu'aux températures optimales. Cette évolution s'explique par des valeurs de  $d_{33\text{eff}}$  croissantes également avec la température de recuit.

Lorsque le champ électrique est suffisamment intense, on observe que la déformation piézoélectrique est de nouveau croissante avec le champ électrique alternatif. Cette évolution est le fruit d'un déphasage de 180 °C du déplacement associé.

Les valeurs des déformations électrostrictives sont croissantes avec la température de recuit des films. La déformation est liée au champ électrique par la relation  $S_e = M_{33}.E^2$  pour des intensités de champs électrique suffisamment faibles. Le coefficient  $M_{33}$  a ainsi été calculé à faible champ électrique (cf. figure IV.18), là où l'évolution de la déformation électrostrictive en fonction du carré du champ électrique est linéaire (inférieur à 80 kV/cm dans la pratique). Le coefficient est croissant depuis 450 °C jusqu'aux températures de recuit optimales, de  $3,7.10^{-19}$  m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup> à  $1,2.10^{-18}$  m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup> et de  $3,9.10^{-19}$  m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup> à  $1,8.10^{-18}$  m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup> respectivement sur platine et sur LNO. Le coefficient  $M_{33}$  semble ainsi assez peu influencé par la nature de l'électrode inférieure. Les déformations électrostrictives résultantes sont en effet assez proches sur platine (figure IV.16 (b)) et sur LNO (figure IV.17 (b)). Ces valeurs sont faibles par rapport au matériau massif. Cela s'explique par l'influence de l'ancrage du substrat et surtout par les faibles valeurs de permittivité en couches minces.

Si l'on compare les contributions piézoélectriques et électrostrictive de la déformation, on constate que la part de la contribution piézoélectrique est loin d'être négligeable pour le PMN-PT 70/30 quelle que soit la température de recuit et la nature de l'électrode inférieure.

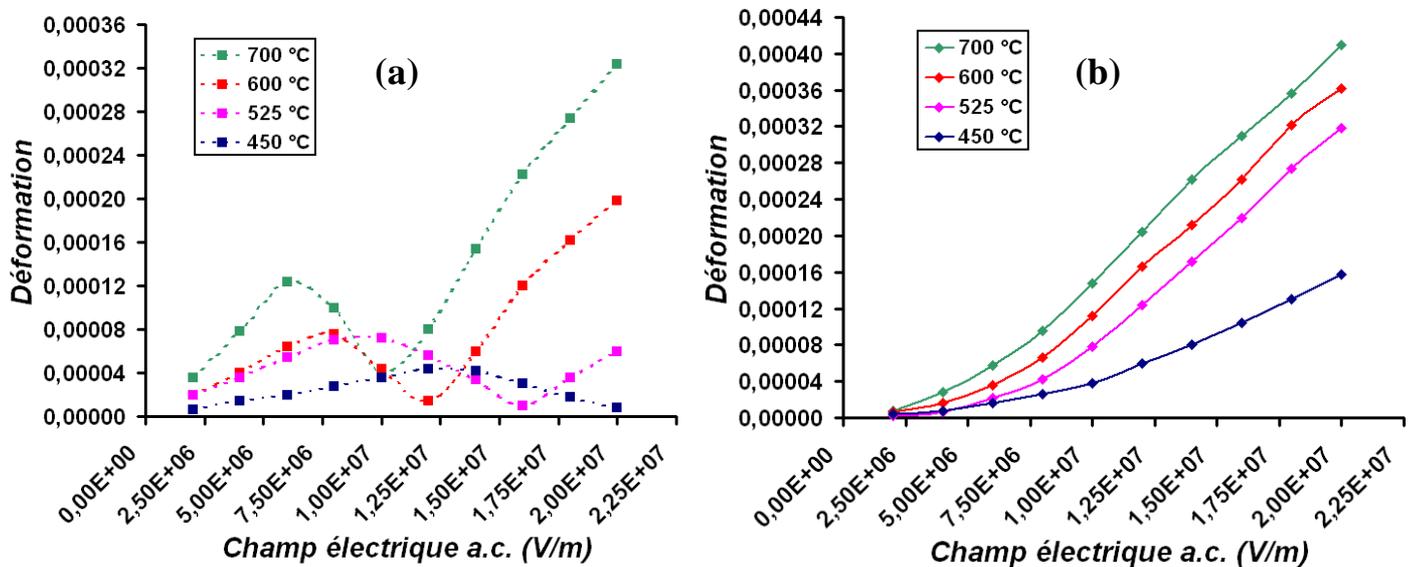


Figure IV.16 : Evolution des déformations piézoélectriques (a) et électrostrictives (b) de couches minces de PMN-PT 70/30 de 800 nm d'épaisseur déposées sur platine en fonction de la température de recuit du PMN-PT

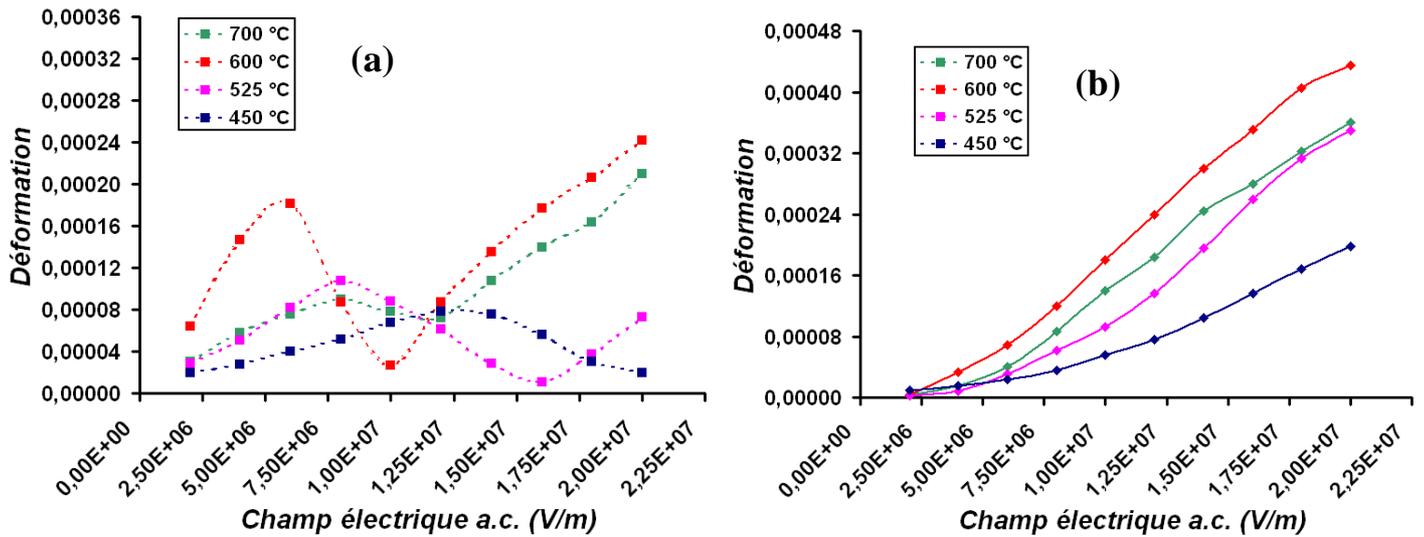


Figure IV.17 : Evolution des déformations piézoélectriques (a) et électrostrictives (b) de couches minces de PMN-PT 70/30 de 800 nm d'épaisseur déposées sur LNO en fonction de la température de recuit du PMN-PT

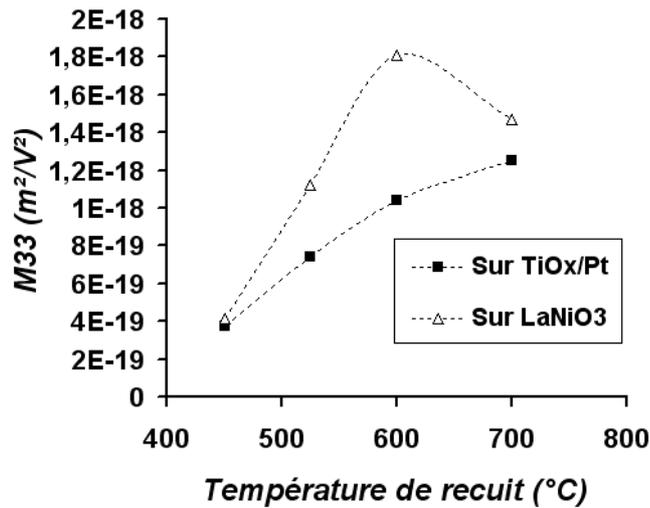


Figure IV.18 : Influence de la température de recuit sur le coefficient électrostrictif  $M_{33}$  de couches minces de PMN-PT 70/30 de 800 nm d'épaisseur déposées sur platine et sur LNO

#### 4.4.2 Influence de la composition

Les compositions PMN-PT 70/30 et 90/10 ont été étudiées par le biais de couches minces de 800 nm d'épaisseur environ recuites à 450 °C et à température optimales et déposées sur platine et sur LNO. Les évolutions des déformations piézoélectrique et électrostrictive sont présentées figure IV.19.

On observe que les déformations électrostrictives sont très proches en 70/30 et en 90/10, malgré un léger avantage pour la composition 90/10, dont les propriétés électrostrictives sont reportées maximales en massif. Ce maximum est à rapproché du fait que le PMN-PT 90/10 présente également les propriétés diélectriques maximales à température ambiante (16000 environ pour une céramique massive [22]). Les valeurs de  $M_{33}$  calculées à faible champ électrique sont reportées dans le tableau IV.7. Une légère augmentation de ce coefficient a été mise en évidence pour les couches minces de PMN-PT 90/10 par rapport au PMN-PT 70/30, en accord avec la littérature. Les valeurs du  $M_{33}$  en 90/10 sont plus faibles que celles reportées par Kighelman ( $M_{33} = 1,36.10^{-17} \text{m}^2/\text{V}^2$ ) [22], et bien entendu beaucoup plus faibles par rapport au matériau massif ( $M_{33} = 4.10^{-16} \text{m}^2/\text{V}^2$ ) [54].

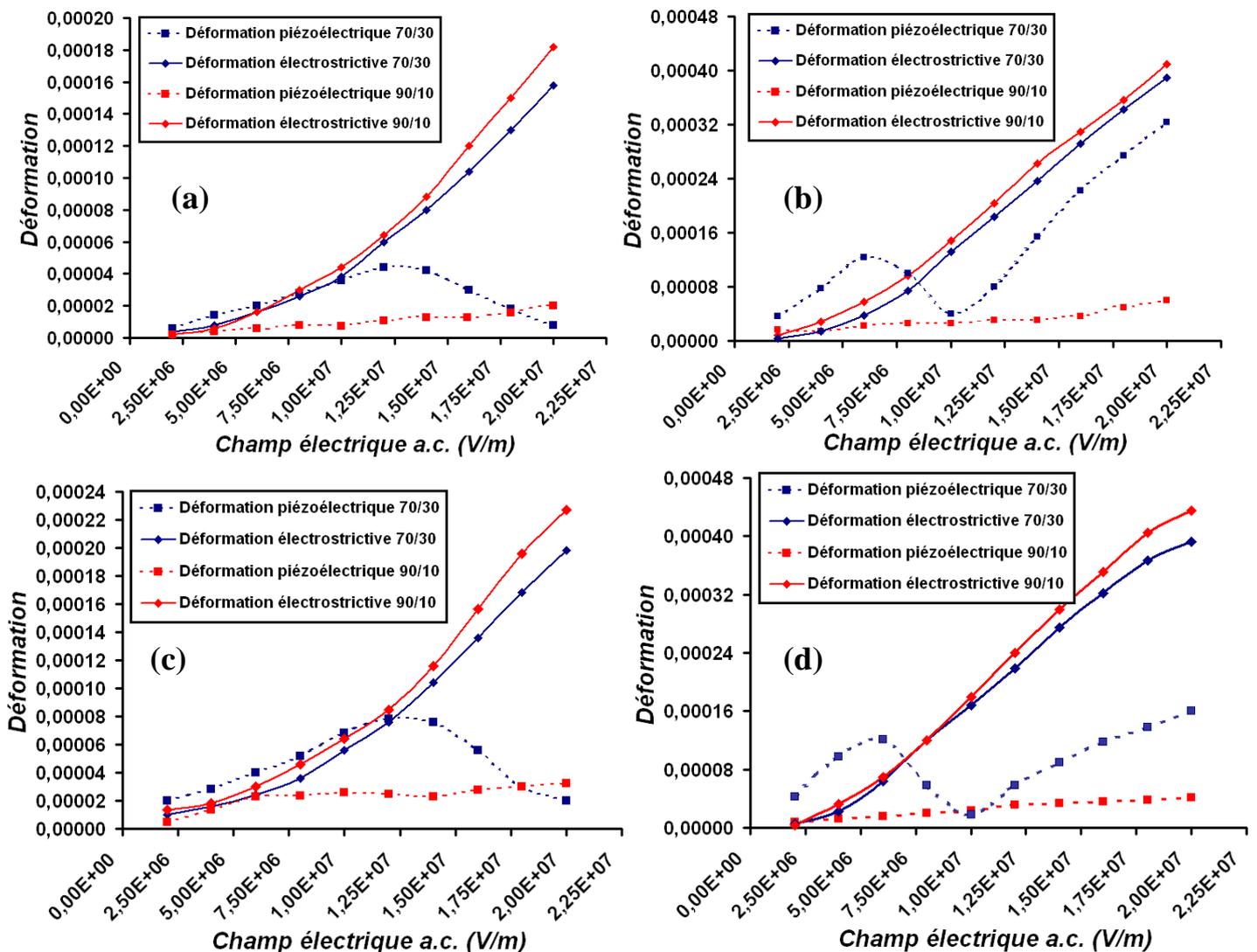


Figure IV.19 : Influence de la composition sur les déformations piézoélectriques et électrostrictives de couches minces de PMN-PT 70/30 de 800 nm d'épaisseur déposées sur platine recuit à 450 °C (a) et 700 °C (b), déposée sur LNO et recuit à 450 °C (c) et 600 °C (d)

La contribution piézoélectrique de la déformation est en revanche beaucoup plus influencée par la composition, quelle que soit la nature de l'électrode inférieure ou la température de recuit du PMN-PT. En effet, on note des valeurs de déformations piézoélectriques globalement très inférieures pour les compositions 90/10. De plus, nous observons que la déformation est grossièrement croissante lorsque le champ électrique alternatif augmente. Cela signifie que le coefficient  $d_{33\text{eff}}$ , contrairement au PMN-PT 70/30, serait également croissant (ou constant) avec le champ électrique. Les mesures sous champ statiques vont globalement dans ce sens.

Electrode inférieure	Température de recuit	Composition	$M_{33}$ ( $\text{m}^2/\text{V}^2$ )
TiO <sub>x</sub> /Pt	450 °C	70/30	$3,7 \cdot 10^{-19}$
		90/10	$5 \cdot 10^{-19}$
	700 °C	70/30	$1,2 \cdot 10^{-18}$
		90/10	$1,4 \cdot 10^{-18}$
LaNiO <sub>3</sub>	450 °C	70/30	$3,9 \cdot 10^{-19}$
		90/10	$5,75 \cdot 10^{-19}$
	600 °C	70/30	$1,8 \cdot 10^{-18}$
		90/10	$2,2 \cdot 10^{-18}$

*Tableau IV.9 : Coefficient électrostrictif  $M_{33}$  fonction de la composition, de la température de recuit et de la nature de l'électrode inférieure de couches minces de PMN-PT de 800 nm d'épaisseur.*

## **V - Conclusion**

Ce présent chapitre est axé sur l'étude des influences de paramètres d'élaboration et constitutifs de couches minces de PMN-PT, telles que la température de recuit, l'épaisseur des films et leur composition, sur l'ensemble des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de celles-ci.

Tout d'abord les résultats relatifs à la température de recuit sont en accord avec l'étude structurale réalisée chapitre III sur platine et sur LNO. En effet, les valeurs relativement importantes de permittivité obtenues lors d'un recuit à basse température (800 sur platine et 950 sur LNO) et l'existence de propriétés ferroélectriques et piézoélectriques non négligeables, confirment la présence de la phase pérovskite dès 450 °C. De plus les maximums des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques ont été mis en évidence à des températures correspondantes aux températures de recuit optimales du PMN-PT, à savoir 700 °C sur platine et

600 °C sur LNO. Les couches minces présentent un caractère relaxeur de plus en plus marqué lorsque la température de recuit augmente, en particulier sur platine. Cette évolution est à rapprochée de l'amélioration cristalline en rapport avec la température de recuit. Un phénomène de relaxation en phase paraélectrique est observé essentiellement sur platine, laissant éventuellement entrevoir une influence non négligeable des interfaces sur la réponse diélectrique de l'hétérostructure.

Une dépendance marquée en épaisseur, de l'ensemble des propriétés des films de PMN-PT a été mise en évidence. En effet, la permittivité relative et les valeurs des coefficients piézoélectriques  $d_{33\text{eff}}$  augmentent sensiblement avec l'épaisseur du film, quelle que soit la température de recuit de ce dernier ou la nature de l'électrode inférieure. De plus, les cycles ferroélectriques de la polarisation en fonction du champ électrique statique se redressent lorsque l'épaisseur de PMN-PT augmente. L'ensemble de ces constatations peuvent trouver leurs origines aux interfaces. En particulier, l'évolution de la permittivité avec l'épaisseur, modélisée suivant le modèle des capacités séries, est en accord avec une telle hypothèse. D'un point de vue quantitatif, l'analyse des résultats du modèle indiquent que l'interface serait de meilleure qualité pour les films déposés sur LNO par rapport à ceux déposés sur platine (capacité interfaciale plus importante). Cependant la permittivité du seul film serait supérieure sur platine. Les valeurs de permittivité de la structure électrode/film/électrode restent toutefois supérieures sur LNO, démontrant qu'il est indispensable de considérer la structure dans son ensemble lors du procédé d'élaboration, et ne pas se focaliser uniquement sur la qualité cristalline du matériau actif. Bien qu'aucune phase de nature différente du « cœur » du film n'a pu être clairement mise en évidence dans le chapitre III entre le film et l'électrode inférieure, la présence de défauts cristallins ou d'impuretés, de zones amorphes localisés au niveau de cette interface, ou d'une couche passive (zone morte) à l'interface entre le film et l'électrode supérieure peuvent contribuer à l'avènement d'un tel comportement. L'amélioration conséquente des propriétés par l'utilisation d'une électrode supérieure de LNO (présentée dans le chapitre suivant), sera un indicateur supplémentaire de l'influence des interfaces sur les propriétés du matériau.

La composition (70/30 et 90/10) des couches minces de PMN-PT est un facteur déterminant sur l'ensemble des propriétés des couches minces de PMN-PT. Une évolution très semblables, de 70/30 à 90/10, à celles observées pour le matériau massif a été mise en évidence : la température de Curie (associée au maximum de permittivité) est déplacée de 130 °C environ jusqu'à température ambiante, le caractère ferroélectrique des films diminue fortement, les propriétés piézoélectriques diminuent au profit d'un caractère à dominance électrostrictive. La décomposition sous champ électrique alternatif, des contributions piézoélectrique et

électrostrictive, confirme une forte diminution de la contribution piézoélectrique à la déformation totale pour le PMN-PT 90/10. Cette composition présente toutefois des valeurs de coefficients électrostrictifs les plus élevés. Ainsi, bien que la composition 70/30 présente des valeurs totales de déformation supérieures, la composition 90/10 reste intéressante pour les applications où le caractère ferroélectrique est incommode, tel que les micro-positionneurs, ou un niveau de stabilité et un contrôle précis des déplacements sont nécessairement requis [55].

L'électrode utilisée (ici  $\text{TiO}_x/\text{Pt}$  et  $\text{LaNiO}_3$ ), influence également de manière très conséquente les propriétés des couches minces de PMN-PT de par leur nature et leur orientation. L'utilisation d'un oxyde de structure pérovskite et de paramètre de maille adapté tel que le LNO, contribue très certainement à améliorer l'interface avec le PMN-PT. Tout comme pour le matériau massif, l'orientation des films modifie l'ensemble des propriétés des films, qui se révèlent anisotropes. Les couches minces déposées sur LNO présentent une orientation (100) majoritaire. Cette orientation est favorable pour les applications dans les microsystemes (coefficients piézoélectriques  $d_{33\text{eff}}$  maximums de 90 pm/V pour les films de PMN-PT 70/30 de 800 nm déposés sur LNO). Cependant le PMN-PT déposé sur LNO réalisé par sol-gel reste polycristallin quels que soient les paramètres d'élaboration, contrairement aux films déposés sur platine qui présentent une orientation unique (111). Une meilleure texturation des films serait à même d'améliorer l'ensemble de ces propriétés. Cela fut l'une des nombreuses raisons nous ayant poussé à modifier le procédé d'élaboration de l'électrode de LNO. La réalisation d'électrodes de LNO par pulvérisation cathodique fera ainsi l'objet du chapitre suivant.

## **Références**

- [1] N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani « Stabilization of perovskite  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  thin film by a thin  $\text{BaTiO}_3$  buffer layer on  $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  », *Thin Solid Films* vol 409, pp. 248-253, 2002.
- [2] W. Z. Li, J. M. Xue, Z. H. Zhou, J. Wang, H. Zhu, J. M. Miao, «  $0.67 \text{Pb}.\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}.\text{O}_3-0.33 \text{PbTiO}_3$  thin films derived from RF magnetron sputtering », *Ceramics International*, 2004.
- [3] Z. Kighelman, D. Damjanovic, N. Setter « Electromechanical properties and self-polarization in relaxor  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  thin films », *J. Appl. Phys.* vol. 89(2), pp. 1393-1401, 2001.
- [4] C. Tantigate, J. Lee, A. Safari, « Processing and properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  thin films by pulsed laser deposition », *Appl. Phys. Lett.* 66(13), p. 1661, 1995.
- [5] J. P. Maria, W. Hackenberger et S. Trolier-McKinstry, «Phase development and electrical property analysis of pulsed laser deposited  $\text{Pb}.\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}.\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  (70/30) epitaxial thin films », *J. Appl. Phys.* Vol 84(9), pp. 5147-54, 1998.
- [6] M.C. Jiang and T.B. Wu «Effect of electrode composition on rf magnetron sputtering deposition of  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}]\text{O}_3$  films », *J. Mater. Res.* vol 9, p. 1879, 1994.
- [7] L. F. Francis, D. A. Payne, « Thin-Layer Dielectrics in the  $\text{Pb} [(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x] \text{O}_3$  System », *J. Am. Ceram. Soc.* 74(12), p. 3000, 1991.
- [8] M. Tyunina, J. Levoska, A. Sternberg, S. Leppävuori, « Dielectric properties of pulsed laser deposited films of  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}-\text{PbTiO}_3$  and  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  relaxor ferroelectrics », *J. Appl. Phys.* vol 86(9), pp. 5179-84, 1999.
- [9] N. J. Donnelly, G. Catalan, C. Morros, R. M. Bowman et J. M. Gregg « Dielectric and electromechanical properties of  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}-\text{PbTiO}_3$  thin films grown by pulsed laser deposition », *J. Appl. Phys.* vol. 93(12), pp. 9924-9929, 2003.

- [10] V. Nagarajan, C. S. Ganpule, B. Nagaraj, S. Aggarwal, S. P. Alpay et A. L. Roytburd « Effect of mechanical constraint on the dielectric and piezoelectric behavior of epitaxial  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$  (90%)- $\text{PbTiO}_3$  (10%) relaxor thin films », *Appl. Phys. Lett.* 75(26), pp. 4183-4185, 1999.
- [11] J. H. Park, F. Xu, S. Trolier-McKinsty, « Dielectric and piezoelectric properties of sol-gel lead magnesium niobium titanate films with different textures », *J. Appl. Phys.* vol 89(1), pp. 568-74, 2001.
- [12] N. J. Donnelly, G. Catalan, C. Morros, R. M. Bowman, J. M. Gregg, « Electromechanical properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -7% $\text{PbTiO}_3$  thin films made by pulsed laser deposition », *J. Appl. Phys.* vol 91(9) pp. 6200-6202 , 2002.
- [13] C. Tantigate, A. Safari, « Preparation of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  thin films on silicon substrates by pulsed laser deposition », *Microelectronic Engineering* 29, pp. 115-118, 1995.
- [14] S. Y. Lee, M. C. C. Custodio, H. J. Lim, R. S. Feigelson, J. P. Maria et S. Trolier-McKinsty, « Growth and characterization of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  thin films using solid source MOCVD technique », *Journal of Crystal Growth* vol 226(2), pp. 247-253, 2001.
- [15] M. Klee, U. Mackens, R. Kiewitt, G. Greuel, C. Metzmacher « Ferroelectric thin films for integrated passive components », *Philips J Research* vol 51, pp.363-387, 1998.
- [16] S. B. Desu, C. H. Peng, L. Kammerdiner et P. J. Schuele « Size Effects in sputtered PZT Ferroelectric Thin Films », *Materials Research Society Symposium Proceedings* 200, pp. 319-324, 1990.
- [17] J. R. Slack, J. R. Brufort « Electrical Properties of flash evaporated ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$  thin films », *Solid State Phys* vol. 4, pp. 890-909, 1970.
- [18] T. Haccart, « Elaboration et caractérisations de films minces piézo-électriques de PZT et de PNZT déposés sur silicium par pulvérisation cathodique – intégration dans les microsystèmes », *Thèse Electronique : Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis*, 201 p., 2000.

- [19] M. Tyunina, J. Levoska « Dielectric anomalies in epitaxial films of relaxor ferroelectric  $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{0.68}\text{-(PbTiO}_3)_{0.32}$  », *Physical Review B*, vol. 63( 22), p. 224102 (8), 2001.
- [20] E. Fribourg-Blanc, « Actionneurs en couches minces pour le contrôle santé de structures aéronautiques - étude de films de PZT et de PMNT -», Thèse Electronique : Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 244 p., 2003.
- [21] X. Zhao, J. Wang, H. L. W. Chan, C. L. Choy et H. Luo « Effect of a bias field on the dielectric properties of  $0.69\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.31\text{PbTiO}_3$  single crystals with different orientations », *J. Phys.: Condens. Matter* vol. 15 pp. 6899-08, 2003.
- [22] Z. Kighelman, « Films minces relaxeur-ferroélectriques à base de  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  : élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques », Thèse Matériaux : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2001, 166 p.
- [23] T.R. Shrout et J. Fielding « Relaxor ferroelectric materials », *Ultrasonic Symposium*, pp. 711–720, 1990.
- [24] A. Fundora et J. M. Siqueiros, « Deposition and characterization of PMNT thin films », *Thin Solid Films* vol 373, pp. 60-63, 2000.
- [25] A. K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla, N. Setter « Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters », *J. Appl. Phys.* vol. 78(4), pp. 2623-2630, 1995.
- [26] T. Nakagawa, J. Yamaguchi, T. Usuki, Y. Matsui, M. Okayama et Y. Hamakawa « Ferroelectric properties of R.F. sputtered PLZT thin film », *Jpn. J. Appl. Phys.* vol 18(5), pp. 887-902, 1979.
- [27] A. L. Kholkin, K. G. Brooks, D. V. Taylor, S. Hiboux, N. Setter « Self-polarization effect in  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films », *Integrated Ferroelectrics* vol. 22 (Part1-4), pp. 525-533, 1998.
- [28] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin, A. Morell, *Mater. Res. Bull.* vol 26, p. 1167, 1991.

[29] G. Schmidt, H. Arndt, J. V. Cieminski, T. Petzsche, H. J. Voigt et N. N. Krainik, *Kristal und Technik* vol 15, p. 1415, 1980.

[30] M. J. Shyu, T. J. Hong, T. B. Wu *Mater. Lett.* vol. 23, pp. 221-226, 1995.

[31] L. E. Cross, *Ferroelectrics* vol. 76, p. 241, 1987.

[32] S.E. Park, T.R. Shrout «Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers », *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE* vol. 44(5), pp. 1140-1147, 1997.

[33] S. G. Lee, R.G. Monteiro, R. S. Feigelson, H. S. Lee, M. Lee et S.-E. Park « Growth and electrostrictive properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  crystals », *Appl. Phys. Lett.* vol. 74( 7), pp. 1030-1032, 1999.

[34] Q. Zang, W. Pan, A. Bhalla, L. E. Cross « Electrostrictive and Dielectric Response in Lead Magnesium Niobate–Lead Titanate (0.9PMN · 0.1PT) and Lead Lanthanum Zirconate Titanate (PLZT 9.5/65/35) under Variation of Temperature and Electric Field », *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 72(4) pp. 599-604, 1989.

[35] K. H. Yoon, B. D. Lee, J. Park, J. H. Park, « Dielectric and piezoelectric properties of  $(x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3(1-x)\text{-Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  thin films prepared by the sol-gel method », *J. Appl. Phys.* vol 90(4), pp. 1968-72, 2001.

[36] V. Nagarajan, S. P. Alpay, C. S. Ganpule, B. K. Nagaraj, S. Aggarwal, E. D. Williams, A. L. Roytburd et R. Ramesh, « Role of substrate on the dielectric and piezoelectric behavior of epitaxial lead magnesium niobate-lead titanate relaxor thin films », *Appl. Phys. Lett.* vol 77(3), pp. 438-440, 2000.

[37] A. L. Kholkin, E. K. Akdogan, A. Safari, P. F. Chauvy et N. Setter « Characterization of the effective electrostriction coefficients in ferroelectric thin films », *J. Appl. Phys.* vol 89(12), p. 8066, 2001.

[38] J. Wang, K.H. Wong, H.L.W. Chan et C.L. Choy « Composition control and electrical properties of PMN-PT thin films around the morphotropic boundary », *Appl. Phys. A* vol 79(3), pp. 551-56, 2003.

[39] S. Yokoyama, S. Okamoto, H. Funakubo, T. Iijima, K. Saito, H. Okino, T. Yamamoto, K. Nishida et T. Katoda Joe « Crystal structure, electrical properties, and mechanical response of (100)-/(001)-oriented epitaxial  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  films grown on  $(100)_c\text{SrRuO}_3(100)\text{SrTiO}_3$  substrates by metal-organic chemical vapor deposition », *J. Appl. Phys.* vol. 100(5), pp. 054110-054110-7, 2006.

[40] C. R. Cho, L. F. Francis et M. S. Jang « Piezoelectric Properties and Acoustic Wave Detection of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Thin Films for Microelectromechanical Systems Sensor », *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 38, p. L751, 1999.

[41] A. L. Roytburd, S. P. Alpay, V. Nagarajan, C. S. Ganpule, B. Nagaraj, S. Aggarwal, E. D. Williams et R. Ramesh, *Phys. Rev. Lett.* vol 85, p. 190, 2000.

[42] 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.* Vol. 36, pp. 5580-5587, 1997.

[43] 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.* vol. 72, pp. 2421-2423, 1998.

[44] D. V. Taylor and D. Damjanovic, « Piezoelectric properties of rhombohedral  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films with (100), (111), and "random" crystallographic orientation », *Appl. Phys. Lett.* vol. 76, pp. 1615-1617, 2000.

[45] J. Kelly, M. Leonard, C. Tantigate, A. Safari « Effect of Composition on the Electromechanical Properties of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  », *Ceramics Journal of the American Ceramic Society* vol. 80(4), pp. 957-964, 1997.

[46] S. M. Pilgrim, « Electrostrictive Ceramics for Low Frequency Transducers », IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control vol. 47(4), pp. 861-76, 2000.

[47] Q. M. Wang et L. E. Cross, IEEE-UFFC, vol 38, p. 187, 1998.

[48] P. Delobelle, E. Fribourg-Blanc et D. Rémiens, « Mechanical properties determined by nanoindentation tests of [Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>] and [Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>] sputtered thin films », Thin Solid Films vol. 515, pp. 1385–1393, 2006.

[49] K.C. Cheng, H.L.W. Chan, C.L. Choy, Q.R. Yin, H.S. Lu, Z.W. Yin « Piezoelectric coefficients of PMN-0.33PT single crystals », Applications of Ferroelectrics ISAF 2000 Proceedings IEEE, Vol. 2, pp. 533-536, 2000.

[50] S.F. Liu, S.E. Park, T.R. Shrout, L. E. Cross, « Electric field dependence of piezoelectric properties for rhombohedral 0.955Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>– 0.045PbTiO<sub>3</sub> single crystals », J. Appl. Phys. vol. 85, p. 2810, 1999.

[51] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe. Piezoelectric ceramics, Academic London Press, Chap.7, 1971.

[52] K.H. Choi, J.H. Oh, H.J. Kim, J.Y. Kim « Surface acoustic wave propagation properties of the relaxorferroelectric PMN-PT single crystal », Ultrasonics Symposium IEEE vol. 1, pp.161-163, 2001.

[53] R. Herdier, « Etude de films minces de matériaux à forte potentialité de déformation pour la réalisation d'actionneurs pour le contrôle santé de structures », Thèse Electronique : Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2008.

[54] Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla, L. E. Cross « Electrostrictive and Dielectric Response in Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate (0.9PMN · 0.1PT) and Lead Lanthanum Zirconate Titanate (PLZT 9.5/65/35) under Variation of Temperature and Electric Field », J. Am. Ceram. Soc. vol 72(4), pp. 599–604, 1989.

[55] S. Nomura, K. Uchino. « Electrostrictive Effect in Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Type », Ferroelectrics Vol 41, pp . 117-132, 1982.





# **Chapitre V :**

## ***Dépôt de $\text{LaNiO}_3$ par pulvérisation cathodique***



<i>I – Introduction</i> .....	197
<i>II – Dépôts à froid de <math>\text{LaNiO}_3</math> par pulvérisation cathodique</i> .....	200
2.1 Choix d'une cible frittée .....	200
2.2 Paramètres d'élaboration.....	200
2.3 Influence de la température de recuit .....	201
2.4 Morphologie de l'électrode optimisée .....	204
2.5 Conclusion .....	205
<i>III – Dépôts de <math>\text{LaNiO}_3</math> en température</i> .....	205
3.1 Paramètres d'élaboration.....	205
3.2 Influence de la température de dépôt.....	206
3.3 Influence du taux d'oxygène .....	210
3.4 Morphologie des films optimisés déposés en température .....	214
3.5 Influence d'un recuit haute température.....	215
3.6 Conclusion .....	220
<i>IV - PMN-PT sur <math>\text{LaNiO}_3</math> : comparaison des électrodes inférieures : LNO sol-gel et LNO par pulvérisation cathodique</i> .....	220
4.1 Introduction.....	220
4.2 Propriétés structurales .....	221
4.3 Propriétés électriques et électromécaniques.....	222
4.4 Conclusion .....	225
<i>V - Electrodes supérieures de LNO</i> .....	225
5.1 Introduction.....	225
5.2 Mise en œuvre.....	225
5.3 Caractérisations électriques.....	227
5.4 Conclusion .....	230
<i>VI - Conclusion</i> .....	231
<i>Références</i> .....	232



## **I – Introduction**

Les oxydes conducteurs ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années en vue de leur emploi dans le domaine des couches minces ferroélectriques, afin de remédier aux divers problèmes de fiabilité tel que la fatigue, le vieillissement, la rétention et « l'imprint ». Des études ont montré que l'emploi d'électrodes d'oxydes conducteurs tel que  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO),  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  (LSCO),  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SrRuO}_3$  ou  $\text{IrO}_2$  permettaient d'améliorer grandement les propriétés de fatigue et d'interfaces de condensateurs ferroélectriques par rapport à l'utilisation d'électrodes classiques de platine [1-4]. Ces électrodes, de part leur nature, présentent de plus une meilleure compatibilité chimique avec les céramiques ferroélectriques tel que PZT ou PMN-PT. Les dépôts de PMN-PT réalisés précédemment par pulvérisation cathodique sur des couches minces de  $\text{LaNiO}_3$  déposées par voie sol-gel ont montré des résultats intéressants. En effet, l'utilisation de ce type d'électrode permet d'orienter les couches minces de PMN-PT via une cristallisation préférentielle suivant les plans (100), alternative à la direction (111) majoritairement obtenue sur  $\text{TiO}_x/\text{Pt}$ . Le PMN-PT massif présente une maille cristalline rhomboédrique en dessous de la frontière de phase morphotropique (taux de PT inférieur à 32 % environ) pour des températures inférieures à la température de Curie [5,6]. Bien que la direction de la polarisation soit (111) dans cette configuration, il a été prédit théoriquement [7,8] puis démontré expérimentalement sur PZT [9] ou sur PZN-PT [10] que la déformation induite par un champ électrique selon la direction (001) (cas d'un champ appliqué entre les deux électrodes d'un système plan électrode/ferroélectrique/électrode) était plus importante pour un film ferroélectrique orienté (001) que (111). Les directions (100), (010) et (001) sont équivalentes pour une maille rhomboédrique. Ainsi, pour des films de PMN-PT de maille rhomboédrique, la déformation induite par un champ de direction (001) devrait être plus importante si le film de PMN-PT est orienté (100). Les films déposés sur LNO orienté (100) seraient ainsi, en ne prenant en compte que l'aspect orientation, théoriquement plus performants pour des applications piézoélectriques que les films déposés sur platine (111). Nous ne savons cependant pas, à cause des contraintes induites par le substrat, si le PMN-PT 70/30 reste rhomboédrique lorsque-celui-ci est déposé sous forme de couches minces. Nous avons toutefois constaté dans le chapitre IV que de meilleurs coefficients piézoélectriques étaient obtenus pour les films déposés sur LNO.

L'intérêt des électrodes de LNO a été démontré, cependant le procédé sol-gel présente des inconvénients. En effet, nous avons constaté dans le chapitre III que les électrodes nécessitent d'être recuites à des températures de l'ordre de 600 °C minimum afin d'assurer une bonne cristallisation et une conductivité suffisante. Cette température n'est pas compatible avec la filière basse température du PMNT (450 °C) que nous développons dans le cadre de ces travaux. Ces résultats sont conformes à ce que l'on peut observer dans la littérature pour des dépôts par voie chimique. Le tableau V.1 permet de comparer les températures d'élaboration minimum de film minces de LNO en fonction de leurs techniques d'élaboration. Celui-ci permet de mettre en évidence que a priori, seuls les dépôts par pulvérisation cathodique sont susceptibles de passer aisément en dessous de la barrière des 450 °C imposée en terme de budget thermique.

<i>Méthode de dépôt</i>	<i>Température minimale de cristallisation (°C)</i>	<i>Référence</i>
Chimique	600	[11]
Chimique	530	[12]
Chimique	650	[13]
Chimique	600	[14]
Chimique	500	[15]
Chimique	550	[16]
Ablation laser	550	[17]
Ablation laser	500	[18]
Ablation laser	550	[19]
Pulvérisation rf magnétron	150	[20]
Pulvérisation rf magnétron	200	[21]
Pulvérisation rf magnétron	200	[22]
Pulvérisation rf magnétron	300	[23]
Pulvérisation rf magnétron	200	[24]
Ablation laser	500	
Pulvérisation rf magnétron	150	[25]

**Tableau V.1** : comparaison des températures de cristallisation minimales de couche minces de LNO dans la littérature pour différentes méthodes de dépôt.

Par ailleurs, et ce point est important pour l'étude des effets d'interface, le procédé sol-gel ne permet pas la réalisation d'électrodes supérieures par photolithographie et lift-off, tout comme le platine.

L'utilisation de structures asymétriques aboutie en général à des propriétés électriques asymétriques par rapport au signe du champ électrique auquel le matériau ferroélectrique est soumis; des problèmes de fatigue bien connus peuvent en outre être induits par l'électrode

supérieure de platine, au même titre que l'électrode inférieure [23]. Finalement, la meilleure compatibilité cristallographique entre le PMN-PT et le LNO, qui sont tous deux oxydes de structure pérovskite, est susceptible d'améliorer la qualité de l'interface entre le film ferroélectrique et l'électrode supérieure.

Nous pouvons finalement souligner que les électrodes inférieures de LNO développées au sein de l'équipe MIMM par voie sol-gel sont faiblement orientées. Les pics de diffraction sont larges et de faible intensité, indiquant une certaine disparité ou mosaïcité des cristallites autour de la direction (100) de l'orientation des cristallites. Ces électrodes n'ont pas permis l'obtention de films de PMN-PT purement orientés (100) (cf. chapitre III).

L'ensemble de ces constats nous a conduits vers une voie plus adaptée à notre étude : le dépôt par pulvérisation cathodique. Notre choix a été motivé par les résultats obtenus dans la littérature qui révèlent des températures de cristallisation de LNO très faibles par rapport à celles observées par sol gel ou ablation laser. De plus cette méthode de dépôt est plus adaptée à la réalisation d'électrodes supérieures par photolithographie et lift-off. Le procédé permet la réalisation de l'électrode inférieure suivie par le dépôt de PMN-PT sans remise à l'air, évitant ainsi la contamination éventuelle de la surface de l'électrode.

Ainsi, un procédé de dépôt par pulvérisation à froid plus recuit de cristallisation d'électrodes de LNO inférieure déposées sur Si/SiO<sub>2</sub>, a été développé et sera présenté dans la partie II. Le dépôt à froid a été choisi en premier lieu pour sa facilité de mise en œuvre par rapport aux dépôts en température.

Les dépôts à froid aboutissent sur des films aux bonnes propriétés conductrices mais n'ont pas permis d'obtenir des électrodes orientées (100). Des dépôts en température de couches minces de LNO ont alors été entrepris pour palier à ce problème. Ces derniers ont été optimisés en fonction de la température de dépôt et du taux d'oxygène dans le film. L'étude sera présentée dans la partie III.

Des dépôts de PMN-PT ont été réalisés sur les électrodes de LNO déposées par pulvérisation cathodique. Une comparaison de leurs propriétés avec celles des films déposés sur LNO sol-gel sera entreprise dans la partie IV.

La réalisation des électrodes supérieures de LNO sera illustrée dans la partie V. Nous observerons également les conséquences induites par le changement d'électrodes sur les propriétés mesurées de la structure électrode/PMN-PT/électrode.

## **II – Dépôts à froid de $\text{LaNiO}_3$ par pulvérisation cathodique**

### 2.1 Choix d'une cible frittée

Les dépôts sur  $\text{Si/SiO}_2$  ont été réalisés dans un premier temps suivant la méthode utilisée pour les dépôts de PZT ou de PMN-PT, à savoir à partir de cibles pressées à froid fabriquées au MIMM par un mélange de poudres de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et NiO dans des proportions stœchiométriques (La : Ni = 50 : 50). Cette technique nous permet de contrôler aisément la composition de la cible en y ajustant le rapport La : Ni, ce qui permet de corriger d'éventuels écarts de composition dans le film. Cependant, les cibles ainsi élaborées souffrent d'une très mauvaise tenue mécanique, rendant leur manipulation laborieuse. De plus, leur mauvaise tenue en température lors de leur exposition au plasma ne permet pas l'obtention de dépôts reproductibles (en particulier lors des dépôts en température, présentés partie III). Nous avons donc très vite abandonné cette voie au profit d'une cible céramique frittée à haute température, de rapport La : Ni = 50 : 50 élaborée par la société Neyco\*. Ce choix se révéla judicieux car l'utilisation d'une telle cible permet d'apporter beaucoup plus de cohérence et de reproductibilité entre les différents dépôts (à froid ou en température).

### 2.2 Paramètres d'élaboration

Des essais préliminaires de dépôts à froid de films de LNO sous un mélange d'argon et d'oxygène n'ont apporté aucune amélioration après recuit par rapport aux films déposés sous argon pur. Ainsi, les couches minces de LNO seront déposées sur substrats de  $\text{Si/SiO}_2$  uniquement en présence d'argon. Le porte substrat n'est pas intentionnellement chauffé lors du dépôt ; on observe cependant un échauffement induit par le plasma (180 °C environ après plusieurs heures de dépôt). Le temps de dépôt a été fixé à 1h. Une mesure d'épaisseur réalisée à partir d'images de la tranche des films, réalisé par microscopie électronique à balayage, indique une valeur de 215 nm d'épaisseur de LNO en moyenne, soit une vitesse de dépôt de 36 Å/min environ. De plus amples informations sur les autres paramètres de dépôts sont fournis par le tableau V.2.

Les électrodes ainsi déposées sont amorphes et isolantes. Un recuit de cristallisation s'avère donc nécessaire. Celui-ci est réalisé dans les mêmes conditions que celui du  $\text{TiO}_x/\text{Pt}$  (sous air).

\* <http://www.neyco.fr>

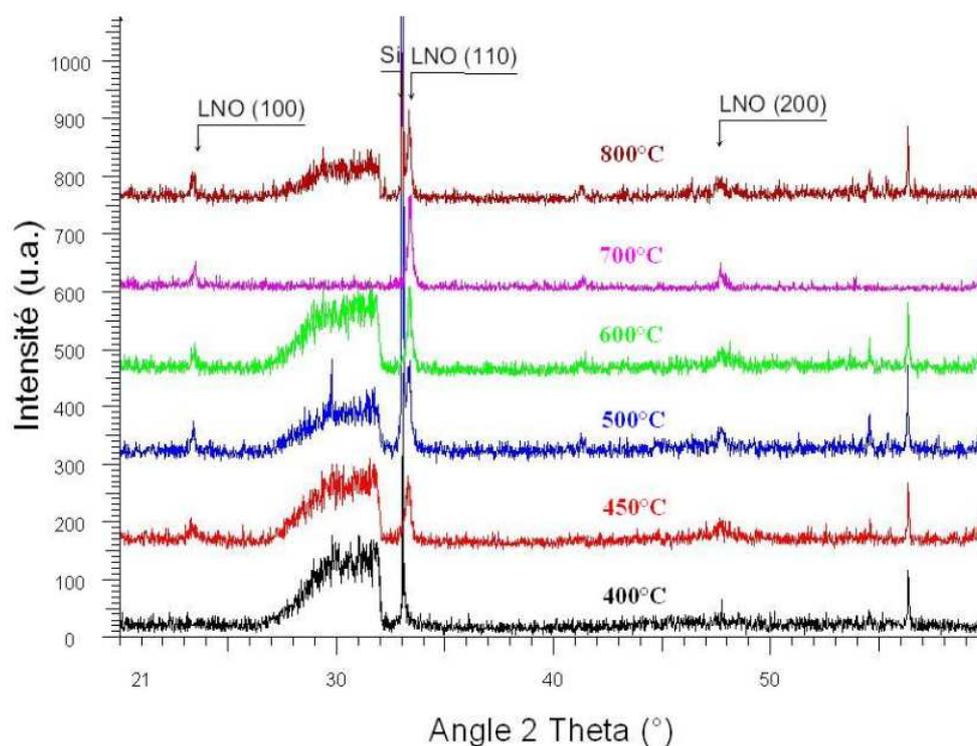
Paramètres	
<b>Composition de la cible</b>	La/Ni 50/50 (céramique frittée)
<b>Diamètre de la cible</b>	76.2 mm (3")
<b>Distance cible substrat</b>	60 mm
<b>Gaz</b>	Argon
<b>Pression</b>	$10^{-2}$ mbar
<b>Puissance rf</b>	2,36 W/cm <sup>2</sup>
<b>Substrat</b>	Si/SiO <sub>2</sub>
<b>Température du substrat</b>	Non chauffé (180 °C avec le plasma)
<b>Vitesse de dépôt</b>	~ 36 Å/min
<b>Température de recuit</b>	de 350 °C à 800°C
<b>Atmosphère</b>	Air
<b>Durée de recuit</b>	1 heure

*Tableau V.2 : Paramètres de dépôt et de recuit utilisés pour l'étude des dépôts à froid de LNO.*

### 2.3 Influence de la température de recuit

Afin de déterminer la température de recuit optimale des films de LNO déposés à froid, un balayage en température de 350 à 800 °C a été entrepris. Les évolutions des caractéristiques structurales et de la résistivité de l'électrode en fonction de la température de recuit sont présentées dans les paragraphes suivants.

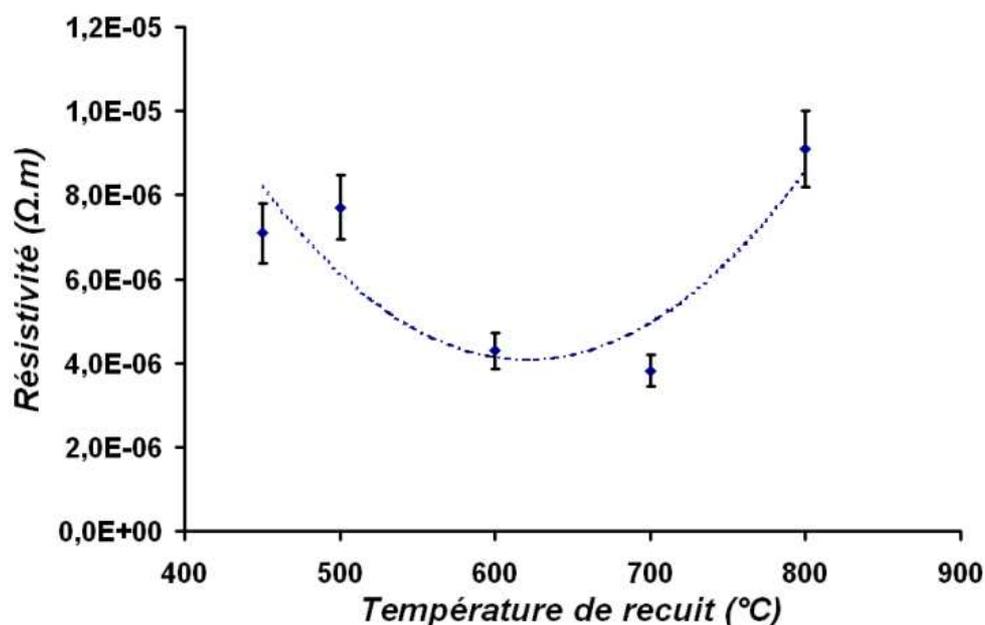
La figure V.1 illustre l'évolution de la structure des couches minces de LNO déposées à froid en fonction de la température de recuit. La cristallisation des films débute entre 400 et 450 °C, soit 200 à 250 °C de plus que les valeurs reportées habituellement dans la littérature pour des dépôts par pulvérisation cathodique [20-25]. Ces articles font cependant tous références à des dépôts en température, qui nécessitent généralement un budget thermique moindre par rapport aux dépôts à froid plus recuit. Les films déposés à froid sur Si/SiO<sub>2</sub> sont polycristallins, avec une orientation (110) majoritaire. Le maximum d'intensité de la raie (110) est obtenu aux alentours de 700°C. Cette température correspond ainsi à la température de cristallisation optimale du film. La structure cristalline se dégrade ensuite lentement lorsque la température de recuit augmente.



**Figure V.1** : Diagrammes de diffraction illustrant l'influence de la température du recuit conventionnel sur la cristallisation de couches minces de LNO déposées sur Si/SiO<sub>2</sub>.

L'orientation (100) préférentielle n'est jamais obtenue quelle que soit la température de recuit, pour les conditions de dépôts prédéfinies dans la partie 2.2. Ce type d'électrode ne permettra donc pas d'orienter le PMN-PT suivant ces plans cristallins. Ce résultat est néanmoins prometteur dans le cadre de la réalisation d'électrodes supérieures de LNO. En effet, l'utilisation de résine pour le processus de lithographie prohibe les dépôts en température (température maximum supportée par la résine de l'ordre de 180 °C, soit la température maximale obtenue au niveau du porte substrat lors d'un dépôt à froid). Or si pour un dépôt à froid le film cristallise à 450 °C sur de la silice amorphe, alors nous pouvons espérer que celui-ci soit également cristallisé pour cette même température sur du PMN-PT cristallisé. Cette affirmation sera finalement vérifiée au paragraphe 5.2.. De plus l'orientation de l'électrode supérieure est de moindre importance, contrairement à l'électrode inférieure, qui elle régit de part son orientation, l'orientation de la couche active. Le dépôt d'électrodes supérieures de LNO fera l'objet de la partie V de ce chapitre.

Les films recuits à une température inférieure à 450 °C sont isolants. Ainsi seules les valeurs de résistivité pour des films recuits à des températures supérieures ou égales à 450 °C sont reportées figure V.2.



*Figure V.2 : Evolution de la résistivité des couches minces de LNO déposées à froid en fonction de la température de recuit.*

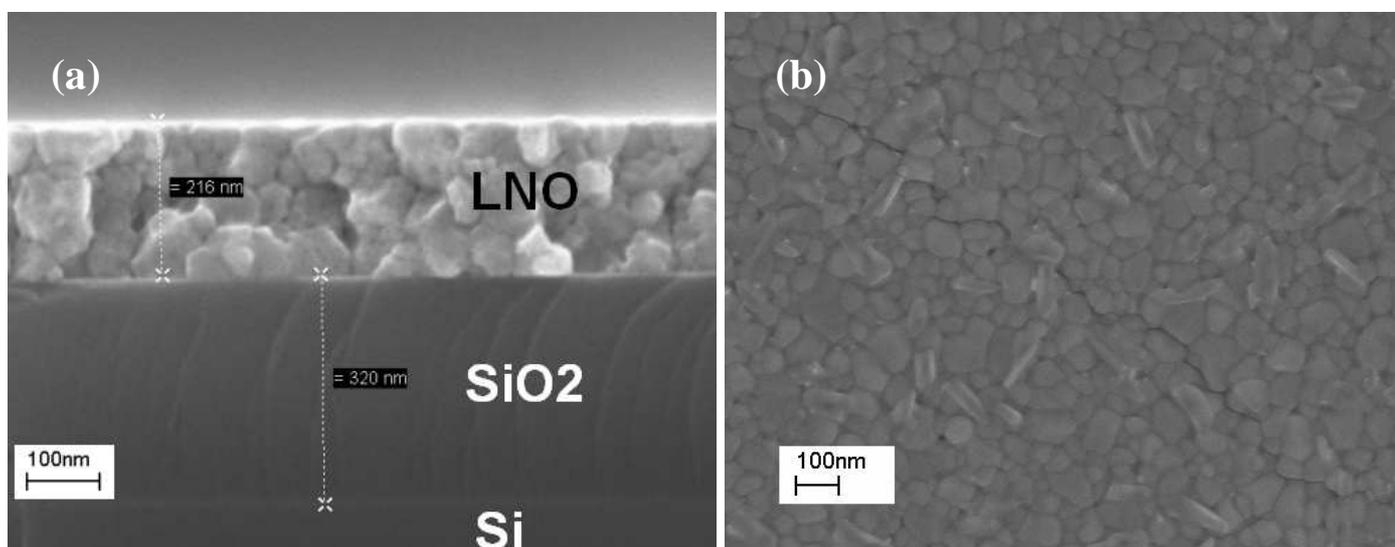
Méthode de dépôt	Type de substrat	Orientation majoritaire du film de LNO	Résistivité en $\Omega.m$	Référence
Chimique	STO (100)	(100)	$4,2 \cdot 10^{-6}$	[11]
Chimique	Si/SiO <sub>2</sub> , STO (100), quartz	(101), (100), (101)	$8 \cdot 10^{-6}$ , $3,4 \cdot 10^{-6}$ , $1,3 \cdot 10^{-5}$	[12]
Chimique	Si/SiO <sub>2</sub>	(110)	$8,1 \cdot 10^{-6}$	[13]
Chimique	Si/SiO <sub>2</sub> , verre	/	$2-3 \cdot 10^{-5}$	[14]
Chimique	Si (100)	(100)	$7,7 \cdot 10^{-6}$	[16]
Chimique	LaAlO <sub>3</sub> , STO	(100)	$3,4 \cdot 10^{-6}$ , $4,6 \cdot 10^{-6}$	[26]
Ablation laser	Si(100)/YSZ/CeO <sub>2</sub>	(100)	$10^{-5}$	[19]
Pulvérisation rf magnétron	Si, Si/SiO <sub>2</sub> , verre	(100)	$4-5 \cdot 10^{-6}$	[20]
Pulvérisation rf magnétron	Si/SiO <sub>2</sub> /YSZ/CeO <sub>2</sub> , STO et MgO (100)	(100)	$5 \cdot 10^{-6}$	[21]
Pulvérisation rf magnétron	Si/SiO <sub>2</sub>	(100)	$10^{-5}$ à $2,8 \cdot 10^{-6}$	[22]
Pulvérisation rf magnétron, Ablation laser	Si	(100), (110)	$5,5 \cdot 10^{-6}$ , $6,4 \cdot 10^{-5}$	[24]
Pulvérisation rf magnétron	Si	(100)	$1,1 \cdot 10^{-5}$	[25]

*Tableau V.3 : Valeurs courantes de résistivités de couches minces de LNO déposées par voie chimique ou physique, sur différents substrats.*

Les valeurs de résistivité des électrodes recuites à 450-500 °C sont comparables à la résistivité du LNO développé au MIMM par sol-gel, de l'ordre de  $7,5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ . Un minima de résistivité est obtenu pour des films recuits à 700 °C ( $4 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ). Lorsque la température de recuit augmente encore, la résistivité des électrodes augmente : l'électrode de LNO se dégrade. Les valeurs de résistivité obtenues sont conformes aux valeurs régulièrement citées dans la littérature (cf. tableau V.3) et confirme le caractère métallique des films de LNO.

## 2.4 Morphologie de l'électrode optimisée

La structure de films de LNO déposés à froid et recuits à 700 °C a été observée par microscopie électronique à balayage (figure V.3). On remarque principalement figure V.3 (a) que le film est constitué d'un empilement de cristallites de tailles variables (environ 50 à 100 nm de diamètre en moyenne). La figure V.3 (b) met en évidence des grains de diamètre équivalent à la taille de ces cristallites. Quelques fissures sont parfois présentes en surface des électrodes.



**Figure V.3 :** Image en coupe (a) et de surface (b) par microscopie électronique à balayage d'une couche mince de LNO déposée à froid et recuite à 700°C.

## 2.5 Conclusion

Des couches minces de LNO ont été déposées à froid par pulvérisation cathodique à partir de cibles frittées stœchiométriques puis recuites conventionnellement sous air de 350 à 800 °C. Les films cristallisent en phase pérovskite entre 400 et 450 °C. La température optimale de recuit est 700 °C. La résistivité est alors près de deux fois inférieure à celle mesurée sur les films optimisés déposés par sol-gel recuits à la même température (respectivement  $4 \times 10^{-6} \Omega.m$  et  $7,5 \times 10^{-6} \Omega.m$ ). Les électrodes présentent cependant une orientation (110) majoritaire quelle que soit la température de recuit. Cette orientation n'est en théorie pas la mieux adaptée à nos besoins. En effet, l'orientation (100) sera privilégiée pour les applications faisant appel aux propriétés piézoélectriques. Ce procédé, compatible avec la filière PMN-PT basse température, semble néanmoins très prometteur pour la réalisation d'électrodes supérieures de LNO.

## **III – Dépôts de $\text{LaNiO}_3$ en température**

### 3.1 Paramètres d'élaboration

Les dépôts en température par pulvérisation cathodique permettent généralement sous des conditions adéquates (choix d'un substrat adapté par exemple) d'obtenir des matériaux plus orientés et plus denses que les dépôts à froid. La densification se déroule en effet au fur et à mesure de la croissance du film et est donc optimisée. Cependant la maîtrise des dépôts en température requiert un contrôle précis de tous les paramètres de dépôts. De nombreux paramètres peuvent entrer en jeu en vue de la recherche d'un point de fonctionnement optimal : température de dépôt, distance cible-substrat, puissance de dépôt, pression de l'enceinte, taux d'oxygène etc. L'optimisation de tous les paramètres n'était pas envisageable dans le temps imparti dans le cadre de cette thèse. Nous avons donc choisi d'étudier l'influence de deux paramètres majeurs et de maintenir les autres paramètres constants. Notre choix a porté sur la température de dépôt, dont dépend particulièrement le niveau de cristallisation du film, et le taux d'oxygène dans le gaz de décharge, car la conductivité du LNO dépend fortement de son degré d'oxydation. Tous les autres paramètres ont été gardés identiques à ceux des dépôts réalisés à froid. Une cible frittée de rapport  $\text{La} : \text{Ni} = 50 : 50$  a été utilisée. L'épaisseur des électrodes est de l'ordre de 250 nm. L'ensemble des paramètres de dépôts sont référencés dans le tableau V.4.

	Paramètres
Composition de la cible	La/Ni 50/50
Diamètre de la cible	76.2 mm (3")
Distance cible substrat	60 mm
Gaz	Argon + Oxygène (de 0 à 60 %)
Pression	$10^{-2}$ mbar
Puissance rf	2,36 W/cm <sup>2</sup>
Substrat	Si/SiO <sub>2</sub>
Température du substrat	De 250 à 550 °C
Vitesse de dépôt	~ 30 Å/min en moyenne

Tableau V.4 : Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude des dépôts en température de LNO.

### 3.2 Influence de la température de dépôt

Le taux d'oxygène est fixé à 20 % (soit 80 % d'argon) tout au long de cette étude. La gamme de température étudiée est de 250 à 550 °C. Aucun traitement thermique post-dépôt n'a été réalisé dans un premier temps.

La vitesse de dépôt est calculée après mesure de l'épaisseur des films de LNO déposés. La vitesse de dépôt diminue légèrement lorsque la température de dépôt augmente de 250 à 500 °C, de 36 Å/min à environ 30 Å/min (figure V.4). Cette diminution pourrait être attribuée à une diminution des coefficients de collage des éléments sur le substrat et une plus grande mobilité des atomes adsorbés sur la surface qui deviennent plus facilement re-pulvérisés sous l'effet du bombardement des ions lorsque la température augmente.

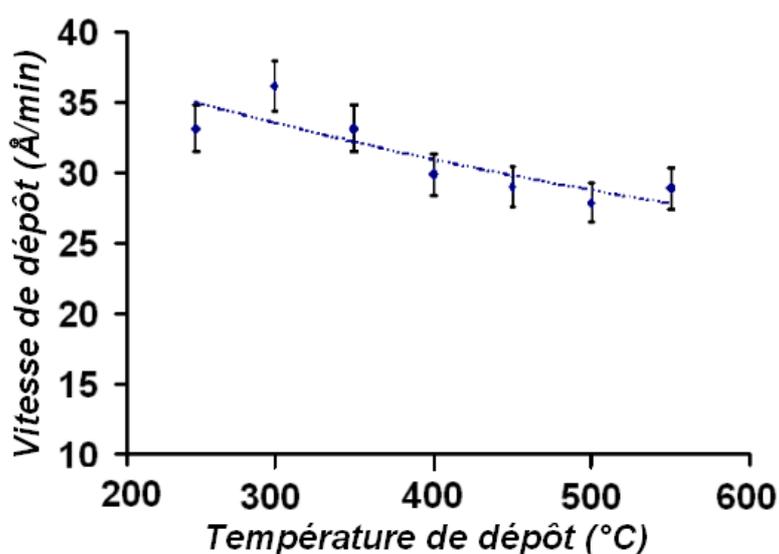
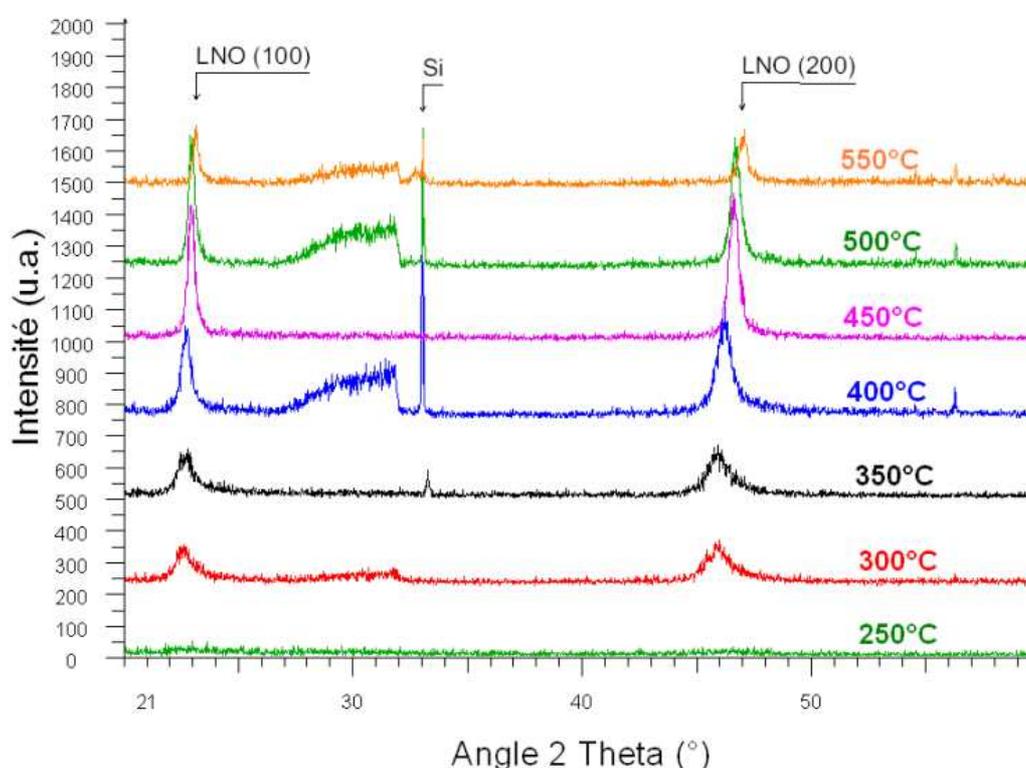


Figure V.4 : Evolution de la vitesse de dépôt de couches minces de LNO en fonction de la température de dépôt.

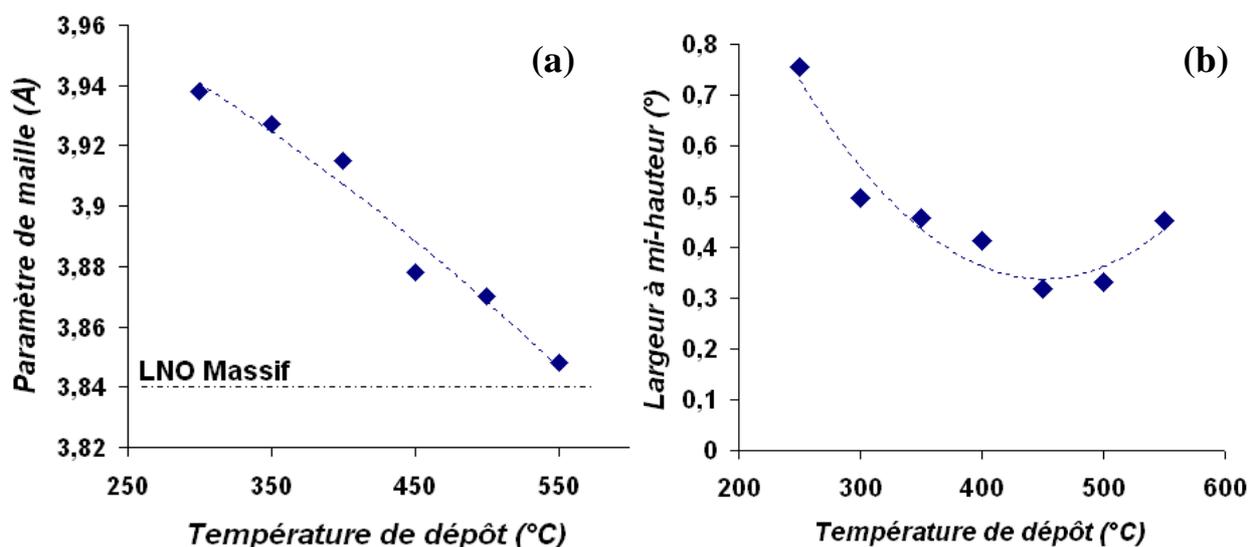
L'influence de la température de dépôt sur la cristallisation des films a été mise en évidence par diffraction de rayons X (figure V.5). A 250 °C les films sont globalement amorphes, puis leur niveau de cristallisation progresse pour atteindre un maximum à 450 °C, avant de se détériorer au-delà. Ces valeurs caractéristiques de température sont supérieures à celles reportées habituellement pour une méthode de dépôt analogue sur  $\text{Si/SiO}_2$  [20-23]. En effet, le début de cristallisation est généralement observé dès 100-150 °C par ces auteurs, pour une cristallisation optimale de 250-300 °C. L'orientation préférentielle résultante est néanmoins identique, à savoir (100). Wakiya [21] observe de plus une décomposition du LNO en  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  et  $\text{NiO}$  à partir de 400 °C (600 °C pour Yang [20] et Sreedhar [27]). Nous n'observons aucune raie caractéristique de ces phases jusqu'à 550 °C.



**Figure V.5 :** Diagrammes de diffraction illustrant l'influence de la température de dépôt sur la cristallisation de couches minces de LNO sur  $\text{Si/SiO}_2$ .

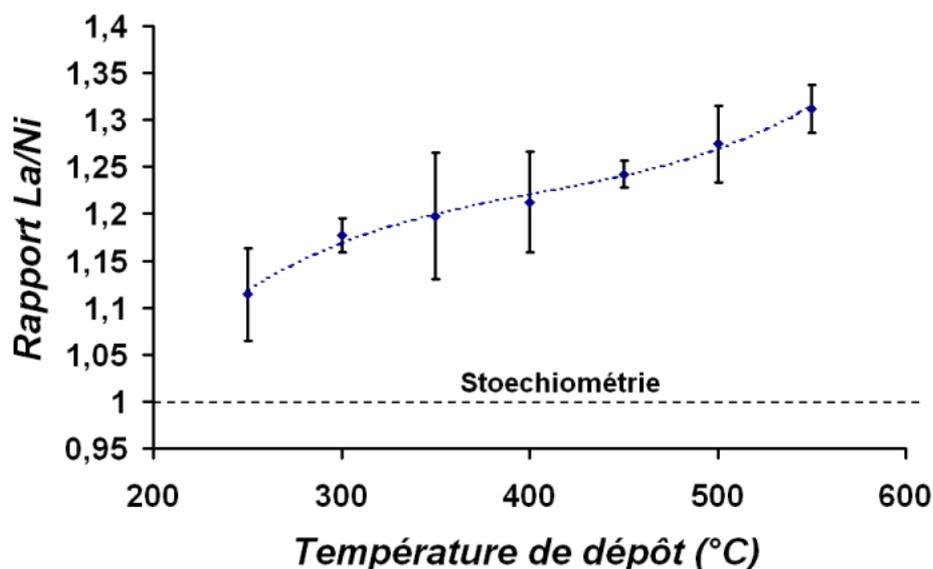
La phase pérovskite pseudo cubique du LNO est identifiée [JCPDS\_330710]. Le paramètre de maille  $a$  est calculé à partir de la valeur de  $2\theta$  relative au pic de diffraction (100) du LNO suivant cette phase cristalline. L'augmentation de la température de dépôt entraîne une diminution du paramètre de maille (figure V.6 (a)). Celui-ci reste cependant globalement supérieur à celui du matériau massif ( $3,84 \text{ \AA}$ ). Wakiya observe un comportement analogue du paramètre de maille en fonction de la température de dépôt [21].

La largeur à mi-hauteur du pic (100) du LNO (figure V.6 (b)) est minimale lorsque la température de dépôt se situe aux alentours de 450-500 °C. Cela confirme une cristallisation optimale à 450 °C.



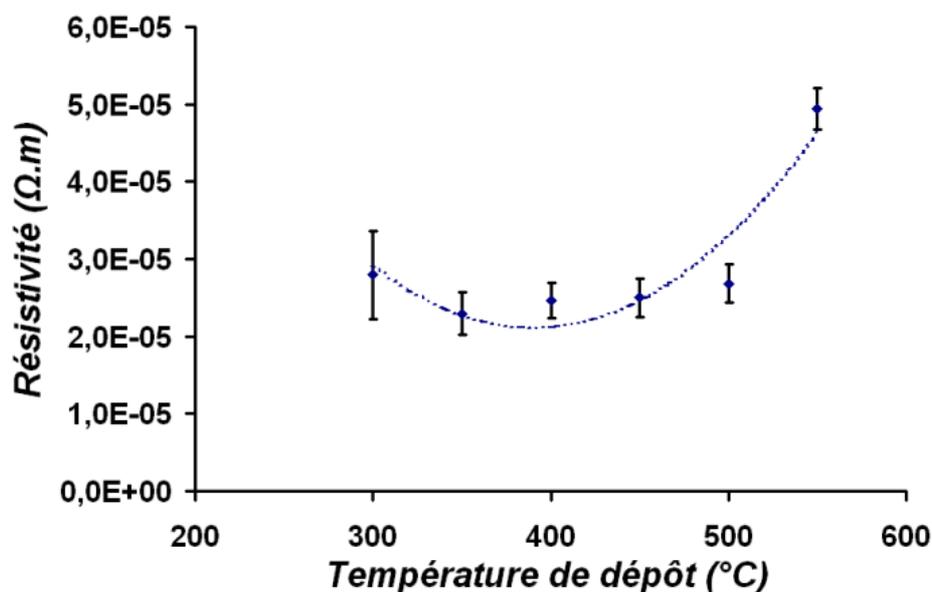
**Figure V.6 :** Influence de la température de dépôt sur le paramètre de maille (a) et la largeur à mi-hauteur (pic (100)) (b) de couches minces de LNO pseudo-cubiques sur  $\text{Si/SiO}_2$ . Les pointillés correspondent au matériau massif [JCPDS-330710].

Des mesures de composition ont été réalisées par microscopie électronique à balayage par analyse EDS. Des films de LNO déposés sur  $\text{Si/SiO}_2$  par sol-gel, d'épaisseur identique aux films à analyser (environ 250 nm) ont été utilisés en tant qu'étalon. En effet, le fait de passer par une étape de synthèse du composé en solution permet de s'assurer de la stoechiométrie dans la solution de dépôt par sol-gel. Une série de 5 mesures a été réalisée sur chacun des films à analyser. Les écarts types traduisent les évolutions observées entre les différentes mesures sur un même échantillon. Seul le rapport  $\text{La/Ni}$  a été quantifié (la quantification en oxygène est perturbée par l'oxygène de la silice présente sous l'électrode). On observe figure V.7 une augmentation du rapport  $\text{La/Ni}$  avec la température de dépôt. Le rapport  $\text{La/Ni}$  est supérieur à 1 quelle que soit la température (aux alentours de 1,1 au minimum à 250 °C). A 450 °C, le rapport  $\text{La/Ni}$  est proche de 1,25 et atteint 1,30 en moyenne à 550°C. A noter qu'une mesure réalisée sur un dépôt à froid recuit à 700 °C atteste d'un rapport  $\text{La/Ni}$  proche de 1. Une évolution similaire mais plus abrupte est reportée par Yang pour des mesures de composition par ICP [20], justifiant une décomposition du LNO en  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  et NiO (excès 60 % de Lanthane) à 600 °C. Wakiya observe également au travers de mesures de composition par WDS, une augmentation de l'excès de lanthane dans un premier temps de 100 à 350 °C, avant que le matériau ne se décompose à partir de 400 °C [21].



**Figure V.7 :** Evolution de la composition de film de LNO en fonction de la température de dépôt; les pointillés représentent la stœchiométrie.

L'évolution de la résistivité en fonction de la température de dépôt est présentée figure V.8. Excepté le dépôt effectué à 250 °C (échantillon isolant), nous ne constatons pas d'évolution jusqu'à 500 °C de la résistivité (aux alentours de  $2,5 \times 10^{-5} \Omega.m$ ) bien que la différence de niveau de cristallisation soit évidente. Ces valeurs sont proches de celles reportées par Kim [22] et Zhao [25] (de l'ordre de  $10^{-5} \Omega.m$ ), mais sont plus importantes que celle obtenues lors du dépôt à froid dans la partie II. Cette différence pourrait s'expliquer par un défaut d'oxygène dans les films déposés à chaud d'une part, ainsi que par leur écart à la stœchiométrie (rapport  $\text{La/Ni} > 1$ ).



*Figure V.8 : Evolution de la résistivité des couches minces de LNO déposées en température en fonction de la température de dépôt.*

En conclusion, l'orientation (100) la plus prononcée et la meilleure conductivité sont obtenues pour les films déposés à 450 °C. Cette valeur de température a ainsi été choisie pour la suite de l'étude, malgré un déséquilibre assez important de la stœchiométrie du film (rapport La/Ni = 1,25). Une optimisation du taux d'oxygène dans le gaz de décharge pourrait éventuellement améliorer la saturation du film en oxygène, améliorant ainsi sa conductivité. Ces travaux font l'objet du paragraphe 3.3.

### 3.3 Influence du taux d'oxygène

Les propriétés des couches minces de LNO, et en particulier la conductivité, sont fortement dépendantes du niveau d'oxygène. Si les films sont mal saturés en oxygène, la conductivité diminue et les films peuvent devenir semi-conducteur. Ainsi, dans le but d'optimiser au maximum la saturation en oxygène des couches minces, l'influence du taux d'oxygène variant de 0 à 60 % lors du dépôt a été étudiée, pour une température de porte substrat fixée à 450 °C.

La vitesse est globalement constante jusqu'à 40 % d'oxygène (aux alentours de 30 Å/min) puis chute pour des taux supérieurs (en dessous de 25 Å/min pour 60 % d'oxygène) (figure V.9). Cette diminution est tout à fait logique puisque l'oxygène est peu « efficace » en terme de rendement de pulvérisation par rapport à l'argon. La durée de dépôt a été ajustée afin que les épaisseurs des films de LNO soient toutes de l'ordre de 250 nm.

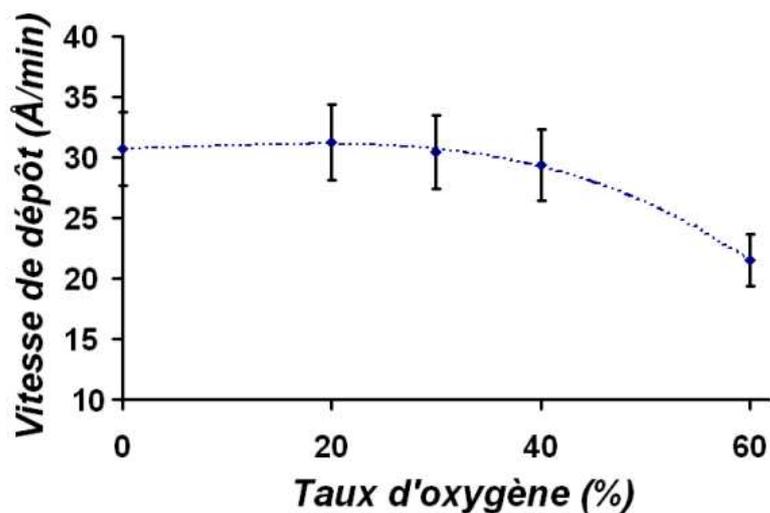


Figure V.9 : Evolution de la vitesse de dépôt de couches minces de LNO déposées à 450 °C en fonction du taux d'oxygène.

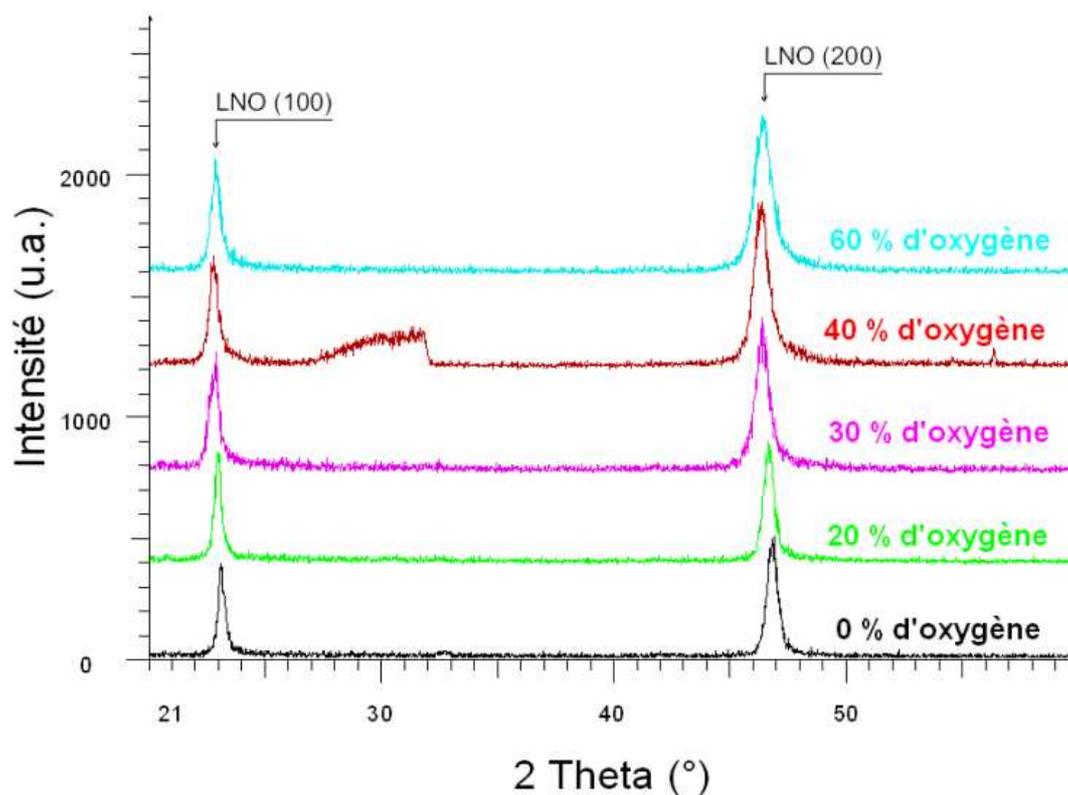
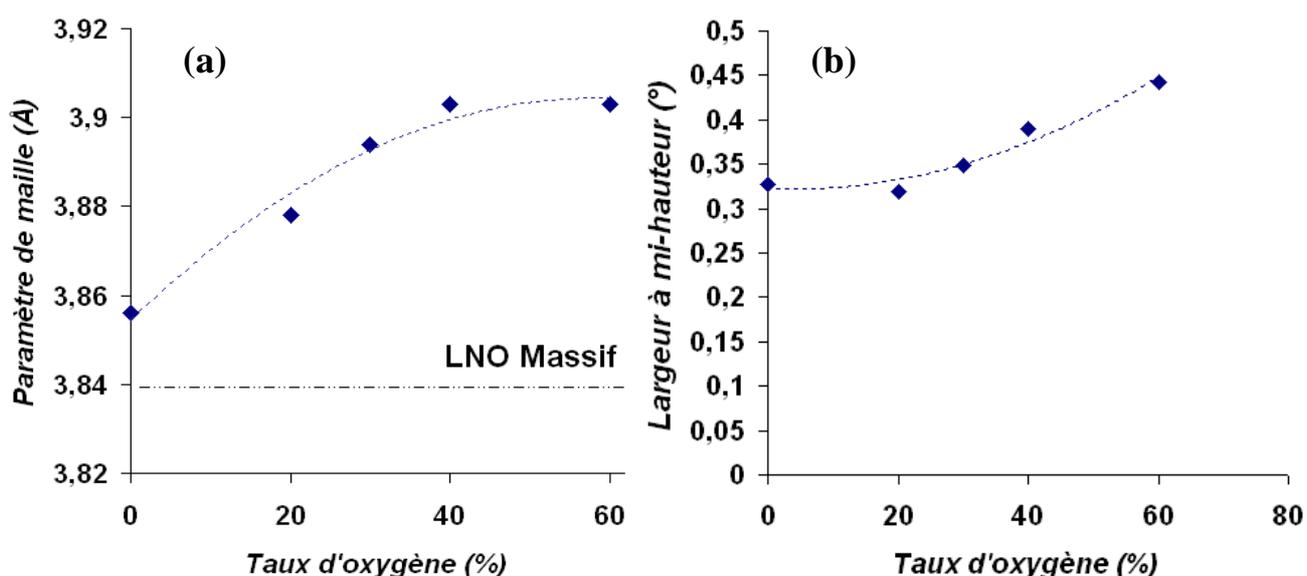


Figure V.10 : Diagrammes de diffraction illustrant l'influence du taux d'oxygène sur la cristallisation de couches minces de LNO déposées à 450 °C sur Si/SiO<sub>2</sub>.

L'influence du taux d'oxygène sur la structure cristalline des couches minces de LNO déposées à 450 °C est présentée figure V.10. Nous n'observons aucune évolution majeure sur la nature (toujours (100) et (200)) et l'intensité des raies de diffraction. La cristallisation des films de LNO ne semble donc pas influencée par le taux d'oxygène présent lors du dépôt.

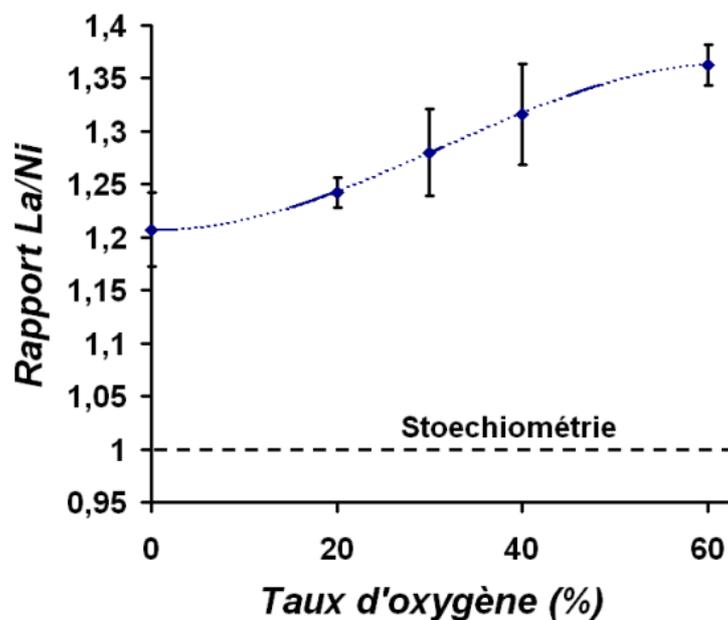
Le paramètre de maille  $a$  du LNO déposé à 450 °C sur Si/SiO<sub>2</sub>, identifié pérovskite pseudo-cubique [JCPDS-330710], augmente légèrement lorsque le taux d'oxygène dans l'atmosphère de dépôt augmente (figure V.11 (a)) et reste globalement supérieur à celui du matériau massif.

La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (100) du LNO augmente légèrement à partir de 30 % d'oxygène (figure V.11 (b)), indiquant une éventuelle dégradation de la qualité cristalline (plus de défauts cristallins) ou une diminution de la taille des grains lorsque le taux d'oxygène augmente.



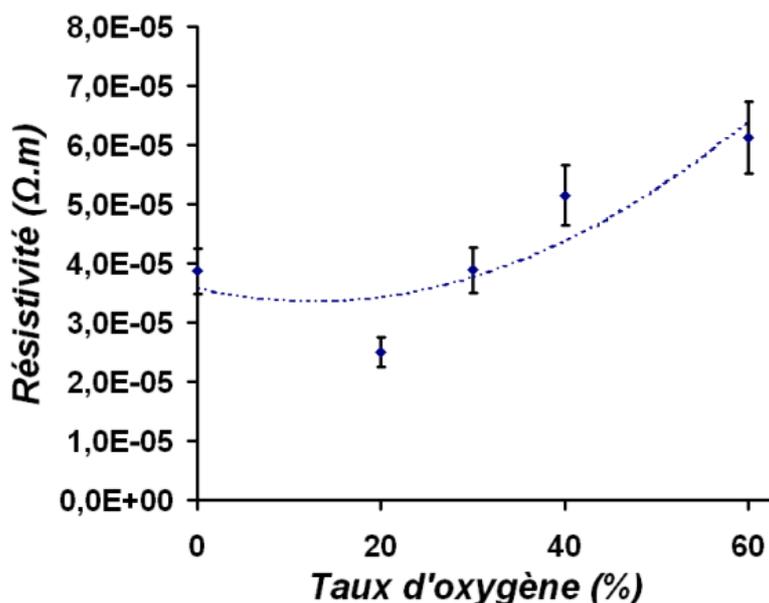
**Figure V.11:** Influence du taux d'oxygène sur le paramètre de maille (a) et la largeur à mi-hauteur (pic (100)) (b) de couches minces de LNO pseudo-cubiques déposées à 450 °C sur Si/SiO<sub>2</sub>. Les pointillés correspondent au matériau massif [JCPDS-330710].

La composition a été étudiée suivant le même protocole que dans le paragraphe 3.2. Nous rappelons que le taux d'oxygène n'a pu être quantifié car la mesure prend en compte également l'oxygène de la silice sous-jacente, à cause de la trop faible épaisseur des couches minces de LNO analysées. Nous observons figure 12 une augmentation du rapport La/Ni avec le taux d'oxygène. Le désaccord varie de 20 à 35 % environ pour un taux d'oxygène variant de 0 à 60 %.



**Figure V.12 :** Evolution de la composition de film de LNO déposés à 450 °C en fonction du taux d'oxygène; les pointillés représentent la stœchiométrie.

La figure V.13 illustre l'évolution de la résistivité en fonction du taux d'oxygène pour des films déposés à 450°C. On constate tout d'abord une diminution de la résistivité lorsque le taux d'oxygène augmente de 0 à 20 %. Cette diminution de résistivité pourrait être liée à une meilleure oxydation du film. On constate ensuite que la résistivité augmente de nouveau pour des taux supérieurs en oxygène. L'augmentation de la résistivité avec le taux d'oxygène pourrait s'expliquer par l'augmentation du rapport La/Ni, et donc un éloignement de la stœchiométrie observé figure V.12. Il serait envisageable en première approche que 20 % d'oxygène dans le gaz de décharge lors du dépôt soit également suffisant pour saturer le film de LNO en oxygène. Cependant comme nous le verrons au paragraphe suivant, un recuit conventionnel sous air à plus haute température permet de diminuer considérablement la résistivité, témoignant ainsi de l'insaturation en oxygène des films avant traitement thermique post-dépôt.

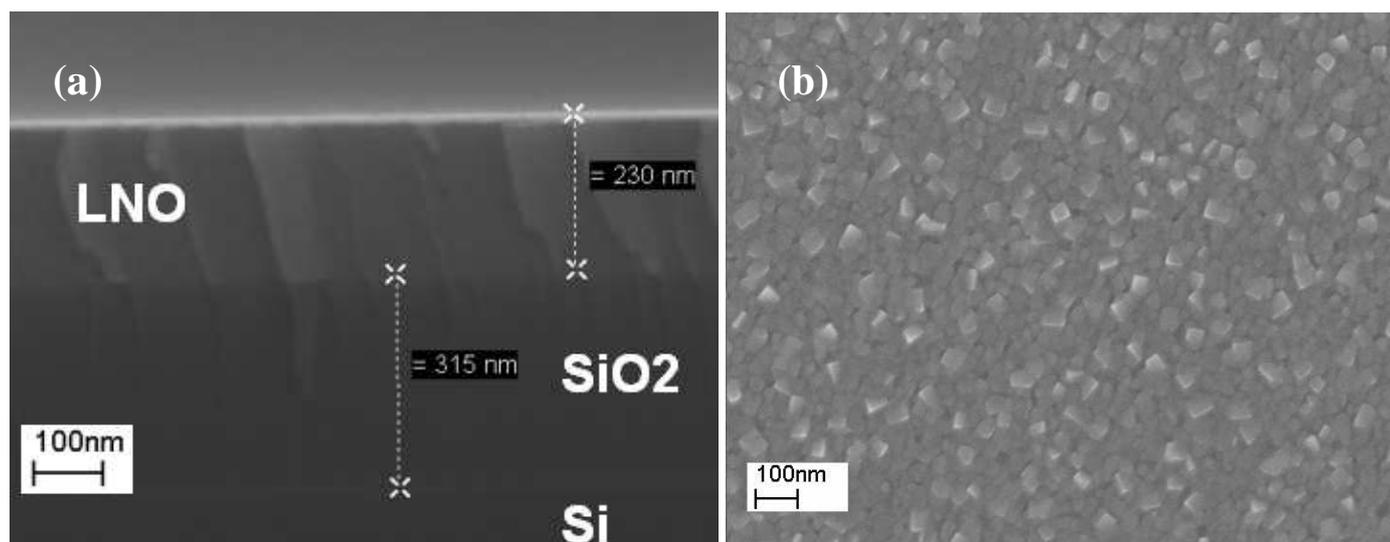


*Figure V.13 : Evolution de la résistivité des couches minces de LNO déposées en température à  $450^\circ\text{C}$  en fonction du taux d'oxygène.*

En conclusion, le taux d'oxygène modifie le rapport La/Ni qui augmente et s'éloigne de la stœchiométrie au fur et à mesure que le taux d'oxygène augmente dans le gaz de décharge. Ainsi l'augmentation du taux d'oxygène n'a pas permis de diminuer la résistivité des films de LNO au delà de 20 % d'oxygène dans le gaz de décharge, qui sera donc considérée comme optimale. La réduction du rapport La/Ni pourrait apporter une amélioration de la résistivité. La résistivité peut également être optimisée davantage par traitement thermique post-dépôt, si le budget thermique n'est pas trop limité par le cahier des charges d'une éventuelle application. L'influence du recuit conventionnel fera l'objet de la partie 3.5.

### 3.4 Morphologie des films optimisés déposés en température

La structure de films de LNO déposés en température à  $450^\circ\text{C}$  a été observée par microscopie électronique à balayage (figure V.14). On remarque principalement en vue de coupe (figure V.14 (a)) que le film est beaucoup plus dense que lors d'un dépôt à froid. La figure V.14 (b) fait état de grains de petite taille, de l'ordre de 25 à 50 nm de diamètre en moyenne (plus petits que dans le cadre de dépôts à froid cf. partie 2.4). La taille des grains est du même ordre (voir un peu inférieure) que celle observées sur les électrodes élaborées par voie sol-gel (45 nm environ, voir chapitre III). Contrairement au dépôt à froid, aucune fissure n'est à déplorer.



**Figure V.14 :** Image en coupe (a) et de surface (b) par microscopie électronique à balayage d'une couche mince de LNO déposée en température à 450 °C avec 20 % d'oxygène.

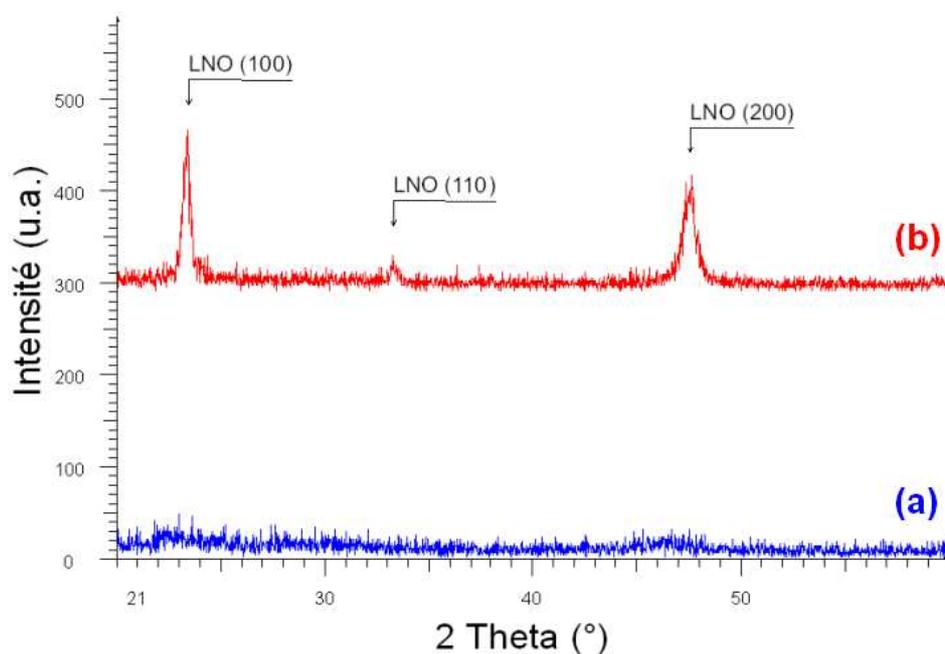
### 3.5 Influence d'un recuit haute température

Les électrodes de LNO déposées à chaud seront soumises à des recuits conventionnels pouvant atteindre des températures de l'ordre de 600-700°C, lorsque le PMN-PT sera déposé dans les étapes ultérieures. Sachant que celles-ci sont élaborées à chaud à des températures de l'ordre de 450°C, nous avons jugé utile de tester le comportement de ces électrodes sous l'effet d'un recuit à haute température. Il est en effet inutile d'utiliser ces électrodes pour des recuits de PMN-PT à haute température si elles se dégradent complètement lors des étapes ultérieures. De plus, Kim et al. observent qu'un traitement thermique en présence d'oxygène était susceptible de diminuer considérablement la résistivité, de  $10^{-5} \Omega.m$  avant recuit, à  $2,8.10^{-6} \Omega.m$  après un recuit à 600 °C pendant 30 minutes sous air [22].

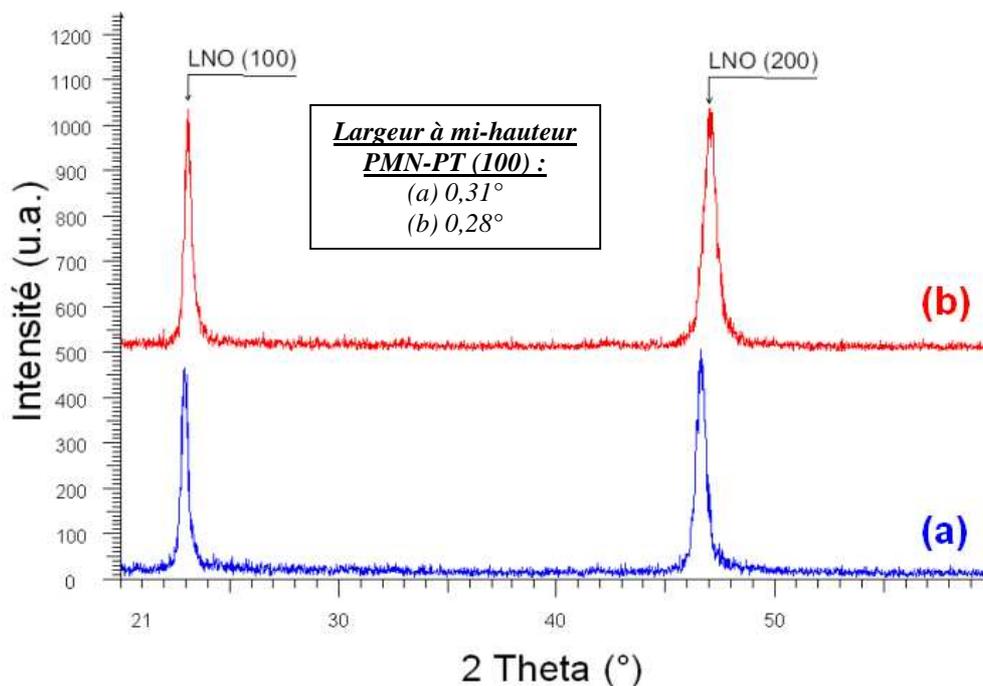
L'influence d'un recuit conventionnel à 700°C pendant une heure sous air sur la structure des électrodes de LNO déposées à différentes températures (taux d'oxygène fixé à 20 %) et à différents taux d'oxygène (température fixée à 450 °C) a été observée. Le recuit à 700 °C induit des évolutions structurales de plus en plus marquées au fur et à mesure que la température de dépôt diminue. Typiquement, une évolution est constatée jusqu'à des températures de dépôt de 400 °C. En prenant l'exemple du dépôt à 250 °C (figure V.15), on constate que la cristallisation est largement améliorée après recuit conventionnel à 700 °C et que l'électrode s'oriente majoritairement suivant les plans (100), avec néanmoins 20 % de cristallites environ orientées selon (110). Il semble donc que par rapport à un dépôt à froid

(180 °C sous l'effet du plasma), une faible hausse de température (ici 70 °C) lors du dépôt soit suffisante pour changer radicalement l'orientation majoritaire de l'électrode après recuit conventionnel.

Nous avons observé très peu d'évolution à partir de 450 °C (figure V.16) : très légère augmentation d'intensité des raies de diffraction (100) et (200) et légère diminution de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (100) du LNO. Cela est valable également quel que soit le taux d'oxygène utilisé lors du dépôt. Nous observons cependant une diminution du paramètre de maille  $a$  de la structure pérovskite pseudo-cubique, quelle que soit la température de dépôt à partir de 350 °C (exemple de 3,88 Å à 3,85 Å avant et après recuit pour un dépôt à 450 °C sous 20 % d'oxygène). Le paramètre de maille  $a$  se rapproche ainsi de celui du matériau massif (3,84 Å [JCPDS-330710] pour le LNO pseudo cubique de maille pérovskite). Le recuit conventionnel ne détériore donc pas la structure de l'électrode déposée à 450 °C avec 20 % d'oxygène.

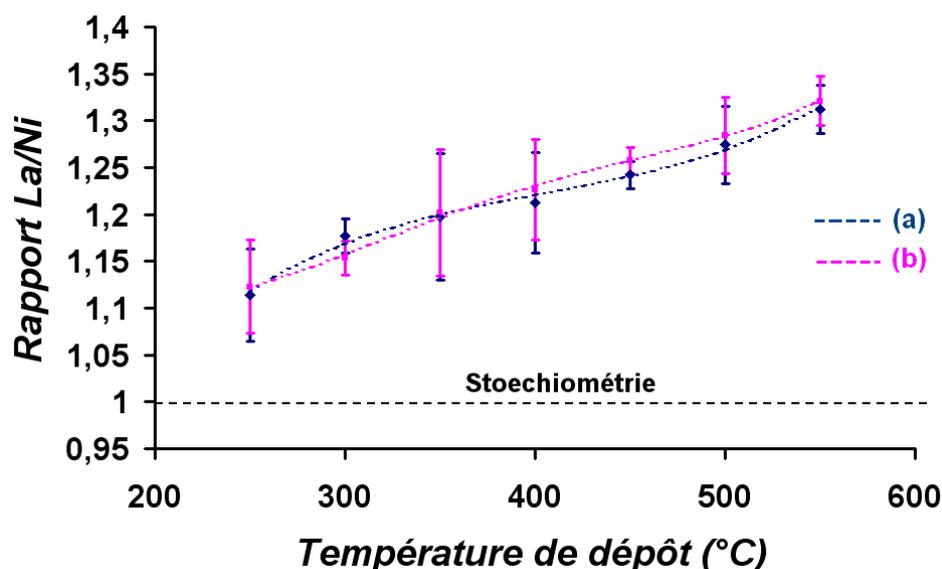


**Figure V.15 :** Diagrammes de diffraction de rayons X d'électrodes de LNO déposées à 250°C sur Si/SiO<sub>2</sub> avant (a) et après (b) recuit conventionnel à 700°C.



**Figure V.16 :** Digrammes de diffraction de rayons X d'électrodes de LNO déposées à 450°C sur Si/SiO<sub>2</sub> avant (a) et après (b) recuit conventionnel à 700°C.

L'évolution du rapport La/Ni avec la température de dépôt a été mesurée via des mesures EDS, avant et après recuit conventionnel à 700 °C (figure V.17). Nous ne constatons globalement aucune différence avant et après recuit du rapport La/Ni. Nous pouvons en déduire qu'il n'y a pas eu de perte de lanthane ou de nickel par vaporisation dans l'air lors du recuit. Les pertes éventuelles par diffusion vers le substrat sont plus difficiles à évaluer, car la mesure sonde également la silice sous-jacente. Des résultats tout à fait similaires sont obtenus en fonction du taux d'oxygène.



**Figure V.17 :** Evolution de la composition de film de LNO en fonction de la température de dépôt avant (a) et après (b) recuit conventionnel; les pointillés représentent la stœchiométrie.

La résistivité des électrodes de LNO déposées à 450 °C n'est pas modifiée par un recuit conventionnel à 450 °C sous air ou par un recuit à 450 °C in situ sous oxygène. Ainsi, l'influence de la température de recuit, sur l'évolution de la résistivité de couches minces de LNO déposées à chaud en fonction de la température ou en fonction du taux d'oxygène a été étudiée de 500 à 700 °C et est illustrée respectivement figure V.18 et figure V.19. On constate tout d'abord d'une manière générale que le recuit conventionnel jusqu'à 700 °C est bénéfique pour la conductivité de l'électrode, quelle que soit la température de dépôt ou le taux d'oxygène introduit pendant dépôt ( de  $2,5 \times 10^{-5}$  à  $9 \times 10^{-6} \Omega.m$  pour un film déposé à 450 °C avec 20 % d'oxygène, avant et après recuit conventionnel à 700°C).

Nous constatons figure V.18 que la forme de la courbe se modifie lorsque la température de recuit augmente. Cette modification est liée au fait qu'entre 250 et 400 °C environ, l'amélioration de la résistivité trouve son origine à la fois dans la progression du niveau de cristallisation (cf. figure V.15) et dans une amélioration de la saturation en oxygène. A partir de 450°C, la cristallisation des films est très peu modifiée, et seule une meilleure oxygénation des films contribue à la diminution de la résistivité. La légère pente observée après recuit à 700 °C pourrait être attribuée essentiellement à l'évolution du rapport La/Ni avec la température de dépôt du film : les films déposés à 250 °C après recuit (tout comme avant recuit) sont les plus proches de la stœchiométrie recherchée. Lorsque la température de dépôt augmente, le rapport La/Ni augmente.

Les formes des courbes figure V.19 en fonction du taux d'oxygène sont très peu modifiées avec la température de recuit post-dépôt. En effet, seule la saturation des films en oxygène contribue ici à l'amélioration de la résistivité du LNO. Là encore, les films de rapports La/Ni les plus éloignés de 1 (pour les taux d'oxygène les plus importants) ont tendance à être moins conducteurs.

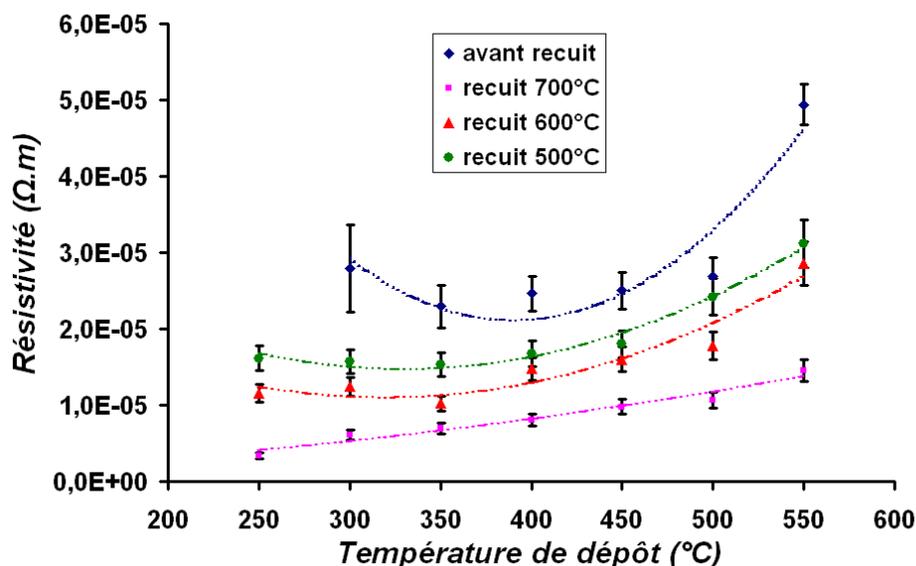


Figure V.18 : Evolution de la résistivité en fonction de la température de dépôt pour différentes températures de recuit.

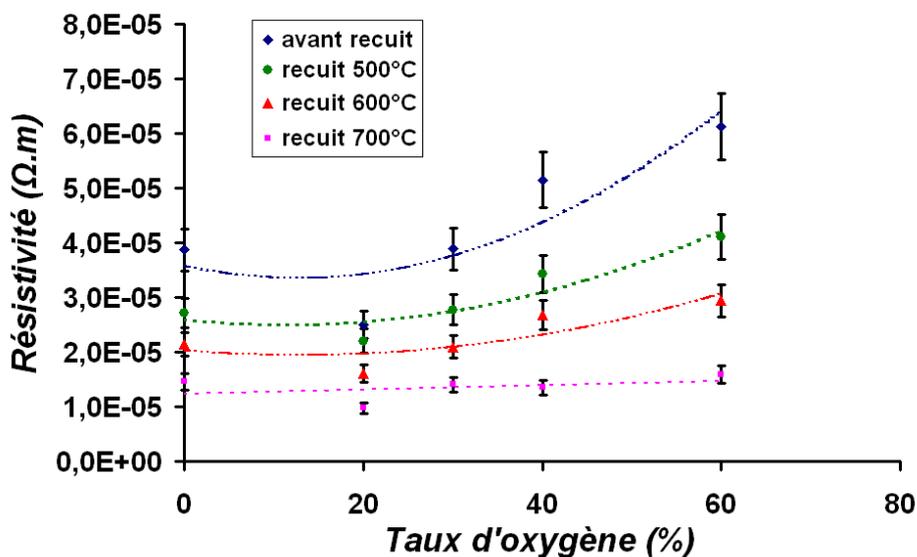


Figure V.19 : Evolution de la résistivité en fonction du taux d'oxygène dans le dépôt pour différentes températures de recuit.

### 3.6 Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie l'influence de la température de dépôt et l'influence du taux d'oxygène sur la structure, la composition et la résistivité de couches minces de LNO. Nous avons mis en évidence que, pour un taux d'oxygène fixé à 20 %, le dépôt à 450 °C était optimal en terme de structure et de résistivité, avec une orientation suivant les plans (100) unique. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (100) est minimale, attestant d'une plus faible mosaïcité des cristallites. Nous avons également observé que 20 % correspondait au taux d'oxygène optimal. Les films obtenus sont denses et semblent parfaitement adaptés pour une utilisation en tant qu'électrodes inférieures pour la réalisation de PMN-PT orienté. Le recuit conventionnel à 700 °C sous air est bénéfique pour diminuer la résistivité des électrodes, ce qui indique que les électrodes après dépôt ne sont pas encore suffisamment saturées en oxygène. Un recuit conventionnel sera donc réalisé pour la filière haute température du PMN-PT. En ce qui concerne la filière basse température (budget thermique limité à 450 °C), le recuit conventionnel sous air ou in-situ sous  $\text{O}_2$  à 450 °C ne permet pas d'améliorer la conductivité. Ainsi les électrodes pourront être utilisées directement après dépôt. Un désaccord du rapport La/Ni ( $\text{La/Ni} > 1$ ), susceptible d'augmenter la résistivité des films, a été mis en évidence. Une optimisation du rapport La/Ni devra donc être réalisée dans le futur, en utilisant une cible de pulvérisation de rapport La/Ni inférieur à 1 ou en modifiant d'autres paramètres de dépôt (pression, puissance...).

## **IV - PMN-PT sur $\text{LaNiO}_3$ : comparaison des électrodes inférieures : LNO sol-gel et LNO par pulvérisation cathodique**

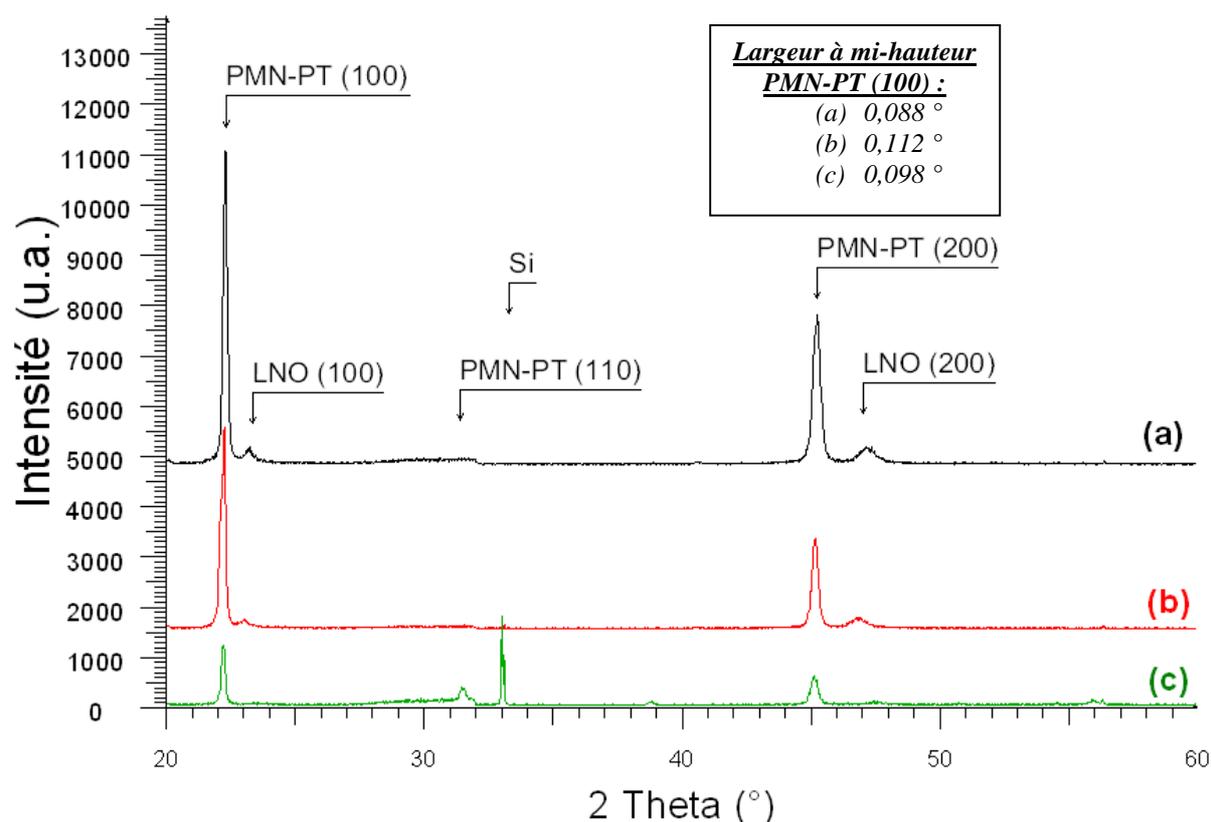
### 4.1 Introduction

Afin d'évaluer le « gain » éventuel induit par l'utilisation d'électrodes inférieures de LNO élaborés par pulvérisation cathodique sur la cristallisation et les performances de couches minces de PMN-PT, des dépôts de PMN-PT (70/30) de 500 nm d'épaisseur ont été réalisés à la fois sur LNO sol-gel, et sur LNO déposé par pulvérisation cathodique. Les électrodes de LNO déposées par sol-gel sont soumises à un recuit rapide à 700°C, comme définie dans le chapitre III. Les électrodes élaborées par pulvérisation cathodique sont déposées à 450 °C sous 20 % d'oxygène puis recuites conventionnellement à 700 °C. Les couches minces de PMN-PT ont subi un recuit conventionnel à 600 °C (température de

crystallisation optimale sur LNO, cf. chapitre III). La comparaison des résultats des caractérisations structurales et électriques du PMN-PT sont illustrées respectivement parties 4.2 et 4.3.

#### 4.2 Propriétés structurales

Les couches minces de PMN-PT, déposées sur LNO élaboré par sol-gel et sur LNO élaboré par pulvérisation cathodique, ont été caractérisées par diffraction de rayons X (figure V.20). Le diagramme d'un film de PMN-PT recuit à 450 °C et déposé sur une électrode de LNO élaborée par pulvérisation cathodique (cette dernière n'ayant subi aucun traitement thermique) a été rajouté pour comparaison. On constate tout d'abord que le PMN-PT déposé sur LNO réalisé par pulvérisation est orienté uniquement selon la direction (100) et (200) quelle que-soit la température de recuit : le PMN-PT est texturé. L'objectif premier est ainsi atteint. Nous constatons également que les intensités des pics (100) ou (200) sont environ six fois supérieures sur LNO déposé par pulvérisation pour un recuit à 600 °C (à volume analysé identique). Même l'intensité des pics du film recuit à 450 °C sur LNO par pulvérisation est supérieure aux intensités relatives au film recuit à 600 °C sur LNO sol-gel. Le gain apporté via l'utilisation de ces nouvelles électrodes sur l'orientation et la cristallisation des couches minces de PMN-PT est donc tout à fait conséquent. La largeur à mi-hauteur du pic (100) du PMN-PT recuit à 600 °C est inférieure sur LNO déposé par pulvérisation cathodique, confirmant une qualité cristalline supérieure. En revanche, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (100) du film de PMN-PT déposé sur LNO par pulvérisation et recuit à 450 °C est supérieure au film recuit à 600 °C sur LNO sol-gel. Ce résultat est confirmé par les mesures électriques, qui font état de meilleures performances pour ce dernier.



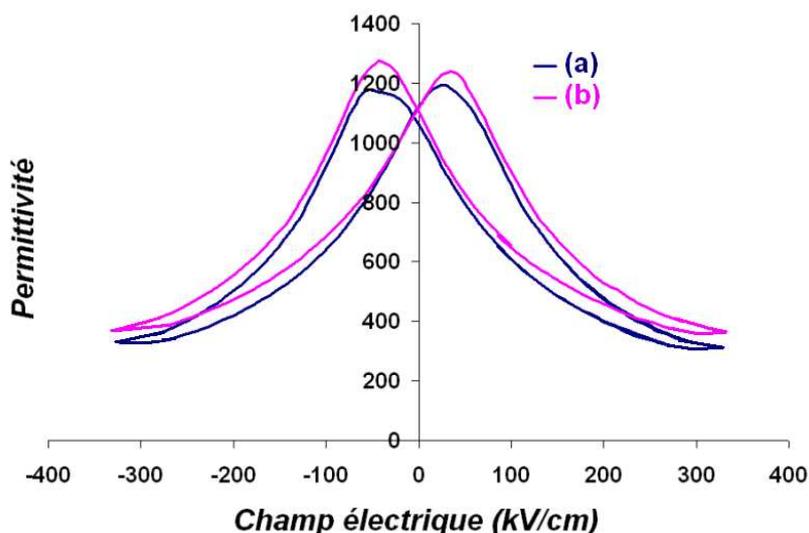
**Figure V.20 :** Diagrammes de rayons X comparant la structure de films de PMN-PT de 700 nm recuits à 600 °C déposés sur LNO élaboré par pulvérisation cathodique en température suivi d'un recuit conventionnel à 700 °C (a), PMN-PT recuit à 450 °C déposé sur LNO élaboré par pulvérisation cathodique sans recuit conventionnel (b) et PMN-PT recuit à 600°C déposé sur LNO élaboré par sol-gel (c).

### 4.3 Propriétés électriques et électromécaniques

Les couches minces de PMN-PT de 500 nm d'épaisseur déposées sur LNO élaboré par sol-gel et par pulvérisation cathodique en température recuits à 700 °C, ont été caractérisées par des mesures diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques. Le but recherché est de distinguer l'influence de l'électrode inférieure sur les propriétés du PMN-PT. Pour procéder à ces qualifications, des électrodes supérieures de platine de diamètre 150  $\mu\text{m}$  ont été déposées au préalable par photolithographie et lift off. Ces électrodes ont été recuites à 450 °C.

L'amélioration de la cristallisation et de l'orientation du PMN-PT n'aboutit pas à de grands bouleversements des valeurs de permittivité relative (figure V.21), bien qu'en moyenne, un gain de 10 % environ soit observé sur la permittivité. Les courbes obtenues sont

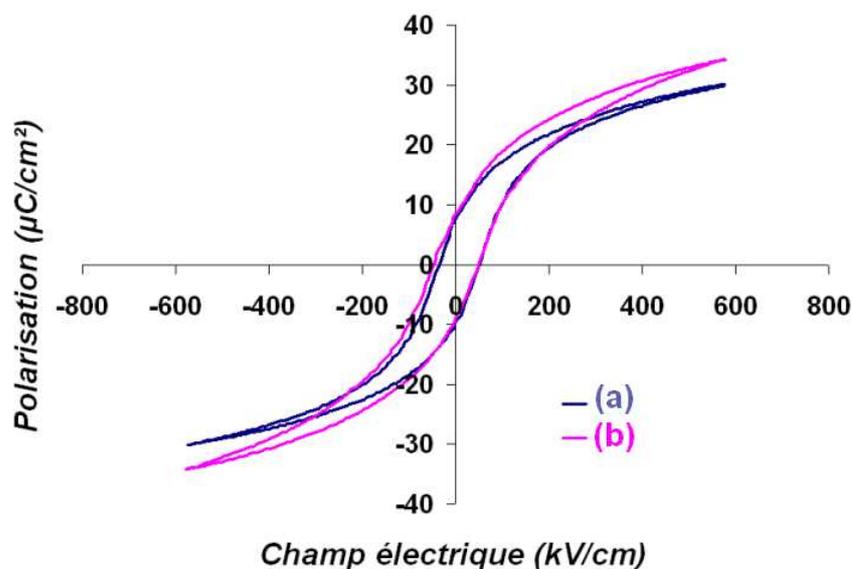
relativement symétrique par rapport à l'axe des ordonnées, bien que la nature de l'électrode inférieure (LNO) et la nature de l'électrode supérieure (platine) soit différente. Les champs coercitifs sont très proches dans les deux cas, de l'ordre de 40 kV/cm.



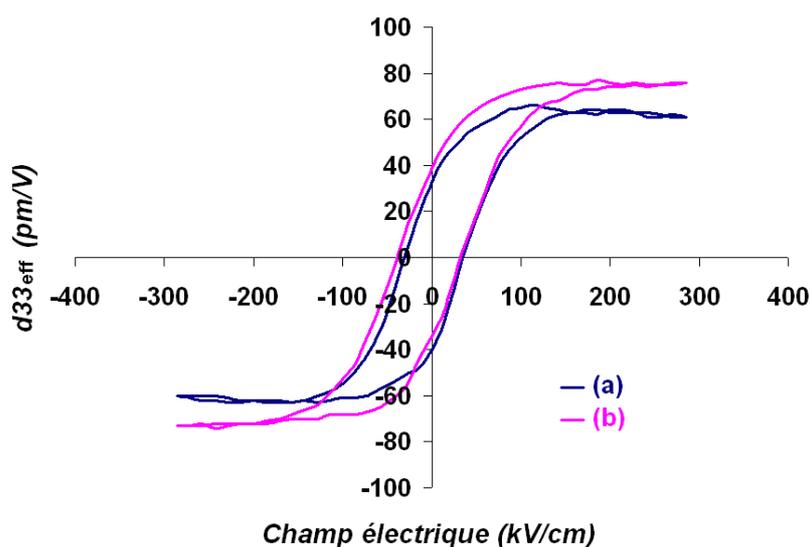
**Figure V.21 :** Evolution de la permittivité suivant le champ électrique statique appliqué de couches minces PMN-PT 70/30 déposées sur LNO élaboré par sol-gel (a) et LNO élaboré par pulvérisation cathodique en température (b).

Les propriétés ferroélectriques en fonction du type d'électrode inférieure sont présentées figure V.22. On constate que les valeurs de champs coercitifs sont très proches dans les deux cas, voir plus faibles sur LNO sol-gel. Nous pouvons émettre l'hypothèse que les propriétés d'interfaces sont équivalentes, voire très légèrement inférieures sur LNO sol-gel (environ 40 kV/cm). En effet, la présence de centres de fixations des parois de domaines ferroélectriques à l'interface (impuretés, défauts cristallins) ou d'une fine couche passive sont autant de paramètres qui peuvent être à l'origine d'une augmentation de champs coercitifs [28]. Cependant des facteurs tels que la taille des grains peuvent également avoir une influence. L'inclinaison des cycles à saturation est plus prononcée dans le cas des films de PMN-PT déposés sur LNO réalisé par sol-gel, ce qui est en accord avec une qualité d'interface un peu inférieure par rapport au film déposé sur LNO par pulvérisation [28]. On note un léger champ interne (5 kV/cm) qui ne concerne que le cas des dépôts sur LNO réalisé par sol-gel. Les valeurs de polarisation rémanentes sont également comparables, de l'ordre de  $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . En revanche, on observe une augmentation de la polarisation maximale sur LNO déposé par pulvérisation cathodique (de  $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  à  $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en moyenne), qui peut être liée à une qualité cristalline supérieure, en accord avec les caractérisations structurales.

Nous observons figure V.23 un gain non négligeable concernant le coefficient piézoélectrique  $d_{33\text{eff}}$  à saturation :  $d_{33\text{eff}} = 64 \text{ pm/V}$  sur LNO élaboré par sol-gel et  $d_{33\text{eff}} = 75 \text{ pm/V}$  sur LNO élaboré par pulvérisation cathodique. La déformation induite par le champ électrique est très sensible à l'orientation du film. Ainsi la meilleure texturation des films déposés sur LNO élaboré par pulvérisation pourrait contribuer à l'augmentation du coefficient  $d_{33}$  mise en évidence figure V.23. Les valeurs rémanentes sont équivalentes. Les valeurs de champs coercitifs sont là encore comparables, légèrement inférieures sur LNO sol-gel.



**Figure V.22 :** Cycles d'hystéresis  $P(E)$  de couches minces PMN-PT 70/30 déposées sur LNO élaboré par sol-gel (a) et LNO élaboré par pulvérisation cathodique en température (b).



**Figure V.23 :** Evolution du coefficient piézoélectrique  $d_{33\text{eff}}$  suivant le champ électrique  $dc$  appliqué de couches minces PMN-PT 70/30 déposées sur LNO élaboré par sol-gel (a) et LNO élaboré par pulvérisation cathodique en température (b).

#### 4.4 Conclusion

En résumé, l'utilisation d'électrodes de LNO très orientées déposées en température par pulvérisation cathodique sur Si/SiO<sub>2</sub> est bénéfique pour la texturation et la cristallisation des couches minces de PMN-PT. Bien que le gain en terme de permittivité soit relativement faible par rapport au PMN-PT déposé sur LNO sol gel, on observe une hausse assez nette des valeurs de polarisation maximale et de coefficient piézoélectrique  $d_{33\text{eff}}$ .

Afin de clore cette étude, des travaux ont été menés pour la réalisation d'électrodes supérieures de  $\text{LaNiO}_3$ . Cette partie fait l'objet du paragraphe suivant.

### **V - Electrodes supérieures de LNO**

#### 5.1 Introduction

Les interfaces entre le film ferroélectrique et les électrodes inférieures, mais également des électrodes supérieures, jouent un rôle prépondérant dans les performances des structures électrodes/PMN-PT/électrodes. Les oxydes métalliques de structure pérovskite tel que le LNO présentent une meilleure compatibilité cristallographique avec la couche ferroélectrique que les électrodes métalliques tel que les électrodes de platine. Ce point est très bénéfique pour les interfaces. Ainsi, l'utilisation d'une électrode supérieure de LNO pourrait s'avérer profitable à l'ensemble de la structure. Nous étudierons donc dans un premier temps la mise en œuvre des électrodes supérieures de LNO. L'utilisation des techniques de lithographie et lift-off associées aux dépôts par pulvérisation cathodique autorisent la réalisation d'électrodes localisées. Une étude sera finalement entreprise visant à comparer les performances électriques et électromécaniques de la structure LNO/PMN-PT/Pt et LNO/PMN-PT/LNO.

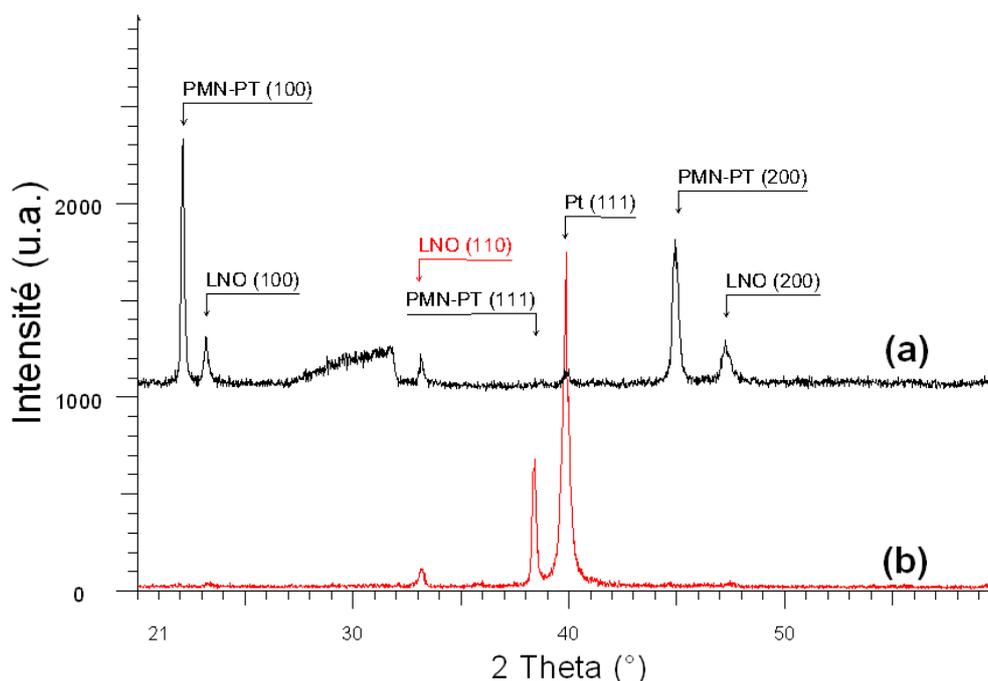
#### 5.2 Mise en œuvre

Les électrodes supérieures ne sont pas déposées sur toute la surface des films ferroélectriques, contrairement aux électrodes inférieures, mais sont élaborées de manière localisée, grâce aux techniques de photolithographie et lift-off. La réalisation des motifs nécessite l'utilisation de résines de lithographie appliquées avant dépôt. Or les résines classiques ne supportent pas les hautes températures. Les électrodes supérieures de platine sont déposées à froid, et les temps de dépôt sont très brefs (quelques minutes, grâce à une vitesse de dépôt très élevée) permettant de limiter l'échauffement de la résine. La durée des

dépôts supérieurs de LNO a été fixé à 45 minutes afin d'obtenir une épaisseur suffisante. Le recours au laboratoire d'une résine spéciale de type Poly-diméthylglutarimide (PMGI), permet de repousser les limites en température jusqu'à 190 °C environ. Cette température correspond à la température atteinte au niveau du porte substrat pour un dépôt à froid (dû à l'échauffement face au plasma), après une ou deux heures de dépôt. Les dépôts en température de LNO optimisés dans la partie III ne seront donc toujours pas envisageables. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, il est possible d'obtenir du LNO de bonne conductivité après un dépôt à froid suivi d'un recuit de cristallisation sur silice. En intercalant le lift off avant le recuit conventionnel, la difficulté liée au respect de la limite en température de la résine est ainsi levée.

Les électrodes de LNO ont été réalisées avec le même masque de lithographie que dans le cas des électrodes de platine, pour la synthèse de plots de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le LNO a été déposé par pulvérisation cathodique à froid. L'utilisation d'un thermocouple plaqué sur le porte substrat à distance respectable des échantillons permet de vérifier que la limite en température n'est pas dépassée. Le temps de dépôt a été fixé à 45 min, ce qui correspond à une épaisseur de 200 nm de LNO environ. La température ainsi atteinte au niveau du porte substrat à la fin du dépôt est de 160-170 °C environ. Les autres paramètres de dépôt sont identiques à ceux utilisés lors de l'étude des dépôts à froid des électrodes inférieures partie II, synthétisés dans le tableau V.2. Une fois le dépôt terminé, le lift off est réalisé avant le recuit des électrodes. Afin de respecter la contrainte en température de la filière basse température de PMN-PT, la température de recuit des plots de LNO supérieur a été fixée à 450 °C. A noter que les électrodes supérieures non recuites ne conduisent pas.

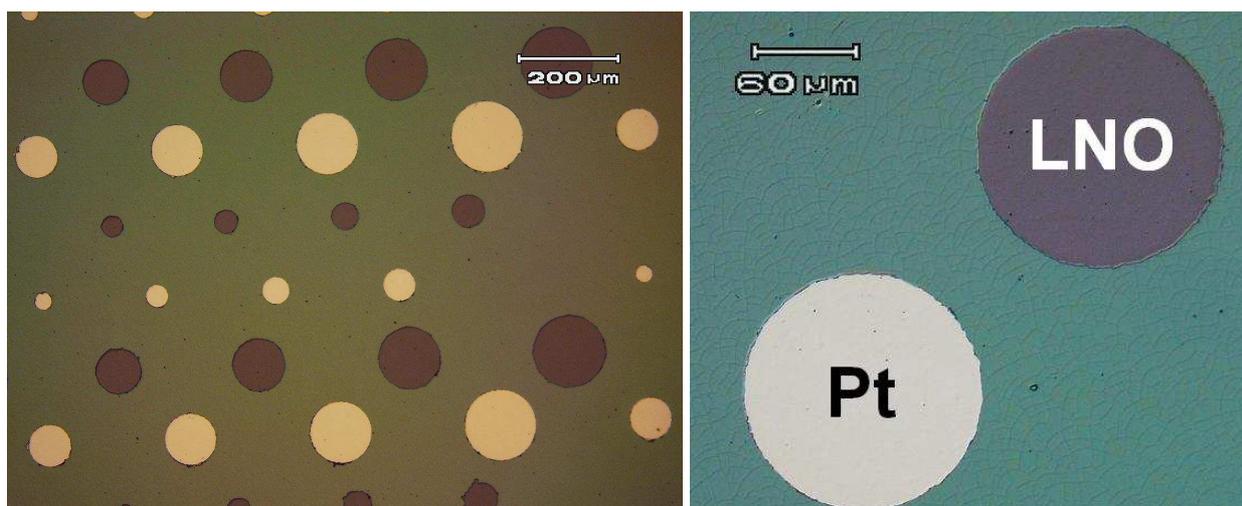
La figure IV.24 permet de mettre en évidence l'orientation des électrodes supérieures de LNO, majoritairement (110) sur des films de PMN-PT déposés sur  $\text{TiO}_x/\text{Pt}$  (b). Les électrodes déposées sur PMN-PT déposé sur LNO présentent également une orientation (110) majoritaire. Une mesure avant et après dépôt des électrodes supérieures permet d'évaluer la contribution de l'électrode supérieure sur l'intensité des pics de diffraction.



**Figure V.24 :** Diagramme de diffraction de rayons X des structures LNO/PMN-PT/LNO (a) et  $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{PMN-PT}/\text{LNO}$  (b).

### 5.3 Caractérisations électriques

Les performances de couches minces de PMN-PT ont finalement été mesurées en fonction de la nature de l'électrode supérieure (platine ou LNO). Pour ce faire, des électrodes de LNO et platine supérieures ont été déposées conjointement sur des films de PMN-PT 70/30 de 500 nm d'épaisseur recuits à 600 °C et déposés sur LNO inférieur préparé par pulvérisation cathodique en température recuit à 700 °C (figure V.25). Ainsi, nous sommes assurés que seul l'influence de l'électrode supérieure est prise en compte. Les électrodes supérieures de platine ont été recuites par un unique traitement thermique à une température de 450 °C. Les films de PMN-PT ont ensuite été qualifiés par des mesures diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques.

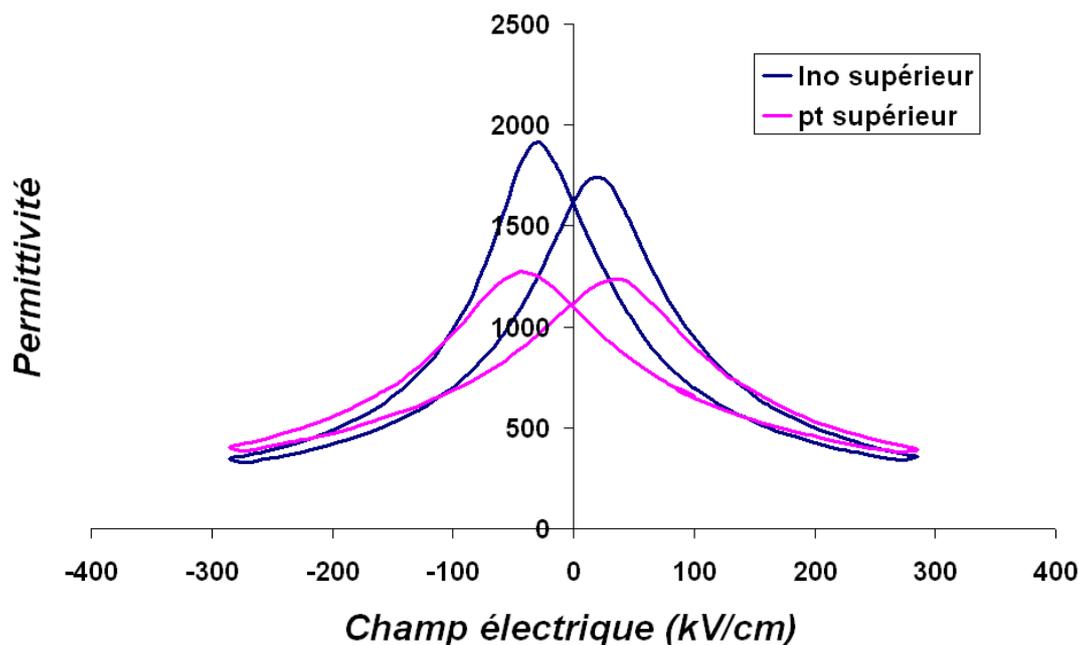


*Figure V.25 : Images par microscopie optique en contraste interférentiel d'électrodes supérieures de LNO et platine déposées sur un film de PMN-PT de 700 nm d'épaisseur recuit à 600 °C*

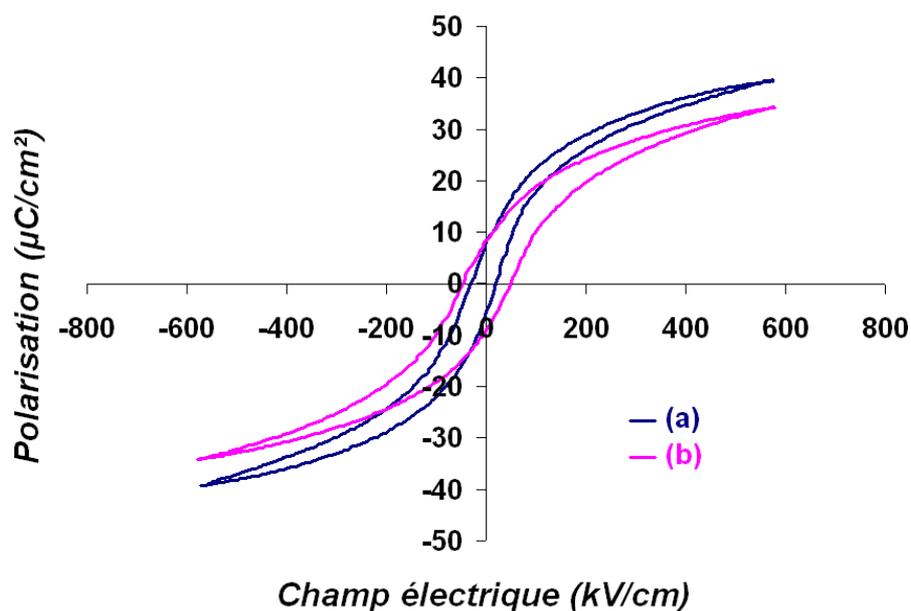
La figure V.26 met en évidence l'influence de l'électrode supérieure sur la permittivité du film en fonction du champ électrique. On constate une différence très importante en faveur des électrodes de LNO supérieures. Les valeurs de permittivité maximales  $\gamma$  sont en effet environ 50 % plus importantes. La différence provient d'une amélioration de l'interface PMN-PT/électrode supérieure favorisée par une meilleure compatibilité cristallographique et chimique. En effet, contrairement au platine, le LNO est un oxyde et cristallise en phase pérovskite, tout comme le PMN-PT.

On remarque que malgré un système électrode inférieur/supérieur LNO/PMN-PT/LNO symétrique, les courbes sont beaucoup plus symétriques sur le système LNO/PMN-PT/Pt, contrairement à ce qui est couramment cité dans la littérature [23].

On constate figure V.27 que les propriétés ferroélectriques sont très influencées également par la nature de l'électrode supérieure. Pour des mesures via les électrodes supérieures de LNO, des valeurs de polarisation maximales très supérieures à celles obtenues sur platine sont observées. On constate également que le champs coercitif est beaucoup plus faible pour des mesures via des électrodes de LNO supérieur. Ce résultat est conforme aux indications suggérées par les mesures de permittivité, à savoir que l'interface avec l'électrode supérieure de LNO est de qualité très supérieure à celle avec l'électrode de platine. En effet, dans le cas de l'électrode supérieure, les paramètres intrinsèques au film de PMN-PT susceptibles d'influencer la polarisation (taille des grains etc.), ne peuvent être pris en compte.



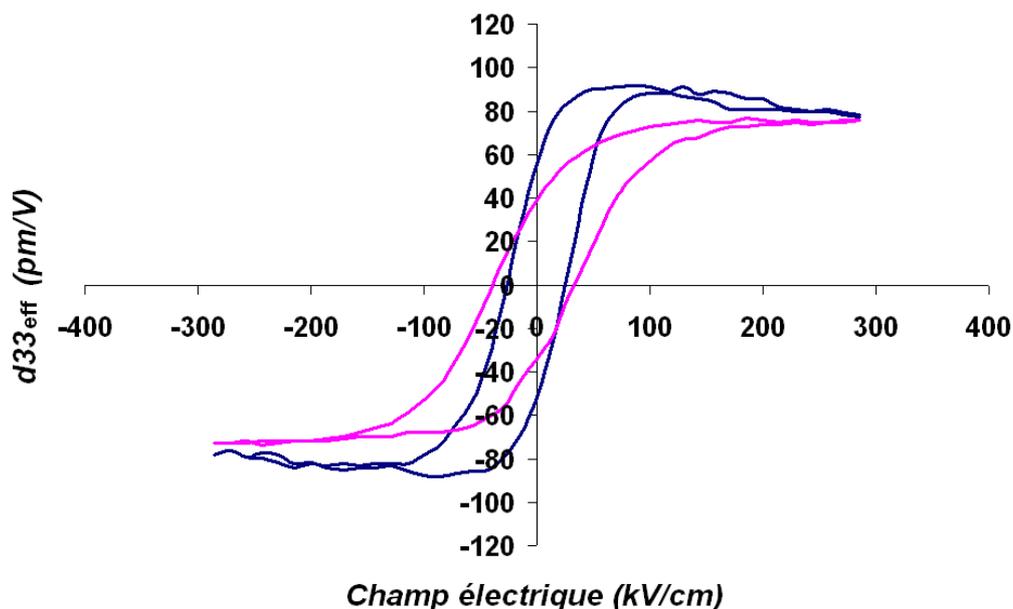
**Figure V.26 :** Evolution de la permittivité suivant le champ électrique dc appliqué de couches minces PMN-PT 70/30 mesuré via des électrodes supérieures de LNO (a) et de platine (b).



**Figure V.27 :** Cycles d'hystéresis  $P(E)$  de couches minces PMN-PT 70/30 mesuré via des électrodes supérieures de LNO (a) et de platine (b).

Des mesures piézoélectriques ont finalement été mises en œuvre pour compléter cette étude (figure V.28). Les valeurs de  $d_{33\text{eff}}$  à saturation obtenues en utilisant les électrodes supérieures de LNO pour la mise sous champ sont très nettement supérieures à celles obtenues avec les électrodes supérieures de platine ; elles sont respectivement 90 pm/V contre

75 pm/V, soit un gain de 20 %. Ce résultat est très prometteur pour une intégration dans des applications de type MEMS. Les valeurs de champ coercitif sont plus faibles pour des mesures via électrodes supérieures de LNO, en accord avec les mesures ferroélectriques. Les valeurs de  $d_{33\text{eff}}$  rémanent sont également beaucoup plus élevées par des mesures via électrodes supérieures de LNO.



**Figure V.28 :** Evolution coefficient piézoélectrique  $d_{33\text{eff}}$  suivant le champ électrique dc appliqué de couches minces PMN-PT 70/30 30 mesuré via des électrodes supérieures de LNO (a) et de platine (b)

## 5.4 Conclusion

Les électrodes supérieures de LNO ont été mises en œuvre avec succès par photolithographie, dépôt à froid par pulvérisation cathodique, lift off puis recuit conventionnel sous air à 450°C. L'influence de la nature de l'électrode supérieure (LNO et platine) a été observée. Les résultats démontrent que l'utilisation d'électrodes supérieures de LNO permet d'accroître les performances de la structure électrode/PMN-PT/électrode de manière très conséquente par rapport à l'utilisation d'électrodes supérieures de platine, tous les autres paramètres étant gardés constants. Les différences observées sont attribuées à une interface de meilleure qualité entre le PMN-PT et le LNO supérieur. L'amélioration de l'interface film/électrode supérieure permet ainsi de révéler un peu plus le potentiel des couches minces de PMN-PT, qui peuvent ainsi s'exprimer plus amplement. Un recuit des électrodes supérieures à des températures supérieures à 450 °C pourrait être bénéfique.

## **VI - Conclusion**

La mise en œuvre et l'optimisation d'électrodes inférieures (orientées) et supérieures de LNO par pulvérisation cathodique ont été accomplies avec succès.

Nous avons tout d'abord montré qu'un dépôt de LNO sur Si/SiO<sub>2</sub> à 450 °C sous 20 % d'oxygène permettait d'obtenir des électrodes orientées (100) (sans orientation (110) détectée par diffraction de rayons X), de bonne conductivité. La conductivité peut encore être améliorée par un recuit sous air à 700 °C, qui ne détériore en rien la qualité cristalline de l'électrode inférieure déposée à 450 °C. Un déséquilibre du rapport La/Ni ( $\text{La/Ni} > 1$ ) est néanmoins reporté. Les valeurs de résistivité pourraient certainement être optimisées davantage en diminuant l'excès de lanthane par rapport au nickel. L'utilisation d'une cible déficitaire en lanthane ou une modification de certains paramètres de dépôt permettraient éventuellement de pallier ce déficit.

L'utilisation d'une telle électrode permet de texturer les films minces de PMN-PT suivant la direction (100) (aucune autre orientation détectée par diffraction de rayons X) tout en augmentant de manière conséquente l'intensité des pics de diffraction, et donc de la qualité cristalline (volume analysé identique), par rapport aux résultats obtenus sur une électrode LNO élaborée par la méthode sol-gel. Ainsi, un gain non négligeable en terme de performances du PMN-PT, en particulier de la polarisation maximale et du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  est obtenu.

Les électrodes supérieures de LNO sont réalisées par dépôt à froid associé aux techniques de photolithographie et lift off. Les électrodes supérieures de LNO sont recuites à 450 °C. La mise en œuvre des améliorations de la filière LNO est donc tout à fait compatible avec la filière basse température que nous développons dans le cadre de ces travaux (température inférieure à 450 °C). L'utilisation d'électrodes supérieures de LNO permet de révéler d'avantage le potentiel des films de PMN-PT. Nous observons en effet une hausse très importante de la permittivité, de la polarisation, ainsi que du coefficient  $d_{33\text{eff}}$ . La hausse est attribuée à une meilleure interface film/électrode supérieure. Ces résultats démontrent que le rôle de l'interface supérieure est tout aussi capitale que celui de l'interface inférieure, bien que dans la pratique on constate que cet aspect est bien souvent négligé au profit de l'interface inférieure.

## Références

- [1] R.Ramesh, W.K.Chan, B.Wilkens, H. Gilchrist, T. Sands, J. M. Tarascon, V. G. Keramidis, D. K. Fork, J. Lee et A. Safari «Fatigue and retention in ferroelectric Y-Ba-Cu-O/Pb-Zr-Ti-O/Y-Ba-Cu-O heterostructures », *Appl.Phys.Lett.* vol. 61, p.1537, 1992.
- [2] R.Ramesh, H.Gilchrist, Tsands, V. G. Keramidis, R. Haakenaasen et D. K. Fork « Ferroelectric La-Sr-Co-O/Pb-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O heterostructures on silicon via template growth », *Appl.Phys.Lett.*vol. 63, p. 3592, 1993.
- [3] Z.G.Liu, X.Y.Chen, J.M.Liu, Z.C. Wu et D. Feng « Pulsed laser deposition of PZT/LSCO heterostructure for integrated ferroelectric devices », *Soild State Commun.* vol. 91, p. 671, 1994.
- [4] T. Nakamura, Y. Nakao et Hidemi Takasu « Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Thin Films on Ir and  $\text{IrO}_2$  Electrodes», *Jpn J.Appl.Phys.* vol. 33, p. 5207, 1994.
- [5] O. Noblanc, « Structures et propriétés électromécaniques de céramiques de  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  - Application au controle actif de vibrations », Thèse : Ecole Centrale de Paris, 1994, 222 p.
- [6] S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang, A. S. Bhalla, « Dielectric and pyroelectric properties in the  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  system », *Ferroelectrics* vol. 100, pp. 29-38, 1989.
- [7] 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. Lett.* vol. 36, pp. 5580-5587, 1997.
- [8] 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.* vol. 72, pp. 2421-2423, 1998.
- [9] D. V. Taylor and D. Damjanovic, « Piezoelectric properties of rhombohedral  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films with (100), (111), and "random" crystallographic orientation », *Appl. Phys. Lett.* vol. 76, pp. 1615-1617, 2000.

- [10] S. E. Park et T. R. ShROUT, «Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals», J. Appl. Phys. vol. 82(4), pp. 1804-11, 1997
- [11] K. Hwang, Y. Lim and B. Kim, «Epitaxially grown  $\text{LaNiO}_3$  thin films on  $\text{SrTiO}_3(100)$  substrates by the chemical solution method », Mater. Res. Bull. vol. 34, p. 2069, 1999.
- [12] A.D. Li, C.Z. Ge, D. Wu, P. Lu, Y.Q. Zuo, S.Z. Yang et N.B. Ming, «Conductive metallic  $\text{LaNiO}_3$  thin films from metallo-organic precursors », Thin Solid Films vol. 298, p. 165, 1997.
- [13] Y. Ling, W. Ren, X.Q. Wu, L.Y. Zhang and X. Yao, « Preparation and properties of conductive  $\text{LaNiO}_3$  thin films by a thermal decomposition of water-based solutions », Thin Solid Films vol. 311, p. 128, 1997.
- [14] Y. Liu, N. Xu, X.G. Zheng, T. Watanabe, O. Agyeman and M. Akiyama, « Effect of thermal annealing on transparent conductive  $\text{LaNiO}_3$  thin film prepared by an aqueous method », J. Mater. Sci. vol. 35, p. 937, 2000.
- [15] Y Zhu, H Wang, P Liu, W Yao, L Cao, «Preparation and conducting performance of  $\text{LaNiO}_3$  thin film on Si substrate», Thin Solid Films vol. 471,p. 48, 2004.
- [16] XJ Meng, JL Sun, J Yu, HJ Ye, SL Guo, JH Chu, « Preparation of highly (1 0 0)-oriented metallic  $\text{LaNiO}_3$  films on Si substrates by a modified metalorganic decomposition technique», Applied Surface Science vol. 171, p. 68, 2001.
- [17] X. Guo, C. Li, Y. Zhou and Z. Chen, « High-quality  $\text{LaNiO}_3$  thin-film electrode grown by pulsed laser deposition », J. Vac. Sci. Technol. A vol. 17, p. 917, 1999.
- [18] F. Sanchez, C. Ferrater, C. Guerrero, M.V. Garcia-Cuenca and M. Varela, «High-quality epitaxial  $\text{LaNiO}_3$  thin films on  $\text{SrTiO}_3(100)$  and  $\text{LaAlO}_3(100)$  », Appl. Phys. A vol. 71, p. 59, 2000.
- [19] F. Sanchez, C. Ferrater, X. Alcobe, J. Bassas, M.V. Garcia-Cuenca and M. Varela, « Pulsed laser deposition of epitaxial  $\text{LaNiO}_3$  thin films on buffered  $\text{Si}(100)$  », Thin Solid Films vol. 384, p. 200, 2001.

- [20] C.C. Yang, M.S. Chen, T.J. Hong, C.M. Wu, J.M. Wu et T.B. Wu, « Preparation of (100)-oriented metallic  $\text{LaNiO}_3$  thin films on Si substrates by radio frequency magnetron sputtering for the growth of textured  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  », *Appl. Phys. Lett.* vol. 66, p. 2643, 1995.
- [21] N. Wakiya, T. Azuma, K. Shinozaki and N. Mizutani, « Low-temperature epitaxial growth of conductive  $\text{LaNiO}_3$  thin films by RF magnetron sputtering », *Thin Solid Films* vol. 410, p. 114, 2002.
- [22] H Kim, JH Kim, WK Choo, « Preparation of Conductive  $\text{LaNiO}_3$  Thin Films by Using Reactive RF Magnetron Sputtering with La and Ni Metals », *Journal of the Korean Physical Society* vol. 43 , p 847, 2003.
- [23] Chae, B. G., Yang, Y. S., Lee, S. H., Jang, M. S., Lee, S. J., Kim, S. H. et al, « Comparative analysis for the crystalline and ferroelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films deposited on metallic  $\text{LaNiO}_3$  and Pt electrodes », *Thin Solid Films* vol. 410, p.107, 2002.
- [24] T. F. Tseng, K. S. Liu, T. B. Wu et N. Lin, «Effect of  $\text{LaNiO}_3/\text{Pt}$  double layers on the characteristics of  $(\text{Pb}_x\text{La}_{1-x})(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  thin films», *Appl. Phys. Lett* vol. 68(18), pp. 2505-07, 1996.
- [25] Q. Zhao, Z. M. Huang, Z. G. Hu, J. H. Chu «A study on the thermostability of  $\text{LaNiO}_3$  films» *Surface & Coatings Technology* vol. 192, pp. 336-40, 2005.
- [26] C. R. Cho, D. A. Payne et S. L. Cho, «Solution deposition and heteroepitaxial crystallization of  $\text{LaNiO}_3$  electrodes for integrated ferroelectric devices» *Appl. Phys. Lett* vol. 71(13), pp. 3013-15, 1997.
- [27] K. Sreedhar, J.M. Honig, M. Darwin, M. McElfresh, P.M. Shand, J. Xu, B.C. Crooker and J. Spalek, « Electronic properties of the metallic perovskite  $\text{LaNiO}_3$ : Correlated behavior of  $3d$  electrons », *Phys. Rev. B* vol. 46, p. 6382, 1992.
- [28] A. K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla, N. Setter, « Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters », *J. Appl. Phys.* vol. 78(4), pp.2623-30, 1995.





# **Conclusion** **générale**



## **Conclusion générale**

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été consacrés à l'étude de couches minces de  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT), leurs réalisations et leurs caractérisations. Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres dont le contenu va être rappelé.

Tout d'abord les spécificités propres aux matériaux ferroélectriques relaxeurs relatées au sein d'une littérature riche ont été synthétisées dans le premier chapitre dans le but d'éclaircir le lecteur sur le comportement atypique de cette famille de matériaux, en particulier sur le phénomène de relaxation et les facteurs favorisant son apparition. La distribution des cations du sous réseau cationique B (de la maille pérovskite  $\text{ABO}_3$ ) et plus particulièrement la longueur de cohérence relative au facteur d'ordre de ce dernier serait un facteur déterminant. Les matériaux relaxeurs sont ainsi caractérisés par un ordre à courte distance des cations du sous réseau cationique B. L'étude s'est ensuite focalisée sur le matériau support de ce mémoire, le PMN-PT, qui est l'un des matériaux les plus étudiés et des plus prometteurs de la famille des ferroélectriques-relaxeurs. La littérature rapporte que la substitution par le titane modifie sensiblement les propriétés exceptionnelles du PMN-PT, évoluant progressivement d'un caractère relaxeur pour les faibles concentrations en PT à un caractère ferroélectrique classique pour les concentrations plus élevées.

Les matériaux ferroélectriques et relaxeurs, reconnus de part leurs remarquables propriétés sous forme massive, ont tout naturellement suivi le courant de la miniaturisation. La maîtrise des dépôts de matériaux (actifs et passifs) sous forme de couches minces, en vue d'une intégration dans des microsystèmes, s'inscrit dans la thématique de recherche du laboratoire. La description des protocoles propres à la mise en œuvre du matériel mis à notre disposition par le MIMM, ou par l'intermédiaire de collaborations avec d'autres laboratoires, pour l'élaboration et les caractérisations structurales (microscopie électronique et atomique, diffraction de rayons X, SIMS...) et électromécaniques (mesures diélectriques, ferroélectriques, piézoélectriques, résistivité...) des couches minces de PMN-PT et des électrodes utilisées, a ainsi été exposée dans le chapitre II. Nous avons choisi d'étudier deux compositions particulières de PMN-PT, à savoir les rapports 90/10 et 70/30 qui sont très proches respectivement des maxima des propriétés électrostrictives et piézoélectriques en massif. Notre choix concernant la nature du substrat s'est porté sur le silicium, peu onéreux et largement répandu dans l'industrie de la microélectronique et des microsystèmes. Deux types d'électrodes de nature très différentes ( $\text{TiO}_x/\text{Pt}$  et  $\text{LaNiO}_3$ ) ont été choisies afin de moduler

l'orientation cristallographique « préférentielle » des films de PMN-PT et de mettre en évidence l'influence des phénomènes d'interfaces sur les propriétés globales de la structure Si/SiO<sub>2</sub>/électrode/PMN-PT/électrode.

Le troisième chapitre se divise en deux parties distinctes qui sont l'optimisation de la structure Si/SiO<sub>2</sub>/électrode/PMN-PT et l'étude d'une cristallisation en phase pérovskite tout à fait atypique vis à vis de la littérature. La première étape du processus d'élaboration réside dans le dépôt et la stabilisation des électrodes inférieures. Les recuits des électrodes de TiO<sub>x</sub>/Pt orientées (111) (déposé par pulvérisation cathodique puis recuit conventionnellement) et LaNiO<sub>3</sub> orientées majoritairement (100) (déposé par sol-gel puis recuit rapidement) ont été optimisés en prévision des dépôts haute température de PMN-PT à des températures de 750 °C et 700 °C respectivement. Les couches minces de PMN-PT ont été synthétisées par dépôt « à froid » suivi d'un recuit de cristallisation. La stœchiométrie du PMN-PT, mesurée par EDS, a été optimisée dans un premier temps. Un large excès de plomb a entre autre été corrigé, permettant ainsi de limiter considérablement la diffusion de ce dernier sous l'électrode sous-jacente lors du recuit. L'étude du recuit démontre une cristallisation du PMN-PT en phase pérovskite sur TiO<sub>x</sub>/Pt et LaNiO<sub>3</sub> dès 400 °C, pour une cristallisation optimale à 700 °C sur TiO<sub>x</sub>/Pt et à 600 °C sur LaNiO<sub>3</sub>. Aucune phase pyrochlore n'est dès lors observée jusqu'à 700-750 °C. Un tel comportement est tout à fait inédit vis à vis de la littérature, qui rapporte généralement une cristallisation en phase pérovskite pure à des températures élevées uniquement (600-700 °C) et une stabilité de cette phase (pas de pyrochlore) uniquement sur de très étroites gammes de température. Afin de déterminer l'origine d'un tel phénomène, l'interface entre l'électrode inférieure et le PMN-PT ainsi que le cœur du film de PMN-PT a été étudiée. La diffraction très haute résolution révèle la présence d'un composé de type Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en très faible quantité, susceptible de promouvoir la cristallisation en phase pérovskite du PMN-PT dès 400 °C depuis l'interface inférieure. Cependant, nous ne sommes pas parvenus à prouver une localisation éventuelle de ce dernier à l'interface. L'étude du « cœur » du film suggère une cristallisation dans le volume du PMN-PT favorisée dans des zones de formes circulaires de taille nanométrique, de contraste différent de celui de la matrice, mises en évidence par microscopie électronique à transmission. Ces zones se distinguent des zones d'ordre chimique classiquement mis en évidence dans le cas du PMN car elles ne génèrent pas de tâches de sur-structure (et taux de PT de 30 % a priori trop élevé). Nous soupçonnons une teneur en plomb plus conséquente au sein de ces zones circulaires. La contribution de l'électrode induirait une recristallisation de la phase pérovskite lorsque la

température s'élève de quelques degrés, préférentiellement suivant l'orientation de cette dernière.

Les performances électriques et électromécaniques, de couches minces de PMN-PT optimisées à 450 °C et à température de recuit optimale, déposées sur platine et sur LNO, ont été caractérisées au sein du chapitre IV. La constante diélectrique des films est supérieure sur  $\text{LaNiO}_3$  quelle que soit la température de recuit du film (respectivement 800 et 950 environ pour un film 70/30 recuit à 450 °C et 1400 contre 1550 pour du PMN-PT 70/30 recuit à température optimale). Bien que la permittivité relative des films recuits à 450 °C n'est pas optimale, celle-ci reste très importante vis à vis des matériaux habituellement utilisés dans l'industrie de la microélectronique pour les applications tel que les condensateurs intégrés. A l'image du matériau massif, un phénomène de relaxation de la constante diélectrique est observé, en particulier pour les films recuits à température optimale. Cependant les valeurs de permittivité sont très faibles vis à vis du matériau massif. L'ancrage du film par le substrat, une faible taille de grains, un effet de volume, ou l'influence néfaste des interfaces sont susceptibles d'expliquer les différences observées. Ce phénomène est reporté par l'ensemble des auteurs sur les films ferroélectriques relaxeurs. Une dépendance de la constante diélectrique, des propriétés ferroélectriques et des valeurs du coefficient  $d_{33\text{eff}}$  en fonction de l'épaisseur est observée et pourrait être influencée par les interfaces (zone morte, défauts cristallins...) entre le film de PMN-PT et les électrodes. Le model des capacités série est en accord avec cette interprétation. Les valeurs de permittivité et  $d_{33\text{eff}}$  supérieures sur  $\text{LaNiO}_3$ , ainsi que les valeurs plus faibles de champ coercitifs, pourraient alors s'expliquer par une interface plus fine ou/et de plus forte permittivité que sur platine. L'orientation des films (selon les plans cristallographiques (111) sur platine et polycristallins à majorité (100) sur LNO) influence également les valeurs de permittivité, les champs coercitifs et surtout le coefficient  $d_{33\text{eff}}$ , en faveur de l'orientation (100) au regard de la littérature. La composition des films de PMN-PT (rapport PMN/PT) influence très fortement les performances de celui-ci. Une évolution très semblables, de 70/30 à 90/10, à celles observées pour le matériau massif a été mise en évidence : la température de Curie (associée au maximum de permittivité) est déplacée de 130 °C environ jusqu'à température ambiante, le caractère ferroélectrique des films diminue fortement, les propriétés piézoélectriques diminuent au profit d'un caractère à dominance électrostrictive. Il est ainsi possible, tout comme en massif, d'adapter les performances du PMN-PT aux exigences d'un cahier des charges en modifiant sa composition.

L'intérêt des électrodes de LNO a été démontré, cependant le procédé sol-gel présente des inconvénients. En effet, les électrodes nécessitent d'être recuites à des températures de l'ordre de 600 °C minimum afin d'assurer une bonne cristallisation et une conductivité suffisante. L'élaboration du PMN-PT à 450 °C ne présente dès lors aucun intérêt si l'électrode sous-jacente doit être recuite au-delà. De plus, la méthode sol-gel est inadaptée à la réalisation de motifs, en particulier à la réalisation des électrodes supérieures. Finalement, nous avons constaté que ces électrodes induisaient une cristallisation polycristalline du PMN-PT. Le dépôt de LNO par pulvérisation cathodique a été étudié dans un dernier chapitre, afin de remédier à l'ensemble de ces imperfections. Les dépôts « à froid » plus recuit de LNO sur Si/SiO<sub>2</sub> aboutissent à des films de bonne conductivité électrique, même pour un recuit à 450 °C, malgré une température optimale de recuit de 700 °C. Cependant les films sont orientés majoritairement suivant les plans cristallographiques (110). Nous avons ensuite montré qu'un dépôt de LNO sur Si/SiO<sub>2</sub> à 450 °C sous 20 % d'oxygène permettait d'obtenir des électrodes inférieures orientées (100) (sans orientation (110) détectée par diffraction de rayons X), de bonne conductivité. La conductivité peut encore être améliorée, dans le cadre des recuits à température optimale du PMN-PT, par un recuit sous air à 700 °C, qui ne détériore en rien la qualité cristalline de l'électrode inférieure déposée à 450 °C. Ces électrodes inférieures permettent de texturer les films minces de PMN-PT suivant la direction (100) (aucune autre orientation détectée par diffraction de rayons X) tout en augmentant de manière conséquente l'intensité des pics de diffraction, et donc la qualité cristalline (volume analysé identique), par rapport aux résultats obtenus sur une électrode LNO élaborée par la méthode sol-gel. Ainsi, un gain non négligeable en terme de performances du PMN-PT, en particulier de la polarisation maximale et du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  est constaté. Les électrodes supérieures de LNO sont déposées « à froid » afin de ne pas détériorer les résines de lithographie nécessaires lors du processus de lift-off, puis recuites à 450 °C. Ainsi, tout comme dans le cadre des électrodes de platine, le procédé de dépôt des électrodes de LNO par pulvérisation cathodique est totalement compatible avec un budget thermique de 450 °C. Une étude comparative entre électrode supérieure de platine et électrode supérieure de LNO, toutes deux réalisées sur un film identique de PMN-PT, atteste d'un gain important apporté par le LNO sur l'ensemble des performances diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des couches minces de PMN-PT. Ainsi cette étude démontre, au même titre que l'interface inférieure, l'importance de la contribution de l'interface supérieure sur la réponse globale de l'hétérostructure Si/SiO<sub>2</sub>/électrode/PMN-PT/électrode.

**PERSPECTIVES :**

Des études sont à entreprendre pour affiner la compréhension du PMN-PT en couche mince et pour dévoiler d'avantage son potentiel en vue d'éventuelles applications. Nous établissons ci-dessous une liste (non exhaustive) des possibilités d'exploration et de leur intérêt :

- En vue d'applications éventuelles dans la microélectronique, il serait utile d'étudier les performances des couches minces de PMN-PT 70/30 et 90/10 recuites à 450 °C pour les faibles épaisseurs (inférieures à 100 nm). Une attention toute particulière sur l'intensité des courants de fuite devra être apportée.
- Une étude haute résolution par microscopie électronique à transmission de la composition de la zone d'interface entre le film de PMN-PT et ses électrodes inférieures permettrait d'apporter des certitudes quand à la présence d'une couche passive (en l'occurrence  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ) à l'interface.
- La stœchiométrie des couches minces de LNO déposées par pulvérisation cathodique pourrait être améliorée en modifiant la composition de la cible. Cette optimisation apporterait très certainement un gain en terme de conductivité.
- Une étude poussée des performances de films minces ferroélectriques, tel que le PMN-PT ou le PZT, et de leur évolution après fatigue, en fonction de la nature des électrodes inférieures et supérieures (platine et LNO) permettrait de mettre pleinement en évidence l'influence des interfaces sur les propriétés des films et permettrait d'établir la contribution éventuelle des interfaces sur la résistance en fatigue des films actifs.

---

# **Annexes**



## **Annexe 1**

### ***Protocole expérimental des mesures de composition par micro-analyse X***

<b><i>I – Introduction</i></b> .....	<b>249</b>
<b><i>II – Mesures quantitatives [1-2]</i></b> .....	<b>249</b>
<b>2.1 Mesure EDS et WDS</b> .....	<b>249</b>
<b>2.2 Correction Z.A.F.</b> .....	<b>250</b>
<b>2.3 Utilisation d'échantillons témoins</b> .....	<b>251</b>
<b><i>III – Analyse des couches minces de PMN-PT</i></b> .....	<b>251</b>
<b><i>Bibliographie</i></b> .....	<b>253</b>



## **I – Introduction**

La micro-analyse X consiste à analyser le spectre de rayons X émis par un échantillon lorsque celui-ci est bombardé par un faisceau d'électrons mono-énergétiques. A partir de ce spectre, il est possible d'effectuer une analyse aussi bien qualitative que quantitative de la zone analysée. La micro-analyse X est une technique d'analyse locale. Le volume analyse est déterminé par la profondeur de pénétration des électrons dans l'échantillon qui dépend de leur énergie et de la composition chimique de la cible. Associée à la microscopie électronique, elle permet de corréler des informations relatives à la composition chimique d'une zone ou d'un point de l'échantillon aux observations faites au microscope.

Les mesures quantitatives relativement précises peuvent être réalisées par microanalyse X. Pour cela, l'utilisation d'échantillons témoins de composition connue est nécessaire afin de calibrer au mieux la mesure. Cependant, si l'on veut faire des mesures significatives, il convient de prendre en compte les phénomènes physiques mis en jeu et les difficultés instrumentales de cette technique. L'exactitude des analyses quantitatives dépend en grande partie de la validité des modèles physiques utilisés dans les différentes méthodes de correction. La méthode de correction Z.A.F est une méthode reconnue comme étant relativement simple tout en fournissant des résultats tout à fait satisfaisant. C'est une des méthodes de correction les plus utilisées dans le cadre de la microanalyse X. Cette méthode a été choisie dans le cadre de notre étude après plusieurs essais expérimentaux (parmi d'autres corrections tel que P.R.O.Z.A. par exemple) car cette méthode a abouti sur les résultats les plus reproductibles en vue de la quantification des éléments des couches minces de PMN-PT.

## **II – Mesures quantitatives [1-2]**

### **2.1 Mesure EDS et WDS**

La détection des rayons X émis par les échantillons sous l'influence du bombardement du faisceau d'électron primaire est réalisée à l'aide d'une microsonde. Il existe deux grands types de microsondes couplées à un microscope électronique à balayage :

- i) par dispersion de longueur d'onde (ou WDS pour *wavelength dispersive spectroscopy*), c'est-à-dire que les photons X sont séparés par diffraction sur un cristal,

- ii) ou bien par dispersion de l'énergie (ou EDS pour *energy dispersive spectroscopy*), le détecteur est alors un semi-conducteur qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon.

L'analyse EDS est plus couramment utilisée, grâce à sa simplicité et à sa rapidité vis à vis de la mesure WDS. Cependant les détecteurs WDS présentent une meilleure résolution en énergie permettant un meilleur découplage des pics de proche énergie du spectre de rayons X apportant ainsi une meilleure précision. Ainsi l'utilisation du WDS sera préférable pour la quantification d'éléments légers, là où de nombreux pics (bore, carbone, oxygène...) se superposent habituellement en EDS. Dans le cadre de cette étude, les moyens de mesure mis à notre disposition sont une sonde de microanalyse de type EDS (Noran Instruments) montée sur un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S-4700.

## 2.2 Correction Z.A.F.

Certains facteurs liés à la composition de l'échantillon (appelés effets de matrice) peuvent affecter le spectre de rayons X produit lors de la micro-analyse. La correction utilisée lors d'une analyse quantitative, pour compenser ces effets indésirables, est appelée correction Z.A.F., en référence aux trois composantes des effets de matrice :

- i) le numéro atomique  $Z$  : l'efficacité de l'excitation et de la détection des rayons X dépend directement du numéro atomique  $Z$  des atomes qui composent l'échantillon.
- ii) l'absorption  $A$  : lors de l'interaction du faisceau d'électron avec la matière, les rayons X sont émis au travers d'un volume analytique. Les rayons X produits en profondeur doivent traverser une certaine distance jusqu'à la surface de l'échantillon et risquent d'être absorbés.
- iii) la fluorescence  $F$  : les rayons X absorbés par un atome  $\lambda$ , initialement émis lors des interactions du faisceau d'électron primaire et de la matière par un autre atome, peuvent contribuer à la rémission de rayons X qui vont ainsi contribuer au spectre brut final.

La correction Z.A.F. est une méthode de calcul itérative entièrement analytique. A chaque étape seront calculées l'intensité du rayonnement X produit en profondeur, l'intensité du rayonnement X émergent de l'échantillon après correction de la photoabsorption et le renforcement éventuel de la raie due à la fluorescence X.

### 2.3 Utilisation d'échantillons témoins

L'utilisation et l'analyse d'échantillons témoins, de composition proche de l'échantillon à analyser de préférence, permet d'augmenter significativement la précision de la mesure quantitative. L'acquisition des spectres doit être effectuée rigoureusement dans les mêmes conditions expérimentales, ce qui sous entend une tension d'accélération identique, une géométrie similaire, un courant de sonde identique, un temps d'acquisition identique.

La composition d'une dizaine de couches minces de PMN-PT de composition 70/30 ou 90/10 ont été préalablement analysée au laboratoire LSCIM (Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire) de l'université de Rennes 1 (par l'intermédiaire de Mme Guilloux-Viry) par RBS (Rutherford Back Scattering) et EDS. La technique RBS est considérée comme fiable à 2 % près sur des films suffisamment minces [3]. Ces échantillons ont ensuite été utilisés en tant que témoin pour l'ensemble des mesures EDS nécessaire à ces travaux. L'analyse de ces étalons a ensuite permis, grâce à la mise en évidence d'écarts constants, de déterminer des facteurs de corrections supplémentaires à apporter à nos analyses et ainsi de travailler de manière relative. Le facteur d'incertitude sur le dosage de chacun des éléments constitutif du matériau a été estimé en prenant en compte les 2 % d'incertitude sur la composition des échantillons témoins ainsi que les écarts types relatifs à la détermination des facteurs correctifs. Les valeurs sont reportées dans le tableau A1.1.

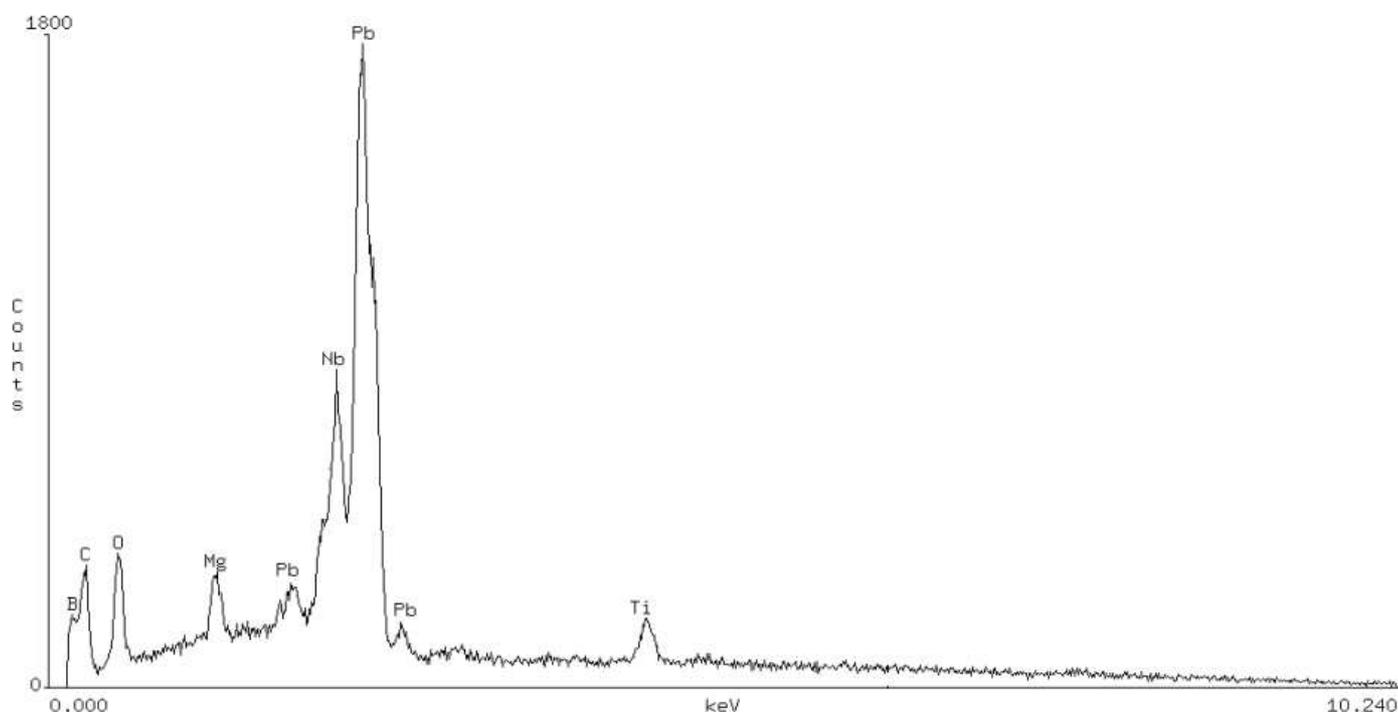
Elément	Magnésium	Titane	Niobium	Plomb
Incertitude (%)	4,5	4,7	3,3	3,6

*Tableau A1.1 : Incertitudes de mesure estimée des différents éléments constitutifs du matériau*

### **III – Analyse des couches minces de PMN-PT**

La composition de couches minces de PMN-PT 70/30 et 90/10 a été estimée par EDS. Afin d'éviter la contribution des éléments du substrat ou de l'électrode inférieure, la profondeur d'analyse est limitée : on utilise ainsi des tensions d'accélération du faisceau primaire relativement faibles. L'énergie du faisceau est ainsi fixée à 10 keV, ce qui correspond à une profondeur de pénétration de l'ordre de 0,5  $\mu\text{m}$ . Nous avons alors choisi d'analyser des films d'épaisseur d'au moins 0,5  $\mu\text{m}$ . La tension d'accélération reste suffisamment intense pour prendre en compte les raies d'énergie les plus intenses parmi les

espèces analysées, comme la raie K du titane. La figure A1.1 est un exemple de spectre obtenu ici suite à l'analyse d'un film de PMN-PT recuit à 450 °C de composition 90/10.



**Figure A1.1** : Spectre de rayons X mesuré par EDS sur un échantillon de PMN-PT 90/10 déposé sur  $\text{TiO}_x/\text{Pt}$  et recuit à 450 °C.

L'oxygène, bien que pris en compte pour la quantification des autres éléments, n'a pas été directement quantifié, car la mesure d'éléments léger par EDS est relativement imprécise. Les raies énergétiques utilisées pour la quantification des éléments est précisé dans le tableau A1.2.

Elément	Mg	Nb	Ti	Pb
Raie analysée	K	L	K	M

**Tableau A1.2** : Raies énergétiques utilisées pour la mesure EDS.

## **Bibliographie**

[1] J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, Fiori et E. Lifshin «Scanning electron microscopy and x-ray analysis», Plenum Press, 1992.

[2] V. D. Scott et G. Love «Quantitative electron-probe microanalysis», Halsted Press, 345 p., 1983.

[3] E. Cattan «Elaboration de couches minces ferroélectriques de type PZT [Pb(Zr<sub>x</sub>, Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>] par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron », Thèse Optique et Photonique : Université Paris XI, xxi + 163 p., 1993.

---

## **Annexe 2**

### ***Mesure de la résistance carrée par la méthode des 4 pointes***

<b><i>I – Introduction .....</i></b>	<b><i>257</i></b>
<b><i>II – Notion de résistance carrée.....</i></b>	<b><i>257</i></b>
<b><i>III – Mesure de la résistance carrée par la méthode quatre pointes.....</i></b>	<b><i>257</i></b>
<b><i>Bibliographie .....</i></b>	<b><i>261</i></b>



## **I – Introduction**

L'une des principales méthodes de mesure de la résistivité surfacique d'un matériau est l'utilisation de la méthode des quatre pointes [1]. Cette méthode utilise des pointes alignées ou disposées aux quatre coins d'un carré en contact avec le matériau à étudier [2]. L'utilisation de cette méthode pour mesurer la résistivité remonte à 1916 où Wenner propose l'utilisation de cette technique pour mesurer la résistivité de la Terre [1,2]. Parmi les techniques de mesure de résistivité surfacique (exemple méthode des deux pointes [1,2], méthode de Van Der Pauw [3-5]...), cette méthode reste une des plus fiables et les plus populaires, car elle n'exige ni découpe, ni réalisation de contacts métalliques.

## **II – Notion de résistance carrée**

La résistance  $R$  d'une couche de longueur  $L$  traversée par le courant à travers sa section  $S$  est donnée par la relation A1. en considérant  $S = l \cdot e$ , où  $l$  est la largeur du contact et  $e$  l'épaisseur de la couche et la résistivité  $\rho$  du matériau.

$$R = \frac{\rho \cdot L}{l \cdot e} \quad (A1)$$

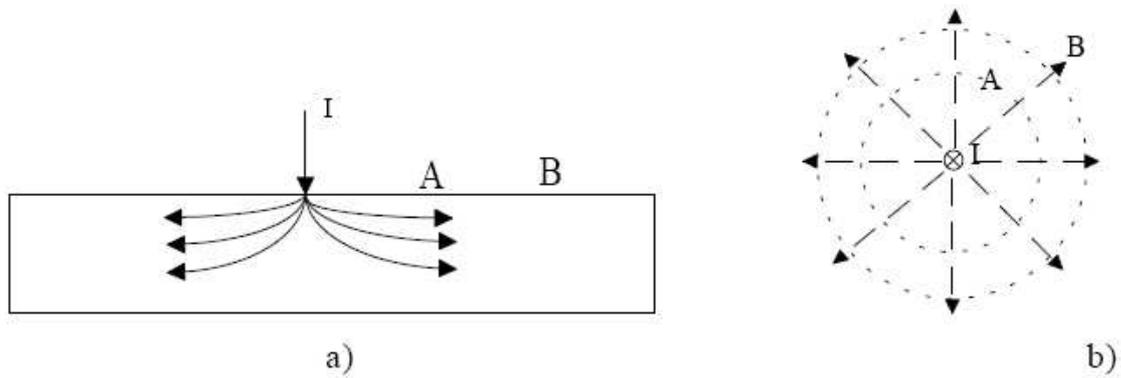
La résistance carrée peut alors se définir par  $R_{\square} = R(l = L)$ .

Ainsi on obtient :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e} \quad (A2)$$

## **III – Mesure de la résistance carrée par la méthode quatre pointes**

En imposant un courant  $I$  en un point à la surface d'une couche conductrice déposée sur un substrat isolant, le courant se propage symétriquement de façon radiale dans toutes les directions (figure A2.1). En supposant les lignes de courant parallèles à la surface, on calcul la différence de potentiel entre deux points situés en A et en B à des distances différentes par rapport au point d'application du courant.



**Figure A2.1 :** Courant  $I$  appliqué à la surface d'une couche, propagation des lignes de courant en vue de coupe (a) et vue de dessus (b) dans une couche conductrice déposée sur un substrat isolant [6].

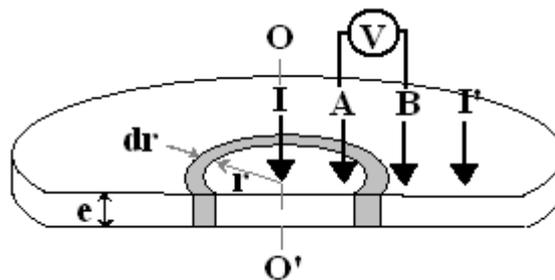
On considère alors quatre points :

- I la pointe émettrice du courant,
- I' la pointe collectrice du courant,
- A à une distance  $r_A$  de la pointe émettrice et une distance  $r_A'$  de la pointe collectrice,
- B à une distance  $r_B$  de la pointe émettrice et une distance  $r_B'$  de la pointe collectrice.

Le montage réalisé au laboratoire est un montage quatre points alignées. Les pointes sont disposées à l'identique de la figure A2.2.

Le courant est injecté en I. Les surfaces équipotentielles sont des cylindres d'axe  $OO'$  (figure A2.2). La densité de courant à une distance  $r$  de la pointe I vaut :

$$J = \frac{I}{2\pi \cdot r \cdot e} \quad (A3)$$



**Figure A2.2 :** Dispositif de mesure de la résistance carrée d'un échantillon d'épaisseur  $e$  par la méthode des quatre pointes alignées.

La chute de potentiel  $dV$  à l'intérieur de l'échantillon entre  $r$  et  $r + dr$  est donné par la relation :

$$dV = -E.dr \quad (A4)$$

Où  $E$  est l'amplitude du champ électrique.

La formule de la loi d'Ohm locale est donnée par la relation A5 :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (A5)$$

Où  $\sigma$  est la conductivité du matériau.

En combinant A4 et A5 on obtient :

$$dV = -\frac{|\vec{J}|}{\sigma} dr$$

Soit :

$$dV = -\rho \frac{I}{2\pi r e} dr \quad (A6)$$

Il en résulte que la différence de potentiel entre les points B et A due à la circulation du courant injecté en I vaut :

$$V_B - V_A = \int_{r_A}^{r_B} -\rho \frac{I}{2\pi r e} dr = \rho \frac{I}{2\pi e} \ln\left(\frac{r_A}{r_B}\right) \quad (A7)$$

Par analogie avec le raisonnement précédent, la différence de potentiel entre les points B et A due à la circulation du courant extrait en I' vaut :

$$V_B' - V_A' = -I \frac{\rho}{2\pi e} \ln\left(\frac{r_A'}{r_B'}\right) \quad (A8)$$

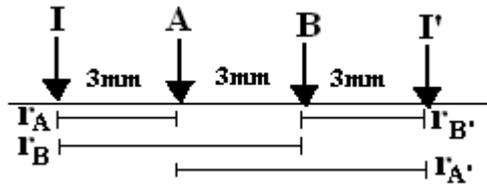
En appliquant finalement le théorème de superposition :

$$V_B - V_A = -I \frac{\rho}{2\pi e} \left[ \ln\left(\frac{r_A}{r_B}\right) - \ln\left(\frac{r_A'}{r_B'}\right) \right] = -I \frac{\rho}{2\pi e} \ln\left(\frac{r_B r_A'}{r_A r_B'}\right) \quad (A9)$$

En combinant la relation A9 avec la formule de la résistance carrée A2, on observe alors que :

$$R_{\square} = F \cdot \frac{\Delta V}{I} \quad (A10) \quad \text{avec} \quad F = \frac{2\pi}{\ln\left(\frac{r_B \cdot r_A'}{r_A \cdot r_B'}\right)}$$

Le montage quatre pointes du laboratoire a été réalisé de sorte que  $r_B = r_A' = 2 \cdot r_A = 2 \cdot r_B' = 6 \text{ mm}$  (cf. figure A2.3).



**Figure A2.3 :** Disposition des pointes du montage quatre pointes du laboratoire MIMM.

Il en résulte que  $F = \frac{2\pi}{2 \cdot \ln(2)} = 4,53$ .

Finalement en reprenant la relation A10 :

$$R_{\square} = 4,53 \cdot \frac{\Delta V}{I} \quad (A10)$$

En appliquant un courant par le biais de la pointe émettrice I, et en mesurant le courant à l'aide d'un picoampèremètre ainsi que la différence de potentiel entre les pointes A et B à l'aide d'un voltmètre, il est alors possible de déterminer la résistance carrée de l'échantillon étudié.

## **Bibliographie**

- [1] S.M. Sze « Physics of Semiconductor Devices », John Wiley & Sons 2<sup>nd</sup> ed., pp.30-35, 1981.
- [2] D.K. Schroder « Semiconductor material and device characterization », John Wiley & Sons, pp. 2-34, 1990.
- [3] L. J. Van der Pauw «A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes» Philips Res. Repts. vol. 13, pp. 1-9, 1958.
- [4] L. J. Van der Pauw « A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape » Philips Tech. Rev. vol. 20, pp. 220-224, 1958.
- [5] A. Bartels « A procedure for temperature-dependent, differential Van der Pauw measurements » J. Appl. Phys. pp. 4271-4276,1995.
- [6] M. B. Lazar « Etude du dopage par implantation ionique d'aluminium dans le carbure de silicium pour la réalisation de composants de puissance », Thèse Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.

---

## **Annexe 3**

### ***Evaluation du module d'Young de couches minces de PMN-PT***

<b><i>I – Introduction .....</i></b>	<b><i>265</i></b>
<b><i>II – Fréquence de résonance d'un cantilever à structure bimorphe.....</i></b>	<b><i>265</i></b>
<b><i>III – Détermination du module d'Young du PMN-PT .....</i></b>	<b><i>266</i></b>
<b><i>Bibliographie .....</i></b>	<b><i>268</i></b>



## **I – Introduction**

Pour calculer le coefficient piézoélectrique  $d_{31}$ , nous nous basons sur une méthode alliant mesure expérimentale et modèle analytique, mise au point par Wang et Cross [1]. La première étape consiste à évaluer la valeur du module d'Young du PMN-PT sous sa forme couche mince, nécessaire au calcul du coefficient  $d_{31}$ . L'estimation du module d'Young fera ainsi l'objet de cette annexe.

## **II – Fréquence de résonance d'un cantilever à structure bimorphe**

La fréquence propre d'une poutre encastree libre est donnée par la formule :

$$f_r = \frac{3.52t}{4\pi L^2} \times \sqrt{\frac{E}{3\rho}} \quad (1)$$

- où
- $f_r$  est la fréquence de résonance du cantilever,
  - $t$  est l'épaisseur du cantilever,
  - $L$  est la longueur du cantilever,
  - $E$  le module d'Young du matériau constitutif du cantilever,
  - $\rho$  la densité du matériau constitutif du cantilever.

La relation (1) ne s'applique cependant que dans le cas où la poutre n'est composée que d'un seul matériau. Afin d'adapter cette théorie au cas de structures bimorphes, Wang et Cross proposent l'utilisation de facteurs correctifs [1]. Dans notre cas, nous qualifions des poutres constituées d'un substrat de silicium, recouvert d'une couche mince de PMN-PT. En approximation, les couches de  $\text{TiO}_x/\text{Pt}$  et de  $\text{Pt}$  ne sont pas prises en compte du fait de leur faible épaisseur.

La fréquence de résonance d'un cantilever à structure bimorphe s'écrit alors :

$$f_r = \frac{3.52t}{4\pi L^2} \times \sqrt{\frac{E_p}{3\rho_p} \left[ \frac{A^2 B^2 + 2A(2B + 3B^2 + 2B^3) + 1}{(1+BC)(AB+1)(1+B)^2} \right]^{1/2}} \quad (2)$$

- où
- $f_r$  est la fréquence de résonance du cantilever,
  - $t$  est l'épaisseur de la couche mince de PMN-PT,
  - $L$  est la longueur du cantilever,

- $E_p$  le module d'Young du PMN-PT,
- $\rho_p$  la densité du PMN-PT,
- A le ratio des modules d'Young du PMN-PT et du Silicium,
- B le ratio des épaisseurs du silicium et du PMN-PT,
- C le ratio des densités des 2 matériaux.

### **III – Détermination du module d'Young du PMN-PT**

La fréquence de résonance d'un cantilever à structure bimorphe est dépendante uniquement de facteurs de forme connus de la structure (longueur du cantilever, épaisseur des différentes couches...) ou de paramètres constitutifs des matériaux dont celui-ci est composé (module d'Young, densité...). Ainsi, en mesurant expérimentalement la valeur de la fréquence de résonance, il est possible de déterminer, en confrontant le model analytique issu de la relation (2) et les valeurs mesurées, le module d'Young du PMN-PT en couches minces.

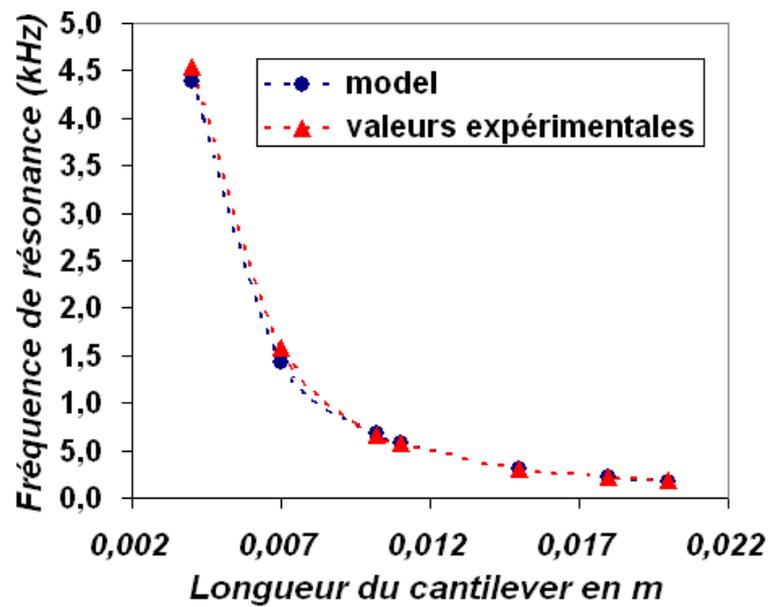
Dans la pratique, des spectres en fréquence du système (permettant de déterminer les fréquences de résonances) ont été réalisés pour des cantilevers de longueurs L différentes. La précision du calcul du module d'Young dépend du ratio des épaisseurs du silicium et du PMN-PT, qui doit si possible tendre vers 1, bien que cela ne soit pas réalisable dans la pratique. Les mesures sont ainsi effectuées sur des substrats très fins (50  $\mu\text{m}$ ) sur lesquels on a réalisé des dépôts de PMN-PT relativement épais ( $\mu\text{m}$ ). La figure A1.1 permet d'observer l'évolution de la fréquence de résonance mesurée en fonction de la longueur du cantilever.

Le module d'Young de la couche mince est ainsi déterminé en sorte que la courbe du model épouse la forme et les valeurs de la courbe expérimentale. Le tableau A1.1 résume l'ensemble des paramètres utilisés pour le calcul.

<b>Épaisseur PMN-PT</b>	1 $\mu\text{m}$
<b>Épaisseur Silicium</b>	50 $\mu\text{m}$
<b>Densité PMN-PT</b>	7800 $\text{kg/m}^3$ [2]
<b>Densité silicium</b>	2330 $\text{kg/m}^3$
<b>Module d'Young silicium</b>	169 GPa
<b>Longueur du cantilever</b>	20 à 4 mm

*Tableau A3.1 : Paramètres du système silicium/PMN-PT.*

La valeur de module d'Young des couches minces de PMN-PT, issue de cette confrontation est ici de  $100 \pm 10$  GPa.



*Figure A3.1 : Evolution de la fréquence de résonance avec la longueur du cantilever : comparaison modèle et mesures expérimentales.*

## **Bibliographie**

[1] Q. M. Wang et L. E. Cross, IEEE-UFFC, vol 38, p. 187, 1998.

.

[2] S. M. Rhim, H. Jung, and K.-J. Lee, « Multilayer PMN-PT Single Crystal Transducer for Medical Application » IEEE ultrasonics symposium, pp. 1021-1024, 2004.



---

## Résumé

Par souci de miniaturisation, nous assistons à l'émergence des microsystèmes de type MEMS (voir de type NEMS). L'objectif de ces travaux est d'étudier un matériau actif très prometteur pour ce type d'applications de part ses propriétés électromécaniques exceptionnelles : le PMN-PT. L'élaboration de couches minces de PMN-PT a été optimisée. L'étude montre qu'il est possible de cristalliser le PMN-PT dès 400 °C quel que soit le pourcentage de PT, où le type d'électrode (TiO<sub>x</sub>/Pt et LNO) considéré. Une nucléation dans le volume du film a été mise en évidence et pourrait être à l'origine d'un mécanisme de cristallisation tout à fait atypique. La comparaison des performances diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques du PMN-PT déposé sur TiO<sub>x</sub>/Pt (pulvérisation cathodique) et sur LNO (sol-gel), a permis de mettre en avant une forte dépendance de ces propriétés vis à vis de l'orientation et des interfaces films/électrode, en faveur des films déposés sur LNO. Le caractère relaxeur est d'autant plus présent que la température de recuit des films est optimale. Les dépôts de LNO par pulvérisation cathodique ont engendré un gain important sur les performances du PMN-PT, en particulier grâce à la réalisation d'électrodes supérieures. Ce point marque là aussi toute l'importance du rôle joué par les interfaces inférieures et supérieures dans la réponse globale de la structure électrode/PMN-PT/électrode.

---

**Title :** PMN-PT thin films synthesis and characterization : silicon integration and MEMS applications.

---

## Abstract

For miniaturization considerations, emergence of MEMS has been observed. The objective of this study is to examine a very promising active material for such applications, with exceptional electromechanical properties: PMN-PT. The development of thin layers of PMN-PT has been optimized. The study shows that it is possible to crystallize PMN-PT at 400 °C independently of the considered PT percentage or bottom electrode nature (TiO<sub>x</sub> / Pt and LNO). Volumic nucleation, which could be at the origin of a quite atypical crystallization mechanism, has been highlighted in thin films. The dielectric, ferroelectric and electromechanical performances comparison of PMN-PT deposited on TiO<sub>x</sub> / Pt (sputtering) and LNO (sol-gel), shows a strong dependence of these properties with respect to the orientation and interfaces films / electrode, with an advantage for films deposited on LNO. Relaxor behavior is more and more pronounced as annealing temperature becomes optimal. LNO Sputtering deposition have permit to improve PMN-PT performances, in particular through top electrodes achievement. This underline the importance of the role played by the interfaces in the overall response of the structure electrode / PMN-PT / electrode.

---

**Discipline :** Micro-ondes et Micro-technologies

---

**Mots-clés :** PMN-PT, couches minces, cristallisation basse température, relaxation diélectrique, interfaces, MEMS, intégration sur silicium

**Keywords :** PMN-PT, thin films, low temperature crystallization, dielectric relaxation, interfaces, MEMS, silicon integration

---

Université des Sciences et Technologies de Lille  
Institut d'Electronique, de Micro-électronique et de Nanotechnologies  
Département Opto-Acousto-Electronique  
Equipe Matériaux et Intégration en Micro-électronique et pour les Micro-systèmes  
Cité Scientifique Bâtiment P3  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex