

Liste des abréviations

AFM : Microscope à force atomique

BTO : BaTiO₃

C : Capacité

C.-à-d. : c'est-à-dire

CAIBE : Gravure par faisceau d'ion assisté chimiquement

C2N : Centre de nanoscience et de nanotechnologie

DFT : Théorie de la fonctionnelle densité

DRX : Diffraction des rayons X

E : Champ électrique

E_c : Champ coercitif

EFF : Effet de champ ferroélectrique

E_{laser} : Energie du laser durant la croissance par ablation laser

FWHM : Largeur à mi-hauteur

I : Courant

J : Densité de courant

LPCM2E : Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique

PLD: Ablation laser

P: Polarisation

PTO: PbTiO₃

PUND: Positive up negative down

RMS: moyenne quadratique

SRO: SrRuO₃

STO: SrTiO₃

XRR: réflectométrie de rayons X ou X-ray reflectometry

Sommaire

| | |
|---|----|
| ملخص..... | 1 |
| Abstract | 2 |
| Résumé..... | 3 |
| Liste des abréviations..... | 5 |
| Introduction..... | 9 |
| Référence | 11 |
| Chapitre 1 : Cadre de l'étude & généralités sur les matériaux ferroélectriques | 12 |
| 1.1 Ferroélectricité | 13 |
| 1.1.1 Définition d'un matériau ferroélectrique..... | 13 |
| 1.1.2 Structure de type pérovskite..... | 14 |
| 1.1.3 Le titanate de baryum | 14 |
| 1.1.4 Titanate de plomb | 16 |
| 1.1.5 Cycle d'hystérésis et polarisation spontanée..... | 17 |
| 1.2 Propriétés diélectriques | 19 |
| 1.2.1 La structure Electrode/Ferroélectrique/Electrode..... | 19 |
| 1.2.2 La constante diélectrique | 21 |
| 1.2.3 Evolution de la permittivité en fonction de la fréquence | 22 |
| 1.3 L'effet des lacunes d'oxygène sur la structure cristalline de BaTiO ₃ | 23 |
| 1.4 Introduction à la détection de gaz | 28 |
| 1.4.1 Classification des capteurs de gaz | 30 |
| 1.4.2 La sensibilité des matériaux ferroélectriques à l'environnement chimique..... | 31 |
| 1.5 Conclusion | 32 |
| Référence | 33 |
| Chapitre 2 : Méthodes théoriques et expérimentaux utilisées..... | 39 |
| 2.1 Simulation : Méthodes de calcul ab-initio..... | 39 |
| 2.1.1 L'hamiltonien exact du cristal et l'approximation de Born-Oppenheimer | 39 |
| 2.1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité..... | 40 |
| 2.1.3 Les approximations pour le terme d'échange et de corrélation..... | 43 |
| 2.1.4 Exécution de la DFT | 44 |
| 2.1.5 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW... .. | 45 |
| 2.1.6 Le code wien2k..... | 47 |
| 2.2 Techniques expérimentales..... | 50 |
| 2.2.1 Elaboration des films minces..... | 50 |

| | | |
|--|--|-----|
| 2.2.2 | La préparation des substrats | 53 |
| 2.2.3 | Techniques de caractérisation des films minces | 54 |
| 2.2.4 | Techniques de caractérisations ferroélectriques | 61 |
| 2.3 | Conclusion | 69 |
| | References | 70 |
| Chapitre 3 : Etude ab-initio de BaTiO ₃ | | 72 |
| 3.1 | Introduction..... | 72 |
| 3.2 | Détail de calculs..... | 72 |
| 3.3 | Relaxation des structures | 73 |
| 3.4 | Résultats des propriétés structurales de BTO | 73 |
| 3.5 | Propriétés électroniques de BTO | 75 |
| 3.6 | Résultats des propriétés optiques de BTO | 77 |
| 3.7 | Approche de la super-cellule : | 78 |
| 3.7.1 | Propriétés structurales du BaTiO _{3-δ} | 79 |
| 3.7.1 | Résultats des propriétés électroniques du BaTiO _{3-δ} | 80 |
| 3.8 | Conclusion | 83 |
| | Référence | 84 |
| Chapitre 4 : Etude de la structure capacitive Pt/BTO/SRO/STO | | 87 |
| 4.1 | La structure capacitive Pt/BTO/SRO/STO..... | 87 |
| 4.2 | Croissance et caractérisation structurale des couches minces..... | 88 |
| 4.2.1 | Croissance, et étude des propriétés de SRO | 88 |
| 4.2.2 | Le dépôt de BTO sur SRO et l'effet des paramètres de dépôt | 90 |
| 4.3 | Etude des propriétés ferroélectrique et diélectrique de BTO/SRO sur STO (001)..... | 98 |
| 4.3.1 | Micro-fabrication des dispositifs- Structure Métal-Ferroélectrique-Métal | 98 |
| 4.3.2 | Analyse des résultats des mesures électriques..... | 99 |
| 4.3.3 | L'effet de la pression d'oxygène sur les propriétés diélectriques..... | 106 |
| 4.3.4 | L'effet de la température sur les propriétés diélectriques | 112 |
| 4.4 | Courant de fuite et mécanismes de conduction | 113 |
| 4.4.1 | Conductions limitées par les interfaces | 113 |
| 4.4.2 | Conduction limitée par le volume | 116 |
| 4.5 | Etude expérimentale des mécanismes de conduction | 118 |
| 4.5.1 | L'effet de la pression d'oxygène sur le courant de fuite | 120 |
| 4.5.2 | Le mécanisme de Schottky | 120 |
| 4.5.3 | Le mécanisme de Poole-Frenkel..... | 124 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.5.4 | Le mécanisme par sauts | 125 |
| 4.6 | Conclusion | 128 |
| | Référence | 129 |
| | Chapitre 5 Effet de champ ferroélectrique dans le SRO | 133 |
| 5.1 | Etude d'effet de champ ferroélectrique dans le SRO..... | 133 |
| 5.1.1 | Etude de propriétés de transport du SRO déposé sur STO | 134 |
| 5.1.2 | Fabrication de dispositif | 138 |
| 5.1.3 | Mesure de Résistivité du SRO dans les dispositifs..... | 143 |
| 5.1.4 | Mesure d'effet de champ ferroélectrique..... | 147 |
| 5.1.5 | Modèle proposé | 152 |
| 5.2 | Application-Capteur de gaz | 156 |
| 5.2.1 | Résultats | 157 |
| 5.3 | Conclusion | 160 |
| | Référence | 162 |
| | Conclusions et perspectives | 163 |

Introduction

Cette thèse porte sur l'étude des matériaux ferroélectriques de type pérovskite. Les ferroélectriques sont des matériaux essentiels utilisés dans un large spectre d'applications du fait de leur polarisation électrique spontanée qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique externe. Ils appartiennent à une classe de diélectriques - solides isolants qui présentent des propriétés physiques telles que la piézoélectricité, la ferroélectricité ou encore forte constante diélectrique. Sous forme de film mince, les matériaux ferroélectriques et, plus largement, ces diélectriques ont été utilisés dans des systèmes de mémoires non volatiles à haute performance. Des composants basés sur des films ferroélectriques sont également développés pour diverses applications de capteurs et d'actionneurs, etc.

La ferroélectricité a d'abord été associée à la présence d'hydrogène dans les matériaux, car, depuis longtemps, elle a été principalement observée dans la famille des phosphates et des arsénates qui contiennent des limites d'hydrogène. Ce lien a été remis en question lorsque, par ailleurs, la ferroélectricité a été observée dans BaTiO_3 , un oxyde pérovskite, qui était particulièrement significative dans la recherche de la ferroélectricité dans d'autres matériaux. À partir de ce moment, la famille des pérovskites a fait l'objet de nombreuses études. En raison de leur structure cristalline simple, les pérovskites ont été utilisées comme modèle pour des études théoriques et ont été à l'origine de diverses applications technologiques.

L'utilisation de la ferroélectricité a été exploitée dans de nombreuses technologies puisqu'il est possible de retourner la polarisation. Néanmoins, le problème majeur qui peut affecter les performances de l'intégration des matériaux ferroélectrique dans divers dispositifs est les courants de fuite intrinsèque qui peuvent être très importants et non contrôlés. Par exemple, de forts courants de fuite peuvent induire une augmentation de la température dans les mémoires [1]. De plus, l'accumulation des lacunes d'oxygène à l'interface ferroélectrique/électrode et/ou l'injection de porteurs de charge à travers l'interface peut entraîner un phénomène de fatigue [2] qui limite l'utilisation de ces matériaux.

La performance des dispositifs ferroélectriques dépend non seulement de la stœchiométrie du film, des défauts, de la contrainte intrinsèque, mais aussi de la chimie de l'interface électrode/ferroélectrique, et de la méthode de fabrication.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude de la croissance et de la caractérisation de BTO et est dirigée vers une application que sont les capteurs de gaz. Le titanate de

baryum ou le BaTiO_3 (BTO) a été largement étudié à la fois dans des travaux expérimentaux et théoriques en raison de ses propriétés ferroélectriques, ce qui permet son utilisation dans de nombreuses applications. Parmi ceux-ci se trouvent dans des jonctions tunnel ferroélectriques [3] [4], des mémoires ferroélectriques non-volatiles (FERAM) [5] [1], des dispositifs micro-ondes [6] [7] [8] et des modulateurs à guide d'onde optique à film mince [9] [10]. Il est également utilisé comme nanoparticule piézoélectrique flexible [11]. Le BTO en couches minces est généralement insérées dans des structures de type capacité plane.

Dans notre cas, nous souhaitons étudiés les modifications de la polarisation du BTO avec les variations du potentiel chimique de l'oxygène à la surface qui donnent des effets directement analogues à une tension externe appliquée [12] [13] [14].

La thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet Franco-Algérien Tassili entre l'université d'Oran1 Ahmed Ben Bella, et l'université de Paris Sud. Une partie théorique (calcul ab-initio) a été réalisée au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique (LPCM2E) à, Oran. La partie expérimentale a été réalisée au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), à l'université de Paris Sud.

La thèse est divisée en cinq chapitres.

Le premier chapitre fournit une introduction générale aux matériaux ferroélectriques, et présente l'état de l'art sur les capteurs de gaz.

Le deuxième chapitre présente les techniques et les méthodes théoriques et expérimentales ainsi que les équipements utilisés dans le cadre de ce travail.

Dans le troisième chapitre, des calculs reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été réalisés afin d'analyser les variations de structure électronique et de propriétés électroniques qui interviennent au voisinage des différents défauts (lacunes) de structure pérovskite de BTO.

Le quatrième chapitre présente notre étude sur la croissance de couches de BTO.

Enfin, le cinquième chapitre traite de l'intégration de BTO et de PTO dans un dispositif à effet de champ ferroélectrique en comparant avec PTO qui a une polarisation rémanente plus élevé que BTO. C'est également dans ce chapitre que nous tentons de tester la sensibilité de BTO et PTO à un environnement chimique dans le cadre de l'application de capteur de gaz.

Référence

- [1] J. F. Scott and C. A. Paz, "Ferroelectric Memories," *Science* (80-.), vol. 246, pp. 1400–1405, 1989.
- [2] G. Y. Yang, G. D. Lian, E. C. Dickey, C. A. Randall, D. E. Barber, P. Pinceloup, M. A. Henderson, R. A. Hill, D. J. Skamser, G. Y. Yang, G. D. Lian, E. C. Dickey, and C. A. Randall, "Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO₃. Part II — insulation resistance degradation under applied dc bias," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 12, 2004.
- [3] Z. Wen, C. Li, D. Wu, A. Li, and N. Ming, "Ferroelectric-field-effect-enhanced electroresistance in metal/ferroelectric/semiconductor tunnel junctions," *Nat Mater*, vol. 12, no. 7, pp. 617–621, 2013.
- [4] C. Li, L. Huang, T. Li, W. Lu, X. Qiu, Z. Huang, Z. Liu, S. Zeng, R. Guo, Y. Zhao, K. Zeng, M. Coey, J. Chen, Ariando, and T. Venkatesan, "Ultrathin BaTiO₃-Based Ferroelectric Tunnel Junctions through Interface Engineering," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 4, pp. 2568–2573, 2015.
- [5] A. Chanthbouala, A. Crassous, V. Garcia, K. Bouzouane, S. Fusil, X. Moya, J. Allibe, B. Dlubak, J. Grollier, S. Xavier, C. Deranlot, A. Moshar, R. Proksch, N. D. Mathur, M. Bibes, and A. Barthélémy, "Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 2, pp. 101–104, 2011.
- [6] M. Liu, C. Ma, G. Collins, J. Liu, C. Chen, A. D. Alemayehu, G. Subramanyam, Y. Ding, J. Chen, C. Dai, Y. Lin, and M. W. Cole, "Ferroelectric BaTiO₃/SrTiO₃ multilayered thin films for room-temperature tunable microwave elements," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 338, 2013.
- [7] Y. W. Cho, T. S. Hyun, and S. K. Choi, "Microwave Dielectric Properties of Ferroelectric BaTiO₃ Thin Film," *J. Electroceramics*, vol. 13, no. 1–3, pp. 251–255, 2004.
- [8] M. P. McNeal, S. J. Jang, and R. E. Newnham, "The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate (BaTiO₃)," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 6, pp. 3288–3297, 1998.
- [9] A. Petraru, J. Schubert, M. Schmid, and C. Buchal, "Ferroelectric BaTiO₃ thin-film optical waveguide modulators," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 8, pp. 1375–1377, 2002.
- [10] L. Beckers, J. Schubert, W. Zander, J. Ziesmann, a. Eckau, P. Leinenbach, and C. Buchal, "Structural and optical characterization of epitaxial waveguiding BaTiO₃ thin films on MgO," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 6, pp. 3305–3310, 1998.
- [11] X. Chen, X. Li, J. Shao, N. An, H. Tian, C. Wang, T. Han, L. Wang, and B. Lu, "High-Performance Piezoelectric Nanogenerators with Imprinted P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ Nanocomposite Micropillars for Self-Powered Flexible Sensors," *Small*, p. 1604245, 2017.
- [12] R. V Wang, D. D. Fong, F. Jiang, M. J. Highland, P. H. Fuoss, C. Thompson, A. M. Kolpak, J. A. Eastman, S. K. Streiffer, A. M. Rappe, and G. B. Stephenson, "Reversible Chemical Switching of a Ferroelectric Film," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, pp. 2–5, 2009.
- [13] H. Lee, T. H. Kim, J. Patzner, H. Lu, J. Lee, H. Zhou, M. Mahanthappa, E. Y. Tsymlal, A. Gruverman, and C. Eom, "Imprint Control of BaTiO₃ Thin films via Chemically-induced Surface Polarization Pinning," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 4, pp. 1–20, 2016.
- [14] B. K. Garrity, A. M. Kolpak, and E. I. Altman, "Chemistry of Ferroelectric Surfaces," *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 2969–2973, 2010.

Chapitre 1 : Cadre de l'étude & généralités sur les matériaux ferroélectriques

Ce chapitre fournit une brève introduction sur les matériaux ferroélectriques de type pérovskite. Nous introduisons les matériaux ferroélectriques utilisés dans ce travail et quelques rappels sur la polarisation, la permittivité, et les notions fondamentales nécessaires à la compréhension des différentes propriétés des matériaux ferroélectriques. La sensibilité des couches ferroélectriques à l'environnement chimique sera aussi discutée.

Les oxydes fonctionnels, qui constituent les matériaux d'intérêt de ce travail de thèse, sont des matériaux ferroélectriques qui cristallisent généralement dans une structure de pérovskite ABO_3 . Les matériaux pérovskites de type ABO_3 présentent une famille de propriétés qui varient selon les éléments A et B (Figure 1.1). Actuellement, environ 2450 composés de type pérovskite sont indexés dans la Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), avec une grande majorité d'oxydes [1]. Une large gamme de composés d'oxyde ABO_3 adopte une structure de pérovskite cubique. Ce nom générique provient de la pérovskite minérale $CaTiO_3$ qui cristallise dans une structure cubique avec cinq atomes. Lorsque la température est modifiée, ces composés peuvent subir différents types de transitions de phase structurelle de type polaire ou non polaire. Un changement de température sur certaines de ces oxydes peut conduire à des déplacements inéquivalents de l'élément B et des atomes d'oxygène qui sont à l'origine de moments dipolaires induits et donc d'une polarisation spontanée non nulle du matériau. La stabilité de la structure est donnée par le facteur de Goldschmidt qui doit être compris entre 0,89 et 1,05, et est déterminé uniquement par les rayons des ions composant le système.

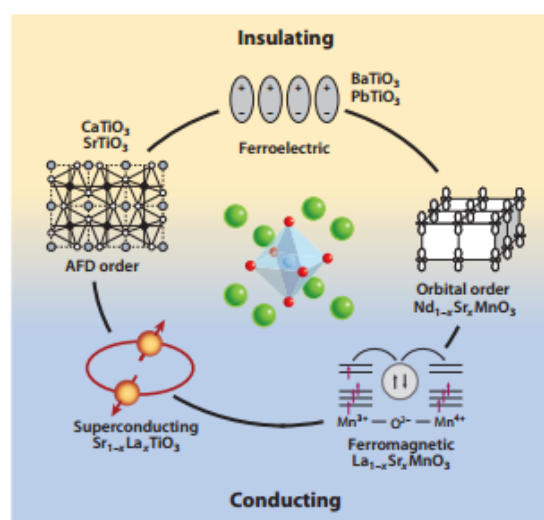


Figure 1.1: Représentation de différentes propriétés des composés pérovskites ABO_3 [2].

1.1 Ferroélectricité

1.1.1 Définition d'un matériau ferroélectrique

Un matériau ferroélectrique est un isolant qui possède une polarisation électrique à l'état spontané, en l'absence de champ électrique. Cette polarisation peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur. Le $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été le premier composé ferroélectrique connu sous le nom de sel de Rochelle ou sel de Seignette, il a été élaboré en 1655 par le Dr. Seignette. En 1920, J. Valasek décrit pour la première fois le comportement d'hystérésis électrique de polarisation dans le Sel de Rochelle [3]. La polarisation électrique est le concept clé pour comprendre la ferroélectricité.

Dans un matériau diélectrique les moments dipolaires sont couplés, ce phénomène de couplage constitue la ferroélectricité. Autrement dit, dans un diélectrique les charges électriques ne sont pas libres de se déplacer comme dans un conducteur mais, sous l'application d'un champ électrique cela peut avoir comme effet d'aligner les charges positives selon la direction du champ électrique, et les charges négatives selon la direction opposée créant des dipôles électriques induit dirigée parallèlement au champ. Dans les matériaux paraélectriques, les charges reprennent leur position d'équilibre une fois le champ électrique annulé, et la polarisation disparaît. Par contre, dans le cas des cristaux pyroélectriques et ferroélectriques des dipôles électriques spontanés persistent même en l'absence du champ électrique. La ferroélectricité est donc l'aptitude d'un matériau à avoir une polarisation spontanée, qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique externe. Comme résumé, la hiérarchie des différentes classes diélectriques est représentée dans la Figure 1.2.

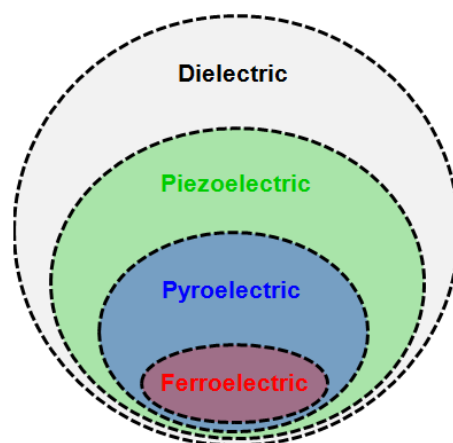


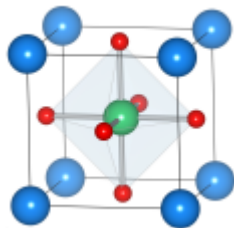
Figure 1.2 : Schéma représentatif des propriétés des cristaux.



1.1.2 Structure de type pérovskite

L'origine de la structure pérovskite vient de la découverte de l'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 par le minéralogiste russe L. A. Perovski en 1839. La formule générale des composés de structure pérovskite est ABX_3 , avec A, B les cations et X est un anion. Notre étude est basée sur les oxydes pérovskites dont l'élément X est l'oxygène. La structure pérovskite de plus haute symétrie est une maille cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (Figure 1.3.a) dans laquelle le cation A est placé au sommet, B est placé au centre de cube, et les anions, (O^{2-}), forment un réseau d'octaèdre liés par leurs sommets. Les pérovskites à basse symétrie (Figure 1.3 b) s'écartent souvent de la maille cubique idéale. Un décalage de l'ion A du centre du cuboctaèdre, ou de l'ion B du centre de l'octaèdre est présent dans la structure pérovskite à basse symétrie. Cette structure a été définie dans de nombreux travaux [4]–[9].

a)



b)

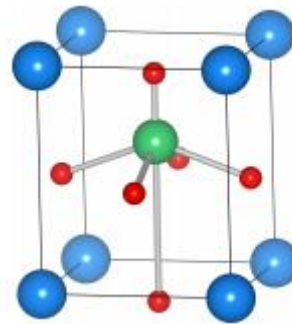


Figure 1.3 : Représentation de la maille pérovskite cubique idéale (a). Maille quadratique (b). Atomes bleus : cation A. Atomes verts : cation B. Atomes rouge : O.

1.1.3 Le titanate de baryum

La découverte de BaTiO_3 (BTO), un ferroélectrique structurellement simple, en 1941-1944, a commencé le développement de l'électronique à base des ferroélectriques. Cette propriété a conduit à l'avènement de nouvelles générations de mémoires non volatiles (FeRAM) [10]–[20]. Le principe de fonctionnement de tels dispositifs repose sur l'état de la polarisation en volume « up » ou « down » correspondant à la représentation logique 0 ou 1 pour le stockage des données. Ainsi, ces matériaux ferroélectriques et grâce à leur grande constante diélectrique, sont intégrés dans des structures capacitives sous forme de couches minces, pour le stockage d'énergie [21]–[24]. Le stockage d'énergie dans un ferroélectrique se fait par imposition d'une différence de potentiel où les charges statiques s'accablent sur les électrodes, que l'on peut récupérer ensuite sous la forme d'un courant en fermant le circuit [21]. La présence d'électrodes est donc indispensable.

Essentiellement, le développement de films mince ferroélectriques a débuté à la fin des années 1960 et au début des années 1970 lorsque les progrès réalisés dans les dispositifs intégrés de Si et les techniques de traitement des films minces ont suscité un intérêt pour l'utilisation de ces films pour la fabrication de mémoires non volatiles [25]. Au même moment, des mesures ont été dirigé vers l'intégration des microcapteurs à la microélectronique et le domaine des micro-systèmes électromécaniques (MEMS) a émergé. Juste après, il a été réalisé que les films ferroélectriques pourraient ajouter des fonctionnalités, par exemple, des fonctions de détection, aux MEMS. A la fin des années 1990, les téléphones portables sont devenus un produit de masse et l'introduction des couches minces polaires a beaucoup contribué, au cours des cinq dernières années, à leur miniaturisation et à leurs performances améliorées. Les films ferroélectriques sont maintenant utilisés dans un certain nombre de produits commerciaux et largement répandus; Ces applications et celles en développement incluent des composants électroniques hyperfréquences et des micro-dispositifs avec des microcapteurs/actionneurs pyroélectriques et piézoélectriques.

Dans cette thèse nous nous concentrons essentiellement sur le cas de l'oxyde ferroélectrique de structure pérovskite BaTiO_3 . Il présente, à température ambiante, une structure pérovskite quadratique de groupe d'espace $P4mm$ (Figure 1.4). Les atomes de barium occupent les sommets du cube, les atomes de titane se trouvent au centre de cube, alors que les atomes d'oxygène se placent aux centres des faces du cube.

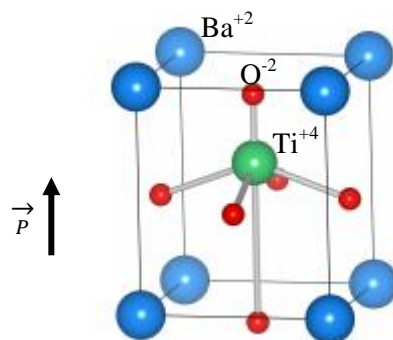


Figure 1.4 : La structure quadratique $P4mm$ du BaTiO_3 .

Le BTO subit une série de transitions de phase avec la température [26]. Il est ferroélectrique avec une structure rhomboédrique ($P3m1$) de 0 K à 183 K, orthorhombique ($Pmm2$) de 183 K à 278 K, quadratique ($P4mm$) de 278 K à 393K et il devient paraélectrique avec une structure cubique ($Pm3m$) au-dessus de 393 K. Dans la phase quadratique, l'atome central Ti et les atomes d'oxygène subissent un déplacement relatif le long de l'axe polaire, ce qui rend la structure polaire (non centrosymétrique) et induit le moment dipolaire. Il est stable dans

cette phase à température ambiante. Au-dessus de la température de Curie ($T_c = 393 \text{ K}$) [27], [28], le BTO devient cubique et donc paraélectrique. Pour les différentes phases ferroélectriques les axes polaires sont alignés le long de la direction $\langle 001 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, et $\langle 111 \rangle$ comme présenté sur la Figure 1.5.

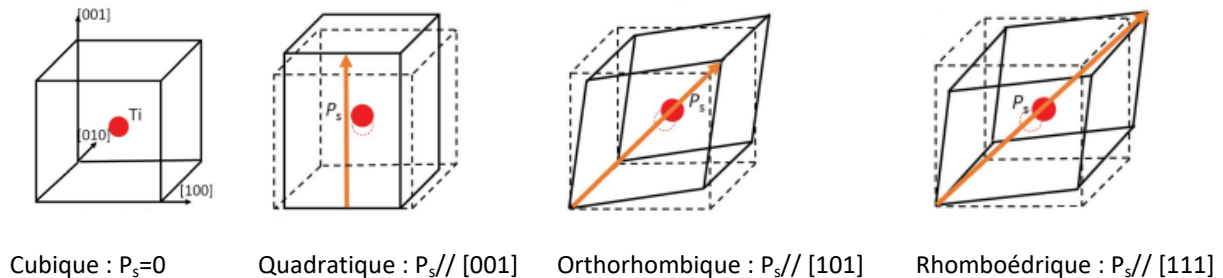


Figure 1.5 : Distorsions de la cellule unitaire de la structure de la pérovskite de BTO [29].

La transition paraélectrique-ferroélectrique est marquée par un maximum de la constante diélectrique (Figure 1.6), où la température de transition représente la température de Curie. En dessous de T_c , la constante diélectrique augmente avec la température, par contre au-dessus de T_c , elle diminue. Dans ce travail, nos films minces de BTO ont une T_c autour de 393K.

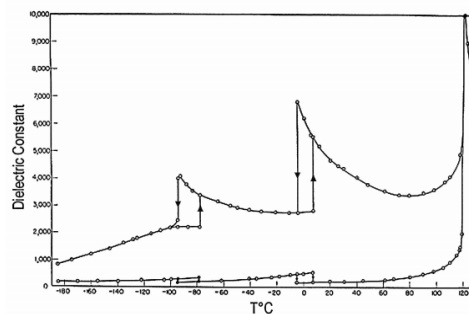


Figure 1.6 : La fonction diélectrique en fonction de la température pour un cristal de BaTiO_3 [30].

1.1.4 Titanate de plomb

En plus de BTO, le titanate de plomb PbTiO_3 (PTO) a été utilisé dans cette thèse. Le PTO appartient à la famille des matériaux pyroélectriques de structure pérovskite. Il subit une transition de phase paraélectrique-ferroélectrique de premier ordre à $T_c = 490^\circ \text{ C}$. Cette température de transition ferroélectrique-para-électrique est la plus élevée dans la famille des pérovskites ferroélectriques. PTO est cubique au-dessus de T_c , et quadratique en

dessous de T_c ; à température ambiante, la valeur du rapport c/a est de 1,065. Il présente une forte polarisation électrique que le BTO.

1.1.5 Cycle d'hystérésis et polarisation spontanée

Un matériau ferroélectrique de type pérovskite présente une polarisation électrique spontanée non nulle. Cette polarisation peut être retournée par l'application d'un champ électrique externe [31]–[35]. La signature d'un matériau ferroélectrique est le *cycle d'hystérésis* de la polarisation en fonction du champ électrique externe appliqué (Figure 1.7).

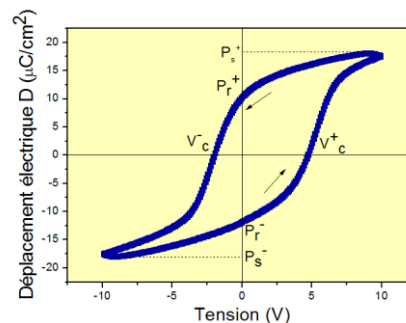


Figure 1.7 : Cycle d'hystérésis de polarisation du BTO. P_r et P_s sont la polarisation rémanente et de saturation, respectivement. V_c est le champ coercitif.

La détermination des propriétés électrique d'un matériau ferroélectrique consiste à déterminer la polarisation rémanente P_r , la polarisation de saturation P_s , et le champ coercitif E_c comme montre la figure ci dessus.

1.1.5.1 Le renversement de la polarisation

Le phénomène de couplage des moments dipolaires constitue la ferroélectricité. Ce couplage ferroélectrique induit, localement, un alignement des moments dipolaires les uns par rapport aux autres. Les domaines ferroélectriques représentent chaque région dans laquelle tous les moments dipolaires sont alignés parallèlement les uns aux autres. Dans un échantillon homogène monocristallin, à température uniforme, le renversement de la polarisation met, avant tout, en jeu un mécanisme de nucléation des domaines qui vont s'étendre par mouvement des parois de domaines [36]. Le temps de renversement varie en fonction du champ électrique appliqué (Figure 1.8). Et pour chacun de mécanisme de nucléation et de propagation le temps de renversement présente une dépendance différente du champ électrique [36].

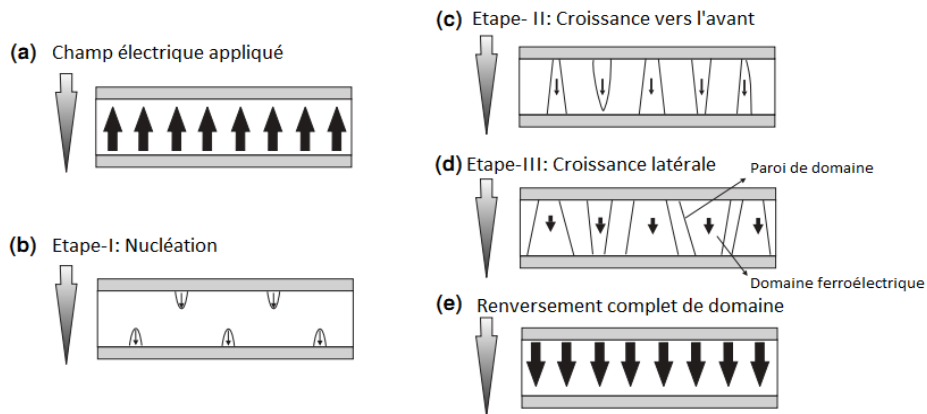


Figure 1.8 : Schéma de processus d'inversion de polarisation. (a) Polarisation uniforme initiale antiparallèle au champ électrique appliqué. (b) Nucléation aux interfaces. (c) Croissance vers l'avant des noyaux. (d) Croissance latérale. (e) Polarisation uniforme finale parallèle au champ électrique appliqué [37].

1.1.5.2 Champ dépolarisant

Le concept de polarisation électrique est l'élément clé pour la compréhension de la ferroélectricité. On trouve des régions du matériau pour lesquelles la polarisation se trouve dans l'un ou l'autre de ces états. Ces régions, appelés domaines, sont séparés par des parois (Figure 1.9). L'application d'un champ électrique induit un réarrangement des domaines. Il existe deux types de domaines dans le BTO en film mince : les domaines c et les domaines a respectivement perpendiculaire et parallèle la surface du film [38].

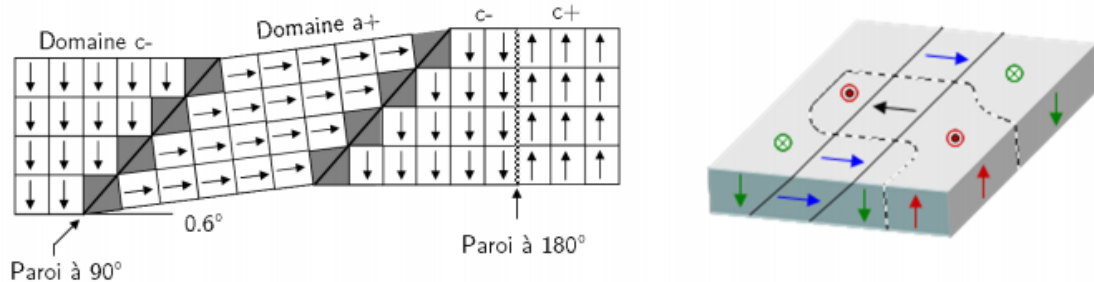


Figure 1.9 : Représentation des domaines a et c dans un film du BTO [39].

Les charges électriques sont compensées dans le volume, par contre aux interfaces il reste des charges non compensées qui créent un champ dépolarisant, opposé à la polarisation et au champ électrique [39], [40]. On peut dire que ce champ dépolarisant a un effet sur la polarisation spontanée, il est susceptible de déstabiliser la polarisation du matériau ferroélectrique [41]. Ce dernier est opposé à la direction de polarisation et il est responsable de la faible rémanence observé dans les films minces ferroélectriques [42].

Le système ferroélectrique cherche toujours à minimiser ce champ dépolarisant par un processus de compensation [39]. Ce processus peut être externe, ou les charges surfaciques peuvent être compensées par des charges externes qui sont apportées par des électrodes métalliques en contact avec la couche ferroélectrique (Figure 1.10.a). Un autre processus interne peut être présent pour compenser les charges de polarisation à travers les charges surfaciques des domaines voisins (Figure 1.10.b).

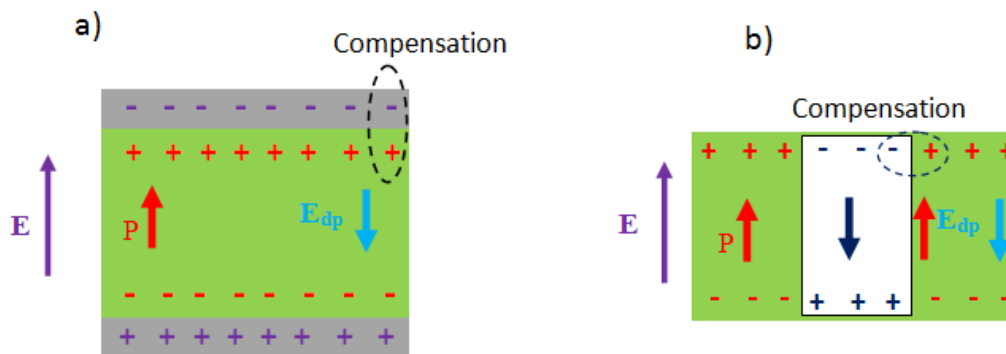


Figure 1.10: Schéma du processus de compensation du champ dépolarisant par les charges des électrodes (a). Schéma du processus de compensation du champ dépolarisant par les charges des domaines voisins (b).

La compensation de la charge de polarisation liée supprime le champ dépolarisant. Néanmoins, les charges de polarisation ne sont pas complètement compensées.

1.2 Propriétés diélectriques

1.2.1 La structure Electrode/Ferroélectrique/Electrode

Expérimentalement, la détermination des propriétés diélectrique d'un matériau ferroélectrique en couche mince revient à choisir une structure. Cette structure du matériau dépend de l'application visée afin de l'intégrer dans les dispositifs. Une structure de type capacité plane a été utilisée pour étudier les différentes propriétés diélectriques du matériau ferroélectrique. Dans cette structure le ferroélectrique en couche mince est compris entre deux électrodes métalliques. Elle nous a permis d'étudier ces propriétés en appliquant un champ électrique (Figure 1.11).

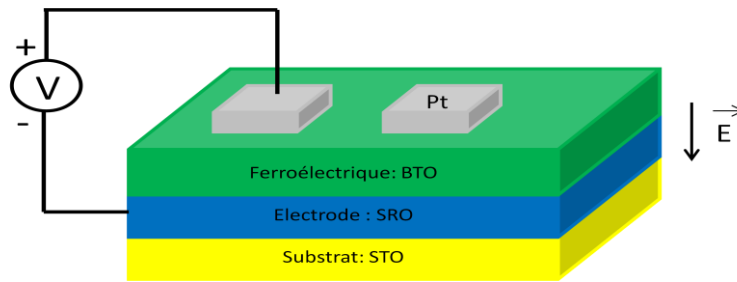


Figure 1.11: Structure de type capacité plane utilisée.

Tableau 1 : les paramètres de maille des matériaux utilisés pour la structure capacité plane.

| Matériau | Structure | a (Å) | b (Å) | c (Å) |
|-------------------------------|------------------------|---------|---------|---------|
| SrTiO ₃ (STO) [64] | Cubique | 3,905 | 3,905 | 3,905 |
| SrRuO ₃ (SRO) [64] | Pseudo-cubique | 3,93 | 3,93 | 3,93 |
| BTO [64], [65] | Quadratique | 3,994 | 3,994 | 4,038 |
| Pt [66] | Cubique à face centrée | 3,95 | 3,95 | 3,95 |

1.2.1.1 Substrat

Le STO (001) a été utilisé comme substrat pour la croissance des films mince. Tous les substrats utilisés ont été traités préalablement par une préparation chimique et thermique spécifique (voir chapitre 2). Ils ont été coupés 5x5 mm². Le STO est un oxyde isolant de structure cristalline de type pérovskite cubique au-dessus de 110K (Tableau 1), dont le paramètre de maille est 3,905 Å [43], [44]. En dessous de 110K, la maille devient quadratique et en dessous de 55K, la symétrie de la maille devient rhomboédrique. Il possède un gap de 3,2 eV [45]. Le STO constitue un substrat possible du fait de sa large utilisation en microélectronique, et du fait qu'il est compatible avec une électrode de type oxyde [46], [47].

1.2.1.2 Electrodes

Les oxydes métalliques hautement conducteurs sont particulièrement intéressants car elles peuvent être utilisées comme des électrodes et pour des dispositifs microélectroniques [43], [46]–[50]. Le SRO est un oxyde pérovskite conducteur, il cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$ [48], [51]. Le paramètre de maille pseudo-

cubique est de $3,93 \text{ \AA}$. Il a été utilisé dans cette thèse comme électrode basse pour plusieurs raisons. Il est l'un des oxydes métalliques conducteur avec une faible résistivité de $280\text{-}310 \mu\Omega$ [44], [49], [50]. Le SRO est une excellente électrode bien connu pour sa stabilité chimique.

Il a été déposé sur le substrat STO par ablation laser (chapitre 2). La pression en oxygène pendant le dépôt et la fréquence de répétition des tirs laser sont fixées à 120 mTorr et 4 Hz , respectivement.

Le dépôt du SRO sur STO a été suivi par la croissance du matériau ferroélectrique déposé par ablation laser.

Ensuite, et afin d'avoir une structure de type capacité plane des microstructures ont été réalisés au cours de cette thèse pour déposer l'électrode supérieure (Platine). Cette microfabrication est basée sur la technique de la photolithographie via un masque en quartz qui contient les motifs de l'électrode supérieure (chapitre 2). Le Pt a été utilisé comme contact supérieur (*Figure 1.11*).

1.2.2 La constante diélectrique

La structure de type capacité plane nous permet d'obtenir des informations sur le caractère ferroélectrique de la couche mince. Ce qui permet de considérer cette structure comme un condensateur plan. De manière générale, un condensateur peut être défini comme un réservoir d'énergie qui peut emmagasiner des charges électriques [52]. Il est constitué de deux armatures (électrodes) séparées par un milieu diélectrique. Autrement dit, Les condensateurs sont des composants électriques dont la fonction est de stocker des charges électriques pour ensuite les restituer dans le circuit électrique, d'où leur principale caractéristique électrique : la capacité de stockage. La capacité est souvent exprimée en fonction du diélectrique qui est entre les armatures. Autrement dit, la capacité est directement proportionnelle à la permittivité du diélectrique d'épaisseur d , elle peut être calculée à partir de la formule suivante pour un condensateur plan :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (1.1)$$

C : la capacité, S : la surface des électrodes, ϵ_r : la constante diélectrique, d : l'épaisseur de la couche mince, ϵ_0 : la permittivité du vide.

La constante diélectrique peut être déterminée par des mesures de capacité réalisées en fonction de la tension. La capacité mesurée est ainsi reliée à la constante diélectrique du film mince.

1.2.3 Evolution de la permittivité en fonction de la fréquence

Les matériaux diélectriques sont capables de stocker l'énergie électrique, puisque ils permettent au champ électrique de les pénétrer; cette aptitude de pénétration est caractérisée par leur permittivité électrique. Ils possèdent la particularité d'avoir une permittivité élevée. Dans la plupart des cas, la permittivité relative est obtenue à partir de la mesure de la capacité. Les matériaux diélectriques contiennent un certain volume de charges libres provenant des impuretés. Ainsi, dans les diélectriques, on peut également observer une très légère conduction, détectable surtout à basses fréquences. Tous les phénomènes dans les diélectriques soumis à un champ électrique dépendent de la fréquence du champ, de la température et de la structure du diélectrique. En effet, la capacité et donc la permittivité de la structure étudiée sont susceptibles de varier en fréquence. Pour comprendre la variation de la permittivité en fréquence, on l'exprime sous forme complexe :

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j \epsilon_r'' \quad (1.2)$$

ϵ_r' : La partie réel de la permittivité, ϵ_r'' : la partie imaginaire.

La transition de phase ferroélectrique-paraélectrique peut être caractérisée par un maximum de la permittivité réelle ϵ_r' à la température de Curie. La partie décroissante de la courbe située dans la région paraélectrique suit une loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon_r' = \frac{C}{T-T_0} \quad (1.2)$$

C est la constante de Curie-Weiss et T_0 la température de Curie-Weiss.

La partie réelle de la permittivité représente la réponse des charges dans le matériau au champ électrique extérieur. On distingue plusieurs types de polarisation : électronique, ionique, dipolaire, macroscopique, interfaciale (ou du type Maxwell - Wagner), spontanée (*Figure 1.11*); celles-ci peuvent coexister ou apparaître séparément. Aussi, tous ces types de polarisation peuvent être classés en deux groupes selon leurs caractères: la polarisation élastique (ou de résonance) et la polarisation de relaxation. La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation [53]. Chaque type de polarisation apparaît dans un domaine de fréquence qui lui est propre (*Figure 1.12*).

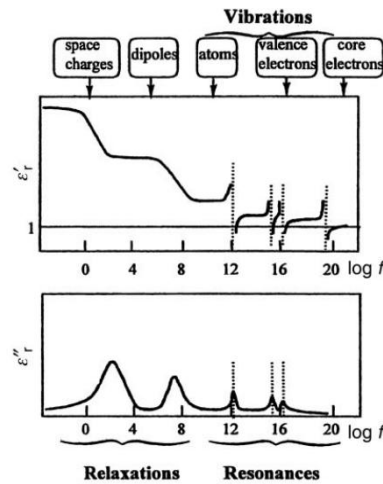


Figure 1.12: Variation de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence [54].

Lorsqu'un champ de fréquence variable f est appliqué, la polarisation du matériau varie avec f . L'apparition des pertes diélectriques peut être expliquée du fait qu'aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas. Par contre, Aux fréquences très élevées, le champ alterne trop vite pour que la polarisation puisse augmenter et il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique. D'après la Figure 1.12, on observe que la partie réelle de la permittivité décroît lorsque la fréquence augmente. Cette diminution de la partie réelle est accompagnée d'un pic de la partie imaginaire, la partie imaginaire représentant les pertes diélectriques dans le matériau.

Toutes les mesures de la capacité et donc la permittivité ont été réalisées à une fréquence unique (100kHz).

1.3 L'effet des lacunes d'oxygène sur la structure cristalline de BaTiO₃

ABO₃ est la formule générale des oxydes pérovskites idéal. L'absence d'ion d'oxygène dans la cellule unitaire pérovskite induit la libération de deux électrons [55]. Cela conduit à la modification des propriétés électroniques et chimiques du matériau pérovskite. Les lacunes d'oxygène sont généralement des donneurs d'électrons [55]. Le rôle des lacunes d'oxygène a fait l'objet de nombreuses recherches dans les oxydes pérovskite. Ainsi, en présence des lacunes d'oxygène, le titanate de strontium présente des propriétés de conductivité intéressantes, contrairement aux cas stœchiométriques qui sont parfaitement isolants [56], [57]. Des ions Ti³⁺ sont aussi présents dans le SrTiO_{2.5}, alors que seulement Ti⁴⁺ est observé dans le SrTiO₃ stœchiométrique [56]–[58], aussi pour le BTO [33]. Ce qui est expliqué par la transformation de Ti⁴⁺ en Ti³⁺ en présence des lacunes d'oxygène selon le mécanisme suivant



Où \blacksquare symbolise une lacune d'oxygène.

De plus, le changement des propriétés de conductivité à l'interface de $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ a été expliqué par la migration des lacunes d'oxygène [59]. Les résultats sont assez similaires à ceux rapportés pour le BTO [60]. Les lacunes d'oxygène dans le BTO représentent des défauts ponctuels qui peuvent exister intrinsèquement à toutes les températures supérieures à 0 K [61]. Il est très difficile de contrôler les différents types de défauts (dislocation, joints de grains, inclusion...) qui peuvent être présent dans le matériau. Par contre, sur la base de considérations thermodynamiques, tous sauf les défauts ponctuels (lacunes) peuvent être éliminés, ce qui rend impératif de comprendre le rôle des lacunes dans la performance du matériau notamment dans le BTO utilisé pour applications technologiques.

Les défauts interstitiels n'ont jamais été détectés dans le BTO. Par contre, les impuretés de substitution jouent un rôle important dans leur chimie des défauts. Les impuretés de type accepteur, A^{3+} , sont toujours présents en quantités suffisantes pour dominer la chimie des défauts [61]. L'incorporation d'une telle impureté, A^{3+} , en remplaçant l'ion Ti^{4+} est schématisée dans la figure suivante.

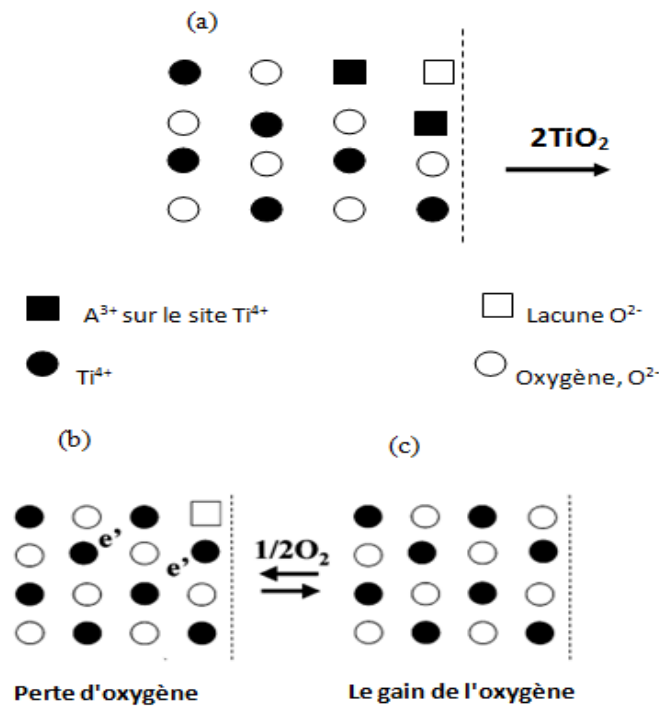
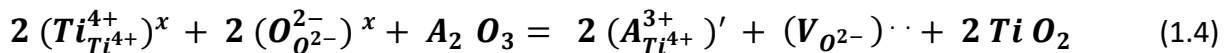


Figure 1.13 : Représentation schématique d'un ion d'impureté, A^{3+} , qui remplace l'ion Ti^{4+} dans le $BaTiO_3$ (a), oxygène étant incorporé dans un réseau ionique (b), la diffusion de l'oxygène à partir d'un réseau ionique (c) [61].

Ces impuretés peuvent être incorporées dans le BTO pendant la fabrication de la cible utilisée pour la croissance des couches minces. Deux impuretés de type accepteur, A^{3+} , se substituent sur les sites occupés par le Ti^{4+} , et pour maintenir la neutralité de charge, une lacune d'oxygène est formé, qui est représentée par la réaction suivante [61]:

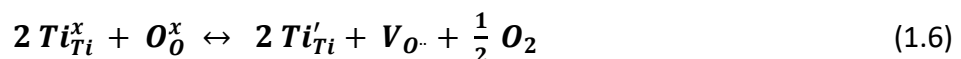


D'une façon générale, si la valence de ces impuretés est supérieure à celle de l'atome hôte (donneur), leur incorporation implique la création d'électrons ou de lacunes cationiques. Par contre, si la valence de ces impuretés est inférieure (accepteur), leur incorporation implique la création de trous ou de lacunes anioniques($V_{\dot{O}}$). Dans le cas d'impuretés A^{3+} , accepteur, elles se substituent sur le site occupé par Ti, elles créent des lacunes d'oxygène [61]–[64] comme présenté en dessous.



Cette équation (6) utilise la notation de Kröger-Vink.

La réduction du Ti^{4+} induit la création de lacunes d'oxygène suivant [61] :

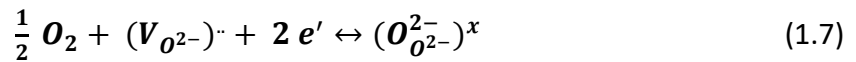


Ces lacunes d'oxygène jouent un rôle important sur les propriétés électriques du BTO. A l'inverse, la variation de conductivité électrique avec une pression d'oxygène peut être utilisée pour déterminer les défauts ponctuels dominants [61] [64].

Le comportement du régime d'oxydation est dit de type p et celui du régime de réduction est dit de type n. Ce qui permet de dire qu'en fonction de l'activité de l'oxygène, les défauts peuvent contrôler la conductivité électrique du BTO [61].

Les couches minces du BTO fabriquée durant cette thèse ont été synthétisées sous différentes atmosphères (oxydante, réductrice) à haute température, afin d'étudier l'évolution de ces propriétés.

Le BTO sous atmosphère oxydante: dans cette atmosphère l'oxygène est adsorbé, il s'incorpore dans les sites occupés par les lacunes d'oxygène. Les charges seront compensées par l'introduction des trous, de telle sorte que chaque lacune d'oxygène consomme deux électrons (*Figure 1.13.b*) [61], [62], [64] :

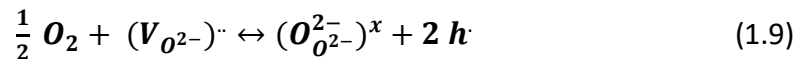


L'équilibre de la recombinaison / régénération [28-29] :

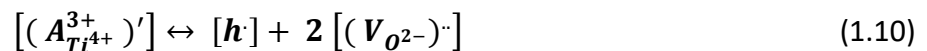


Où *nil* indique l'absence de tout défaut.

L'augmentation de la concentration des trous implique que le BTO est considéré comme un semi-conducteur de type p. La réaction d'oxydation peut alors être réécrite en combinant les réactions ci-dessus [61] :



L'adsorption de l'oxygène favorise les trous qui participent au transport électronique. Les trous créés peuvent rester libres ou être piégés par des sites accepteurs. La réduction de Ti^{4+} ainsi l'électroneutralité est modifiée comme suite.



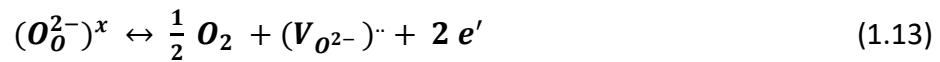
Dans le cas où la concentration des lacunes d'oxygène est contrôlée par la concentration d'impureté, ainsi $[(\text{A}_{\text{Ti}^{4+}}^{3+})'] \leftrightarrow 2 [(\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{\cdot\cdot}] \gg [h^{\cdot}]$, la concentration de trous, et la conductivité électrique sont données comme suite.

$$\delta_0 \propto [h^{\cdot}] = P (\text{O}_2)^{1/4} \left([(\text{A}_{\text{Ti}^{4+}}^{3+})'] \right) K_0 / 2 [(\text{O}_{\text{O}^{2-}}^{2-})^x]^{1/2} \quad (1.11)$$

Si on néglige l'interaction entre l'impureté accepteur et les trous chargés positivement, ce qui est montré et confirmée pour le BTO [56]. A température ambiante, le BTO est un isolant, ce qui implique que la majorité des trous doit se combiner avec l'impureté accepteur pour former :



Le BTO sous atmosphère réductrice : cette atmosphère favorise la désorption de l'oxygène, ainsi la création des lacunes. Ceci induit la libération des électrons [61], [62], [64] :



Le BTO déposé à basse pression d'oxygène (atmosphère réductrice) est considéré comme un semi-conducteur de type n, car la concentration en électrons est élevée. Le nombre d'électrons augmente avec la diminution de la pression d'oxygène, ce qui explique l'augmentation de la conductivité électrique [61], [62], [64].

J. E Rault [33] a démontré, expérimentalement et théoriquement, que les lacunes d'oxygène dans le BTO peuvent modifier les propriétés ferroélectriques, spécialement la polarisation d'un matériau ferroélectrique [33], [65], à travers un mécanisme d'alternance d'écrantage interne des charges en favorisant une direction de polarisation sur une autre.

Expérimentalement, la création des lacunes d'oxygène dans les oxydes se fait par un recuit sous vide, et à basse pression d'oxygène (réduction du titane, augmentation des lacunes d'oxygène). Ce recuit passe par des étapes délicates afin de contrôler les lacunes d'oxygène [33]. En effet, les électrons libérés par les lacunes d'oxygène occuperont les d-états vides du métal de transition [66]. Il a été confirmé, expérimentalement et théoriquement (DFT), que les lacunes d'oxygène peuvent affecter la polarisation électrique, en induisant une polarisation pointant vers l'intérieur P⁻ [33], [65]. Théoriquement, et par des calculs ab-initio, la structure de bande et la densité d'état peuvent nous donner des informations sur le gap électronique du BTO contenant des lacunes d'oxygène (chapitre 3). Ce qui permet de voir l'effet des lacunes d'oxygène sur les propriétés électroniques.

1.4 Introduction à la détection de gaz

Un capteur de gaz est un dispositif sensible aux variations d'une grandeur qui fournit un signal (par exemple électrique). Ils reposent, avant tout, sur le matériau sensible et sur le mécanisme de détection qui lui est associé : le changement de concentration du gaz à détecter au niveau de la couche sensible se traduit par une variation de grandeur physique transformée en signal électrique par un transducteur. Ces dernières années, l'activité de recherche dans le domaine de la détection des gaz s'est considérablement amplifiée. Les capteurs chimiques (au sens large) et les capteurs de gaz plus particulièrement, sont toujours aujourd'hui en plein développement. Au début des années 90, nous assistons de plus en plus au développement de dispositifs miniatures, portables, intelligents, ce sont les nez électroniques intégrés qui représente un autre intérêt pour les capteurs de gaz [67]. Cet intérêt est dû essentiellement aux problèmes liés à la pollution et aux réglementations strictes en matière de sécurité et d'environnement. Parmi ces gaz, la détection du monoxyde de carbone CO et du dioxyde de carbone CO₂, suscite de nombreux travaux [68]–[70]. En ce qui concerne les micro-capteurs, déjà commercialisés par différentes sociétés, l'optimisation de la sensibilité et de la sélectivité est plutôt recherchée. Depuis 1962, l'utilisation des oxydes métalliques (à base de SnO₂, ZnO₂ et WO₃ principalement) à été proposée pour la détection de nombreux gaz. L'idée est d'utiliser les changements de conductivités électriques de ces matériaux induits par les gaz en présence [71]. Taguchi utilisa des capteurs à base d'oxyde métallique en production industrielle avec les TGS (Taguchi Gas Sensors) et fonda la première entreprise de capteur de gaz (Figaro Engineering Inc). Le développement de ces systèmes comportent généralement un capteur miniature, bas coût et performant. C'est ce qui motive la recherche actuelle.

Il existe plusieurs familles de capteurs de gaz à l'état solide qui apparaissent suivant le type de mesures réalisées. Parmi ces familles, on peut citer les capteurs électrochimiques, les capteurs à semi-conducteur avec une variation de la résistance, les capteurs basés sur la combustion catalytique. Une comparaison des différents types de capteurs de gaz est présentée dans le tableau suivant.

Tableau 2 les différents types de capteurs de gaz [71].

| Paramètres | Type de capteurs de gaz | | | | |
|---|-------------------------|-----|-----|----|------|
| | S-C | E-C | C C | CT | A IR |
| Sensibilité | e | b | b | m | e |
| Précision | b | b | b | b | e |
| Sélectivité | p | b | m | m | e |
| Temps de réponse | e | P | b | b | p |
| Stabilité | b | m | b | b | b |
| Solidité | b | p | b | b | e |
| Entretien | e | b | e | b | p |
| Coût | e | b | e | b | p |
| Intégration dans un dispositif portable | e | p | b | b | m |

e: excellent; b: bon; p: pauvre; m: mauvais

S-C : semiconducteur, E-C : Electrochimique, C C : Combustion catalytique, C T : Conductivité thermique, A IR : Absorption infrarouge.

A partir du Tableau au dessus on peut dire qu'aucun capteur n'est idéal. Il existe aujourd'hui divers dispositifs sensibles aux gaz toxiques, mais ceux-ci souffrent de défauts réduisant considérablement leur intérêt dans certains types de surveillance ou d'intervention. Il n'existe pas à ce jour de capteurs miniatures autonomes ultrasensibles et spécifiques. Parmi les capteurs présentés dans le tableau, les capteurs basés sur l'adsorption infrarouge sont les plus précis et sont utilisés pour des analyseurs et des systèmes haute précision. On constate que les capteurs à base de semi-conducteurs [72], [73] présentent un grand nombre d'avantages par rapport aux autres types de capteurs dans certains domaines. Ils apparaissent donc comme des candidats très prometteurs, ils ont suscités beaucoup d'attention dans le domaine de la recherche depuis ces dernières années. Les recherches actuelles visent à réduire les dimensions diminuer le prix et augmenter les performances.

1.4.1 Classification des capteurs de gaz

On peut classer les capteurs de gaz selon le graphique ci-dessous.

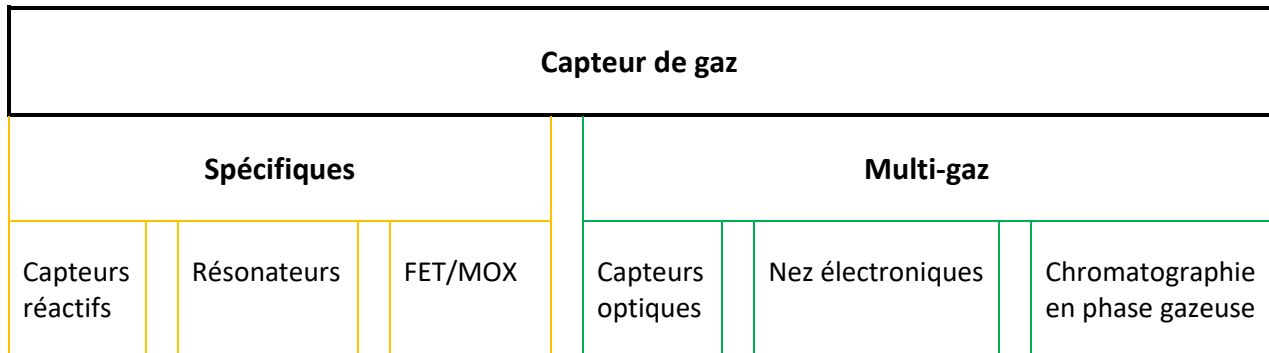


Figure 1.14 : Schéma de classification des capteurs de gaz.

On distingue trois familles principales dans les capteurs spécifiques. La première famille concerne les capteurs qui mettent en jeu une réaction pour traduire la présence d'un composé chimique. L'utilisation de couches de fonctionnalisation favorisant un type d'adsorption spécifique peut être classée avec les capteurs spécifiques. Une fois cette adsorption obtenue, le capteur transforme cette adsorption en signal mesurable. Parmi les phénomènes de transduction qui existe, on peut trouver des capteurs basés sur une transduction par effet de champ (field effect), c'est la deuxième famille des capteurs spécifiques. Ils peuvent être distingués selon deux types :

Les capteurs ChemFET [74] (*Chemical Field Effect Transistor*) : il s'agit d'utiliser un système de transistor qui fonctionne à l'aide d'une couche adsorbante positionnée à la place de la grille. Ce type de capteur qu'on a essayé de réaliser. Lorsqu'une espèce gazeuse s'adsorbe à la surface l'état de déplétion est modifié entraînant une variation de la résistance du canal.

Les capteur de gaz MOX [75] : ceux-ci reposent sur l'utilisation d'oxydes métalliques semi-conducteurs (SnO_2 , ZnO_2). Les molécules du gaz détectée lance une réaction d'oxydo-réduction avec les atomes d'oxygène de l'oxyde métallique.

En ce qui concerne les capteurs multigaz, la réalisation d'un tel capteur peut être possible en utilisant une méthode permettant de discriminer les espèces. La réalisation d'un nez électronique [67] a été considérée comme une approche pour réaliser un capteur multigaz. Ainsi, la deuxième approche repose sur l'utilisation d'un système pré-analytique afin de séparer les composants du mélange gazeux. Cet objectif est généralement atteint au moyen d'une colonne de chromatographie en phase gazeuse. L'approche est déjà employée au LETI

(Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information) dans le cadre de la réalisation de capteurs de gaz à base de NEMS (Nano Electro Mechanical System) [76].

La conception d'un capteur de gaz à faible coût et de haute performance basé sur les oxydes ferroélectriques est toujours recherchée [77]–[81]. L'inconvénient majeur des microcapteurs de gaz actuels réside dans la limitation de leur autonomie énergétique. La majorité des recherches visant à augmenter l'autonomie des capteurs se focalisent d'une part sur la réduction de la consommation des cellules sensibles et des circuits électroniques et d'autre part sur la disponibilité de l'énergie embarquée.

1.4.2 La sensibilité des matériaux ferroélectriques à l'environnement chimique

Les travaux de recherche et de développement approfondis sur les films ferroélectriques ont vu une grande attention dans le milieu de la recherche et dans l'industrie électronique. Une telle application pour les films minces ferroélectriques est le dispositif de détection de gaz. Par exemple, qu'en 2009, R.V.Wang et al ont démontré la sensibilité de PbTiO_3 (PTO) à l'environnement chimique [82]. Ils ont démontré que l'environnement chimique peut contrôler la polarisation d'un film ferroélectrique en déterminant la compensation ionique à sa surface. En particulier, la polarité d'un film PTO ultrafin peut être commutée de manière réversible en modifiant le potentiel chimique de l'oxygène sur sa surface. Et par effet de champ ferroélectrique, la conductivité de la couche conductrice peut être modifiée. En raison de la preuve que les ions peuvent fournir une compensation de charge de surface pour les ferroélectriques, ce qui pourrait donner de nouvelles fonctionnalités de dispositif, plusieurs études récentes ont porté sur l'interaction entre la chimie de l'environnement et l'orientation de la polarisation.

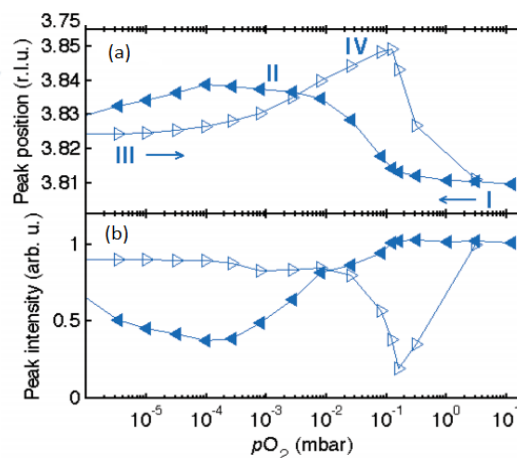


Figure 1.15 : (a) et (b) montrent la position et l'intensité du pic; Les symboles fermés et ouverts sont pour diminuer et augmenter $p\text{O}_2$, respectivement. PTO/SRO/STO [82].

La diffusion des rayons X synchrotron in situ a été utilisée pour étudier les changements dans la polarisation d'un film PTO induit par la variation de la pression partielle d'oxygène (pO_2) (Figure 1.15). Elle est très sensible aux positions atomiques dans la structure cristalline du film ferroélectrique qui détermine sa polarisation. La figure 15. (a) indique le changement dans le paramètre de maille c , qui est proportionnel au carré de la grandeur de polarisation locale $|P|^2$ [82]. Le comportement est comparable au cycle d'hystérésis standard qui se produit lorsque la polarisation d'un film ferroélectrique est retournée à l'aide d'une tension externe appliquée à travers les électrodes. De la même manière, la figure 15. (b) montre la variation de l'intensité du pic de Bragg avec pO_2 . En suivant le comportant in-situ, il a été trouvé que le potentiel chimique affecte la polarisation du film ferroélectrique de la même manière que le potentiel électrique. Ce retournement de polarisation de la couche ferroélectrique va induire un effet de champ ferroélectrique dans la couche conductrice adjacente. Cela peut être vérifié en surveillant la résistance du conducteur dans un dispositif à effet de champ ferroélectrique (Figure 1.16). Cette étude est l'un des objectifs de cette thèse.

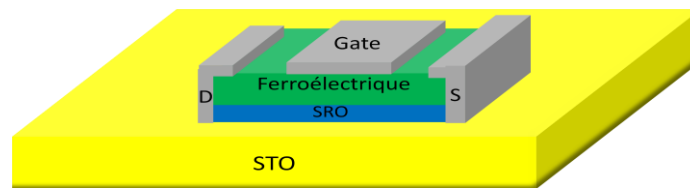


Figure 1.16: Schéma représentatif du dispositif à effet de champ ferroélectrique composé de Pt/ferroélectrique/SRO/STO.

1.5 Conclusion

En conclusion, une brève introduction sur les matériaux ferroélectriques de type pérovskite a été présentée dans ce chapitre. Nous avons examiné les principales caractéristiques des matériaux ABO_3 (dans le cas de BTO et PTO). À partir de cet aperçu, nous pouvons souligner l'importance de ces matériaux et la possibilité de les intégrer dans des dispositifs de type détection de gaz.

Reference

- [1] M. Johnsson and P. Lemmens, "Perovskites and thin films—crystallography and chemistry," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 26, p. 264001, 2008.
- [2] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, and J.-M. Triscone, "Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures," *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, vol. 2, no. 1, pp. 141–165, 2011.
- [3] J. Valasek, "Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt," *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 4, pp. 475–481, 1921.
- [4] C. Huber, "Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences," Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2003.
- [5] M. B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus, and M. L. Steigerwald, "Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO₃," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 22, pp. 6955–6963, 2008.
- [6] Mickaël Allain, "Croissance et études de films minces et d'he te rostructures d'oxydes perovskites réalisées par dépôt laser pulse," Versailles-St Quentin en Yvelines, 2014.
- [7] C. Borderon, "Développement et étude des matériaux ferroélectriques accordables en vue d'une application pour les antennes intelligentes," Université Bordeaux 1, 2008.
- [8] J. Guilan, "'Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO₃, SrTiO₃ et SrTiO₃/BaTiO₃ déposées par pulvérisation par faisceau d'ions," Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2005.
- [9] G.-T. JOO, "Nouvelles phases ferroélectriques non-stoechiométriques de type perovskite ou LiTaO₃," Université de Bordeaux 1, 1986.
- [10] K. H. Chen, Y. C. Chen, Z. S. Chen, C. F. Yang, and T. C. Chang, "Temperature and frequency dependence of the ferroelectric characteristics of BaTiO₃ thin films for nonvolatile memory applications," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 89, no. 2, pp. 533–536, 2007.
- [11] J. F. Scott and C. A. Paz, "Ferroelectric Memories," *Science (80-.)*, vol. 246, pp. 1400–1405, 1989.
- [12] Y. Arimoto and H. Ishiwara, "Current Status of Ferroelectric Random-Access Memory," *MRS Bull.*, vol. 29, no. 11, pp. 823–828, 2004.
- [13] R. Ramesh, *Thin film ferroelectric materials and devices (Vol. 3)*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [14] J. F. Scott, *Ferroelectric memories (Vol. 3)*. Springer Science & Business Media., 2013.
- [15] A. I. Kingon, S. K. Streiffer, C. Basceri, and S. R. Summerfelt, "High-permittivity perovskite thin films for dynamic random-access memories," *Mrs Bull.*, vol. 21, no. 7, pp. 46–52, 1996.
- [16] R. Waser, R. Dittmann, C. Staikov, and K. Szot, "Redox-based resistive switching memories nanoionic mechanisms, prospects, and challenges," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 25–26, pp. 2632–2663, 2009.

- [17] K. Rabe, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone, *Physics of Ferroelectric. A Modern Perspective*. Springer Science & Business Media., 2007.
- [18] P. R. Evans, X. Zhu, P. Baxter, M. McMillen, J. McPhillips, F. D. Morrison, J. F. Scott, R. J. Pollard, R. M. Bowman, and J. M. Gregg, "Toward self-assembled ferroelectric random access memories: Hard-wired switching capacitor arrays with almost Tb/in.² densities," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 5, pp. 1134–1137, 2007.
- [19] T. B. Wu, C. M. Wu, and M. L. Chen, "Highly insulative barium zirconate-titanate thin films prepared by rf magnetron sputtering for dynamic random access memory applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 18, p. 2659, 1996.
- [20] R. Auciello, O. Scott, J. F., & Ramesh, "The physics of ferroelectric memories," *Phys. Today*, vol. 51, no. 7, pp. 22–27, 1998.
- [21] M. Anoufa, "Nanocomposites et effet de dimensionnalité pour le stockage de l'énergie," Ecole centrale de Paris, 2012.
- [22] R. Ramesh, "Barrier layer for ferroelectric capacitor integrated on silicon," 1998.
- [23] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. TagansteV, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffer, "Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 5, pp. 1–46, 2006.
- [24] I. Chopra, "Review of state of art of smart structures and integrated systems," *Aiaa J.*, vol. 40, no. 11, pp. 16–19, 2002.
- [25] D. W. Chapman, "Some thin-film properties of a new ferroelectric composition," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 2381–2385, 1969.
- [26] G. H. Kwei, a C. Lawson, S. J. L. Billinge, and S. W. Cheong, "Structures of the ferroelectric phases of barium titanate," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 2368–2377, 1993.
- [27] W. Merz, "The Effect of Hydrostatic Pressure on the Curie Point of Barium Titanate Single Crystals," *Phys. Rev.*, vol. 78, pp. 52–54, 1950.
- [28] B. Matthias and A. Von Hippel, "Domain Structure and Dielectric Response of Barium Titanate Single Crystals*," *Phys. Rev.*, vol. 73, no. 1947, p. 1378, 1948.
- [29] Z. Fan, K. Sun, and J. Wang, "Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic–inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 37, pp. 18809–18828, 2015.
- [30] W. J. Merz, "The Electric and Optical Behavior of BaTi O₃ Single-Domain Crystals," *Phys. Rev.*, vol. 76, no. 8, pp. 1221–1225, 1949.
- [31] N. Iles, "Etude théorique de reconstruction sur les surfaces (001) des pérovskites ternaires ABO₃ (A=Sr ou Ba ; B=Ti ou Zr," Université d'Oran1, 2010.
- [32] P. Ghosez, "First-principles study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate," Université Catholique de Louvain, 1997.

- [33] J. Rault, "Chemical and Electronic Structure of the Metal / Ferroelectric Interface as a Function of Ferroelectric Polarization," Université Pierre ET Marie Curie, 2013.
- [34] J. Dionot, "Topology of ferroelectric polarization at the BaTiO₃ (001) surface from ab initio calculations and electron microscopy-spectroscopy Jelle Dionot To cite this version :," *Thesis*, vol. 3, no. 1, 2015.
- [35] D. Damjanovic, "Ferroelectric , dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics," *Reports Prog. Phys.*, vol. (61)9 1267, 1998.
- [36] D. Mao, B. Gnade, and M. Quevedo-Lopez, "Ferroelectric properties and polarization switching kinetic of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer," *Ferroelectr. - Phys. Eff.*, no. July, pp. 77–100, 2011.
- [37] M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, "Physics of thin-film ferroelectric oxides," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 77, no. 4, pp. 1083–1130, 2005.
- [38] A. M. Lines, M. E. and Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Clarendon Press, 1979.
- [39] A. Brugere, "Cinétique de formation et stabilité des domaines ferroélectriques créés par un Microscope à Force Atomique: étude de films minces monocristallins de LiTaO₃ en vue d'applications mémoires," Lyon, INSA, 2011.
- [40] K. M. Rabe, M. Dawber, C. Lichtensteiger, C. H. Ahn, and J. M. Triscone, "Modern physics of ferroelectrics: Essential background," *Top. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 2007, pp. 1–30, 2007.
- [41] H. Gao, Z. Yue, and L. Li, "A first-principles study on the mechanism of screening depolarizing field in two-dimensional BaTiO₃ nanosheets," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 10, p. 104102, 2016.
- [42] R. R. Mehta, B. D. Silverman, and J. T. Jacobs, "Depolarization fields in thin ferroelectric films," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 8, pp. 3379–3385, 1973.
- [43] A. P. Chen, F. Khatkhatay, W. Zhang, C. Jacob, L. Jiao, and H. Wang, "Strong oxygen pressure dependence of ferroelectricity in BaTiO₃/SrRuO₃/SrTiO₃ epitaxial heterostructures," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 12, p. 124101, 2013.
- [44] A. Solignac, "Réalisation et étude d'hétérostructures à base du manganite La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ pour des capteurs magnétiques oxydes ultrasensibles.," Pierre et Marie Curie Paris 6, 2012.
- [45] K. Van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French, "Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 12, pp. 6156–6164, 2001.
- [46] J. C. Jiang, W. Tian, and X. Q. Pan, "Domain structure of epitaxial SrRuO₃ thin films on miscut „ 001 ... SrTiO₃ substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 23, pp. 2963–2965, 1998.
- [47] B. W. Lee, C. U. Jung, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Tuning of magnetism in SrRuO₃ thin films on SrTiO₃ (001) substrate by control of the twin and strain amount in the buffer layer," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 10, pp. 1–5, 2008.
- [48] A. S. Daryapurkar, J. T. Kolte, and P. Gopalan, "Growth of pseudocubic perovskite-type SrRuO₃ thin films on quartz substrate using pulsed laser deposition method," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 12, pp. 4698–4703, 2013.

- [49] Q. X. Jia, S. R. Foltyn, M. Hawley, and X. D. Wu, "Pulsed laser deposition of conductive SrRuO₃ thin films," vol. 15, no. September 1996, pp. 1080–1083, 1997.
- [50] C. L. Chen, Y. Cao, Z. J. Huang, Q. D. Jiang, Z. Zhang, Y. Y. Sun, W. N. Kang, L. M. Dezaneti, W. K. Chu, and C. W. Chu, "Epitaxial SrRuO₃ thin films on (001) SrTiO₃," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 8, p. 1047, 1997.
- [51] Q. Gan, R. A. Rao, and C. B. Eom, "Control of the growth and domain structure of epitaxial SrRuO₃ thin films by vicinal (001) SrTiO₃ substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 15, p. 1962, 1997.
- [52] C. Cheballah, "Étude des mécanismes physiques à l'origine de la permittivité colossale observée dans certaines céramiques," Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.
- [53] S. Orłowska, "Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale," l'école centrale de Lyon, 2003.
- [54] C. Elissalde and J. Ravez, "Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 8, pp. 1957–1967, 2001.
- [55] D. A. Muller, "Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in SrTiO₃," *Nature*, vol. 430, no. August, pp. 657–661, 2004.
- [56] R. Perez-Casero, J. Perrière, A. Gutierrez-Llorente, D. Defourneau, E. Millon, W. Seiler, and L. Soriano, "Thin films of oxygen-deficient perovskite phases by pulsed-laser ablation of strontium titanate," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 16, pp. 1–7, 2007.
- [57] D. D. Cuong, B. Lee, K. M. Choi, H. S. Ahn, S. Han, and J. Lee, "Oxygen vacancy clustering and electron localization in oxygen-deficient SrTiO₃: LDA+U study," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 11, pp. 1–4, 2007.
- [58] D. D. Fong, A. M. Kolpak, J. A. Eastman, S. K. Streiffer, P. H. Fuoss, G. B. Stephenson, C. Thompson, D. M. Kim, K. J. Choi, C. B. Eom, I. Grinberg, and A. M. Rappe, "Stabilization of monodomain polarization in ultrathin PbTiO₃ films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 12, pp. 3–6, 2006.
- [59] C. W. Bark, P. Sharma, Y. Wang, S. H. Baek, S. Lee, S. Ryu, C. M. Folkman, T. R. Paudel, a. Kumar, S. V. Kalinin, a. Sokolov, E. Y. Tsybal, M. S. Rzchowski, a. Gruverman, and C. B. Eom, "Switchable Induced Polarization in LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 4, pp. 1765–1771, 2012.
- [60] N.-H. Chan, R. K. Sharma, and D. M. Smyth, "Nonstoichiometry in Undoped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 64, no. 9, pp. 556–562, 1981.
- [61] S. Aggarwal and R. Ramesh, "Point Defect Chemistry of Metal Oxide Heterostructures," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 463–499, 1998.
- [62] M. V. Raymond and D. M. Smyth, "Defects and charge transport in perovskite ferroelectrics," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, no. 10, pp. 1507–1511, 1996.
- [63] C. Jégou, "Intégration d'un film mince de Pb (Zr , Ti) O dans une structure capacitive pour

- applications RF," paris sud 11, 2014.
- [64] D. M. Smyth, "Defect structure in perovskite titanates," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 1, no. 5, pp. 692–697, 1996.
- [65] Y. Mi, G. Geneste, J. E. Rault, C. Mathieu, A. Pancotti, and N. Barrett, "Polarization dependent chemistry of ferroelectric BaTiO₃(001) domains.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 27, p. 275901, 2012.
- [66] M.-Q. C. and all, "First-principles study of structural and electronic properties of BaTiO₃ (001) oxygen-vacancy surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 20, p. 75406, 2005.
- [67] B. A. Botre, D. C. Gharpure, and A. D. Shaligram, "Embedded Electronic Nose and Supporting Software Tool for its Parameter Optimization," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 146, no. 2, pp. 453–459, 2010.
- [68] T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara, and Y. Takita, "Mixed Oxide Capacitor of CuO—BaTiO₃ as a New Type CO₂ Gas Sensor," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 3, pp. 613–618, 1992.
- [69] N. Yamazoe and N. Miura, "Environmental gas sensing," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 20, no. 2–3, pp. 95–102, 1994.
- [70] G. H. Jain, L. A. Patil, M. S. Wagh, D. R. Patil, S. A. Patil, and D. P. Amalnerkar, "Surface modified BaTiO₃ thick film resistors as H₂S gas sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 117, no. 1, pp. 159–165, 2006.
- [71] G. Korotcenkov, "Metal oxides for solid state gas sensors : What determines our choice ?," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 139, no. January 2007, pp. 1–23, 2007.
- [72] S. R. Morrison, "Semiconductor gas sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 2, pp. 329–341, 1981.
- [73] Y. C. Lee, H. Huang, O. K. Tan, and M. S. Tse, "Semiconductor gas sensor based on Pd-doped SnO₂ nanorod thin films," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 132, no. 1, pp. 239–242, 2008.
- [74] P. L. H. M. Cobben, R. M. Egberink, J. G. Bomer, P. Bergveld, W. Verboom, and D. N. Reinhoudt, "Transduction of Selective Recognition of Heavy Metal Ions by Chemically Modified Field Effect Transistors (CHEMFETs)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 26, pp. 10573–10582, 1992.
- [75] N. Barsan and U. Weimar, "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors," *J. Electroceramics*, vol. 7, no. 3, pp. 143–167, 2001.
- [76] J. Arcamone, A. Niel, V. Gouttenoire, M. Petitjean, N. David, R. Barattin, M. Matheron, F. Ricoul, T. Bordy, H. Blanc, J. Ruellan, D. Mercier, N. Pereira-Rodrigues, G. Costa, V. Agache, S. Hentz, J. C. Gabriel, F. Baleras, C. Marcoux, T. Ernst, L. Duraffourg, E. Colinet, E. B. Myers, M. L. Roukes, P. Andreucci, E. Ollier, and P. Puget, "VLSI silicon multi-gas analyzer coupling gas chromatography and NEMS detectors," *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM*, no. 5, pp. 669–672, 2011.
- [77] I. BURN and G. H. MAHER, "High resistivity BaTiO₃ ceramics sintered in CO-CO₂ atmospheres," *J. Mater. Sci.*, vol. 10, pp. 633–640, 1975.

- [78] G. Geneste and B. Dkhil, "Adsorption and dissociation of H₂O on in-plane-polarized BaTiO₃ (001) surfaces and their relation to ferroelectricity," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 1, pp. 1–11, 2009.
- [79] J. H. Hodak, S. K., Supasai, T., Wisitsoraat, A., & Hodak, "Design of low cost gas sensor based on SrTiO₃ and BaTiO₃ films Design of Low Cost Gas Sensor Based on," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 11, pp. 7236–7238, 2010.
- [80] G. Rakotovelo, P. S. Moussounda, M. F. Haroun, P. Légaré, and A. Rakotomahevitra, "Adsorption of CO, CO₂ and NO molecules on a BaTiO₃ (001) surface," *Surf. Sci.*, vol. 603, pp. 1221–1228, 2009.
- [81] T. Ishibara, K. Kometani, Y. Mizuhara, and Y. Takita, "A new type of CO₂ gas sensor based on capacitance changes," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 5, pp. 97–102, 1991.
- [82] R. V. Wang, D. D. Fong, F. Jiang, M. J. Highland, P. H. Fuoss, C. Thompson, A. M. Kolpak, J. A. Eastman, S. K. Streiffer, A. M. Rappe, and G. B. Stephenson, "Reversible chemical switching of a ferroelectric film," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 4, pp. 2–5, 2009.

Chapitre 2 : Méthodes théoriques et expérimentaux utilisées

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes théoriques et expérimentales utilisées pendant ce travail. Dans un premier temps, je présenterai le fondement théorique du calcul ab-initio utilisé, ensuite j'introduirai les méthodes expérimentales telles que la méthode de croissance des couches minces du BaTiO₃, et les techniques de caractérisation structurale de ces films.

2.1 Simulation : Méthodes de calcul ab-initio

Au cours de ma thèse, j'ai effectué des calculs de structure électronique, sur le BTO parfait et comportant des lacunes. Je vais donc dans cette partie du chapitre 2 définir les différentes théories et approximations utilisées pour ces calculs, qui sont bien connues et utilisées par la communauté scientifique.

2.1.1 L'hamiltonien exact du cristal et l'approximation de Born-Oppenheimer

Une molécule ou un cristal est formé d'un système de N_e électrons et de N_i noyaux. Du point de vue théorique, l'étude des propriétés physiques d'un cristal est basée sur la résolution de l'équation de *Schrödinger* (*Erwin Schrödinger 1926*). Pour une fonction d'onde à N corps (équation 2.1), cette équation est de forme $\hat{H} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R})$. Où \hat{H} est l'hamiltonien exact du cristal.

$$\left\{ - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_I^2} + \frac{q_e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{q_e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{q_e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right\} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

On prend $e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}$, avec q_e est la charge d'un électron, m_e et M_I sont les masses des électrons et des noyaux respectivement et \vec{r}_i, \vec{R}_I leurs positions, $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$ et $\vec{R} = \{\vec{R}_I\}$, et Z_I représente le nombre atomique du noyau I.

Dans cette équation $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ et $E(\vec{r}, \vec{R})$ sont respectivement la fonction d'onde à plusieurs particules et l'énergie propre en fonction des positions \vec{r}_i et \vec{R}_I . On définit les 5 premiers termes de cet hamiltonien comme suite :

$$T_e(r) = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} \quad \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_i(R) = \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_I^2} \quad \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$U_{ee}(r) = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ L'interaction coulombienne électron-électron.}$$

$$U_{ii}(R) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \text{ L'interaction coulombienne noyau-noyau.}$$

$$U_{ei}(R, r) = \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \text{ L'interaction coulombienne électron-noyau.}$$

On peut réécrire l'hamiltonien :

$$\hat{H} = T_e(r) + T_i(R) + U_{ee}(r) + U_{ii}(R) + U_{ei}(R, r) \quad (2.2)$$

L'équation de *Schrödinger* (2.1) décrit bien l'état fondamental d'un système de N_i noyaux et N_e électrons en interaction. La résolution analytique de cette équation n'est pas possible, parce qu'elle fait appel aux noyaux et électrons de chaque atome qui ne peuvent être considérés individuellement à cause des interactions présentes entre eux. Les électrons de valence d'un atome sont influencés par la présence des autres atomes, ainsi les propriétés d'un électron dans un cristal sont différentes de celles d'un électron appartenant à un atome isolé. Ceci montre bien la complexité de la résolution de l'équation de *Schrödinger*. L'approximation de Born-Oppenheimer [1] a permis une première simplification de l'équation de *Schrödinger* (2.1). Proposée par les deux physiciens, Max Born (Prix Nobel 1954) et Julius Oppenheimer, cette approximation considère que les mouvements des noyaux et des électrons sont séparés en tenant compte du fait que les électrons sont des particules plus légères par rapport aux noyaux, ($m_p = 1836 m_e$) et se déplacent donc très rapidement dans le cristal. Dans ce cas le mouvement des noyaux peut être négligé ($T_i(R)=0$), et l'interaction coulombienne noyau-noyau devient constante. Par conséquent, la fonction d'onde totale (2.3) est donnée par le produit de deux fonctions d'ondes traduisant le mouvement des ions $\phi(\vec{R})$ et des électrons $\Psi_R(\vec{r})$ à une position instantanée des ions :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{R}) \Psi_R(\vec{r}) \quad (2.3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer a permis de réduire la complexité de l'équation de *Schrödinger*, mais pas de la résoudre l'équation *Schrödinger*. Par la suite on va aborder d'autres théories et approximations pour arriver à la résolution de cette équation.

2.1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Plusieurs approches et théories ont été élaborées afin de résoudre l'équation de *Schrödinger*, parmi ces approches celles de *Hartree* [2], et de *Hartree-Fock* [3] qui est fondée

sur l'hypothèse d'un électron baignant dans un champ créé par le reste des électrons du cristal, appelé champ auto-cohérent. Cependant, ces approches restent insuffisantes pour décrire réellement l'interaction d'un électron avec les autres électrons du cristal. En 1964 est apparu la *Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory)*.

Cette théorie est basée sur les deux théorèmes de *Hohenberg et Kohn* [4] qui définissent l'état fondamentale d'un cristal à partir de sa densité électronique. L'énergie totale du système suggérée par la DFT est une fonctionnelle de la densité électronique $n(\vec{r})$. Le principe variationnel stipule que : l'énergie de l'état fondamentale d'un système à N électrons en interaction constitue le minimum d'une fonctionnelle, $E[n(\vec{r})]$, de la densité électronique. Cette fonctionnelle est définie pour toute densité $n(\vec{r})$, le minimum est atteint quand la densité prend la valeur de la densité de l'état fondamentale $n_0(\vec{r})$.

Le premier théorème : si on considère un système d'électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, la densité électronique dans l'état fondamentale $n_0(\vec{r})$ est seulement défini par ce potentiel.

Le deuxième théorème : Pour tout potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, il existe une fonctionnelle globale $E[n]$ qui exprime l'énergie en fonction de la densité électronique $n(\vec{r})$. C.-à-d. l'état fondamentale du système est décrit par l'énergie qui minimise cette fonctionnelle avec une densité exacte $n_0(\vec{r})$ de l'état fondamentale. Ceci signifie qu'il existe une relation entre le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et la densité électronique $n_0(\vec{r})$. Donc l'énergie de l'état fondamentale peut s'écrire :

$$\begin{aligned} E_0[n_0(\vec{r})] &= F[n_0(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n_0(\vec{r})d^3\vec{r} \\ &= \min_{n(\vec{r})} E_0[n(\vec{r})] = \min_{n(\vec{r})} [F[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}] \end{aligned} \quad (2.4)$$

Ou : $F[n_0(\vec{r})]$: est la *fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn*, elle contient un terme d'énergie cinétique d'électrons, et d'autres termes d'interactions électrons-électrons.

$n_0(\vec{r})$: Est la densité électronique qui minimise $E_0[n(\vec{r})]$.

$V_{ext}(\vec{r})$: Le potentiel externe crée par les noyaux.

Donc à partir de l'équation (2.4), on peut déterminer l'état fondamental en minimisant $F[n(\vec{r})]$, les densités électroniques vérifient la loi de conservation du nombre total d'électrons (5).

$$\int n(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (2.5)$$

La détermination de l'état fondamental par la *théorie de la fonctionnelle de la densité*, revient nécessairement à minimiser la fonctionnelle de la densité.

Pour transformer la fonctionnelle $F[n(\vec{r})]$ en un outil utile, Kohn et Sham [5] ont introduit un développement supplémentaire qui donne la fonctionnelle $F[n(\vec{r})]$ sous la forme:

$$F[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.6)$$

Le premier terme, $T_0[n(\vec{r})]$, représente l'énergie cinétique qu'aurait un gaz d'électron sans interaction, le second terme désigne l'énergie de *Hartree* (l'interaction classique de Coulomb entre les électrons décrite à travers leur densité de charge), et la troisième fonctionnelle correspond à l'énergie d'échange et de corrélation qui tient compte des effets à plusieurs corps. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie potentielle d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en considération dans le terme d'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[n(\vec{r})]$.

La densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.7)$$

Kohn et sham ont réussi à réduire le problème d'un système multiélectronique à un système mono-électronique, et non interagissant, avec un potentiel effectif V_{KS} , appelé potentiel de *Kohn et sham* (8).

$$V_{KS} = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.8)$$

L'équation de *Schrödinger* à résoudre dans le cadre de l'approche de *Kohn et sham* est :

$$H_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = (T_0 + V_{KS})\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$

Sa résolution se fait de façon auto-cohérente. C.-à-d en commençant à partir d'une certaine densité, un potentiel effectif est obtenu pour lequel l'équation (9) est bien déterminée, et puis une nouvelle densité électronique est alors déterminée, et elle-même est suivie par un potentiel effectif calculé, et ainsi de suite jusqu'à atteindre la convergence.

L'énergie cinétique des particules non interagissant peut être comme suite :

$$T_0[n(\vec{r})] = - \sum_i f_i \int \varphi_i^*(\vec{r}) \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \varphi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.10)$$

Où f_i est la distribution de Fermi.

Le potentiel de *Hartree* est donné par l'équation (2.11) :

$$V_{Hartree} = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (2.11)$$

Et le potentiel d'échange et de corrélation est :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (2.12)$$

La densité d'état électronique est obtenue par l'équation suivante :

$$N(\vec{r}, E) = \sum_i f_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \delta(E - \epsilon_j) \quad (2.13)$$

La densité électronique est donné par :

$$n(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{E_F} n(\vec{r}, E) dE \quad (2.14)$$

En résumé, on peut dire que la *DFT* est plus efficace pour le traitement des molécules de taille importante et aussi les solides comparativement aux théories antérieures. Elle permet de résoudre l'équation de *Schrödinger* de façon auto-cohérente (*self-consistent field SCF*) allant d'une densité de départ comme représenté sur la figure 2.1.

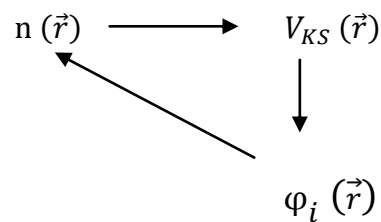


Figure 2.1: schéma de l'auto-cohérence de la résolution des équations de Schrödinger.

2.1.3 Les approximations pour le terme d'échange et de corrélation

Comme nous l'avons vu précédemment, *Kohn et sham* ont réduit la complexité de l'équation de *Schrödinger* faisant intervenir des fonctions d'onde mono-électroniques. Cependant le potentiel d'échange et de corrélation reste encore inconnu, il ne peut être défini de façon exacte. Néanmoins, il existe des approximations qui permettent d'aboutir à une solution. Nous allons citer quelques unes dans la suite.

2.1.3.1 Approximation de la Densité locale LDA (Local Density Approximation)

L'Approximation de la Densité Locale a été la première fonctionnelle proposée [4], [5], elle considère que le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale, et le système électronique étudié est traité localement sous forme d'un gaz d'électrons homogène de densité $n(\vec{r})$. Ceci traduit que l'énergie d'échange et de corrélation sera donc :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.15)$$



Avec $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation locale par électron pour un gaz d'électron de densité $n(\vec{r})$.

La LDA est efficace pour des systèmes où la densité électronique n'affiche pas une variation rapide comme des métaux simples d'électrons quasi-libres. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [6].

$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ Est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})] \quad (2.16)$$

Le premier représente l'énergie d'échange, il peut être exprimé par Dirac :

$$\varepsilon_x[r_s] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \quad (\text{Exprimé en Hartree avec } 1 \text{ Hartree} = 27, 211 \text{ eV}) \quad 2.17$$

Avec $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \frac{1}{a_0}$, a_0 est le rayon de Bohr, et n la densité du gaz d'électron.

Et pour le second terme représente l'énergie de corrélation. Ce terme a été calculé par la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [7].

2.1.3.2 Approximation du Gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation)

La GGA est une amélioration de l'approximation de la densité locale, elle repose sur le fait que la densité électronique n'est pas homogène en tout point r , mais elle varie dans l'espace. Cette amélioration consiste à considérer la fonctionnelle $E_{xc}[n(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow] d^3\vec{r} \quad (2.18)$$

Il faut cependant noter que la GGA donne des meilleurs résultats pour des matériaux qui présentent des variations spatiales de la densité électronique ; c'est notamment le cas des oxydes de métaux de transition qui possèdent des électrons très localisés. Elle a plusieurs formes : Perdew et Wang *GGA-PW*, Perdew-Burke-Ernzerhof *GGA-PBE*, et la *Meta-GGA*, ... La version utilisée par la suite est la *GGA-PBE*.

2.1.4 Exécution de la DFT

Il n'existe pas une méthode unique de la DFT qui soit applicable de façon identique pour tous les systèmes, mais il y'a un certain nombre d'approches distinctes qui ont été utilisés (*Figure 2.2*).

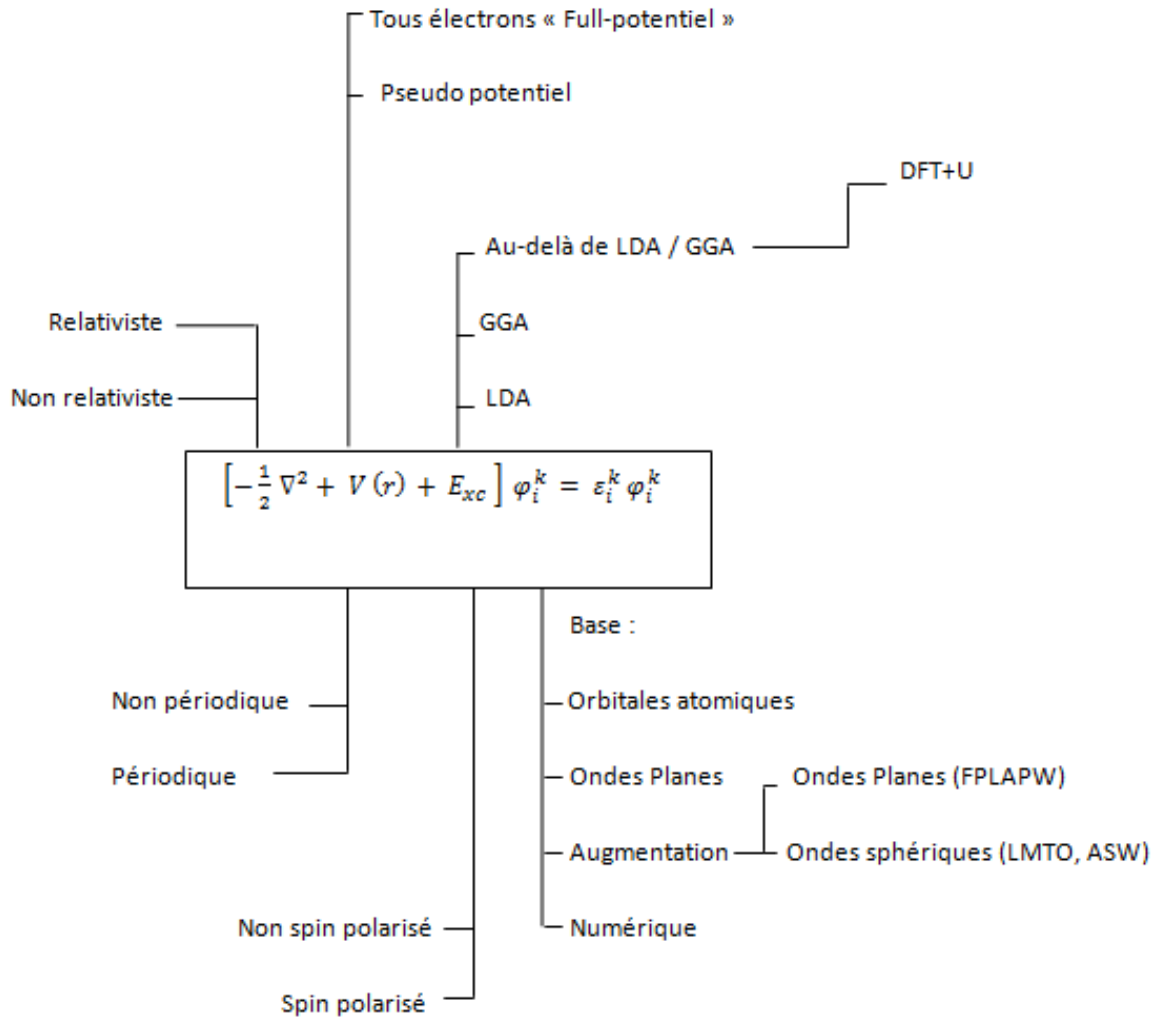


Figure 2.2: Mise en œuvre de la DFT

2.1.5 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW

Afin de résoudre l'hamiltonien de Kohn et Sham, il faut choisir une base de fonctions d'ondes pour réduire l'équation (9) en un problème linéaire aux valeurs propres. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [8] permet de décrire succinctement un électron du cristal périodique. Ainsi, dans cette méthode aucune approximation n'est faite pour le potentiel et la densité de charge. Elle divise l'espace en deux régions : une région à l'intérieur de sphères atomiques (S_α), et une région à l'extérieur de sphères(I), appelée région interstitielle. Dans la région S_α les électrons sont proches de noyau (les électrons de cœur), ils sont considérés fixe et il n'y a pas de chevauchement entre eux, par contre les électrons dans la région (I) sont plus ou moins libres et éloignés des noyaux, appelés des électrons de valence.

Les codes de calcul qui sont basés sur la méthode FP-LAPW tiennent en compte l'effet des deux régions, autrement dit la méthode FP-LAPW traite les électrons de cœur et de valence, tandis que les codes utilisant des pseudo-potentiels remplacent l'effet des électrons de cœur par un pseudo-potentiel.

Les fonctions d'onde sont définies différemment dans les deux régions, ils sont développées sur une base d'harmoniques sphériques dans la région (S_α), et sur une base d'ondes planes dans (I) [9]. Les fonctions d'ondes de *Kohn et sham* sont alors des fonctions de Bloch $\Psi_{\mathbf{k}}|\mathbf{r}|$, où \mathbf{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin. Par l'ajout de nouvelles fonctions *lo* (*local orbital*) cette base est augmentée. Ces fonctions *lo* contenues dans les sphères atomiques apportent une amélioration pour le traitement des états de semi-cœur. Les fonctions d'onde de base sont de la forme :

$$\begin{aligned}\Phi_{LAPW}^{\vec{K}, \vec{k}}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp [i (\vec{K} + \vec{k}) \cdot \vec{r}] \quad \text{Si } \vec{r} \in (I) \\ &= \sum_{l,m} \left[A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right] Y_m^l(\hat{r}') \quad \text{Si } \vec{r} \in (S_\alpha) \quad (2.19)\end{aligned}$$

Avec :

$$\begin{aligned}\Phi_{APW}^{\vec{K}, \vec{k}}(\vec{r}, E) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp [i (\vec{K} + \vec{k}) \cdot \vec{r}] \quad \text{Si } \vec{r} \in (I) \\ &= \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}') \quad \text{Si } \vec{r} \in (S_\alpha) \quad (2.20)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{lo}^{\vec{K}, \vec{k}}(\vec{r}) &= 0 \quad \text{Si } \vec{r} \in (I) \\ &= \sum_{l,m} \left[A_{l,m}^{\alpha, lo} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha, lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right] Y_m^l(\hat{r}') \quad \text{Si } \vec{r} \in (S_\alpha) \quad (2.21)\end{aligned}$$

\vec{K} Est un vecteur de réseau réciproque, $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}'_\alpha$, $\hat{r}' = \frac{\vec{r}'}{\|\vec{r}'\|}$ et $\dot{u}_l = \frac{\partial u_l}{\partial E}$, A et B sont des coefficients calculés de telle sorte que la fonction d'onde et sa dérivée normale soient continues sur les sphères atomiques.

La méthode FLAPW définit alors le potentiel de *Kohn et sham* sur une base d'harmoniques sphériques dans les sphères atomiques et sur une base d'ondes planes dans l'espace interstitiel.

La méthode FP-LAPW est considérée comme l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans la théorie fonctionnelle de la densité.

2.1.6 Le code wien2k

Le code *wien2k* se compose de plusieurs paquets programmes qui sont reliés entre eux comme le montre l'organigramme de la *Figure 2.3*.

Wien2k est un code qui permet d'accéder à des diverses propriétés physique (énergie totale, moment magnétique,...), ainsi, il permet de tracer la densité d'état DOS, et la structure de bande.

Le calcul de la structure électronique avec ce code nécessite :

1. Initialisation de calcul : Après avoir entré les paramètres qui décrivent la structure atomique du cristal, l'initialisation consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires, qui génère les entrées pour les principaux programmes. D'où la génération de la densité électronique du cristal qui sera utilisée comme point de départ du calcul.
2. Le calcul d'auto-cohérence : Après l'étape précédente un cycle d'auto-cohérence est initié et répété jusqu'à ce que les critères de convergence soient remplis .Ce cycle peut être invoqué avec une loi de script exécuté (commande *run_lapw*), et comprend les étapes suivantes:

Lapw0 : génère un potentiel pour la densité

Lapw1 : calcul des valeurs propres, vecteurs propres, et les bandes de valence. Les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées.

Lapw2 : calcul de la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi.

Lcore : calcul de la densité de charge des états de cœur.

Mixer: mixer les densités d'entrée et de sorties.

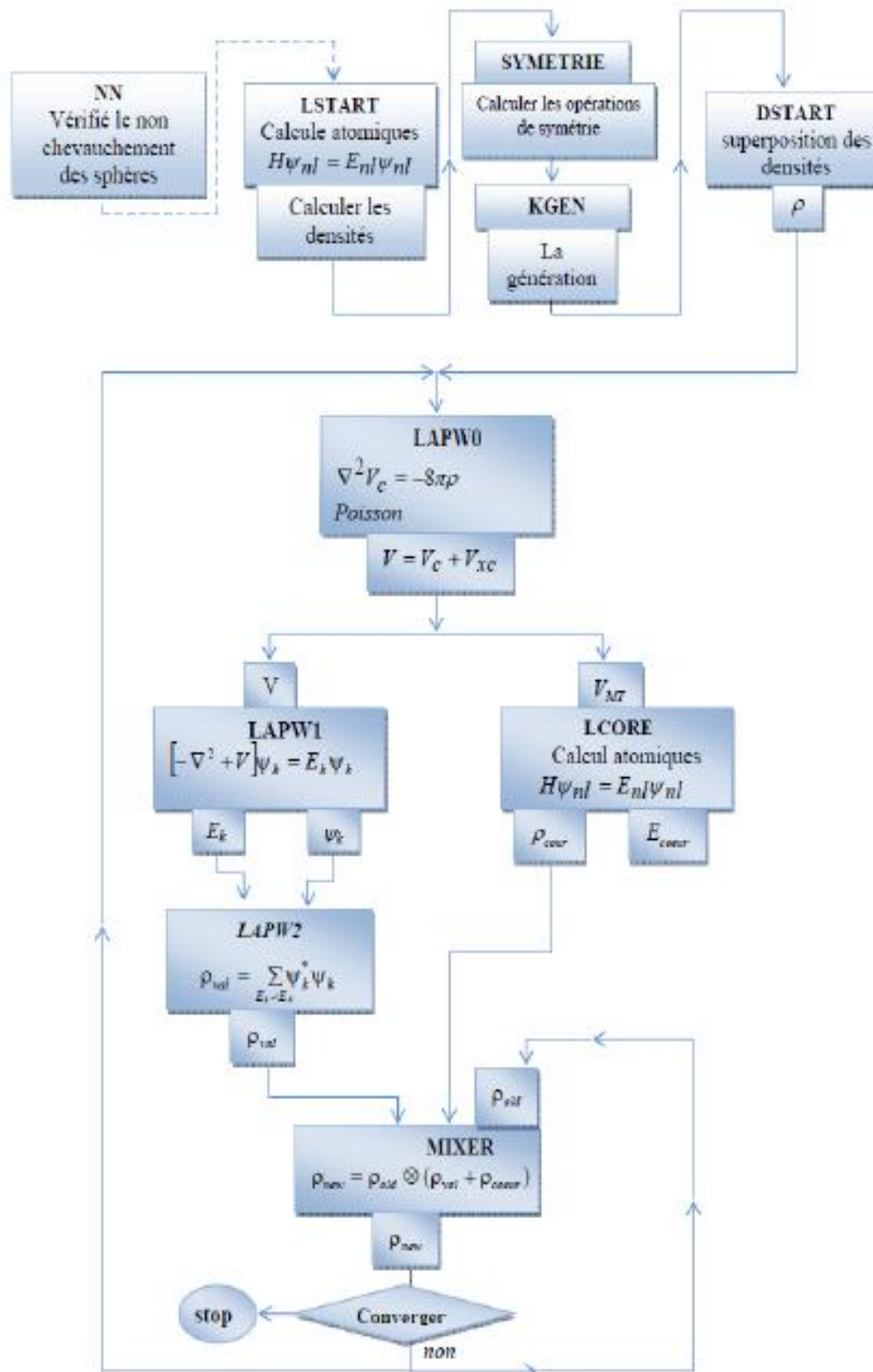


Figure 2.3: Le déroulement des programmes dans wien2k [10].

Pour la précision de calcul il convient de délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence en déterminant une énergie variant typiquement entre 6 à 8 Ry pour séparer ces deux types états. Ainsi, il est essentiel de déterminer la valeur du produit $R_{min}^{\alpha} K_{max}$ entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de \vec{K} , qui va déterminer la taille de la base d'ondes planes. Il est important de définir la première zone de Brillouin avec un nombre important de vecteur de Bloch.

2.2 Techniques expérimentales

L'ablation laser pulsé (PLD) est la technique utilisée pour déposer les films minces du BTO, PTO, et SRO. Les films ont ensuite été caractérisés par différentes techniques afin de déterminer leur structure, morphologie de surface et propriétés électriques. Dans un premier temps, je présenterai le principe de l'ablation laser, puis je décrirai les techniques d'analyses utilisées pour caractériser ces couches minces.

2.2.1 Elaboration des films minces

2.2.1.1 L'ablation laser pulsée

La PLD (Pulsed Laser Deposition) est une méthode de dépôt très utilisée pour le dépôt des oxydes en couches minces [11],[12]. Des impulsions laser très puissantes ($\sim 10^8 \text{ W/cm}^2$) sont envoyées pour ablater la surface d'une cible du matériau que l'on souhaite déposer. Les espèces ablatées se condensent sur un substrat disposé face à la cible pour former la couche mince (*Figure 2.4*). En premier temps, le rayonnement laser (d'une durée de quelques dizaines de ns) va interagir avec la surface de la cible de telle sorte qu'une partie de son énergie sera absorbée. Dans le cas des lasers ayant des longueurs d'onde dans l'UV ($\lambda \leq 300 \text{ nm}$), le coefficient d'absorption est élevé ($> 90\%$) [13]. L'énergie du laser absorbée induit une augmentation de la température au niveau du point d'impact. Ce qui donne une vaporisation explosive du matériau et formation d'un plasma perpendiculaire à la cible [12]. Par la suite le plasma formé va se dilater par détente adiabatique. Un gaz réactif est généralement présent lors du dépôt d'oxydes PLD (oxygène) pour ajuster la stœchiométrie en oxygène du matériau déposé. Finalement, les particules transportées par le plasma vont se déposer sur le substrat d'où la formation d'une couche mince. Le flux de matière est très élevé, 10^{19} à 10^{23} atomes/cm²/s, comparé aux 10^{14} à 10^{16} atomes/cm²/s pour le dépôt par jet moléculaire [12],[13],[14],[15].

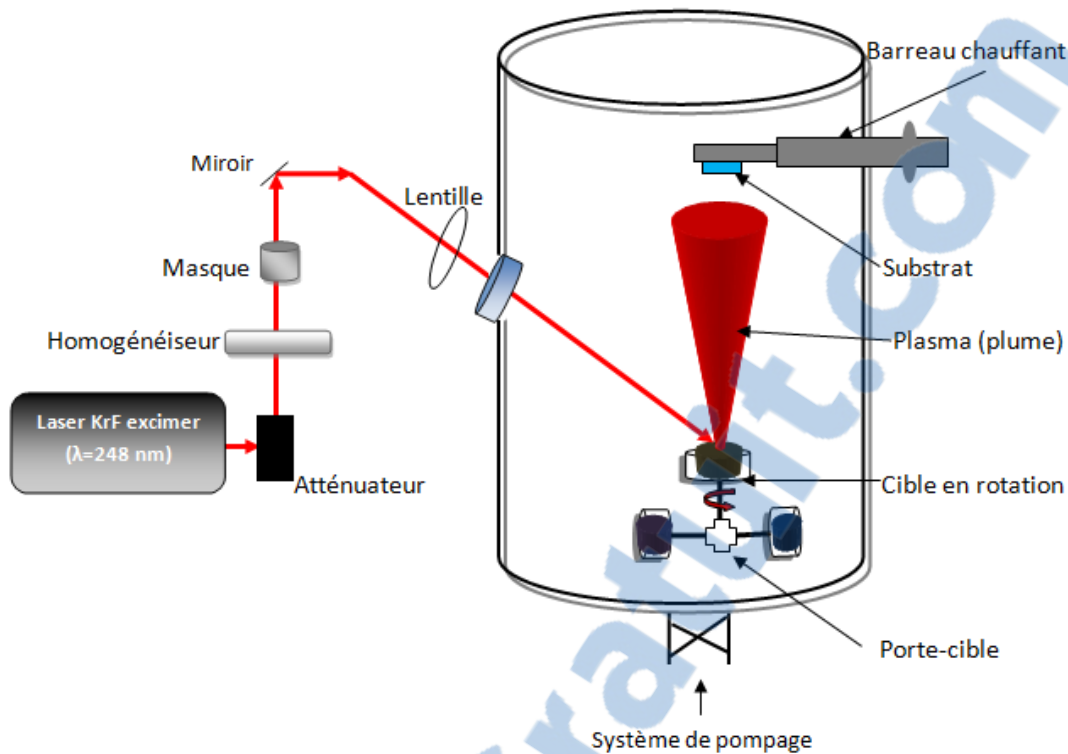


Figure 2.4 : Schéma de l'ablation laser du C2N.

Le gaz, nature et pression partielle, présent pendant le dépôt PLD peut modifier les propriétés de la plume de tel sorte que lorsque la pression du gaz augmente la plume va être modifiée spatialement et voit sa taille diminuée (il y a une diminution du libre parcours moyen ainsi qu'une modification de la forme de la plume) [16].

La nature du substrat et de sa préparation, ainsi que la température du substrat jouent sur la croissance en influençant la cinétique des espèces incidentes.

Les paramètres qui permettent le contrôle de la croissance sont :

-Le couple pression-température qui joue sur la stabilité de la phase souhaitée, et notamment sur la mobilité des espèces incidentes à la surface du substrat. C'est par exemple le cas du BTO qui change de structure et de propriétés en fonction de la pression de croissance [17] [18].

-L'énergie du laser (E_{laser}) qui joue un rôle sur la nucléation et la cinétique des espèces. Par exemple la fluence du laser joue sur la stœchiométrie des films obtenues et la rugosité [19].

-Le recuit sous O_2 après le dépôt est une étape importante. Il joue sur la cristallisation et permet d'éviter la présence de lacunes d'oxygène.

2.2.1.2 Caractéristiques et paramètres du système de dépôt des films minces du C2N

Le bâti d'ablation laser du C2N est constitué :

-**d'un laser Excimer KrF** de 248 nm émet dans l'UV, et de durée d'impulsion de 25 ns. La fréquence des impulsions utilisée est 2 Hz pour les films du BTO et 4 Hz pour le SRO.

-**d'un atténuateur** permettant de réduire l'énergie du faisceau laser sans changer la distribution spatiale en énergie de ce dernier.

-**un homogénéiseur de faisceau** (modèle HY120 développé avec la société Optec)

L'énergie du faisceau du laser est contrôlée par l'atténuateur qui est placé directement en sortie du laser. Le faisceau passe ensuite par l'homogénéiseur afin de modifier la distribution spatiale du faisceau du gaussien à carré [13]. Une fenêtre rectangulaire disposée après l'homogénéiseur permette de garder la taille du faisceau constante. L'énergie du faisceau est ensuite mesurée à l'aide d'un calorimètre placé en sortie de la fenêtre rectangulaire. Lors du trajet optique du faisceau laser vers la cible, il perd environ 40% de son énergie à cause des pertes en transmission ou réflexion sur les différents éléments rencontrés lors son passage vers la cible (miroirs, lentille, et hublot) [12].

- **d'une chambre à vide** équipée de 12 cibles de 3 cm de diamètre. Ces cibles doivent être polies avant chaque dépôt, avant toute croissance afin d'avoir une surface sans trace d'oxydation ni de trou.

-**un porte échantillon chauffant** avec 4 faces, seul 2 faces opposées sont utilisées afin d'éviter les dépôts indésirables pendant le nettoyage des cibles. Le substrat est collé sur le porte-substrat avec de la pâte d'argent, il est ensuite entré dans la chambre sous vide. La température est comprise 500° et 750°.

-**Des gaz réactifs** (O_2 , Ar, N_2O) sont mis à dispositions dans la chambre sous vide pour réaliser un dépôt sous atmosphère réactive. La pression d'oxygène utilisée pour le dépôt de BTO varie entre 1 mTorr à 200 mTorr, et 120 mTorr pour PTO et SRO.

Les différents paramètres de dépôt de nos films minces sont résumés dans le tableau suivant.

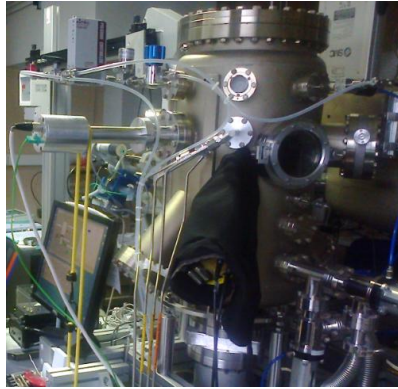


Figure 2.5 : Photographie du bâti d'ablation laser utilisé au C2N.

Tableau 1-1 : les conditions générales du dépôt des films minces de BTO et SRO par la PLD.

| Matériau à déposer | BTO | SRO |
|---------------------------|------------------------|------------------------|
| Pression d'O ₂ | 1-200 mTorr | 120 mTorr |
| Température du substrat | 650 °C | 630 °C |
| Energie du laser | 300 mJ | 300 mJ |
| Fréquence du laser | 4 Hz | 4 Hz |
| Recuit après dépôt | 75 Torr O ₂ | 75 Torr O ₂ |

2.2.2 La préparation des substrats

Les substrats utilisés pendant cette thèse pour la croissance des films minces sont des substrats de STO (100). Tous les substrats utilisés ont été traités préalablement par une préparation chimique et thermique spécifique. Plusieurs recettes ont été développées pour le traitement des substrats, *M. Kawasaki et al*, en 1994 [20], a proposé un traitement des substrats STO (100), modifiée par *G. Koster et al*, en 2000 [21]. Toutes ces recettes ont une méthode unique basée sur l'utilisation de la solution de NH₄F tamponnée (PH=5.5) à l'aide d'acide fluoridrique (HF). Le mélange est appelé BHF. Cette préparation peut être résumée comme suit :

- On dépose le substrat dans un bécher contenant de l'eau dés-ionisée, en plaçant ce dernier dans un bac à ultra-sons pendant 30 minutes, l'eau du bécher doit être changée plusieurs fois.
- On sèche les substrats à l'aide d'une soufflette à azote pendant 1 minute.
- On grave le substrat dans une solution : HF/NH₄F 1:7 de PH=5.5 pendant 1 minute.

- On rince les substrats avec l'eau dés-ionisée pendant 15 minutes. Ils sont ensuite séchés à l'aide d'azote pendant 1 minute.

- le substrat est ensuite recuit à haute température dans un four sous flux d'oxygène moléculaire. Le recuit s'effectue à 950 °C. Ce recuit permet une réorganisation cristallographique en favorisant la diffusion des atomes en surface, et conduisant à une organisation sous forme des marches atomiques, Fig.6. Enfin la température du four est redescendue à 700°C (ramp : 10°C/min) sous oxygène pour sortir les substrats.

Cette procédure de préparation des substrats est importante car au départ les substrats STO possèdent deux types de terminaisons (15% SrO, 85% TiO₂). Après cette préparation on obtient une terminaison unique, TiO₂, sur la surface, qui favorise un profil de terrasse lisse, comme présenté la Figure 2.6.

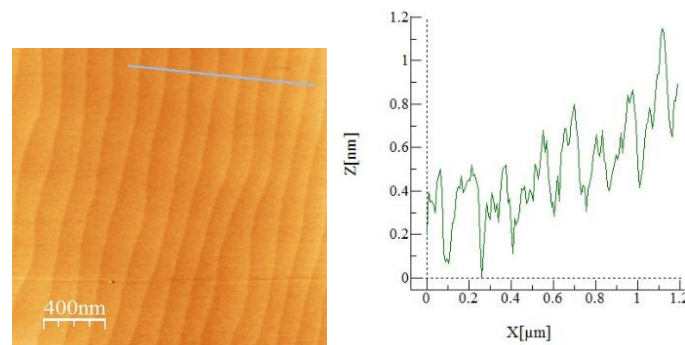


Figure 2.6 : Image AFM en mode contact du substrat STO après traitement 400 nm x 400 nm.

2.2.3 Techniques de caractérisation des films minces

Pour analyser la surface et les propriétés cristallographiques des films minces déposés nous avons utilisé la microscopie à force atomique, et diffraction des rayons X.

2.2.3.1 Microscope à force atomique

L'AFM ou Microscope à Force Atomique fait partie des microscopes en champ proche, il a été inventé par G. Binnig, H. Rohrer en 1985 [22]. L'AFM est utilisé afin de visualiser la morphologie de surface des couches minces déposées à l'échelle nanométrique, ainsi de mesurer leur rugosité et la taille des grains en surface. Une pointe placée à l'extrémité d'un levier souple (appelé cantilever) balaye la surface. Au cours de ce balayage des forces s'exercent entre la pointe et la surface et provoquent les déflexions du levier qui sont ensuite détectées par une photodiode à quatre quadrants après réflexion d'un laser sur la pointe, Figure 2.7. Les forces responsables de l'interaction entre la pointe et la surface

dépendent beaucoup de la distance pointe-échantillon sont de type forces Van der Waals. L'échantillon à étudier est monté sur un porte échantillon qui lui-même est monté sur un tube piézo-électrique qui permet des déplacements dans les trois directions de l'espace. Au cours de cette thèse l'AFM utilisé est un AFM développé par la société de Bruker Innova, il réalise des images en mode contact et mode contact intermittent (tapping).

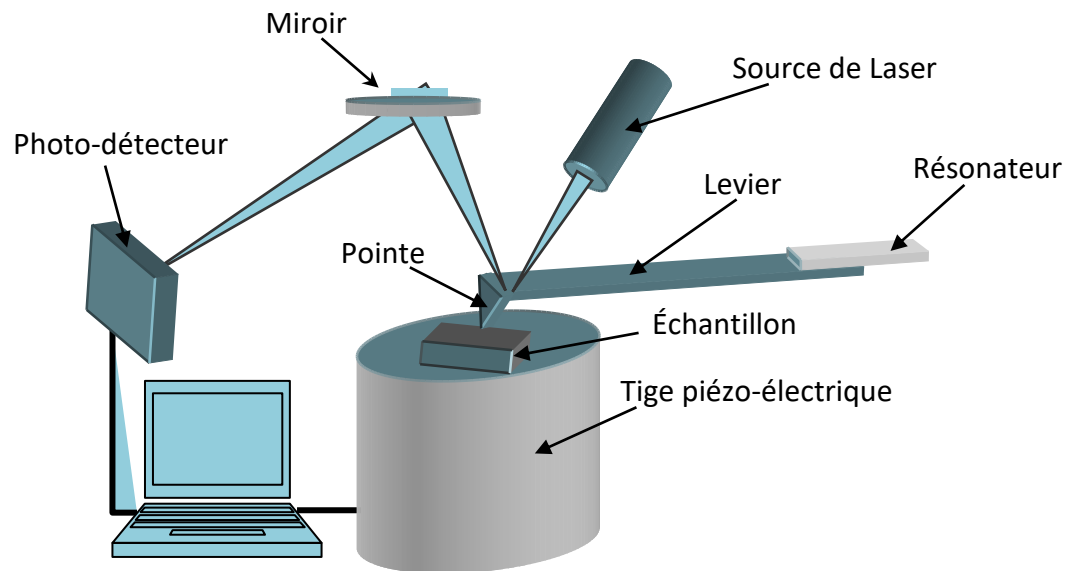


Figure 2.7: Schéma de principe de fonctionnement du microscope AFM.

Le mode contact est un mode où la pointe et l'échantillon sont en contact, et les forces d'interaction vont être mesurées directement. Le mode non-contact consiste à faire vibrer le cantilever avec une grande raideur en flexion à sa fréquence de résonance tout en restant dans le domaine attractif. Le mode contact intermittent (tapping) basé sur les vibrations du cantilever avec une grande amplitude de manière à ce qu'au cours d'une vibration la pointe vienne frapper la surface.

En mode contact on utilise des pointes en nitrure de silicium (BudgetSensors). Par contre les pointes utilisés en mode tapping sont en silicium monocristallin de type n, dopé avec l'antimoine (NT-MDT).

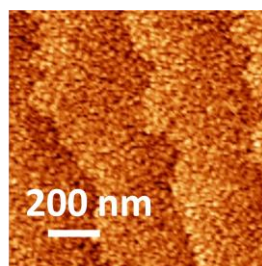


Figure 2.8: Exemple d'image AFM en mode de contact d'une surface de couche mince BTO sur STO.

La topographie de surface de nos échantillons (voir exemple sur *Figure 2.8*) a été visualisée en utilisant le mode contact. Les images AFM ont été traitées à l'aide du logiciel WsxM, version 5.0, il aide aussi à définir les propriétés des images ainsi que la rugosité RMS (Root Mean Square) de surface.

2.2.3.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation indispensable pour déterminer les propriétés structurales et cristallines des couches minces déposées : Epaisseur des films, s'ils sont contraints ou relaxés, les paramètres de maille (dans le plan et hors plan), les relations d'épitaxie entre les couches minces et le substrat, détection des phases secondaires, et le désalignement des couches.

Le principe de cette méthode est faire interagir un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ avec un cristal. Ces interactions vont produire des ondes diffractées et si la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance interréticulaire des plans cristallographiques d , il se produit le phénomène de diffraction. La loi de Bragg ($2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$, (hkl) sont les indices de Miller, n l'ordre de diffraction, θ le demi angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté) traduit la condition pour obtenir la diffraction des rayons X.

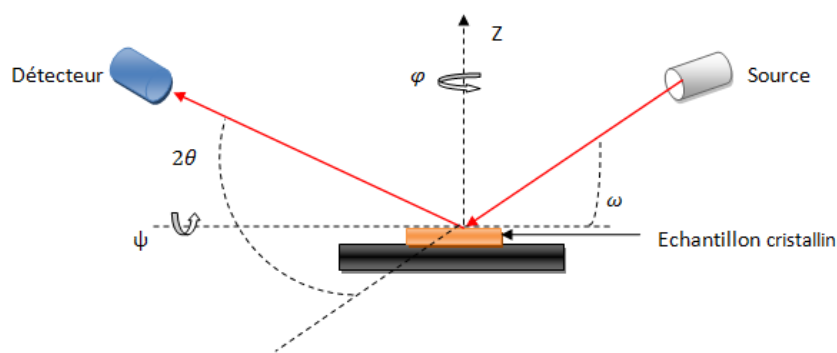


Figure 2.9: Détermination des angles dans le diffractomètre utilisé.

Deux configurations principales sont possibles pour réaliser la loi de Bragg. Dans la première configuration il est possible de faire varier la longueur d'onde des rayons X incidents et garder l'échantillon fixe, appelé méthode de Laue. La deuxième méthode consiste à garder la longueur d'onde du faisceau incident fixe et faire varier les angles d'incidence et de diffraction des rayons X (voir *Figure 2.9*). Cette dernière a été utilisée dans notre cas. La source et le détecteur sont à une distance constante de l'échantillon et l'angle entre la surface de l'échantillon et la direction du détecteur est maintenu égale à ω (angle entre la source et la surface de l'échantillon).

Dans notre travail, les spectres de diffraction des échantillons sont obtenus par un diffractomètre X'Pert Pro PANalytical permettant de réaliser des scans $2\theta - \omega$, ω -scan, scan asymétrique, et cartes de réseau réciproque. Ce diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X, un miroir parabolique, un monochromateur à quatre cristaux en Ge (220), une fente $\frac{1}{2}$, et un détecteur (voir *Figure 2.10*).

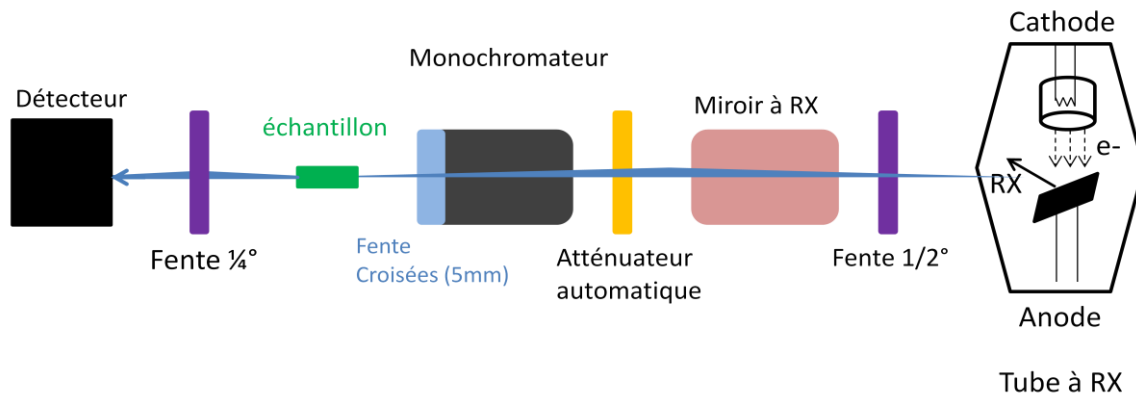


Figure 2.10 : Schéma du diffractomètre X'Pert Pro PANalytical.

Des rayons X sont émis par une anode en cuivre bombardée par des électrons. Afin d'obtenir la raie $K_{\alpha 1}$ unique, le spectre discontinu est filtrée afin d'obtenir une onde électromagnétique monochromatique de longueur d'onde λ égale à $1,540598 \text{ \AA}$, inférieure à la distance interatomique de la plupart des matériaux. Comme illustré sur la figure 10, le rayon X produit par le tube à rayons X passe par une fente $\frac{1}{2}$, un miroir parabolique, et un monochromateur avant qu'il interagisse avec l'échantillon. La fente $\frac{1}{2}$ permet de fixer la résolution angulaire, le miroir parabolique sert à rendre le faisceau incident quasi parallèle, et le monochromateur sélectionne la raie $K_{\alpha 1}$ du Cu. Le porte échantillon est libre de bouger dans l'espace. Après la diffraction du rayon X sur l'échantillon, il passe par une fente $\frac{1}{4}$ pour réduire la largeur expérimentale des pics de diffraction puis il arrive au détecteur. Les scans effectués par cet instrument sont des scans haute-résolution en configuration avec faisceau parallèle et selon deux modes suivant la détection choisie : en double-axe ou triple-axe à haute résolution.

Pour réaliser un scan symétrique $\theta - 2\theta$ il faut aligner l'échantillon de façon à mettre le substrat perpendiculairement au plan d'incidence. C'est la diffraction hors du plan. Seule la contribution des plans parallèles au substrat est obtenue (voir figure 11). Le paramètre de maille hors du plan peut être déterminé à l'aide des positions en angle θ des pics de diffraction obtenus.

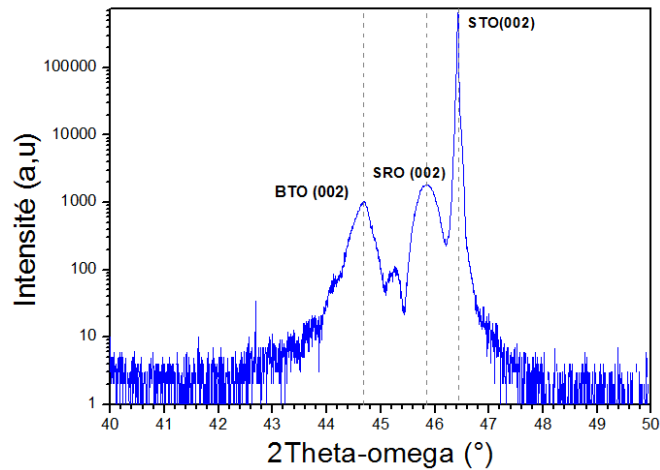


Figure 2.11: Diagramme de diffraction de RX d'un scan 2Theta-Omega du BTO-SRO déposés sur STO par ablation laser.

La Figure 2.11 montre un exemple d'un scan 2Theta-Omega du BTO/SRO déposés sur STO. Pendant ce scan la source est maintenue fixe, par contre le détecteur et l'échantillon sont en rotation.

ω -scans

Dans la configuration ω -scans, dite aussi "Rocking-Curve", on fixe l'angle 2θ du détecteur sur un pic de diffraction choisi, et on fait varier ω autour de $\omega = \theta$. Ce scan nous donne une indication sur la désorientation des plans par rapport à la surface du substrat à travers la largeur du pic (Figure 2.12).

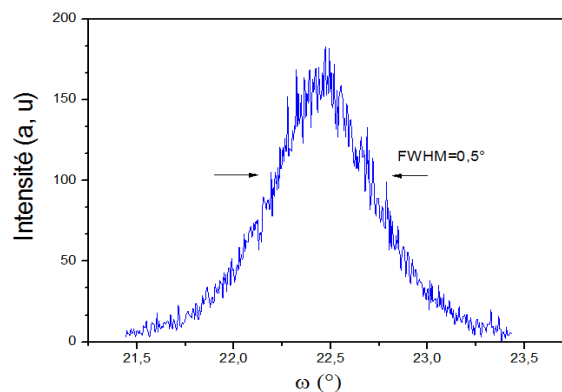


Figure 2.12 : Représentation graphique d'un ω -scans, "Rocking-Curve", d'un film du BTO, la largeur à mi-hauteur FWHM=0.5° (FWHM : Full Width at Half Maximum).

La mesure de l'épaisseur du SRO par diffraction des rayons X hors du plan

L'épaisseur du film mince de SRO a été déterminée à l'aide des oscillations qui apparaissent autour des pics de diffraction issus de la couche de SRO sur le diagramme en 2θ (Figure 2.13). Ces oscillations sont appelées franges de *Pendellösung*, et ils correspondent à un effet de taille finie. La période de ces oscillations dépend de l'épaisseur du film, elles sont représentées par la formule suivante.

$$I(\theta) = \left[\frac{\sin(2\pi N a \sin(\theta)/\lambda)}{\sin(2\pi a \sin(\theta)/\lambda)} \right]^2 \quad (2.22)$$

N est le nombre de mailles atomiques dans l'épaisseur du film, I est l'intensité diffractée, a est le paramètre de maille, θ est la position angulaire du pic qui présente les franges et λ la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

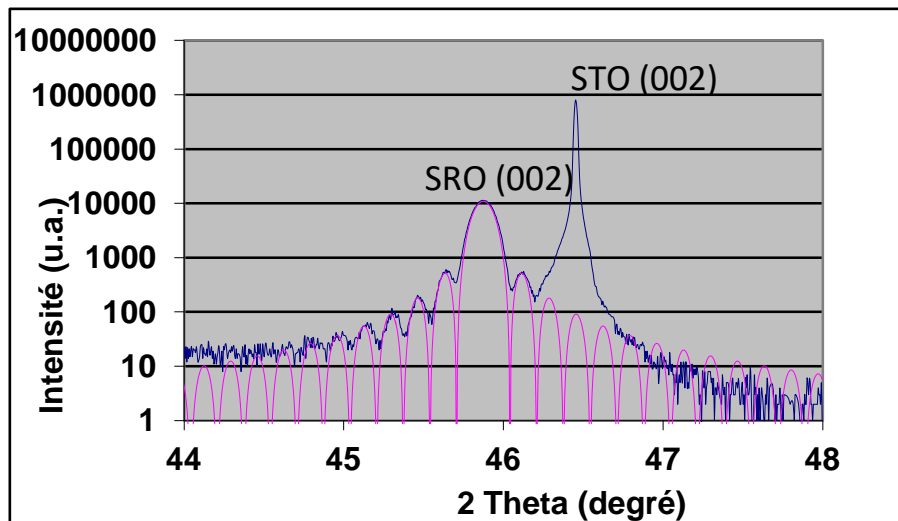


Figure 2.13: Diagramme de diffraction en 2θ hors du plan d'une couche mince de SRO de 50nm d'épaisseur sur un substrat STO (002) en noir, avec la simulation des franges de Pendellösung en rose en utilisant la formule (22).

Les oscillations représentées dans la Figure 2.13 caractérisent la bonne qualité cristalline et de l'absence de défauts étendus dans le film.

2.2.3.3 Cartographie de l'espace réciproque "space maps"

Afin de mesurer le paramètre de maille dans le plan il est nécessaire de réaliser un scan asymétrique, c'est à dire non parallèle à la surface du film. Dans notre cas, les films minces sont déposés sur le substrat du STO orienté (001), on a donc mesuré la réflexion (103) du STO. Puis nous avons effectué un même balayage 2θ –Omega pour différentes valeurs de ω afin de produire une cartographie de l'espace réciproque aussi appelée RSM (pour

"Reciprocal Space Mapping"). Cette mesure nous donne des informations concernant la structure du matériau, elle nous permet de voir si le film est contraint ou relaxé sur le substrat (voir la *Figure 2.14*). Et de cette carte dans l'espace (θ, ω) , on peut représenter l'espace réciproque $(q_{//}, q_{\perp})$ en convertissant (θ, ω) suivant les équations

$$\begin{aligned} q_{//} &= \sin \theta \sin(\theta - \omega) \\ q_{\perp} &= \sin \theta \cos(\theta - \omega) \end{aligned} \quad (2.23)$$

Sur une réflexion [103], pour un substrat orienté (001), si le $q_{//}$ du substrat et du film sont égaux, alors le film est contraint.

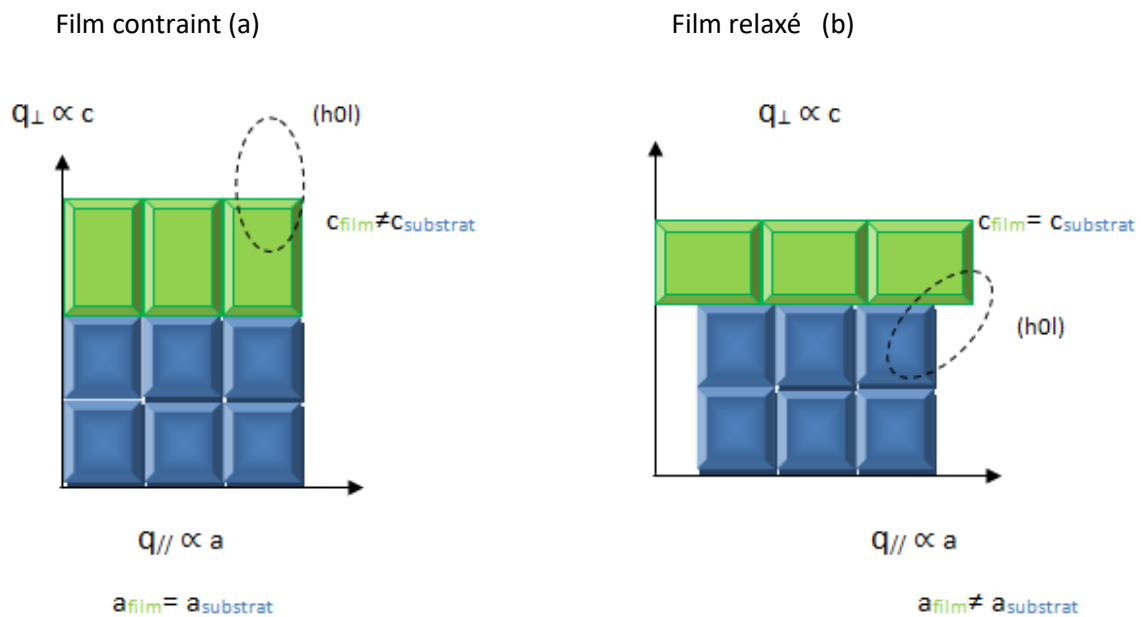


Figure 2.14 : Représentation du réseau réciproque du film et du substrat pour une réflexion [103] dans le cas d'un film contraint (a) et relaxé (b).

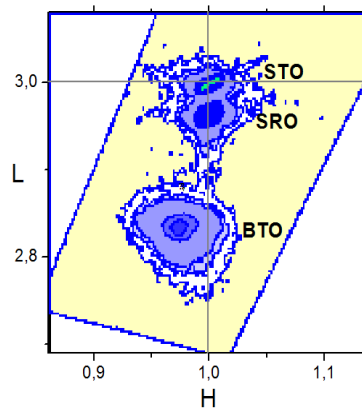


Figure 2.15 : Cartographie asymétrique de l'espace réciproque par diffraction de RX alignée sur un plan de Bragg (103) du STO et réalisée sur la bicouche BTO (70nm)/SRO (50nm).

Sur la Figure 2.15, une cartographie de l'espace réciproque d'un film de BTO/SRO/STO est présentée. Les mesures RSM ont été effectuées autour des régions de pic STO (103). Cette cartographie indique que le BTO est contraint sur SRO/STO.

2.2.3.4 Réflectométrie X

Des mesures de réflectométrie de rayons X ont été réalisées afin de déterminer les épaisseurs des différents films minces. Cette technique est plus précise lorsque l'épaisseur du film est inférieure à 100 nm, et que sa surface et son interface avec le substrat ne sont pas trop rugueuses. En effet, plus l'épaisseur et la rugosité sont grandes et moins les oscillations, qui permettent d'obtenir l'information sur l'épaisseur, sont identifiables. Ces oscillations sont dues à la présence des interfaces (vide/film et film/substrat), et n'ont aucun lien avec la cristallinité du film ou de l'hétérostructure. La période de ces oscillations est reliée à l'épaisseur du film.

Les résultats de la mesure de réflectométrie ont été simulés pour déterminer l'épaisseur des films (Figure 2.16).

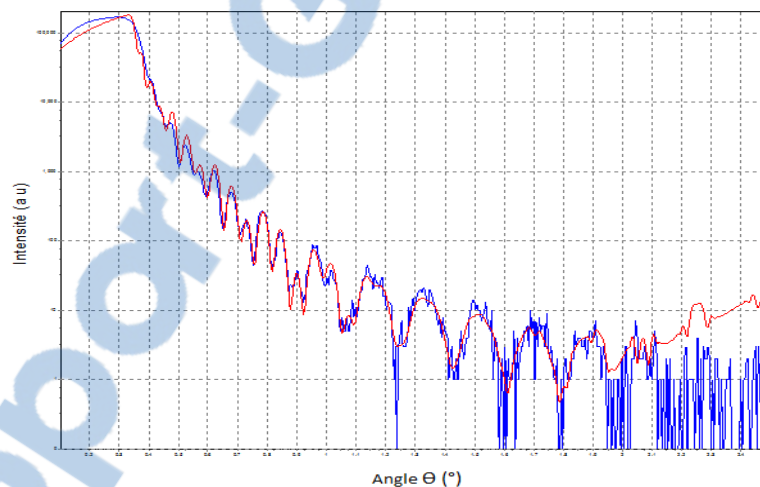


Figure 2.16 : Simulation des données de la réflectométrie pour déterminer l'épaisseur d'un film de BTO de 50nm, la courbe en bleu représente les résultats de la réflectivité, et la courbe en rouge représente la simulation.

2.2.4 Techniques de caractérisations ferroélectriques

2.2.4.1 La mesure de la constante diélectrique

Dans le cas du condensateur plan, la capacité est directement proportionnelle à la permittivité du diélectrique d'épaisseur d disposé entre les deux armatures de surface S .

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (2.24)$$

Avec :

C la capacité en Farad [F].

ϵ_r La constante diélectrique.

ϵ_0 La constante diélectrique du vide (8.8532×10^{-12} F/m).

S La surface des électrodes [m^2].

d L'épaisseur de la couche mince [m].

Les mesures de la capacité en fonction de la tension nous permettent de déterminer la valeur de la constante diélectrique de la couche ferroélectrique. Capacité-tension, C-V, a été mesurée à l'aide de l'équipement présenté sur la *Figure 2.17*. Un capacimètre 3532-50 LCR HiTester de Hioki (numéroté 1 sur la *Figure 2.17*), un instrument SMU Keithley 2400 (numéroté 2), et une station sous pointe (en mode deux pointes) ont été utilisés. La forme de papillon que forme cette courbe C-V est la caractéristique des films ferroélectriques. La capacité maximale est obtenue lorsque la tension appliquée correspond au champ coercitif.

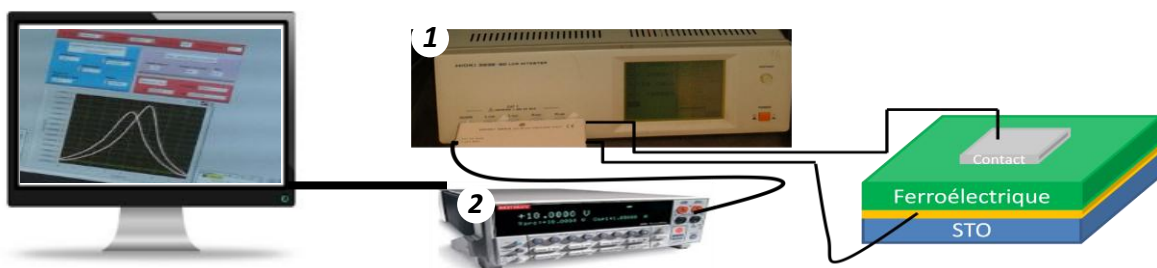


Figure 2.17 : L'équipement de mesure de la capacité.

Lors de la mesure, le capacimètre envoie vers l'échantillon une tension alternative AC plus petite que le champ coercitif ($U_{ac} \ll U_c$). Une tension continue DC est ajoutée au signal du capacimètre à l'aide de Keithley 2400. La mesure est effectuée sur un aller-retour entre une tension négative et une tension positive. Le signal envoyé par le capacimètre, sinusoïdal de faible amplitude, va être modifié en amplitude et en phase. Ensuite, le signal qui sort de l'échantillon va être récupéré par le capacimètre, et par comparaison avec le signal d'entrée, on peut déduire l'impédance Z et la phase θ du diélectrique entre les électrodes. La fréquence envoyée par l'appareil est limitée entre 42 et 1 MHz. La capacité du ferroélectrique a été mesurée en fonction de la tension (C-V) à une fréquence de 100 KHz et une petite amplitude U_{ac} de 30 mV du signal alternatif.

La forme commune des dispositifs de stockage de charge est un condensateur à plaques parallèles qui est représentée sur la *Figure 2.18*. Le BTO est modélisé par une capacité C en parallèle avec une résistance R_p , cette résistance présente les pertes électriques qui passent dans la couche ferroélectrique.

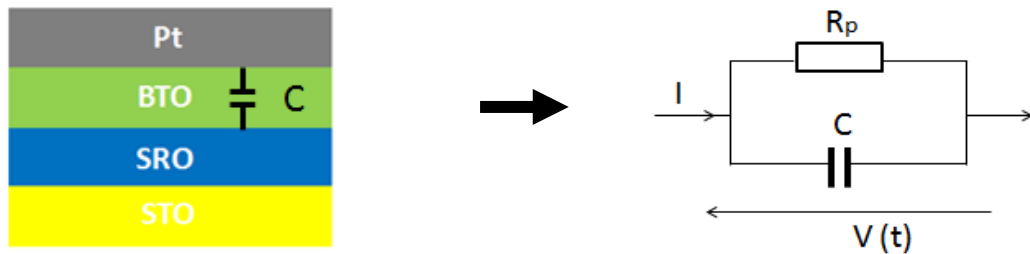


Figure 2.18 : Circuit électrique équivalent de la structure Pt/BTO/SRO/STO.

C et R_p sont donnés par les formules suivantes, avec ω est la pulsation :

$$C = \frac{\sin \theta}{|Z| \omega} \quad (2.25)$$

$$R_p = \frac{|Z|}{\cos \theta} \quad (2.26)$$

Les propriétés diélectriques d'une couche mince de BTO en fonction de la tension à 100 kHz sont représentées dans la *Figure 2.19*. On observe un cycle papillon typique d'un matériau ferroélectrique. A partir de ces mesures, nous pouvons en déduire la constante diélectrique relative par la relation (2.24). La valeur ϵ_r déterminée est d'environ 233 à 100KHz.

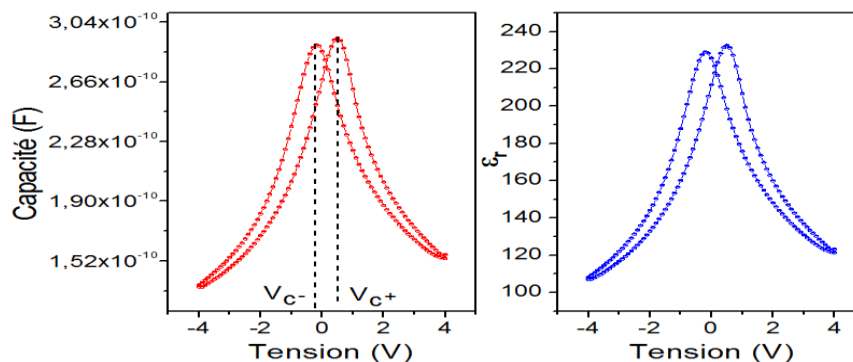


Figure 2.19 : a) La variation de la capacité en fonction de la tension pour un film mince de BTO (70 nm-f= 100 KHz). b) Variation de la constante diélectrique relative équivalente du même film mince de BTO.

La variation de la fonction diélectrique avec le champ électrique est balayée aller-retour du biais négatif au biais positif [23]. La capacité peut être exprimée par les formules suivantes [24], [25]:

$$C = \frac{\partial Q}{\partial V} \quad \text{Avec } Q = D S \quad (2.27) \quad \text{et (2.28)}$$

$$C = \frac{S}{d} \frac{\partial D}{\partial E} \quad \text{Avec } V = E d \quad (2.29) \quad \text{et 2.30)}$$

Le déplacement électrique D est exprimé comme suite (équation de Maxwell) :

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_{stat} E(t) + P(t) \quad (2.31)$$

ε_0 Est la permittivité du vide, ε_{stat} représente la permittivité linéaire du ferroélectrique.

On peut déduire donc :

$$C = \frac{S}{d} \varepsilon_0 \varepsilon_{stat} + \frac{S}{d} \frac{\partial P}{\partial E} \quad (2.32)$$

La forme papillon de la capacité vient alors de la dérivée du cycle d'hystérésis de polarisation par rapport à la tension, à une constante près.

2.2.4.2 La mesure de la polarisation du BTO

Le BTO est un matériau ferroélectrique typique qui présente une hystérésis de polarisation en fonction de la tension. Les mesures de la polarisation en fonction de la tension nous a permis de déterminer la polarisation rémanente (P_r^+ , P_r^-), la polarisation à saturation (P_s^+ , P_s^-), et de déterminer aussi le champ coercitif (E_c^+ , E_c^- équivalent à V_c^+ , V_c^-) comme présenté sur la *Figure 2.20*.

Cette *Figure 2.20* (a) présente un le courant qui traverse le film du BTO pendant la mesure du cycle de polarisation et le cycle d'hystérésis de polarisation correspondant *Figure 2.20* (b).

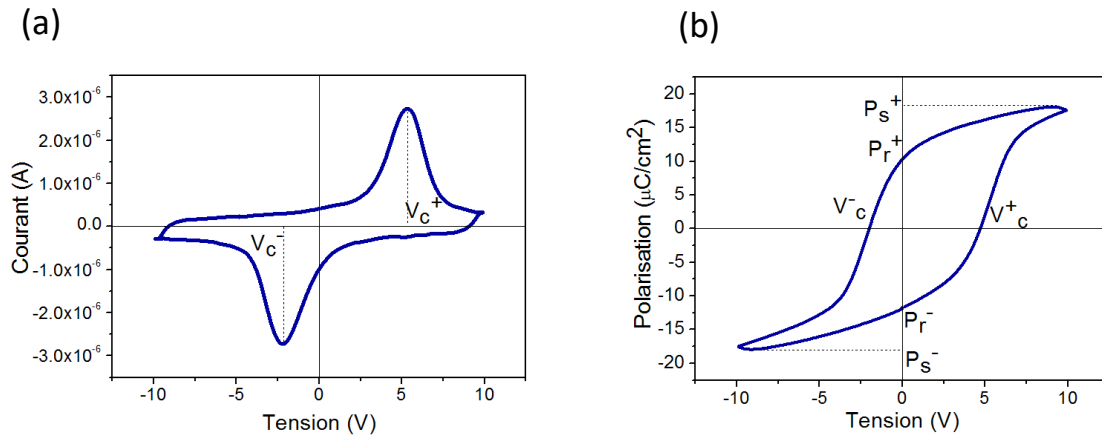


Figure 2.20 : a) Courant qui traverse le film du BTO pendant la mesure du cycle de polarisation. b) Cycle d'hystérésis de polarisation en fonction de la tension pour un film de BTO.

Le retournement de polarisation peut être observé dans la boucle d'hystérésis des ferroélectriques mesurée en utilisant un TF analyser 1000 de AIXACT muni d'une station sous pointe (Figure 2.21). Le TF analyser envoie vers l'échantillon un signal alternatif AC de forme triangulaire composé d'une série d'impulsions de tension. Nous avons obtenu des boucles d'hystérésis ferroélectriques à une fréquence 1 kHz en utilisant trois techniques différentes : (i) le mode d'hystérésis dynamique (DHM), (ii) la compensation diélectrique du courant de fuite (DLCC) et (iii) PUND (Positive Up Negative Down).



Figure 2.21 : l'équipement de mesure de la polarisation composé d'un TF analyser 1000 de AIXACT et deux pointes.

Le signal alternatif triangulaire de tension composé de 4 signaux bipolaires séparés de 1s est envoyé par le TF analyser (Figure 2.22). Le premier signal polarise l'échantillon négativement. Le second signal mesure le cycle d'hystérésis en partant d'un état de polarisation négatif. Le troisième signal polarise l'échantillon positivement. Le quatrième signal mesure le cycle d'hystérésis en partant d'un état de polarisation positif.

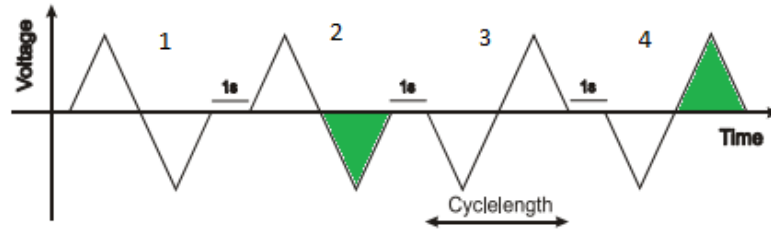


Figure 2.22 : Signal envoyé par le TF Analyser pour la mesure du cycle d'hystérésis ferroélectrique classique [26].

Le cycle d'hystérésis mesuré par Le TF Analyser est obtenu d'une manière indirecte. En réalité, le TF analyser nous mesure le courant qui traverse l'échantillon sous l'effet de l'application de la tension, et donc la polarisation est mesurée indirectement par conversion de courant. Ils sont déterminés suivant la formule :

$$\frac{dP(t)}{dt} = j(t) \quad (2.33)$$

P : la polarisation, et j : la densité de courant.

Par une simple intégrale de la densité de courant entre l'état initial et l'état à l'instant t on obtient la polarisation :

$$\Delta P(t) = \int_0^t j(t) dt \quad (2.34)$$

La ferroélectricité est caractérisée par la courbe d'hystérésis P-V, cette ferroélectricité en fait décrit l'état de la matière dans lequel une interaction entre les dipôles dans le matériau donne naissance à une polarisation spontanée macroscopique qui peut être inversée par l'application d'un champ électrique extérieur. En effet, le renversement de la polarisation induit la création d'un flux de charges dans le circuit extérieur, ce qui est expliqué par la présence de deux pics de courant aux tensions de renversement de la polarisation. La polarisation P crée elle-même un champ électrique E qui se superpose, à l'intérieur du matériau, à un éventuel champ initialement appliqué, et permet d'introduire d'un point de vue macroscopique le déplacement électrique D :

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_{stat} E(t) + P(t) \quad (2.35)$$

En plus de ce courant de déplacement électrique il existe des courants qui circulent à travers le ferroélectrique, appelé courant de fuite, ces courants proviennent du fait que la conductivité électrique de l'isolant n'est pas strictement nulle. La circulation d'un tel courant va donc empêcher la mesure correcte de la polarisation électrique liée à l'intégrale du

courant passant dans le circuit. Le retournement de polarisation n'est donc pas la seule source de courant. On peut déduire que le courant total dans l'échantillon est :

$$j(t) = j_{fuite}(t) + j_{dep}(t) + j_{pol}(t) \quad (2.36)$$

Avec :

$$j(t) = \sigma(t)E(t) + \epsilon_0 \epsilon_{stat} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial t} \quad (2.37)$$

Où $j_{fuite}(t)$ la densité de courant de fuite, $j_{dep}(t)$ la densité de courant de déplacement, $j_{pol}(t)$ la densité de courant associée au retournement de la polarisation, $\sigma(t)$ la conductivité électrique, et E le champ électrique.

La circulation des courants de fuite va donc empêcher une mesure correcte de la polarisation électrique ce qui induit une surestimation de la polarisation rémanente. Afin d'éliminer ces courants de fuite dans la mesure de la polarisation nous avons utilisé d'autres techniques de mesure. Les techniques les plus couramment utilisées sont : Positive Up Negative Down (PUND), et Compensation de courant de fuite dynamique (Dynamic leakage current compensation DLCC) [27] [28] [29].

a- La méthode PUND

Nous avons utilisé la méthode PUND pour mesurer la polarisation. Le signal de tension utilisé pour cette méthode (Figure 2.23) est différent de celui utilisé pour mesurer le cycle d'hystérésis classique (Figure 2.20).

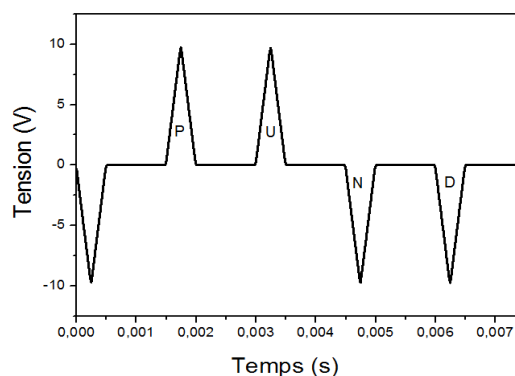


Figure 2.23 : Signal de tension PUND.

Dans la technique PUND (Figure 2.23), cinq impulsions de tension de forme triangulaire sont appliquées à l'échantillon. La première impulsion négative sert à polariser négativement le film ferroélectrique. La deuxième et la troisième impulsion sont positives; la seconde (P) polarise l'échantillon et donc le courant correspondant contient la contribution ferroélectrique et non ferroélectrique, alors que le courant pendant la troisième impulsion

(U) ne contient que les contributions non ferroélectriques. Par conséquent, leur soustraction nous permet d'obtenir, en principe, que la contribution ferroélectrique. En intégrant ce courant suivant la formule (2.34) on obtient la polarisation. Le même principe s'applique pour la quatrième (N) et la cinquième impulsion (D) pour l'état négatif. De sorte que la boucle de courant $I_{PUND}(V)$ soit obtenue à partir de $I_P(V) - I_U(V)$ pour les tensions positives et de $I_N(V) - I_D(V)$ pour les tensions négatives. La Figure 2.24 présente le cycle d'hystérésis PUND et classique (DHM) d'un film de BTO.

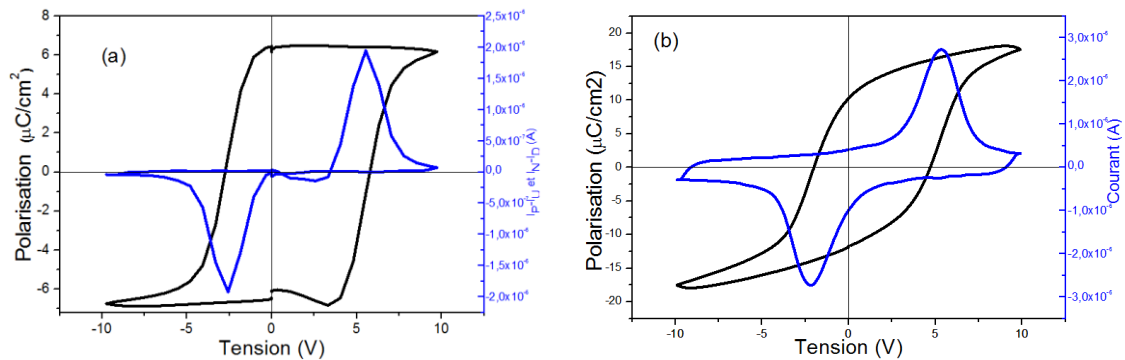


Figure 2.24 : a) Hystérésis de polarisation mesurée par PUND. b) Hystérésis de polarisation mesurée par DHM.

b- La méthode DLCC (Dielectric Leakage Current Compensation)

Dans la méthode DLCC, Les courbes $I(V)$ obtenues par DHM sont corrigées de l'effet de fuite en utilisant deux hypothèses : que le courant de fuite est indépendant de la fréquence et que le courant de déplacement avec de courant associé au retournement de la polarisation sont linéairement dépendants de la fréquence. Dans ces hypothèses, la mesure des cycles DHM à deux fréquences (f et $f/2$) permet la soustraction de courant de fuite. La Figure 2.25 montre le résultat de la soustraction de deux mesures DHM faite à deux fréquences différentes (1 KHz et 500 Hz).

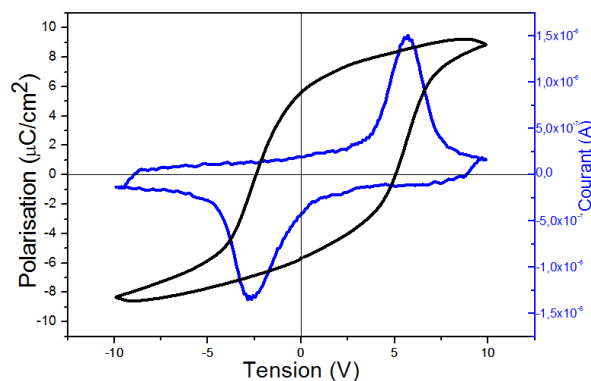


Figure 2.25 : Hystérésis de polarisation mesurée par DLCC.

Cette technique est basée sur l'hypothèse qui dit que la méthode DLCC soustraie la contribution de fuite de sorte que le courant mesuré I_{DLCC} corresponde au courant de déplacement avec les contributions ferroélectriques et diélectriques, plus toute autre contribution de circuit (R, L).

Nous avons décrit les différentes techniques de mesure de polarisation. Trois méthodes différentes sont distinguées: (i) le mode d'hystérésis dynamique (DHM), (ii) la compensation diélectrique du courant de fuite (DLCC) et (iii) PUND (Positive Up Negative Down).

2.2.4.3 Les mesures courant-tension (I-V)

Comme illustré sur la Figure 2.26, les mesures de courant de fuite ont été effectuées sur des films minces à l'aide d'un Keithley 2400 qui envoie une tension continue vers l'échantillon. Afin de mesurer seulement les courants de fuite, les mesures I-V ont été obtenues séquentiellement d'abord à partir des tensions positives puis des tensions négatives, avec une étape de pré-polarisation de 60 secondes pour saturer la polarisation à la tension maximale et pour s'assurer de ne pas la basculer pendant le balayage de tension.



Figure 2.26 : L'équipement de courant de fuite.

L'estimation de courant de fuite est réalisée sur plusieurs contacts de tailles différentes d'un même échantillon. Chaque taille est répétée 9 fois sur le même échantillon.

2.3 Conclusion

En résumé, ce chapitre présente les différentes méthodes utilisées dans ce travail. Nous avons tout d'abord porté une attention sur les méthodes de calcul ab-initio décrivant la méthode de la fonctionnelle de la densité et ces approximations. Ensuite, les techniques expérimentales nécessaires ont été détaillées de la préparation des substrats, croissance et caractérisation des couches minces.

References

- [1]] M. Born and J.R. Oppenheimer, "ANNALEN DER PHYSIK," *Ann. d. Phys.*, vol. 84, p. 457, 1927.
- [2] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, no. 1928, pp. 89–110, 1928.
- [3] V. Fock, "Selfconsistent field," *mit Austausch für Natrium*, *Z. Phys.*, vol. 61, no. 77, pp. 795–805, 1930.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 155, no. 1962, 1964.
- [5] W. Kohn and L.J. Sham, "Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 385, no. 1951, 1965.
- [6] V. Trinite, "Etude théorique des phases du titane," Ecole Polytechnique X, 2006.
- [7] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic model," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, 1980.
- [8] L. N. and D. J. S. E. Sjösted, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Commun.*, vol. 114, no. 1, pp. 15–20, 2000.
- [9] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Phys. Rev. B*, vol. 12, no. 8, pp. 3060–3083, 1975.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, vol. 2. 2001.
- [11] C. M. Lowndes, D. H., Geohegan, D. B., Puzos, A. A., Norton, D. P., & Rouleau, "Synthesis of novel thin-film materials by pulsed laser deposition," *Science (80-.)*, vol. 273, no. 5277, p. 898, 1996.
- [12] B. D. Chrisey and K. G. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. 1994.
- [13] D. Esteve, "Développement d'une technique de caractérisation optique appliquée au suivi in situ de la croissance d'oxydes fonctionnels par ablation laser pulsé," Université Paris Sud 11, 2010.
- [14] C. Jégou, "Intégration d'un film mince de Pb (Zr , Ti) O dans une structure capacitive pour applications RF," paris sud 11, 2014.
- [15] A. Solignac, "Réalisation et étude d'hétérostructures à base du manganite La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ pour des capteurs magnétiques oxydes ultrasensibles," Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [16] J. Gonzalo, R. Gómez San Román, J. Perrière, C. N. Afonso, and R. Pérez Casero, "Pressure effects during pulsed-laser deposition of barium titanate thin films," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 66, no. 5, pp. 487–491, 1998.
- [17] A. P. Chen, F. Khatkhatay, W. Zhang, C. Jacob, L. Jiao, and H. Wang, "Strong oxygen pressure dependence of ferroelectricity in BaTiO₃/SrRuO₃/SrTiO₃ epitaxial heterostructures," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 12, p. 124101, 2013.
- [18] C. L. Li, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, and D. F. Cui, "Effect of oxygen content on the dielectric and ferroelectric properties of laser-deposited BaTiO₃ thin films," *J. Phys. Condens. matter*, vol. 13, pp. 5261–5268, 2001.

- [19] D. Kan and Y. Shimakawa, "Controlled cation stoichiometry in pulsed laser deposition-grown BaTiO₃ epitaxial thin films with laser fluence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 8, pp. 97–100, 2011.
- [20] H. K. M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, "Atomic control of the SrTiO₃ crystal surface," *Science* (80-.), vol. 266, no. 5190, pp. 1540–1542, 1994.
- [21] and H. R. G. Koster, G. Rijnders, D. H. Blank, "Surface morphology determined by (0 0 1) single-crystal SrTiO₃ termination," *Phys. C Supercond.*, vol. 339, pp. 215–230, 2000.
- [22] G. Binnig and C. F. Quate, "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.
- [23] H. B. Sharma, H. N. K. Sarma, A. Mansingh, H. B. Sharma, H. N. K. Sarma, and A. Mansingh, "Fatigue in sol-gel derived barium titanate films Fatigue in sol-gel derived barium titanate films," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 1, pp. 341–346, 1999.
- [24] L. P. Alexe, "Metal-ferroelectric-metal heterostructures with Schottky contacts . I . Influence of the ferroelectric properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 12, 2005.
- [25] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices, second ed.*, New York, 1981.
- [26] AIXACT, *User Manual of TF analyser 1000 AixAct.* .
- [27] I. Fina, E. Langenberg, M. Varela, and J. Fontcuberta, "Nonferroelectric contributions to the hysteresis cycles in manganite thin films : A comparative study of measurement techniques," vol. 74105, no. 2011, pp. 0–6, 2012.
- [28] R. Meyer, R. Waser, K. Prume, T. Schmitz, and S. Tiedke, "Dynamic leakage current compensation in ferroelectric thin-film capacitor structures Dynamic leakage current compensation in ferroelectric thin-film capacitor structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 142907, pp. 84–87, 2005.
- [29] D. Mao, B. Gnade, and M. Quevedo-Lopez, "Ferroelectric properties and polarization switching kinetic of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer," *Ferroelectr. - Phys. Eff.*, no. July, pp. 77–100, 2011.

Chapitre 3 : Etude ab-initio de BaTiO₃

Ce chapitre est consacré à l'étude ab-initio de BTO. Des propriétés structurales, électroniques, et optiques ont été déterminées dans le cadre de la DFT. Des super-cellules ont été utilisées afin de voir l'effet des lacunes (cationique et anionique) sur les différentes propriétés de BTO.

3.1 Introduction

De nombreuses propriétés des matériaux peuvent maintenant être déterminées directement à partir des équations fondamentales de la théorie du solide, fournissant de nouvelles connaissances et prédiction sur les problèmes critiques en physique des matériaux. La théorie de la fonctionnelle de la densité est l'approche la plus utilisée. A travers des calculs ab-initio, il est possible d'interpréter certains résultats expérimentaux et de prédire les propriétés de nouveaux matériaux.

3.2 Détail de calculs

Comme décrit précédemment dans le chapitre 2, la simulation des propriétés structurales et électroniques d'un système constitué de n électrons et N noyaux peut être envisagée à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps. Dans ce cadre, la description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie, ce qui permet de se ramener à un nombre fini de particules, soit celles qui appartiennent à la maille élémentaire. Wien2k [1],[2] est un des codes de calcul de structures électroniques des systèmes périodiques qui existent. Il se base sur la résolution variationnelle d'un hamiltonien monoélectronique de type Fock ou Kohn-Sham en exploitant les propriétés de symétrie de translation des systèmes considérés au travers de l'application du théorème de Bloch [3]. Cela suppose que l'opérateur monoélectronique de Fock, défini dans le cadre de la méthode Kohn-Sham, dans la DFT, possède la périodicité de la structure cristalline.

Les calculs présentés dans cette thèse ont été réalisés avec le code Wien2k [1] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [4]–[6]. Les valeurs propres et les fonctions propres des équations de Kohn-Sham [7] sont déterminées d'une façon auto-cohérente. L'approximation du gradient généralisé selon la paramétrisation du Perdew, Burck et Ernzenhorf (GGA-PBE) [7],[8] a été utilisée. Pour le calcul des propriétés structurales et électroniques, l'espace réciproque est échantillonné par

un maillage de 6×6×6 suivant la procédure de Monkhorst-Pack [10]. Le calcul auto-cohérent a été considéré convergent quand l'énergie totale calculée du cristal atteint sa convergence avec une précision de 0.1 mRy. Le paramètre de convergence $R_{MT}K_{max}$ qui contrôle la taille de l'ensemble de base dans le calcul est choisi égale à 7. K_{max} est le module du plus grand vecteur K du réseau réciproque et R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin (représente la moyenne arithmétique des rayons des trois atomes Ba, Ti et O égal à $R(Ba) + R(Ti) + 3R(O)/5$) sachant que les valeurs des rayons muffin-tin des atomes Ba, Ti et O sont choisis respectivement égales à 2.4, 2 et 1.4 unités atomiques (a.u). Les électrons de valence pour les composés de BTO sont celles des orbitales, 5s, 5p, 6s, 6p pour Ba, 3s, 3p, et 3d pour Ti, et 2s et 2p pour O.

3.3 Relaxation des structures

Si l'ensemble atomique n'est pas à l'équilibre mécanique, des forces sont exercées sur les atomes. Celles-ci peuvent être calculées à partir du théorème de Hellmann-Feynman [11]:

$$\vec{F}_i(\vec{R}_i) = -\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_i} \right| \Psi_0 \rangle \quad (3.1)$$

Dans cette équation, \vec{R}_i décrit la position de l'atome i, \vec{F}_i la force au premier ordre qui s'exerce sur l'atome i en \vec{R}_i , Ψ_0 la fonction d'onde issue du calcul densité électronique d'équilibre. Dans la pratique, pour relaxer une structure atomique, on minimise les forces de Hellmann-Feynman jusqu'à ce que les forces résiduelles sur chaque atome devient inférieur à 0.1 eV/Å.

3.4 Résultats des propriétés structurales de BTO

Nous présentons nos résultats concernant les propriétés structurales de BTO à l'état fondamental. L'énergie totale en fonction du volume a été calculée et ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [12] :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{1}{B'_0} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] \quad (3.2)$$

Le module de rigidité B s'exprime en fonction de la pression hydrostatique comme suite :

$$B = B'_0 P + B_0 \quad (3.3)$$

Avec V: le volume de la maille et B_0 : Le module de rigidité à l'équilibre :

$$B_0 = V \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V_0} \quad (3.4)$$

B'_0 est la première dérivée du module de rigidité par rapport à la pression.

Les différents paramètres structuraux obtenus par Wien2k sont résumés sur le tableau 1 suivant. Afin de comparer les résultats, le code Castep [13], basé sur la méthode du pseudo-potential, a été utilisé avec les mêmes approximations et les mêmes détails du calcul. Le Castep est basé sur la méthode du pseudo-potential [14].

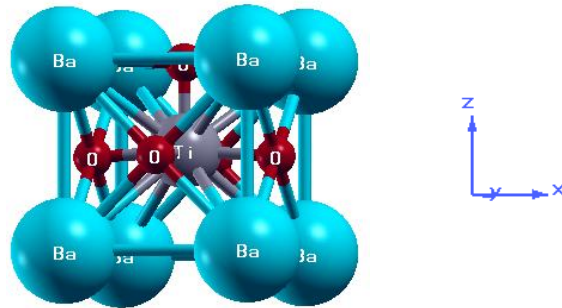


Figure 3.1: La maille élémentaire quadratique de BTO.

Tableau 3 : les paramètres de maille théorique (a , c , c/a), les paramètres internes δ , le module de rigidité B_0 , sa dérivé B'_0 , l'énergie et le volume correspondants à l'état fondamental de la structure pérovskite cubique et quadratique de BTO par Wien2k et Castep.

| | <u>Quadratique (99-P4mm)</u> | | | <u>Cubique (221-Pm-3m)</u> | |
|----------------------------|------------------------------|--------------------|-------------|--------------------------------------|-----------------|
| | FP (Wien2k) | PP (Castep) | Exp | FP (Wien2K) | PP (Castep) |
| a (Å) | 4.015, 4.013[15] | 3.992, 3.977[16] | 4.01, 4.024 | 4.023, 4.023[17], 3.94[18], 4.03[19] | 4.024, 3.99[16] |
| c/a | 1.008, 1.035[15] | 1.04, 1.016[16] | 1.008 | 1 | 1 |
| δ (Ti) | 0.018, 0.018[15] | 0.036, 0.012[16] | 0.015[20] | 0 | 0 |
| δ (O_1) | -0.027, 0.039[15] | -0.026, -0.027[16] | -0.023[20] | 0 | 0 |
| δ (O_2 - O_3) | -0.01, -0.022[15] | -0.01, -0.018[16] | -0.014[20] | 0 | 0 |
| B (GPa) | 159.58, 161[21] | 165 | 162[22] | 163.82, 175[19] | 164.83 |
| B'_0 | 4.64 | 3.74 | - | 4.18 | 3.20 |
| V_0 (Å ³) | 65.87, 66.9[15] | 69.92 | 65.70 | 65.11 | 68.99 |

A l'aide des calculs ab-initio, les propriétés structurales de BTO (cubique et quadratique) ont été déterminées par deux codes qui fonctionnent différemment. La différence se situe dans le type de base des fonctions d'onde utilisée [21]. Wien2k, qui est basé sur la méthode FP-LAPW, traite tous les électrons du système étudié (cœurs, semi-cœur et valence); tandis que pour Castep (Ultra-Soft Pseudo Potentiel) ce sont les électrons de valence qui déterminent les propriétés des matériaux [23]. La méthode des pseudo-potentiels ultra doux (USPP) a été introduite par Vanderbilt [24]. La première étape a consisté à minimiser l'énergie de l'état fondamental en fonction du volume de la cellule élémentaire du BTO, Le minimum d'énergie correspond aux paramètres de maille. Les paramètres de maille de BTO en utilisant l'approximation GGA-PBE sont rapportés dans le Tableau 3 avec nos résultats expérimentaux calculés par DRX. Nos résultats sont en bon accord avec la littérature. Dans la phase quadratique du BTO, en utilisant Wien2k, les paramètres de maille sont proches des valeurs expérimentales ; alors que les résultats obtenus par Castep sont sous-estimés pour le paramètre de maille dans le plan.

Les déplacements atomique δ , le module de rigidité B, calculés par les deux codes, sont proche des résultats rapportés dans la littérature [15],[25]. Le volume de la maille unitaire trouvé par wien2k est plus proche de celui trouvé expérimentalement. Les paramètres structuraux du BTO dans la phase cubique ont été aussi déterminés par les deux codes. Une légère différence a été trouvée entre Wien2k et Castep pour la structure cubique. En terme de précision, la méthode FP-LAPW fournie de très bon résultats. Les calculs présentés par la suite ont essentiellement été réalisés avec le code Wien2k.

Globalement, nos résultats sont en très bon accord avec les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant des différentes méthodes DFT

3.5 Propriétés électroniques de BTO

Nous avons calculé la densité d'état (DOS) et la structure de bande le long de directions particulières de la zone de Brillouin correspondante à la maille quadratique de BTO avec la GGA. Les résultats correspondants sont présentés sur la Figure 3.2. A partir de la dispersion électronique, on trouve que le BTO est caractérisé par une bande interdite (gap électronique) large. Le maximum de la bande de valence se situe au point R, et le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ . De ce fait, le gap du BTO calculé par la GGA est indirect (R- Γ). La valeur de gap est 1.74 eV, cette valeur est en bon accord avec d'autres résultats théoriques [15],[25]. Cependant, cette valeur reste sous-estimée par rapport au gap expérimental (~ 3.4 eV [15]). La méthode DFT+U (correction de Hubbard [26]) implémentée dans le code Wien2k a prouvé son efficacité en améliorant l'estimation de

l'énergie de gap de BTO. La valeur du gap calculé en utilisant la DFT+U ($U=8.16\text{eV}$) est de 2.85 eV .

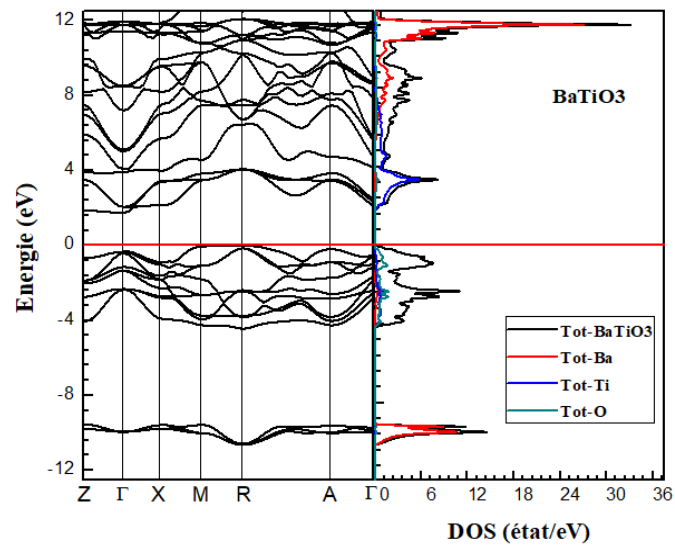


Figure 3.2 : Structure de bandes et densité d'état (DOS) de BTO dans la phase quadratique en utilisant la méthode DFT-GGA.

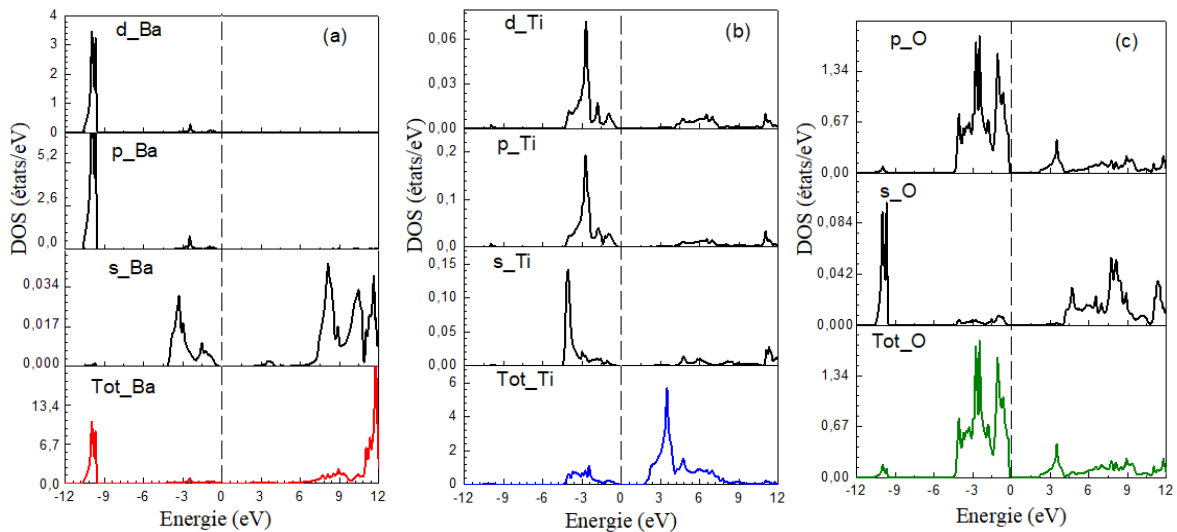


Figure 3.3 : Densité d'états partielle (PDOS) du baryum (Ba), (b) du titane (Ti) et (c) d'oxygène (O) du BTO dans la phase quadratique.

Nous avons représenté sur les Figure 3.2 Figure 3.3 les densités d'états totales de BTO et partielles (Partial Density Of States, PDOS) des différentes orbitales atomiques pour les atomes Ba, Ti, et O, respectivement. La densité d'états totale (DOS) calculée en GGA entre -12.5 et 12.5 eV par rapport au niveau de Fermi. Cette DOS est en accord avec les DOS déjà présentées dans d'autres travaux [27]–[31]. La densité électronique d'état indique que les états de Ti 3d sont fortement hybridés avec l'O 2p et que l'hybridation est renforcée par la

distorsion ferroélectrique. Cela indique le caractère covalent des liaisons [21]. Les états de valence de -4,7 eV jusqu'à l'énergie de Fermi sont dominés par les états O 2p et fortement hybridés avec les états Ti 3d. Pour la densité d'état partiel des différents orbitaux de l'atome de Ba, nous avons constaté que les états 6s sont dominés par rapport aux autres orbitaux (6p, 5d) de l'atome de Ba.

3.6 Résultats des propriétés optiques de BTO

Dans cette partie de notre travail, à savoir la détermination des propriétés optiques de BTO nous avons utilisé le paramètre du réseau optimisé dans les calculs des propriétés structurales. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous nous sommes contentés uniquement de l'utilisation de la GGA ; du fait que le choix de l'approximation à utiliser n'influe pas beaucoup sur les résultats.

Il est important de noter que dans un milieu anisotrope, les indices de réfraction dépendent de la direction de propagation des ondes et de leurs polarisations. Dans la phase quadratique, le titanate de baryum (BTO) est un matériau biréfringent donc l'indice de réfraction n'est pas unique, il dépend de la direction de polarisation de l'onde lumineuse [32]. L'indice de réfraction d'un milieu est lié à sa permittivité qu'on décrit mathématiquement par un tenseur d'ordre 2. Ce tenseur peut être représenté graphiquement par un ellipsoïde dont les longueurs des demi-axes sont les indices de réfraction principaux. C'est ce qu'on appelle l'ellipsoïde des indices [33]. Rapportée aux axes principaux, son équation s'écrit :

$$B_{ij}X_iX_j = 1 \quad (3.5)$$

Avec $B_{ij} = \left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij}$ est le tenseur d'imperméabilité relative, n est l'indice de réfraction du matériau et X_i et X_j représentent les coordonnées d'espace liées à la direction de propagation.

A l'aide du code wien2k, nous avons calculé l'indice de réfraction du BTO dans les deux phases quadratique et cubique.

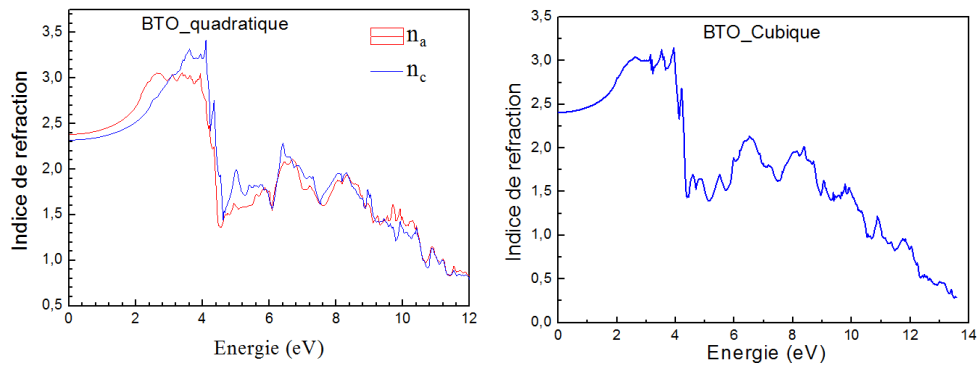


Figure 3.4 : l'indice de réfraction du BTO dans la phase quadratique et cubique.

Deux indices différents ont été trouvés pour la phase quadratique (n_a , n_c) en raison de l'anisotropie de cette phase. Les valeurs des indices n_a , n_c sont 2,38 et 2,32 respectivement. Ces valeurs sont en accord avec des mesures de l'indice de réfraction de BTO réalisées par A. R. Johnson [32] à température ambiante, et d'autres [34]. L'indice calculé pour le BTO dans la phase cubique (milieu isotrope) est 2,4.

En raison des concentrations estimées des défauts (création de lacune, dopage...), on devrait s'attendre à des influences significatives sur la conductivité observée de type n et sur les propriétés d'absorption optique des matériaux. Ce qui a été confirmé dans la littérature [33].

3.7 Approche de la super-cellule

L'investigation qui sera menée dans cette partie porte sur les modifications de la structure électronique induites par des changements de la stœchiométrie ou par l'apparition de défauts ponctuels dans la structure atomique : présence de lacune d'anion ou de cation. Nous allons décrire les états électroniques induits par ces défauts qui vont modifier le paramètre de maille et la densité d'états. Pour l'étude de l'influence des lacunes d'oxygène sur la structure électronique, nous avons réalisé des calculs en utilisant des super-cellules.

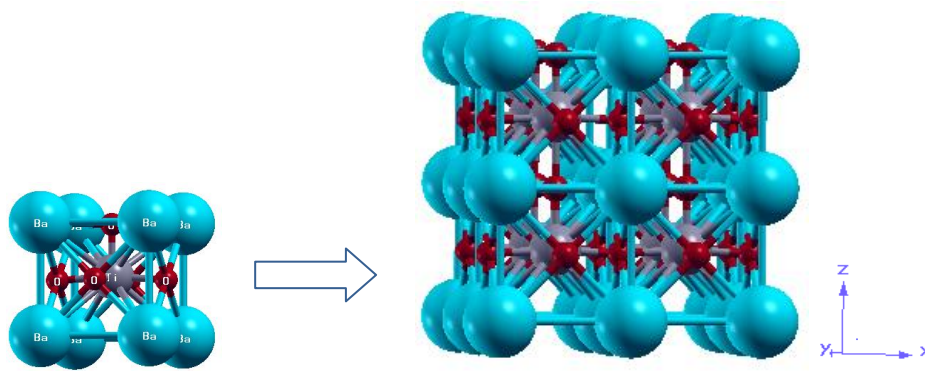


Figure 3.5 : Super-cellule de $BaTiO_3$, les atomes en bleu représentent baryum, en violet représentent le titan, et en rouge représentent l'oxygène.

Pour le calcul des différents propriétés, l'espace réciproque est échantillonné par un maillage de $5 \times 5 \times 5$ suivant la procédure de Monkhorst-Pack. Ce maillage fournit 63 vecteurs K dans la zone de Brillouin irréductible (ZBI).

3.7.1 Propriétés structurales du $BaTiO_{3-\delta}$

En premier temps, des super-cellules ont été construites, à partir de la maille cubique, de 20 atomes à laquelle ont été enlevé 1 atome d'oxygène sur les 12 initialement présents Cette lacune neutre correspond à la concentration 8.33%. Pour les structures avec deux lacunes, ces lacunes ont été placées de manière à être les plus éloignées les unes des autres.

La Figure 3.6 montre l'optimisation du paramètre de maille de chaque super-cellule (sans lacunes, avec une seule lacune).

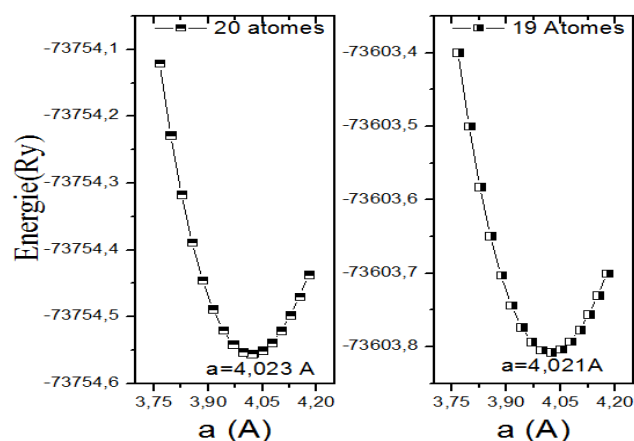


Figure 3.6 : Détermination des paramètres de maille optimisée dans des super-cellules sans et avec lacune d'oxygène du BTO.

Le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de la concentration en lacune. On note que le paramètre de maille calculé pour le cas stœchiométrique est 4.023 \AA , avec une lacune

d'oxygène ce paramètre diminue légèrement jusqu'à 4.021 Å. L'énergie minimale augmente avec les lacunes d'oxygènes. Ces résultats sont en accord avec la littérature [35].

Dans un second temps, nous avons créé des lacunes cationique, de Ba et de Ti dans des super-cellules de 40 atomes de BTO (2x2x2) dans la phase quadratique. Cela a été fait pour confirmer nos résultats expérimentaux, les résultats sont présentés sur le tableau suivant.

Tableau 4 : Les paramètres de maille de BTO calculé dans le cas stœchiométrique et avec lacune Ba, puis lacune de Ti.

| | c | a | c/a |
|-----------------|----------|----------|------------|
| Stoecho. | 4.040 | 4.010 | 1.007 |
| V(Ti) | 4.066 | 4.044 | 1.005 |
| V(Ba) | 4.040 | 4.017 | 1.006 |

Nous avons trouvé que le paramètre de maille c est plus grand dans le cas de lacune de Ti par rapport à celui déterminé dans le cas de lacune de Ba, et au cas stœchiométrique. Ce qui implique que le BTO est orienté selon l'axe c en présence des lacunes de Ti. Ce qui est en accord avec l'expérimental. Ainsi, plusieurs études ont été réalisées sur la stœchiométrie en Ba et Ti dans le BTO [36]–[38]. Cette partie sera mieux détaillée dans le chapitre 4.

2.3.1 Résultats des propriétés électroniques du BaTiO_{3-δ}

La densité électronique totale (DOS) ainsi que les PDOS des orbitales atomiques du BTO avec et sans lacune sont présentées dans la *Figure 3.7*. L'énergie de référence, 0 eV, correspond au niveau de Fermi. La DOS montre que la création d'une lacune d'oxygène neutre induit un décalage global dans la structure de bande vers des énergies plus basses comparé au système stœchiométrique. Ce décalage provoque le remplissage de la partie inférieure de la bande de conduction par les orbitales 3d de Ti. Par conséquent, nous pouvons considérer que la présence de la lacune dans le BTO provoque une modification dans la structure électronique de ce cristal. Ces modifications influent les atomes situés au voisinage de la lacune ou plus ou moins proche et produit des réarrangements électroniques.

Ces états qui peuvent aussi apparaître dans la bande interdite sont décrits par nos calculs, nous pouvons les comparer avec l'expérience qui montre une augmentation de la conductivité électrique causée par la formation des lacunes [39]. Comme le gap est sous-

estimé par nos calculs DFT pour le système stœchiométrique, nous présumons que c'est le cas aussi de la redistribution électronique du système lacunaire.

Nous avons constaté que la présence de lacunes entraîne le remplissage du bas de la bande de conduction en augmentant le nombre de porteurs de charges négatifs. Par conséquent la conductivité électrique augmente. Les expérimentateurs ont montré que la création d'une lacune d'oxygène piège des électrons dans la bande interdite, aboutissant à la formation des niveaux donneurs [40]. Une sous-stœchiométrie en oxygène peut changer les propriétés physiques des oxydes et peut entraîner des changements de conductivité dans des oxydes semi-conducteurs [41] [42].

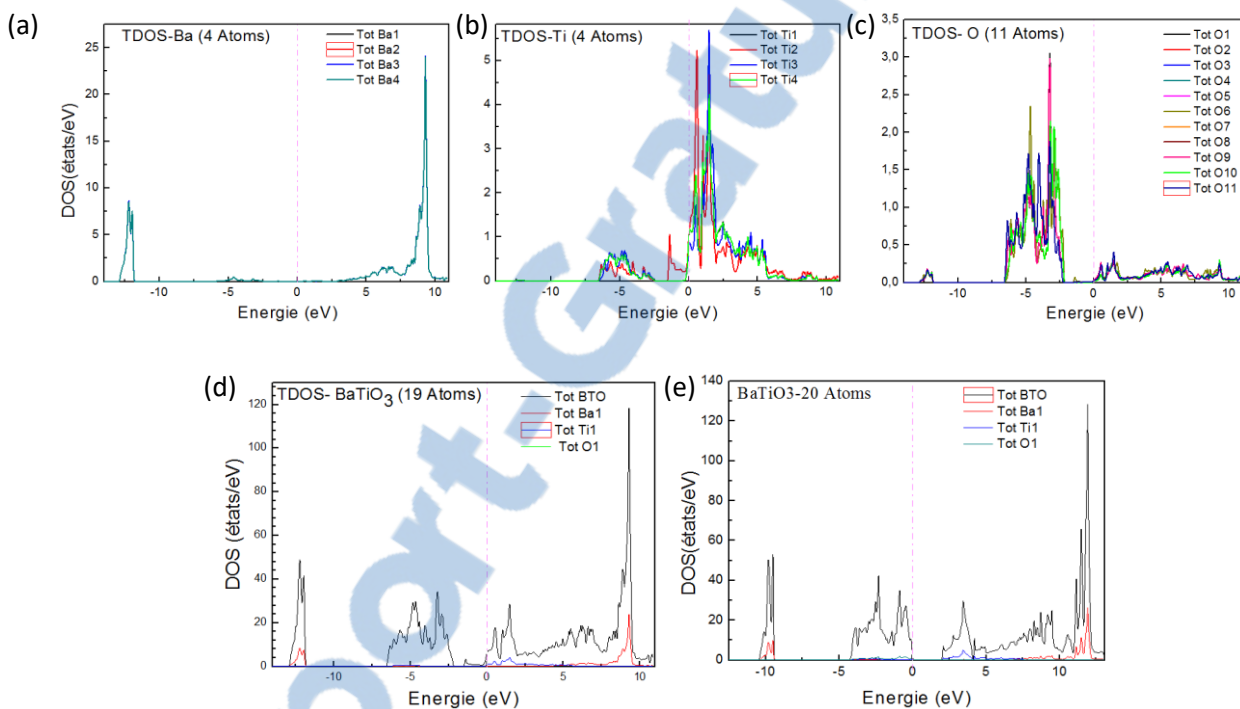


Figure 3.7 : Comparaison de densité d'état des atomes de BTO cubique dans une super-cellule de 20 atomes sans lacune d'oxygène et avec une lacune d'oxygène. les graphes (a), (b), (c) représentent la densité d'état des atomes constituant la supercellule contenant une lacune d'oxygène. Les graphes (d) et (e) représentent bien la différence entre supercellule avec lacune d'O et sans lacune respectivement.

Afin d'étudier d'autres concentrations en lacunes d'Oxygène nous avons créé des super-cellules de 40 atomes et à chaque super-cellule ont été enlevés un atome d'oxygène sur les 24 initialement présents. De la même manière, la création de la lacune d'oxygène induit le remplissage de la partie inférieure de la bande de conduction par les orbitales 3d de Ti. Dans la phase quadratique de BTO, les directions ne sont pas isotropes. C'est pourquoi on définit O1, O2 et O3 dans le cas quadratique (O1, O2 et O3 sont les atomes d'oxygène situés le long

de la direction x, y, et z de l'atome Ti, respectivement). La Figure 3.8 (parties gauche) représente la densité d'état totale correspondante à la super-cellule avec une lacune d'oxygène. Nous présentons dans la figure 3.8 (parties droite) la densité d'état partielle de l'orbitale d de l'atome de Ti proche voisin de la lacune. Le remplissage de la partie inférieure de la bande de conduction peut être expliqué par les orbital 3d de l'atome de Ti. Ces calculs ont été effectués avec spin polarisé.

On note que dans une super-cellule de 40 atomes, on distingue 8 atomes Ba, 8 atomes Ti, et 24 atomes O numérotés de 1 à 40. Pour expliquer ce phénomène, revenons sur l'état d'oxydation de l'atome de titane. Généralement dans le BTO, le Ti est dans un état d'oxydation +4. Par contre, en présence de lacune, nous pouvons retrouver l'atome de Ti dans des états d'oxydation différents de +4, c'est-à-dire +3 avec un remplissage de la partie inférieure de la bande de conduction par les orbitales 3d de Ti.

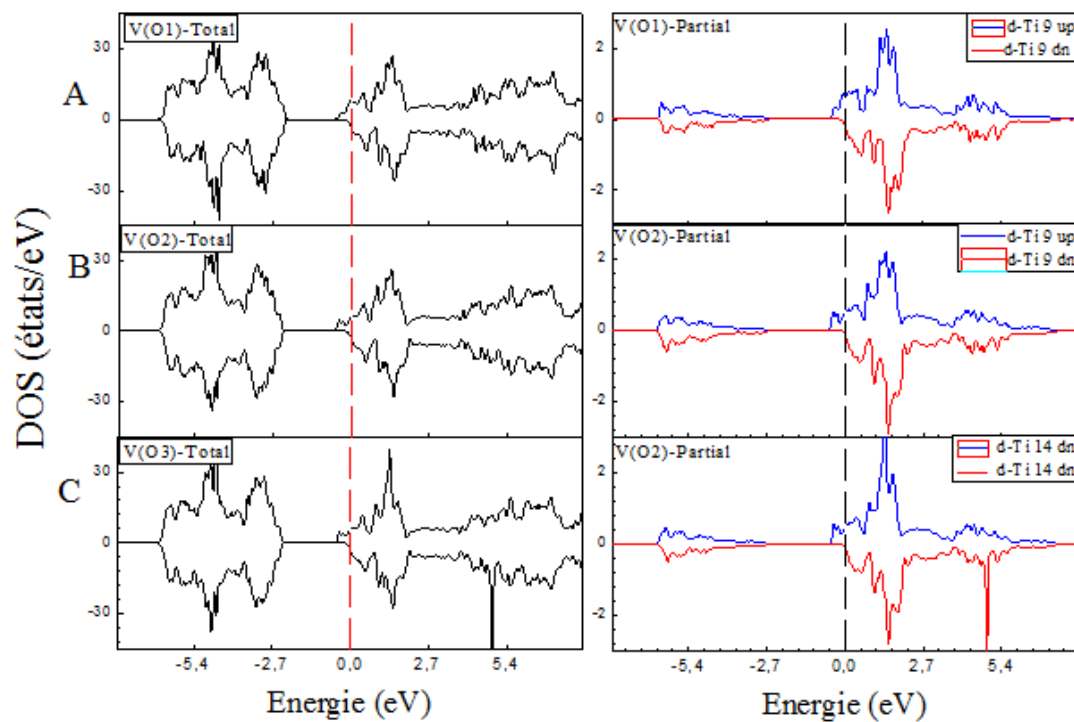


Figure 3.8 : les densités d'état total correspondant à la super-cellule contenant une lacune d'oxygène (à gauche), et les densités d'état partiales des orbitales 3d de Ti proche voisin de la lacune d'oxygène (à droite).

3.8 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre tous les résultats de la modélisation à l'échelle atomique par DFT de la structure de BTO dans sa phase cubique et quadratique. Ces calculs ont été réalisés principalement par le code Wien2k. Dans un premier temps, nous avons déterminé les paramètres structuraux de BTO à l'état fondamental dans les phases. Cela a été fait par optimisation de l'énergie en fonction de volume pour minimiser l'énergie. Les paramètres structuraux ont été déterminés par deux codes différents (Wien2k et Castep) afin de comparer entre les deux codes qui fonctionnent différemment. Ensuite, l'effet des lacunes (cation, anion) sur les propriétés structurales et électronique a été présenté en utilisant des super-cellules. Les calculs ont confirmé que le BTO est orienté suivant l'axe $-c$ en présence des lacunes de Ti ce qui est en bon accord avec nos résultats expérimentaux (détaillés dans la suite dans le chapitre 4). Ainsi, nous avons constaté que la présence de lacunes induit le remplissage du bas de la bande de conduction en augmentant le nombre de porteurs de charges négatives.

Référence

- [1] P. Blaha, K. S. Luitz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and Joachim Luitz, "An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties," *wien2k*, vol. 2, 2001.
- [2] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 259–273, 2003.
- [3] P. T. Landsberg, *Solid state theory. Methods and Applications (6th edn)*. Wiley, New York., 1969.
- [4] K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen, "Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 71–76, 2002.
- [5] R. Terki, H. Feraoun, G. Bertrand, and H. Aourag, "Full potential calculation of structural, elastic and electronic properties of BaZrO₃ and SrZrO₃," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 242, no. 5, pp. 1054–1062, 2005.
- [6] L. N. and D. J. S. E. Sjösted, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Commun.*, vol. 114, no. 1, pp. 15–20, 2000.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, "Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 385, no. 1951, 1965.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 7, p. 3865, 1996.
- [9] S. Tinte, M. Stachiotti, C. Rodriguez, D. Novikov, and N. Christensen, "Applications of the generalized gradient approximation to ferroelectric perovskites," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 18, pp. 11959–11963, 1998.
- [10] J. D. Monkhorst, H. J., & Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.
- [11] R. P. Feynman, "Forces in molecules," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 4, pp. 340–343, 1939.
- [12] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 30, no. 9, pp. 244–247, 1944.
- [13] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, "First principles methods using CASTEP," *Zeitschrift für Krist.*, vol. 220, no. 5-6–2005, pp. 567–570, 2005.
- [14] AMISI Safari, "Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite," université de Liège, 2013.
- [15] D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G. M. Rignanese, J. Íñiguez, and P. Ghosez, "Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 16, pp. 1–13, 2008.
- [16] N. Iles, K. Driss Khodja, A. Kellou, and P. Aubert, "Surface structure and polarization of cubic and tetragonal BaTiO₃: An ab initio study," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 87, no. August, pp. 123–

128, 2014.

- [17] N. Iles, A. Kellou, K. Driss Khodja, B. Amrani, F. Lemoigno, D. Bourbie, and H. Aourag, "Atomistic study of structural, elastic, electronic and thermal properties of perovskites Ba(Ti,Zr,Nb)O₃," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 4, pp. 896–902, 2007.
- [18] R. E. Cohen and H. Krakauer, "Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO₃: Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 10, pp. 6416–6423, 1990.
- [19] S. Piskunov, E. Heifets, R. Eglitis, and G. Borstel, "Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 2, pp. 165–178, 2004.
- [20] G. Shirane, H. Danner, and R. Pepinsky, "Neutron diffraction study of orthorhombic BaTiO₃," *Phys. Rev.*, vol. 105, no. 3, pp. 856–860, 1957.
- [21] N. ILES, "ETUDE THEORIQUE DE RECONSTRUCTIONS SUR LES SURFACES (001) DES PEROVSKITES TERNAIRES ABO₃ (A=Sr ou Ba ; B=Ti ou Zr)," université d'Oran, 2010.
- [22] A. M. H. K.H. Hellwege, *Ferroelectrics and Related Substances, New Series*, Landolt-Bo. Berlin, 1969.
- [23] O. LE BACQ, "Contribution à l'étude quantitative des défauts dans les matériaux de transition par les calculs de structure électronique: Calculs ab-initio et developpement de modèles de liaisons fortes spd," CEA/SACLAY 91 191 GiF-SUR-YVETTE CEDEX FRANCE, 1999.
- [24] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 11, p. 7892, 1990.
- [25] S. Sanna, C. Thierfelder, S. Wippermann, T. P. Sinha, and W. G. Schmidt, "Barium titanate ground- and excited-state properties from first-principles calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 5, pp. 1–9, 2011.
- [26] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, "Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators," *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 8, pp. 5467–5471, 1995.
- [27] R. E. Cohen, "Origin of ferroelectricity in perovskite oxides," *Nature*, vol. 358, pp. 136–138, 1992.
- [28] R. Cohen and H. Krakauer, "Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃," *Ferroelectrics*, vol. 136, no. January 2013, pp. 65–83, 1992.
- [29] R. Weyrich, K. H., & Siems, "Chemical Trends in ATiO₃ Perovskites from Self Consistent LMTO Calculations," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. S2, p. 206, 1985.
- [30] P. Ghosez, "First-principles study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate," Université Catholique de Louvain, 1997.
- [31] D. Bagayoko, G. L. Zhao, J. D. Fan, and J. T. Wang, "Ab initio calculations of the electronic structure and optical properties of ferroelectric tetragonal BaTiO₃," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, no. 25, pp. 5645–5655, 1998.

- [32] A. R. Johnston, "Dispersion of electro-optic effect in BaTiO₃," *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 9, pp. 3501–3507, 1971.
- [33] Saïda Bahsine, "Caractérisation optique et électro-optique des cristaux photoréactifs BaTiO₃ dopés Rh (BaTiO₃:Rh) et Ba_xCa_{1-x}TiO₃ dopés rhodium," l'Université de Metz, 2002.
- [34] S. H. Wemple, M. Didomenico, and I. Camlibel, "Dielectric and optical properties of melt-grown BaTiO₃," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 29, no. 10, pp. 1797–1803, 1968.
- [35] M. Djermouni, A. Zaoui, S. Kacimi, and B. Bouhafs, "Vacancy defects in strontium titanate: Ab initio calculation," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 904–909, 2010.
- [36] A. P. Chen, F. Khatkhatay, W. Zhang, C. Jacob, L. Jiao, A. P. Chen, F. Khatkhatay, W. Zhang, C. Jacob, L. Jiao, and H. Wang, "Strong oxygen pressure dependence of ferroelectricity in BaTiO₃ / SrRuO₃ / SrTiO₃ epitaxial heterostructures," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 1–6, 2013.
- [37] C. L. Li, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, and D. F. Cui, "Effect of oxygen content on the dielectric and ferroelectric properties of laser-deposited BaTiO₃ thin films," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, pp. 5261–5268, 2001.
- [38] J. Gonzalo, C. Afonso, and J. Ballesteros, "Ablation of BaTiO₃ in a gas pressure: plasma and film optical properties," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 109–110, pp. 606–610, 1997.
- [39] C. Lambert-Mauriat and V. Oison, "Density-functional study of oxygen vacancies in monoclinic tungsten oxide," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 31, p. 7361, 2006.
- [40] L. Saadi, "Etude de l'adsorption des molécules simples sur WO₃: application à la détection des gaz," Aix-Marseille, 2012.
- [41] K. Szot, W. Speier, R. Carius, U. Zastrow, and W. Beyer, "Localized Metallic Conductivity and Self-Healing during Thermal Reduction of SrTiO₃," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 7, p. 75508, 2002.
- [42] O. N. Tufte and P. W. Chapman, "Electron mobility in semiconducting strontium titanate," *Phys. Rev.*, vol. 155, no. 3, pp. 796–802, 1967.

Chapitre 4 : Etude de la structure capacitive Pt/BTO/SRO/STO

Dans ce chapitre, nous présentons principalement une étude concernant la croissance épitaxiale de SRO et de BTO sur STO avec une attention portée à l'effet des paramètres de dépôt. Nous avons regardé plus particulièrement l'effet de pression d'oxygène utilisée pendant la croissance du BTO sur les propriétés des films : Morphologie de surfaces des films minces, la qualité cristalline par diffraction des RX. L'étude a aussi porté sur les différentes propriétés ferroélectriques et diélectriques du BTO. Une étude des courants de fuite dans la structure capacitive à base de BTO sera présentée ainsi que les différents mécanismes de conduction qui peuvent se manifester pour le transport de charges.

4.1 La structure capacitive Pt/BTO/SRO/STO

Nous avons utilisé une structure de type capacité plane pour déterminer les propriétés physiques des couches minces de BTO. Cette structure est constituée de deux électrodes conductrices séparées par un diélectrique (Figure 4.1).

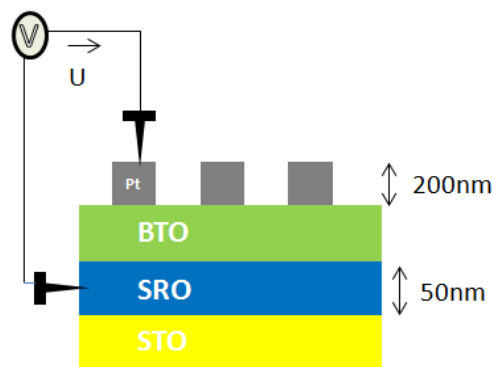


Figure 4.1 : Structure capacité plane utilisée pour l'étude des propriétés physique de BTO.

Le SRO déposé sur le substrat de STO présente l'électrode inférieure. La couche du BTO est comprise entre les deux contacts métalliques. Le Pt a été déposé sous forme de plots carrés sur le BTO pour former l'électrode supérieure.

Les plots de platines présentent plusieurs dimensions (200x200, 100x100, 50x50, 30x30, 20x20, et 10x10 μm^2) répétés plusieurs fois sur un même échantillon (Figure 4.2). Les mesures ont été répétées sur plusieurs plots.

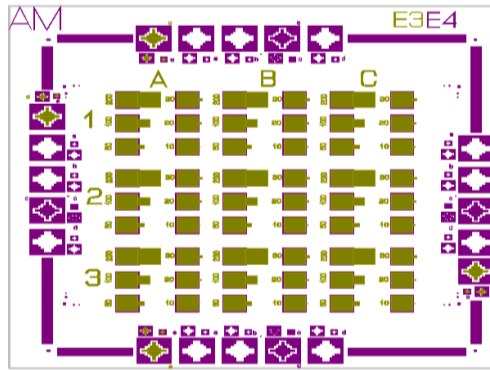


Figure 4.2: Masque avec des contacts supérieurs à plusieurs dimensions utilisé pour les mesures électriques.

Une station à deux pointes a été utilisée pour déterminer les propriétés (capacité, polarisation, courant de fuite) de BTO. Les deux pointes sont mises en contact avec les deux électrodes supérieures et inférieures. Lors de l'application d'une tension positive, ($U > 0$) une polarisation positive dirigée vers le bas (vers le substrat). Par contre l'application d'une tension négative ($U < 0$) induit une polarisation négative dirigée vers le haut (vers l'électrode supérieur).

4.2 Croissance et caractérisation structurale des couches minces

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, l'ablation laser pulsé a été utilisée pour déposer le SRO comme électrode bases. Les substrats STO sont fournis par CrysTec avec des dimensions $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Ils ont été traités préalablement par une préparation chimique et thermique spécifique (voir chapitre 2). Il est important de noter que la préparation chimique du substrat a une grande importance pour la croissance des films minces. La présence de marches, la structure cristalline ainsi que les défauts de surface sont à prendre en considération. Outre l'influence du substrat, la pression en gaz réactif, l'énergie du laser, et la température du substrat ont également une grande importance. Avant chaque dépôt, la cible est polie pour obtenir une surface homogène sans trace d'oxydation ou de porosité ouverte trop excessive.

4.2.1 Croissance, et étude des propriétés de SRO

4.2.1.1 Ruthenate de strontium (SrRuO_3) – Généralité

L'intérêt pour SrRuO_3 , un composé qui n'est probablement pas trouvé dans la nature, résulte initialement de la possibilité d'utiliser ce matériau comme une électrode métallique ou une couche tampon dans divers dispositifs électroniques. En couche mince, le SRO est intensément étudié comme une voie possible pour la réalisation de nouveaux dispositifs à effet de champ [1]. La bonne conductivité thermique et la stabilité chimique remarquable de SrRuO_3 (stable jusqu'à 1200 K dans des atmosphères oxydantes ou gaz inertes [2],

inchangées en structure jusqu'à 685 K [3] sont un grand avantage pour de nombreuses applications. En ce qui concerne la structure cristalline de SRO, il appartient au groupe de minéraux pérovskite avec une formule générale ABO_3 . Les cellules unitaires de SRO sont disposées dans un réseau orthorhombique. Comme la distorsion des positions des octaèdres dans SRO n'est pas grande, sa structure peut également être décrite comme pseudo-cubique. Ainsi, le SRO en tant que métal présente des propriétés électroniques intéressantes. Sa résistivité électrique est relativement grande ($\rho \sim 200 \mu\Omega.cm$ à température ambiante). Elle continue à augmenter avec l'augmentation de la température sans saturation. La raison exacte de ce comportement n'est pas claire; éventuellement, il est lié à de fortes interactions électroniques, ce qui peut être impliqué par le fort T^2 dans la résistivité électrique à basse température [4].

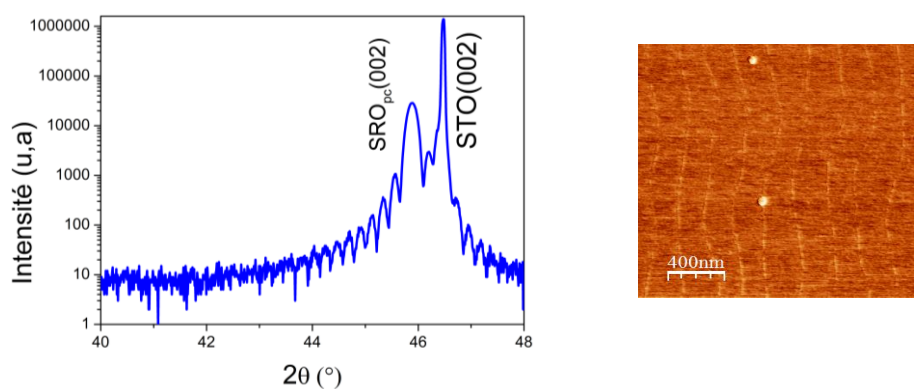


Figure 4.3 : (A gauche) Diagramme de DRX d'un film mince de SRO déposé sur le substrat de STO. (Adroite) image AFM d'un film mince de SRO déposé sur STO par PLD.

La topographie de surface de SRO a été visualisée par AFM (Figure 4.3 à droite). Sur cette image AFM il est possible de voir les marches atomiques du substrat qui sont reproduites à la surface de film de SRO. Avec une faible rugosité.

4.2.1.2 Le dépôt de SRO sur STO

Les films minces du SRO ont été utilisés comme électrode conductrice en raison de leur faible désaccord de paramètre de maille avec le STO ainsi de fait qu'il présente des propriétés électriques et structurales importante [5] [6] [7] . Il présente à température ambiante une grande stabilité chimique et une faible résistivité électrique. Le SRO, avec sa composition $Sr^{2+} Ru^{4+} O_3^{2-}$, est un métal ferromagnétique avec une structure cristallographique orthorhombique de type pérovskite (Figure 4.4), et de symétrie $Pnma$ [8]. La température de Curie de SRO est 150 K. La figure 4.4 montre que la maille orthorhombique du SRO peut être contenir deux mailles pseudo-cubiques. Les paramètres de mailles de la phase orthorhombique sont $a = 0.5567$ nm, $b = 0.5530$ nm et $c = 0.7845$ nm [9] correspondant au paramètre de maille du pseudocubique $a_{pc} = 0.3939$ nm [6]. La résistivité de SRO varie dans une plage de quelques $\mu\Omega.cm$ à basse température à environ

150 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante [10] . Cela a été confirmé aussi par nos mesures (chapitre 5).

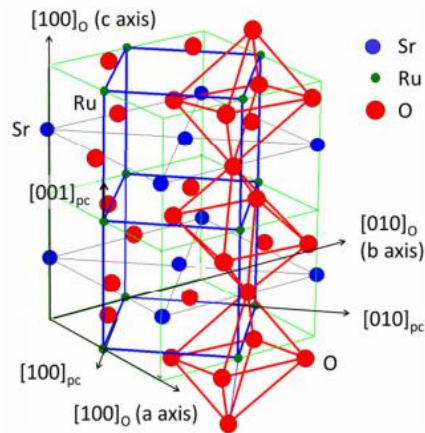


Figure 4.4 : Maille réelle orthorhombique du SRO. La maille pseudo-cubique correspondante est représentée en bleu [8].

La revue citée dans la référence [6] détaille les différentes propriétés physiques et structurales ainsi que les applications du SRO.

Les couches minces du SRO ont été déposées sur STO (0 0 1) par PLD avec une pression d'oxygène de 120 mTorr, une fréquence de répétition des tirs laser de 4 Hz, et une température se situe autour de 630°C. La vitesse de dépôt du SRO est de l'ordre de 0.05 ML/pulse (monocouche/pulse). Lorsque le SRO est déposé sur le substrat STO la maille pseudo-cubique peut s'orienter de façon à avoir ses plans (0 0 1), (1 1 0) et (1 $\bar{1}$ 0) au contact du substrat. L'épitaxie de SRO sur STO a été bien détaillée dans les thèses de David Esteve [11], Aurélie Solignac [8] , et Georg Kurij [12]. A l'aide des cartographies de l'espace réciproque par diffraction de RX réalisées au cours de la thèse d'Aurélie Solignac, il a été indiqué que le film de SRO est contraint et possède le même paramètre de maille dans le plan que le substrat de STO.

4.2.2 Le dépôt de BTO sur SRO et l'effet des paramètres de dépôt

Les couches minces de BTO ont été déposées sur SRO par ablation laser pulsé. Afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées des films minces élaborés, il est indispensable au préalable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt. La composition des films de BTO dépend fortement des conditions de croissance, et en particulier de la pression d'oxygène. Hors des conditions de croissance optimales, le BTO change d'orientation, de structure, et de différentes propriétés physiques [13] [14].

Dans notre étude, après avoir optimisé la température de dépôt, nous nous sommes limités à étudier l'impact de la pression de dépôt sur les propriétés morphologiques, structurales des échantillons, et diélectriques. Pour cela, nous avons caractérisé nos couches par différentes techniques : la microscopie à force atomique (AFM) pour observer la topologie et de la rugosité de la surface, et la diffraction des rayons X (DRX) pour obtenir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches déposées. Ces caractérisations sont importantes car elles conditionnent leurs caractéristiques diélectriques. Les autres paramètres de dépôt tels que l'énergie du laser (E_{laser}), la température du substrat (T_{substrat}) ont été fixés après optimisation. La température de croissance pour obtenir des films minces de BTO de bonne qualité cristalline se situe autour de 655°C.

La fluence du laser utilisée est fixée à environ 3 J/cm² et la fréquence de répétition des tirs laser est fixée à 4 Hz.

La distance cible-substrat est fixée à 50 mm.

On a, plus particulièrement, suivi l'effet de la pression d'oxygène sur la croissance du BTO. Les couches minces du BTO ont été déposées à des pressions d'oxygène (P_{O_2}) comprises entre 1 et 200 mTorr.

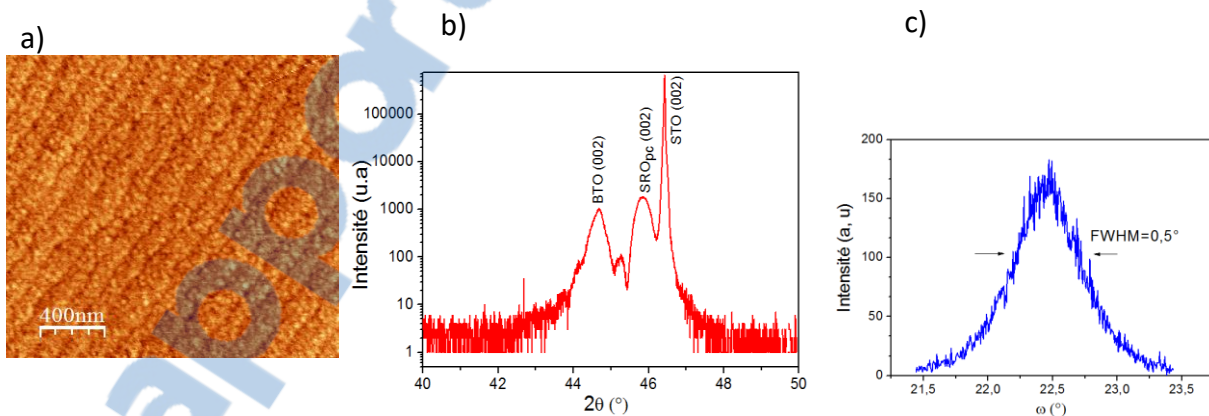


Figure 4.5: a) Image AFM en mode contact réalisée sur un film mince du BTO déposé sur SRO/STO par ablation laser, $P_{O_2} = 14$ mTorr – Fluence = 2.1 (J/cm²) – $T_{\text{substrat}} = 655^\circ\text{C}$, la rugosité RMS du BTO est 0.3 nm. b) Diagramme de diffraction X hors du plan d'une couche de BTO déposée sur SRO/STO. c) Rocking curve autour du pic (002) du BTO (50nm) déposé sur SRO/STO.

La Figure 4.5.a montre une image AFM d'un film mince du BTO déposé sur SRO/STO sous des conditions de croissance stœchiométrique. La surface est très lisse, avec une rugosité moyenne quadratique (RMS) de 0,3 nm. La Figure 4.5.b. présente un exemple typique d'un scan DRX hors du plan du film BTO de 50 nm déposé sur SRO/STO sous des conditions

stœchiométrique déjà optimisés ($P_{O_2} = 14 \text{ mTorr}$ – $\text{Fluence} = 2.5 \text{ (J/cm}^2\text{)}$ – $T_{\text{substrat}} = 655^\circ\text{C}$). Les pics du BTO correspondent à la phase quadratique. Les films du BTO et SRO sont orientés suivant la direction (00l) sans aucune phase secondaire. La FWHM (Full Width at Half Maximum) mesurée autour du pic (002) du BTO est de l'ordre de 0.5° (Figure 4.5. c), elle indique la bonne qualité cristalline du film déposé.

Pour vérifier la croissance épitaxiale de BTO/SRO bicouche déposé sur le substrat du STO nous avons réalisé des cartographies asymétriques de l'espace réciproque par diffraction de RX sur cette bicouche déposée en continu sous conditions de croissance stœchiométrique ($P_{O_2} = 14 \text{ mTorr}$ – $\text{Fluence} = 2.5 \text{ (J/cm}^2\text{)}$ – $T_{\text{substrat}} = 655^\circ\text{C}$) (Figure 4.6).

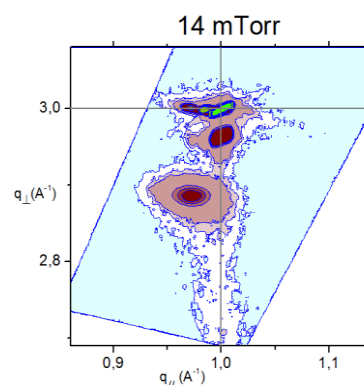


Figure 4.6: Cartographie asymétrique de l'espace réciproque (RSM) réalisée par diffraction des RX alignées sur la réflexion de Bragg (103) du STO et réalisées sur la bicouche BTO (70nm)/SRO (50nm).

Comme on peut le voir sur la Figure 4.6, les réflexions du BTO, SRO, et STO sont alignées verticalement dans l'espace réciproque. Cela indique que les couches de BTO et SRO sont contraintes dans le plan avec le STO. Les films et le substrat possèdent le même paramètre de maille dans le plan, i.e. le SRO est dans un système pseudo-cubique (BTO : $a = 3.99 \text{ \AA}$, $c = 4.06 \text{ \AA}$, SRO : $a_{pc} = 3.93 \text{ \AA}$, STO : $a = 3.905 \text{ \AA}$).

Afin de déterminer l'épaisseur des films de BTO nous avons modélisé des mesures de réflectivité de rayons X (chapitre 2). Les paramètres de simulation de la réflectivité (rugosité, densité) sont des valeurs théoriques pour le BTO et le SRO, ainsi pour le substrat STO. À travers les oscillations observées on peut obtenir l'information sur l'épaisseur du BTO.

4.2.2.1 Influence de la température du substrat sur les films du BTO

Nous avons cherché à déterminer la gamme de température permettant une croissance épitaxiale de bonne qualité : nous avons donc réalisé des dépôts à différentes températures de croissance variant entre 630°C et 670°C (Figure 4.7).

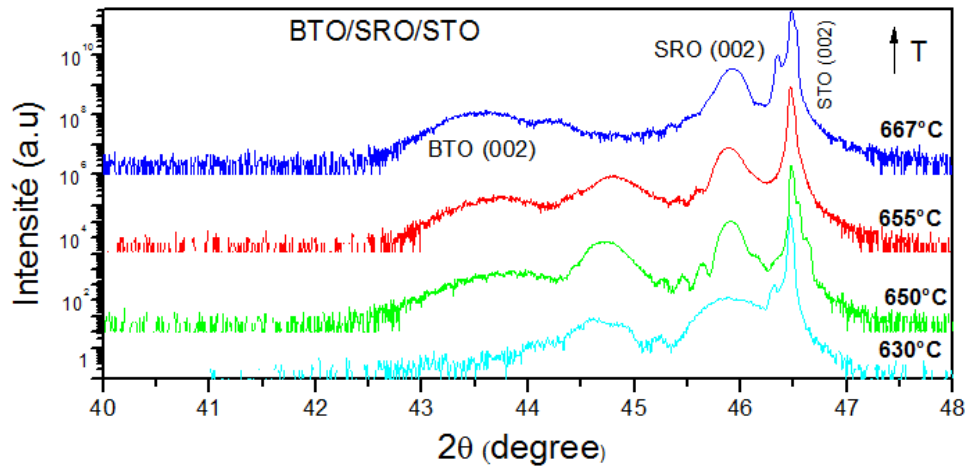


Figure 4.7 : Diagramme de diffraction X hors du plan des couches minces de BTO déposées sur SRO/STO à différentes température.

On peut voir que le pic BTO (002) se déplace progressivement vers des angles plus élevés lorsque la température diminue. À 630 °C le BTO est relaxé, par contre à haute température (667°C) le BTO est contraint et orienté suivant l'axe-c. Même effet de la température a été observé pour la croissance des films de BiFeO₃ [15]. Tous les dépôts des différents films minces ont été faits à 655°C.

4.2.2.2 Influence de la pression d'oxygène sur les films du BTO

4.2.2.2.1 L'effet de la pression de croissance sur la cristallographie de BTO

Nous avons plus particulièrement étudié l'influence de la pression d'oxygène utilisée pendant la croissance des films du BTO sur les propriétés structurales et diélectriques de ces films. Les propriétés structurales et la nature des phases ont été déterminées à l'aide de la technique des RX. La Figure 4.8 présente ces diagrammes de diffraction X pour des films de 70nm du BTO déposés sur SRO (50 nm) et le substrat du STO à différentes pression d'oxygène pour $T_{\text{substrat}} \approx 655$ °C.

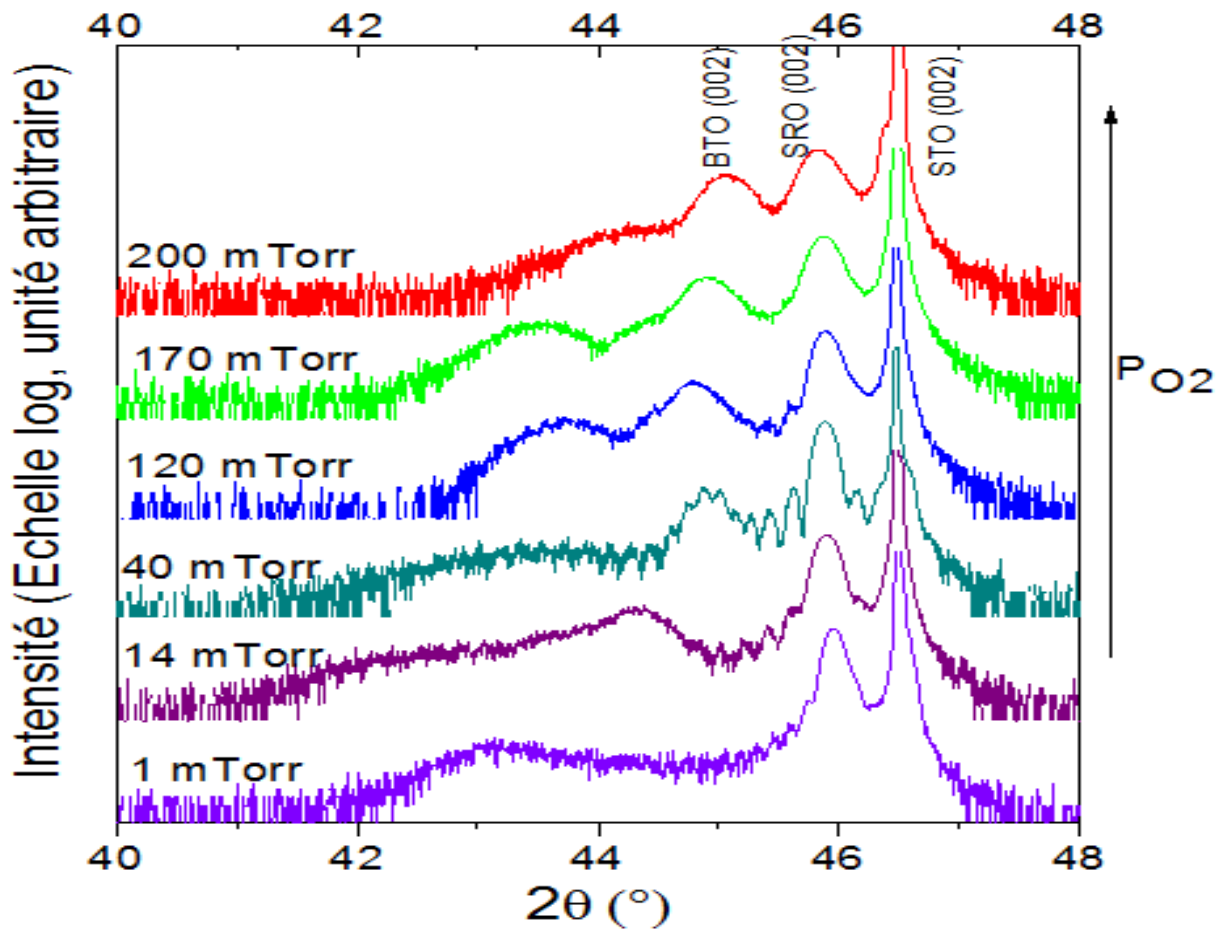


Figure 4.8 : Diagramme DRX hors du plan de l'empilement BTO/SRO/STO (Fluence= $2.5 \text{ (J/cm}^2\text{)}$ – $T_{\text{substrat}}= 655^\circ\text{C}$ – épaisseur BTO= 70 nm – $P_{O_2}=14 \text{ mTorr}$).

La croissance des couches minces BTO présente une forte dépendance avec la pression du gaz utilisée pendant le dépôt. Les films déposés à basse P_{O_2} (1-14 mTorr) ne montrent que des pics de diffraction (002) correspondant à la phase pérovskite du BTO, SRO, et au substrat de STO (Figure 4.8). En revanche, lorsque la pression d'oxygène utilisée pendant la croissance augmente ($> 40 \text{ mTorr}$) nous avons constaté que le pic (002) du BTO se déplace progressivement vers des angles supérieurs. Plusieurs travaux confirment cette dépendance des mécanismes de croissance de BTO avec la pression du gaz [13] [16] [17] [18] [19] [20] .

Des cartographies de l'espace réciproque (RSM) par diffraction de RX ont été réalisées sur les mêmes films de BTO/SRO présentés précédemment afin de déterminer l'état de contrainte des films minces (Figure 4.9).

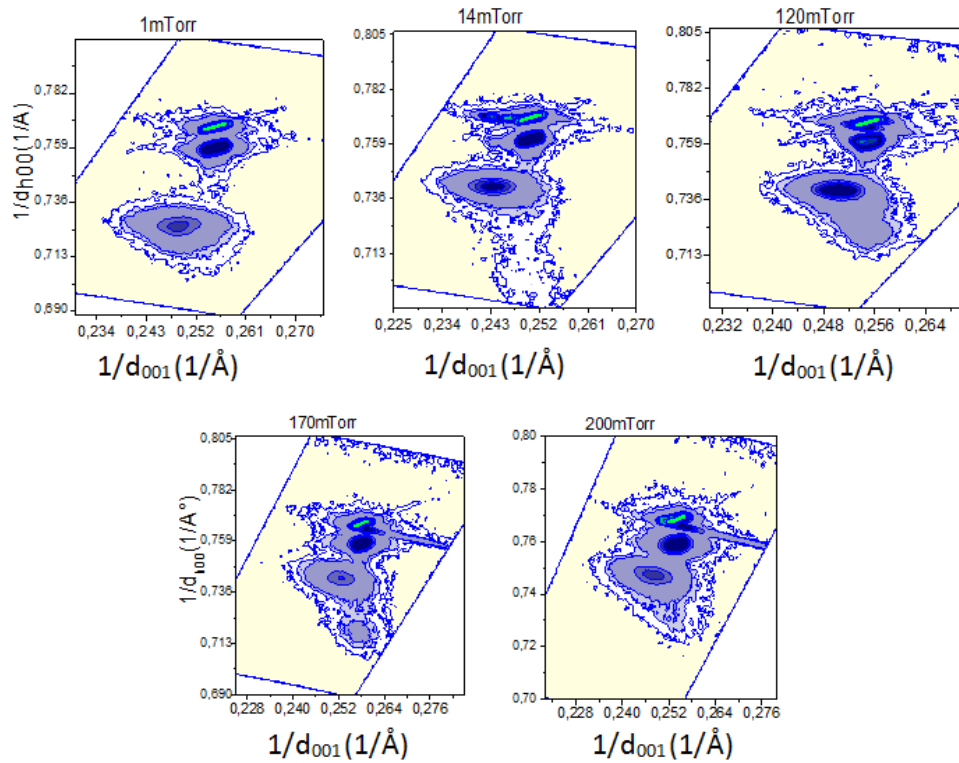


Figure 4.9: Cartographie asymétrique de l'espace réciproque (RSM) réalisée par diffraction des RX alignées sur la réflexion de Bragg (103) du STO et réalisées sur les bicouches BTO (70nm)/ SRO (50nm) déposées à différentes pression d'oxygène (1-14-120-170-200 mTorr).

Ce scan asymétrique nous a permis aussi de mesurer le paramètre de maille dans le plan du BTO pour différentes pressions d'oxygène (voir tableau 1). On peut voir que les films minces BTO sont fortement influencés par la pression de l'oxygène utilisé pendant la croissance. Le paramètre de maille dans le plan augmente avec l'augmentation de la pression de dépôt à partir de 14 mTorr. Par contre, le paramètre de maille hors plan diminue avec l'augmentation de la pression de dépôt. Ceci indique que la couche mince de BTO présente une phase quadratique orientée suivant l'axe-c à basse pression d'oxygène. Nous avons constaté qu'avec l'augmentation de la pression d'oxygène, le BTO tend vers une transition où il change l'orientation vers l'axe a. Ainsi, à l'aide de ces cartographies de l'espace réciproque, nous confirmons que les films minces BTO présentent deux régimes de croissance. Un régime contraint apparaît à basse pression d'oxygène, et un autre régime relaxé qui est présent à haute pression d'oxygène. Entre 14 mTorr et 170 mTorr, le BTO présente deux couches, une couche contrainte alignée avec le STO (103) et une seconde couche relaxée. Ce résultat est en accord avec la littérature [21].

Tableau 5 : Paramètres de maille en (Å) pour BTO calculé par XRD et DFT.

| pO ₂ (mTorr) | c | a | c/a | Ref [1] |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------------|
| 1 | 4.130 | 4.010 | 1.030 | Riche en Ba |
| 14 | 4.058 | 4.024 | 1.008 | |
| 120 | 4.053 | 3.979 | 1.019 | Riche en Ti |
| 170 | 4.037 | 3.983 | 1.013 | Riche en Ti |
| 200 | 4.015 | 3.998 | 1.004 | Riche en Ti |
| <i>Ab initio</i> | | | | |
| Stoichio. | 4.040 | 4.010 | 1.007 | |
| V(Ti) | 4.066 | 4.044 | 1.005 | Riche en Ba |
| V(Ba) | 4.040 | 4.017 | 1.006 | Riche en Ti |

Le BTO déposé à basse pression d'oxygène est riche en baryum, tandis que le BTO déposé à haute pression d'oxygène est riche en titane [13].

A l'aide des calculs ab-initio, en créant une lacune de Ti, les paramètres de maille hors plan augmentent ce qui est en accord avec le cas des films minces déposés à basse PO₂.

De la même manière, la création de lacune de Ba induit une légère augmentation du paramètre de maille dans le plan.

La pression d'oxygène utilisée pendant la croissance des films du BTO peut modifier la stœchiométrie en Ba et en Ti pour deux raisons essentielles : Dynamique de la plume et interaction oxygène – cations.

Par conséquent, les deux régimes de croissance observés pour les films BTO peuvent avoir diverses origines. Tout d'abord, les comportements des espèces énergétiques dans le plasma (plume) doivent être considérés. Le flux d'espèces extraites de la cible dépend de la dynamique d'expansion du plasma qui est influencée par la pression du gaz. A une pression d'oxygène élevée, la longueur de la plume est plus petite que la distance cible-substrat [17], et lorsque les espèces éjectées ont atteint le substrat, elles ont perdu la plus grande partie de leur énergie cinétique et elles sont transportées vers le substrat par diffusion.

Les collisions entre le gaz et les particules de la plume dépendront évidemment de la pression du gaz qui va disperser les particules de la plume de leurs trajectoires originales [22]. Ces collisions dépendent aussi de la masse des espèces, respectivement lourde (Ba) ou faible (Ti). Pour cela Saenger [23] a proposé un modèle pour les non-uniformités dans la composition de films pulsés laser-déposés dérivés de cibles multi-composants. Le manque en Ba observé à haute pression d'oxygène peut être simplement expliquée par la masse élevée de Ba, donc une propagation angulaire plus large que pour les espèces Ti [17]. L'excès de Ba et de Ti observé à pression faible et forte pression d'oxygène, respectivement,

est dû à la différence de propagation et de direction angulaire de la plume en fonction de la pression de gaz ce qui conduit à la forte variation du paramètre de réseau hors-plan.

Pour résumer, cette étude cristallographique en fonction de la pression d'oxygène montre que le BTO déposé entre 14 et 120 mTorr est bien épitaxié, et que la bicouche BTO/SRO est contrainte sur STO.

4.2.2.2 L'effet de la pression de croissance sur la topologie de surface de l'empilement BTO/SRO/STO

La topographie de surface des films minces de BTO a été analysée par AFM comme le présente la *Figure 4.10*. On voit clairement que la pression d'oxygène affecte également la rugosité de surface des films minces BTO. Nous avons constaté qu'à basse pression d'oxygène (<14mTorr) la surface est lisse et de faible rugosité après nucléation et croissance de coalescence. La rugosité de surface augmente progressivement avec la pression d'oxygène. Les fortes rugosités obtenues à haute P_{O_2} s'expliquent par la percolation des îlots. Ainsi, à partir des images AFM, on voit que le BTO présente deux régimes de croissances un régime entre 1-14 mTorr et un autre entre 120-200 mTorr.

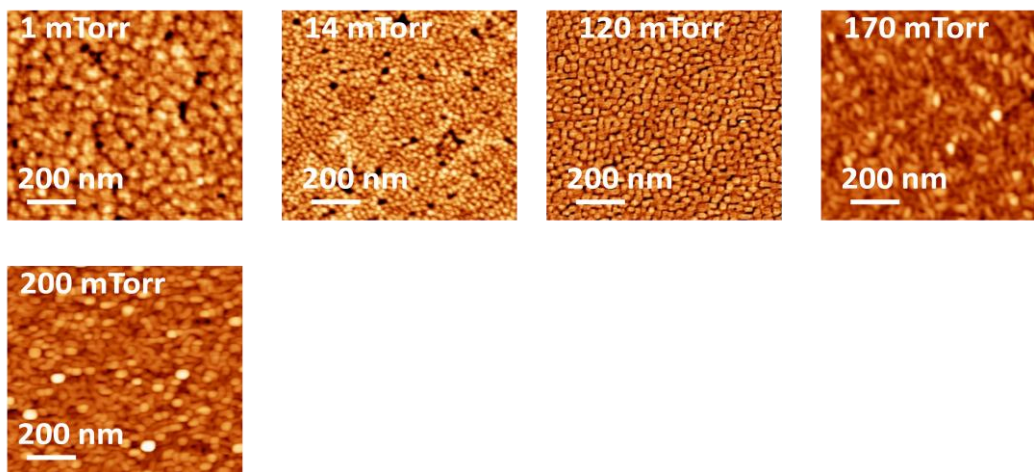


Figure 4.10: Images AFM en mode contact réalisées sur des films minces du BTO déposé sur SRO/STO par ablation laser, $P_{O_2} = 1, 14, 120, 170, 200$ mTorr – Fluence = 3 (J/cm^2) – $T_{substrat} = 655^\circ C$.

Les images AFM confirment la formation d'îlots carrés plus grands associée de films riches en titane [24]. Dans le cas des films déficients en Ti, les îlots sont plus petits (~ 25 nm) que ceux (~ 40 nm) observés sur les BTO riches en Ti. L'augmentation de la pression de croissance conduit à une morphologie grossière des films BTO [25].

4.3 Etude des propriétés ferroélectrique et diélectrique de BTO/SRO sur STO (001)

4.3.1 Micro-fabrication des dispositifs- Structure Métal-Ferroélectrique-Métal

Après croissance et caractérisation structurale nous avons fabriqué des électrodes supérieures en utilisant les étapes technologiques en salle blanche telles que spin coating pour la résine, le masquage, la lithographie optique UV, et la pulvérisation cathodique. Les dispositifs ont été produits en plusieurs étapes décrites par la suite. La pulvérisation cathodique est la technique utilisée pour le dépôt de la couche du Pt utilisée comme électrode supérieure.

Les contacts métalliques supérieurs du BTO ont été déposés par photolithographie suivie d'un procédé de lift-off (*Figure 4.11*). La photolithographie est parmi les techniques les plus employées pour la micro-structuration des dispositifs. Pour obtenir une bonne qualité de ces microstructures, il est nécessaire de travailler en salle blanche afin d'éviter une éventuelle contamination due à l'humidité de l'air et/ou à la poussière. Dans notre procès, nous commençons tout d'abord par le dépôt d'une résine positive (AZ5414) sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une tournette (spin-coating). L'épaisseur de la couche de résine déposée est contrôlée par la vitesse de rotation. Un recuit à 110°C pendant 1min30s est recommandé. Ensuite, la résine est soumise (équipement MJB4 de SUSS MicroTech) à un rayonnement UV pendant 4s au travers d'un masque (en quartz totalement transparent aux UV) recouvert d'une couche de Chrome (opaque aux UV) sur lequel sont imprimés des contacts rectangulaires de dimensions voulues. L'échantillon est recuit 2min à 120°C afin d'inverser la résine positive à une résine négative. Cela nous permet d'obtenir des bords « en casquette » qui rendent le retrait de la résine dans l'acétone beaucoup plus facile après dépôt d'un matériau. Suite à ce recuit, une autre exposition aux rayonnements UV pendant 40s est réalisée. Alors, les parties insolées lors de la première exposition restent contrairement aux parties non exposées qui sont dissoutes lors du développement. Ce développement se fait en plongeant l'échantillon dans une solution basique d'AZ400K développer (1 (AZ400K) : 4 (H₂O)) pendant 20 s.

Le Pt a été utilisé comme électrode supérieure et déposé par pulvérisation cathodique. Le réseau de microélectrodes métalliques est enfin obtenu après la dissolution de la résine dans de l'acétone (*Figure 4.12*).

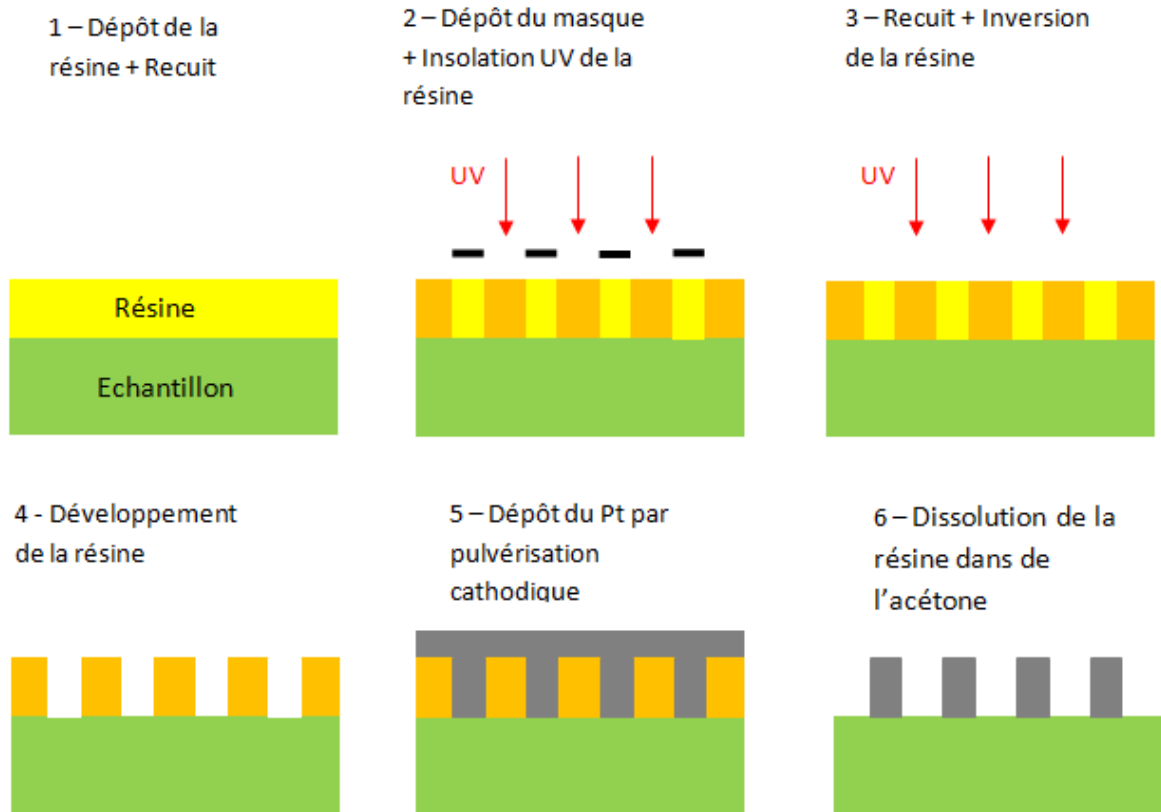


Figure 4.11: Schéma de processus de dépôt des contacts métallique supérieurs.

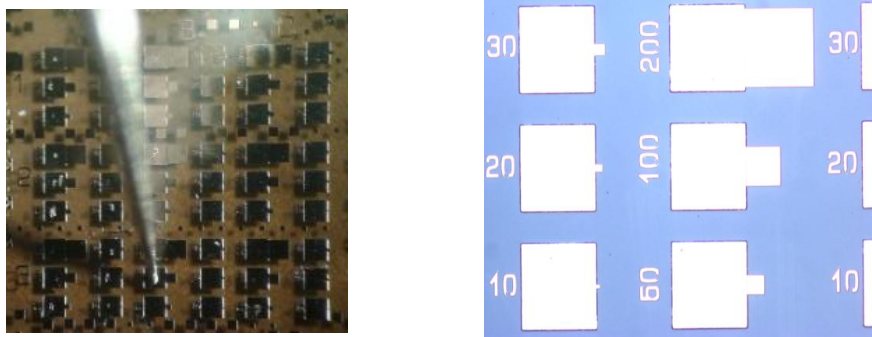


Figure 4.12: réseaux de microélectrodes métalliques réalisés par la technique de lift-off.

4.3.2 Analyse des résultats des mesures électriques

Nous décrivons dans cette partie les différentes méthodes suivies pour les mesures électriques de la structure Pt/BTO/SRO/STO avec une analyse des mesures de permittivité et de polarisation. Pour cela il faut comprendre l'effet des courants de fuite sur ces mesures, ainsi les différents paramètres qui entrent en jeu. L'effet de la pression d'oxygène sur les propriétés ferroélectriques et diélectriques sera aussi déterminé.

4.3.2.1 La capacité électrique

La capacité en fonction de la tension (C-V) (Figure 4.13) a une forme typique de boucle de papillon comme précédemment observée sur Pt/BTO/SRO/STO [26], et Pt/BTO/NSTO [27].

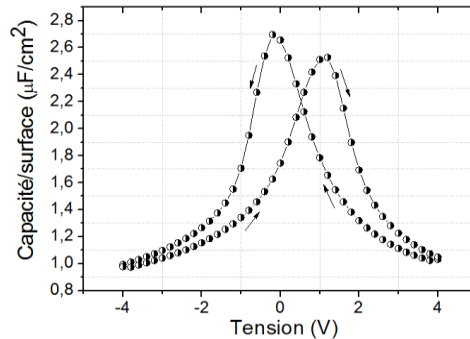


Figure 4.13: La capacité en fonction de la tension pour Pt/BTO (70nm)/SRO/STO à 100 kHz ($V_{AC} = 30mV$).

La tension coercitive V_{c-} nécessaire pour passer de P^+ à P^- est de -0.2 V, et V_{c+} pour passer de P^- à P^+ est 1.2 V. La tension coercitive positive est supérieure à la tension coercitive négative, ces tensions coercitives sont différentes de celles mesurées sur les cycles d'hystérésis de polarisation du fait que la fréquence utilisée pendant la mesure n'est pas la même. L'intersection des deux coté de papillon n'est pas à zéro.

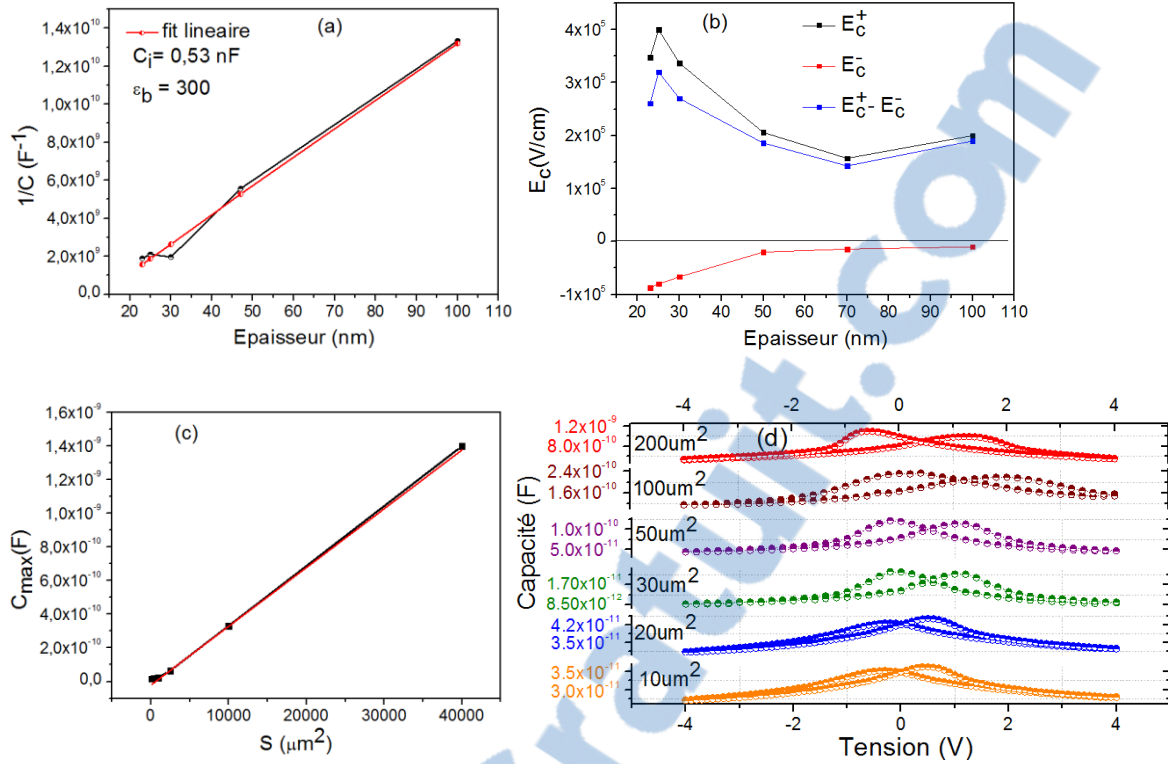


Figure 4.14 : a) La variation de $1/C$ en fonction de l'épaisseur de BTO. C_i : la capacité d'interface et ϵ_b est la constante diélectrique du BTO en volume. b) Champs coercitifs correspondants aux mesures C-V à 100kHz en fonction de l'épaisseur de BTO. c) La variation de C_{max} en fonction de la surface des électrodes. d) La capacité en fonction de la tension mesurée pour différentes surfaces d'électrode pour Pt/BTO (70nm)/SRO/STO.

Les interfaces entre le film ferroélectrique et l'électrode dans les condensateurs ferroélectriques ont un effet non négligeable. La formation d'une couche interfaciale intrinsèque (ou couche morte) se produit couramment dans la fabrication de multicouches ou de capacité de film ferroélectrique (Figure 4.15). Il est naturel de supposer que cette couche interfaciale se crée en raison de défauts et / ou de réaction entre le film ferroélectrique et l'électrode lors de la fabrication de la structure capacitive [28] [29] [30] [31] [32] [33]. La capacité mesurée est due à la fois à une contribution de la couche diélectrique et à une contribution des interfaces avec les électrodes [31]. Selon les modèles largement étudiés, la structure Métal-Ferroélectrique-Métal (MFM) (Figure 4.15) est traitée comme capacité ferroélectrique en volume C_f en série avec une capacité d'interface C_i (entre électrode et la couche ferroélectrique). La capacité mesurée C_m de la structure MFM peut être exprimée comme suit [30] [31] [32] [33] [34] [35] :

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_f} + \frac{1}{C_i} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r S} d_f + \frac{2}{C_i} \quad (4.1)$$

Où C_m est la capacité mesurée, C_i est la capacité d'interface, C_f est la capacité en volume, d_f l'épaisseur de BTO, et d_i est l'épaisseur de la couche interfaciale.

En supposant que $d_i \ll d_f$:

$$\frac{1}{C_m} = \frac{2}{C_i} + \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r S} (d - d_i) \approx \frac{2}{C_i} + \frac{d}{\varepsilon_0 \varepsilon_r S} \quad (4.2)$$

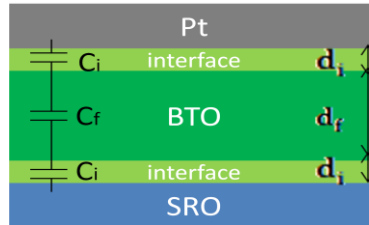


Figure 4.15: Schéma d'une structure capacité plane formée à partir de la couche ferroélectrique en série avec les deux couches d'interface. C_i : La capacité d'interface C_f : la capacité en volume de la couche ferroélectrique, d_i : l'épaisseur de la couche interfaciale, d_f : l'épaisseur de la couche de BTO.

Selon l'équation (2), la courbe $\frac{1}{C}$ en fonction de l'épaisseur du film doit être linéaire (Figure 4.14.a). L'intercepte donne alors la valeur de C_i . La capacité d'interface est de 0.53 nF, et la constante diélectrique du BTO en volume est de 300. Le point à 30 nm n'est pas sur la droite du fait que l'épaisseur de la couche interfaciale n'est pas négligeable. D'autre part, la diminution des valeurs de champ coercitif avec l'augmentation de l'épaisseur du film peut être attribuée à la stabilité d'épaisseur de la couche interfaciale globalement (dead layer) avec l'augmentation de l'épaisseur du film de BTO, tandis que l'épaisseur de la couche ferroélectrique augmente (Figure 4.14.b). Ce comportement de la coercivité avec l'épaisseur dans les matériaux ferroélectriques est confirmé par nombreux travaux [26] [31] [34] [35][36] [37] [38]. La contribution des interfaces est alors importante à faible épaisseur [30] [33] [39]. Ceci peut être expliqué aussi par les champs dépolarisants qui influent le retournement de polarisation ce qui induit une instabilité dans les films ferroélectriques [40]. La capacité d'interface peut avoir plusieurs origines ; il a été proposé que les couches interfaciales dans les films minces puissent provenir de défauts, de contraintes, et de la taille des grains induits par la croissance [30] [41] plutôt que des propriétés intrinsèques de l'interface idéale. Ainsi, la capacité d'interface peut avoir pour origine la formation d'un contact Schottky qui induit à la fois la courbure de bande à l'interface, la présence d'un champ électrique, et la présence d'une zone déplétée à l'interface [29].

Selon l'équation $C = \varepsilon_0 \varepsilon_r S/d$, la capacité augmente aussi avec l'augmentation de la taille de surface des électrodes (Figure 4.14 c et d). Elle varie linéairement avec la surface d'électrode.

La *Figure 4.16* représente la capacité d'interface C_i en fonction de l'inverse de la racine carrée de la tension appliquée. Des tensions positives et négatives de la mesure C-V ont été sélectionnées sur le retour afin que la polarisation ne se retourne pas. On obtient une droite pour des tensions négatives, par contre pour des tensions positives les points ne sont pas linéaires. Cette dépendance en tension de la capacité de BTO est de type Schottky et supporte le fait que la capacité d'interface soit due à la zone déplétée qui se forme au niveau d'un contact Schottky [42] [29].

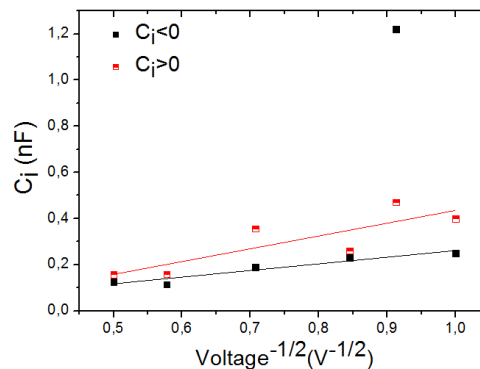


Figure 4.16: C_i en fonction de l'inverse de la racine carrée de la tension appliquée.

Nous avons supposé que la couche de BTO est partiellement déplétée, Ce résultat est utile, par la suite, pour l'étude des courants de fuite et des mécanismes de conduction.

4.3.2.2 La mesure de la polarisation

Les techniques de mesure de polarisation d'une couche ferroélectrique ont été détaillées dans le chapitre 2. Toutes ces méthodes tendent à réduire les courants de fuites. La circulation d'un tel courant à travers le ferroélectrique va donc empêcher la mesure correcte de la polarisation électrique, liée à l'intégrale du courant passant dans le circuit. Le cycle d'hystérésis mesuré par la méthode classique (DHM) provient de l'application d'une tension alternative triangulaire à l'échantillon et puis une simple intégration du courant généré. La *Figure 4.17* montre le cycle d'hystérésis de polarisation de BTO mesuré par méthode DHM à 1kHz. L'hystérésis de polarisation est la signature des matériaux ferroélectriques [43] [44]. Les valeurs de P_r^+ , P_r^- , V_c^+ (E_c^+) et V_c^- (E_c^-) mesurées sur le cycle classique sont $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $11,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $4,7 \text{ V}$ ($670 \text{ kV}/\text{cm}$), -2 V ($-286 \text{ kV}/\text{cm}$) respectivement.

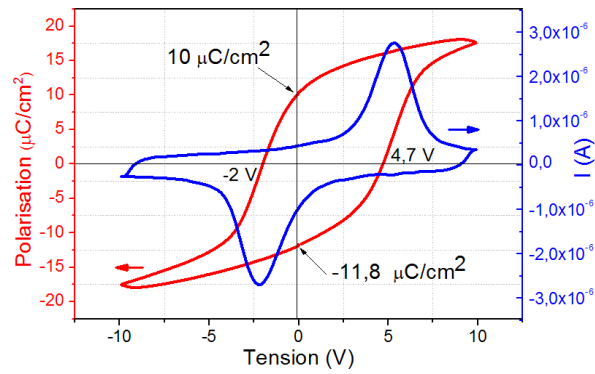


Figure 4.17: Cycle d'hystérésis classique (DHM) de polarisation (en rouge) et le courant associé (en bleu) en fonction de la tension de l'empilement Pt/BTO (70 nm)/SRO (50nm)/STO mesurée avec le TF Analyser 1000 à 1kHz.

Le cycle d'hystérésis mesuré par la méthode PUND est représenté sur la Figure 4.18.c. Comme précédemment expliqué, il s'agit d'envoyer plusieurs impulsions triangulaires de tension sur l'échantillon et de mesurer le courant à chaque impulsion. Le cycle est obtenu après soustraction et intégration du courant généré. La polarisation obtenue dans cette méthode est corrigée du courant de fuite et du courant de déplacement.

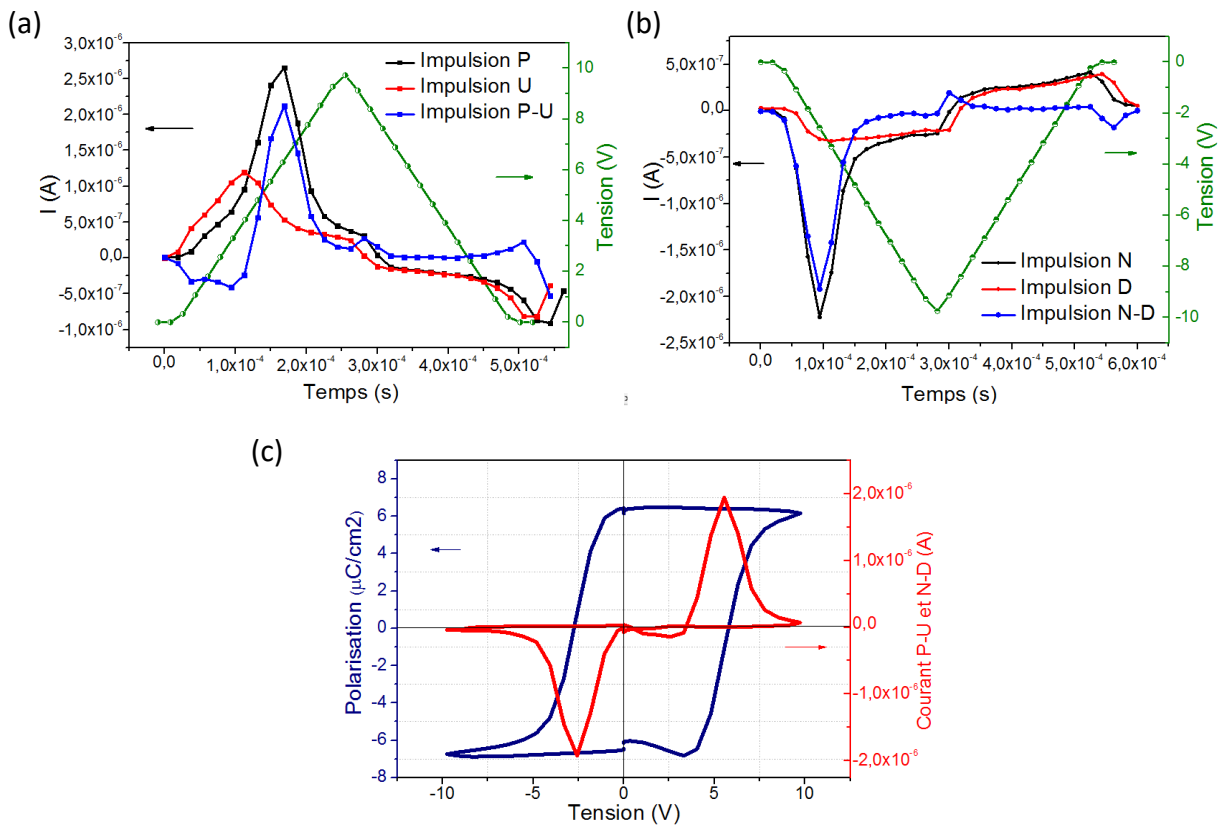


Figure 4.18: a) Courant mesuré pendant la mesure PUND pour les impulsions P et U. b) mesuré pendant la mesure PUND pour les impulsions N et D. c) Cycle d'hystérésis PUND et le courant associé pour Pt/BTO (70nm)/SRO (50nm)/STO ($f = 150\text{Hz}$).

On mesure $P_r^+ = 6.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r^- = -6.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $V_c^+ = 5.6 \text{ V}$ (800 kV/cm), $V_c^- = -2.7 \text{ V}$ (386 kV/cm) sur le cycle PUND. Les pics correspondants au courant de retournement de la polarisation sont présents sur les deux mesures. Les valeurs des champs coercitifs mesurés ne sont pas identiques, parce que la fréquence de mesure n'est pas la même. Les résultats de mesure de polarisation sont en accord avec la littérature [13] [16] [27] [45] [46] [47] . Il a été suggéré que la couche morte diélectrique qui est une couche isolante et non ferroélectrique formée à l'interface ferroélectrique/électrode a un effet sur le comportement de polarisation [30] [33]. Ainsi, le décalage du cycle vers les parties positives est du à la non symétrie de la nature des électrodes utilisées. Il peut être expliqué aussi par la présence d'un champ dépolarisant qui influe la mesure de la polarisation [40]. Puisque le milieu est décalé vers les tensions positives alors les champs dépolarisants sont dirigés vers l'électrode supérieure [48]. On remarque, d'après la *Figure 4.18.a* et *Figure 4.18.b*, que les courants de fuite et de déplacement ont été bien éliminés (la soustraction est présentée par la courbe bleue). Ce qui est expliqué par la différence des valeurs de polarisation et de champ coercitif obtenu par les deux méthodes. Il est important de dire que la méthode PUND permet d'éliminer une grande partie des courants de fuite pendant la mesure de polarisation. Malgré cela, la mesure de polarisation reste influencée par le champ dépolarisant. La *Figure 4.19* représente les cycles d'hystérésis de polarisation mesurés par les trois méthodes (DHM, DLCC, PUND). On voit clairement que toutes ces méthodes tendent à réduire les courants de fuites, et que la méthode PUND représente la méthode la plus valide avec moins de courant de fuite.

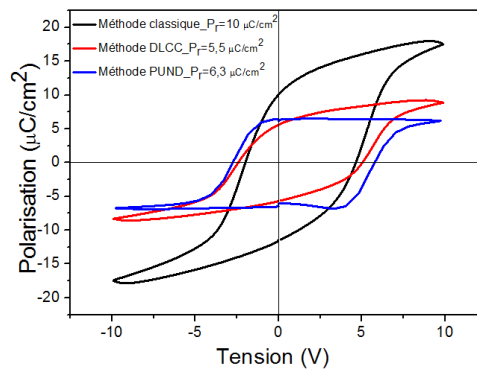


Figure 4.19: Cycle d'hystérésis de polarisation obtenues par les trois méthodes i) DHM, ii) DLCC, iii) PUND.

4.3.2.3 La saturation de la polarisation- Dépendance au champ électrique

Comme le montre la *Figure 4.20.a* et *b* ci-dessous, le cycle d'hystérésis est influencé par la tension appliquée mesurée par PUND et méthode classique, respectivement. La polarisation rémanente augmente avec l'augmentation de la tension appliquée. Ce qui implique que la

polarisation n'est pas saturée pour des tensions inférieures à 10V. Lorsque le champ électrique appliqué augmente, la boucle P-E commence à former une boucle d'hystérésis carrée et ce qui indique un retournement de polarisation (Figure 4.20.a) [35] [49] [50].

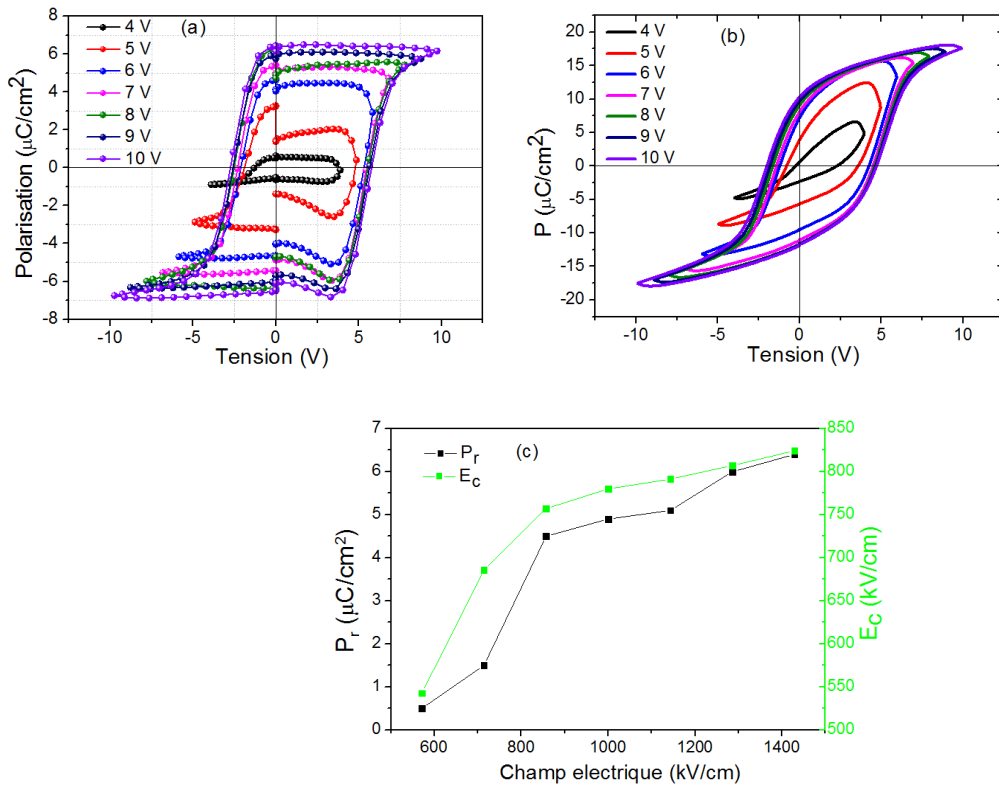


Figure 4.20: Cycle d'hystérésis PUND (a) et DHM (b) mesuré à différentes V_{max} (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 V) pour La structure Pt/BTO (70nm)/SRO (50nm)/STO. c) La polarisation rémanente et le champ électrique coercitif en fonction du champ électrique maximal appliqué extraite de la mesure PUND.

La Figure 4.20.c montre la dépendance de la polarisation rémanente et du champ coercitif avec le champ électrique appliqué. Les valeurs de P_r et E_c augmentent avec l'augmentation de l'amplitude du champ électrique. A faible champ électrique, P_r et E_c augmente rapidement jusqu'à 800 kV/cm, et puis après la polarisation rémanente approche de la saturation tandis que le V_c est légèrement augmenté avec l'augmentation du champ électrique. A champ électrique élevé, où la polarisation tend à se saturer, le courant de fuite continue à augmenter (voir Figure 4.18.c) en augmentant la charge d'espace à l'interface film-électrode ferroélectrique et donc la polarisation totale.

4.3.3 L'effet de la pression d'oxygène sur les propriétés diélectriques

On a vu précédemment que la pression d'oxygène utilisée pendant la croissance a un effet sur la cristallographie et la topographie des films minces de BTO. Aussi, une modification de la pression d'oxygène peut aussi entraîner un changement des propriétés diélectriques du BTO. La pression d'oxygène joue plus particulièrement sur la valeur de la constante

diélectrique. Dans cette partie on va étudier l'effet de la pression d'oxygène sur la valeur de la constante diélectrique, les courants de fuite, et sur la polarisation.

4.3.3.1 L'effet de la pression d'oxygène sur la capacité et la constante diélectrique

La Figure 4.21.a montre la variation de la capacité en fonction de la tension (V) pour des films de BTO déposés à différentes pressions d'oxygène (1-14-120-170-200 mTorr). On peut voir à partir de notre mesure C-V que la capacité augmente avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Les films minces de BTO déposés à une PO_2 élevée (170-200 mTorr) ont une valeur maximale de capacité de $1,13 \cdot 10^{-9}$ (F). Cette valeur de capacité diminue avec la diminution de la pression d'oxygène jusqu'à atteindre une valeur minimale ($2.9 \cdot 10^{-10}$ F) à 14 mTorr. Puis la capacité du BTO augmente légèrement ($4.1 \cdot 10^{-10}$ F) à basse pression d'oxygène (1 mTorr). La valeur de constante diélectrique ϵ_r est donc modifiée lorsque la pression d'oxygène change (Figure 4.21.b et c). La valeur de ϵ_r a été extraite pour chaque pression à partir de l'équation $C = \epsilon_0 \epsilon_r S/d$ et confirmée par la pente des courbes de C_{max} en fonction de la surface S de l'électrode haute (Figure 4.21.b), avec S variant de 10×10 à $100 \times 100 \mu m^2$. On voit clairement que les films minces du BTO déposés à 1-14-120 mTorr ont une faible constante diélectrique, tandis que les films déposés à haute pression d'oxygène ont une constante diélectrique plus élevée (~ 900). A 1 mTorr, nous avons obtenu une valeur de ϵ_r plus élevée à celle mesurée à 14 mTorr.

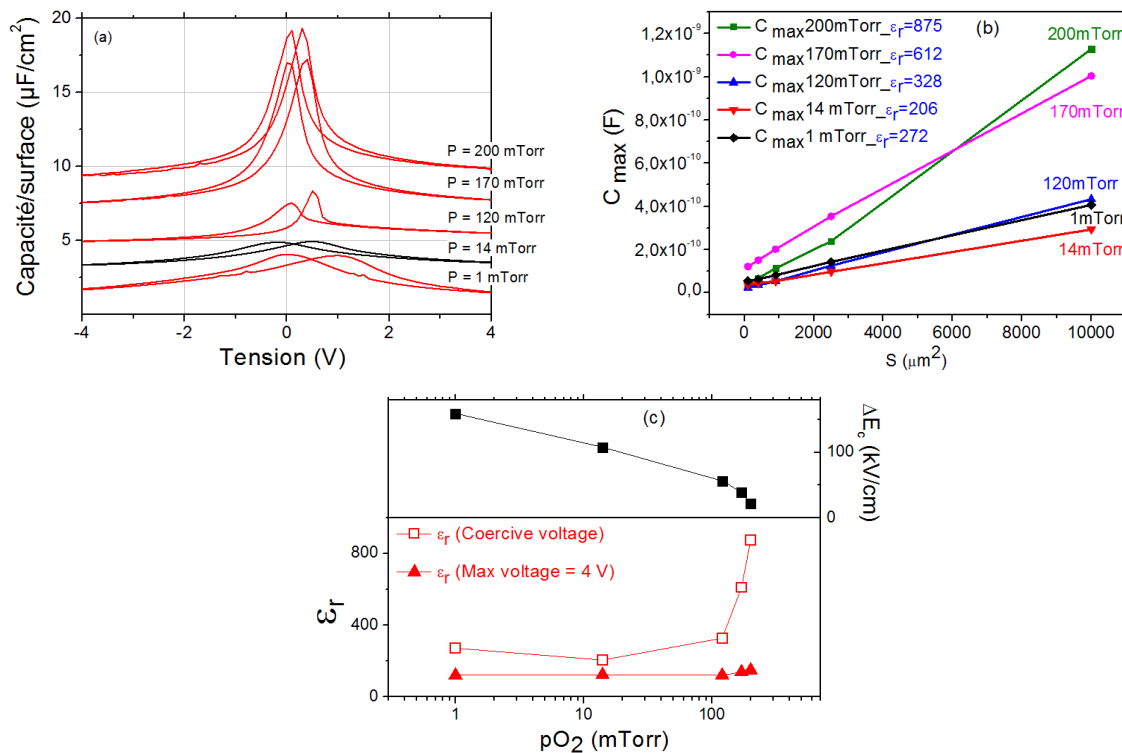


Figure 4.21: a) La capacité en fonction de la tension à 100kHz à différentes pressions d'oxygène. b) Courbes représentant la variation du maximum de la capacité en fonction de la surface d'électrode à

différentes pression d'oxygène. c) La variation de champ coercitive (courbe supérieure) et la constante diélectrique (courbe inférieure) à capacité maximale (carrés) et à la tension appliquée maximale (triangles) en fonction de la pression d'oxygène.

Les propriétés diélectriques du BTO changent avec la pression en gaz réactif lors de de croissance. Nous supposons que la cause des variations de la constante diélectrique à différentes pressions d'oxygène a une autre origine que la non-stœchiométrie cationique dans BTO. Nous suggérons que les variations de la constante diélectrique de BTO avec la pression d'oxygène sont liées à la relaxation de contrainte qui dépend fortement de la pression d'oxygène. Comme indiqué sur les céramiques BTO, la non-stœchiométrie des cations ne peut être considérée comme un facteur qui domine dans le changement de la constante diélectrique [51]. Ainsi l'augmentation de la valeur de ϵ_r à haute pression d'oxygène a été expliqué [16] par les orientations possibles de la polarisation. D'autre part, le pic est plus prononcé à haute pression d'oxygène, avec une dépendance de pression de la constante diélectrique qui rappelle une loi de Curie-Weiss, approchant la contrainte critique pour la polarisation dans le plan [52]. Ainsi, en plus de la suggestion ci-dessus, nous proposons également que cette augmentation de la constante diélectrique en fonction de la pression d'oxygène (près de 900 à 100 kHz) est due à la transition entre le domaine c et le domaine a dans les films BTO.

En ce qui concerne les valeurs de constante diélectrique à 4 V (*Figure 4.21.c*), on constate qu'il présente une variation plus faible (inférieure à 25%) avec la pression qu'autour des tensions coercitives (environ 250%), indiquant une influence de la pression sur la partie non linéaire de la permittivité. En effet, à partir de C (V) à haute tension, dans la zone de contribution ferroélectrique disparaissant, il est possible, en ajustant la dépendance $1 / C^2$ avec la tension (voir *Figure 4.22*), d'estimer la densité de porteur suivant le champ électrique AC utilisé dans la mesure [53]. Une concentration de support $N \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ est extraite pour toutes les valeurs de pression d'oxygène.

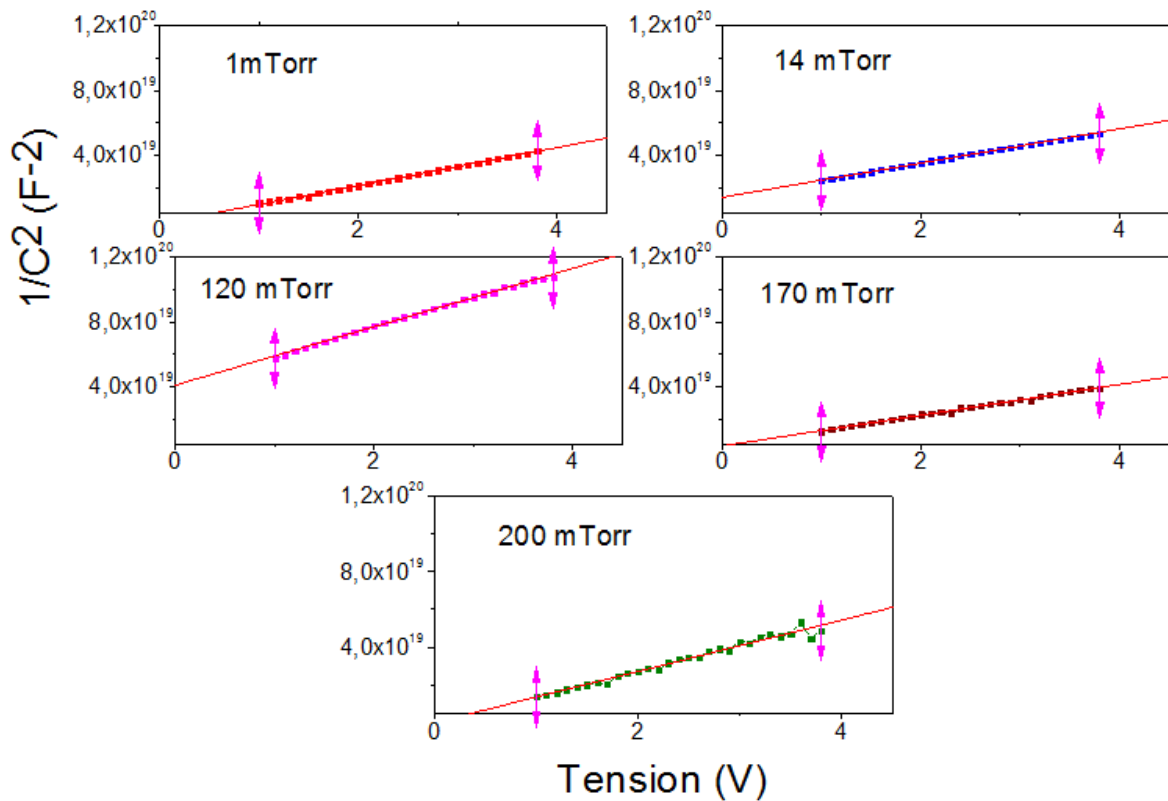


Figure 4.22: Estimation de la densité de porteur à partir de C-V calculée précédemment en traçant $1/C^2$ en fonction de la tension.

On remarque à partir de la Figure 4.21.c (supérieure) que le champ coercitif diminue avec la pression d'oxygène, cela à été confirmé pour toutes les tailles de la surface des électrodes (tableau suivant).

Tableau 6 : la variation de la capacité maximale (C_{max}), le champ coercitif (ΔV_c), et la capacité à l'intersection de BTO avec la pression de dépôt (1-14-120-170-200 mTorr) à différentes S (10-20-30-50-100-200).

| | C_{\max} | | | | | ΔV_c (V) | | | | | C à l'intersection | | | | |
|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 1 | 14 | 120 | 170 | 200 | 1 | 14 | 120 | 170 | 200 | 1 | 1 | 120 | 170 | 200 |
| 10 | $5.5 \cdot 10^{-11}$ | $3.6 \cdot 10^{-11}$ | $2.4 \cdot 10^{-11}$ | $1.2 \cdot 10^{-10}$ | $4.1 \cdot 10^{-11}$ | 0.9 | 0.8 | 0.4 | 0.4 | 0.2 | $5.1 \cdot 10^{-11}$ | $3.5 \cdot 10^{-11}$ | $2.2 \cdot 10^{-11}$ | $1.1 \cdot 10^{-10}$ | $3.9 \cdot 10^{-11}$ |
| 20 | $6.3 \cdot 10^{-11}$ | $4.5 \cdot 10^{-11}$ | $3.6 \cdot 10^{-11}$ | $1.5 \cdot 10^{-10}$ | $6.8 \cdot 10^{-11}$ | 1.1 | 0.7 | 0.5 | 0.3 | 0.2 | $5.9 \cdot 10^{-11}$ | $4.2 \cdot 10^{-11}$ | $3.0 \cdot 10^{-11}$ | $1.3 \cdot 10^{-10}$ | $6.3 \cdot 10^{-11}$ |
| 30 | $8.2 \cdot 10^{-11}$ | $5.4 \cdot 10^{-11}$ | $5.3 \cdot 10^{-11}$ | $2.0 \cdot 10^{-10}$ | $1.1 \cdot 10^{-10}$ | 0.8 | 0.7 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | $7.7 \cdot 10^{-11}$ | $5.2 \cdot 10^{-11}$ | $4.2 \cdot 10^{-11}$ | $1.8 \cdot 10^{-10}$ | $1.1 \cdot 10^{-10}$ |
| 50 | $1.4 \cdot 10^{-10}$ | $9.7 \cdot 10^{-11}$ | $1.3 \cdot 10^{-10}$ | $3.5 \cdot 10^{-10}$ | $2.4 \cdot 10^{-10}$ | 0.8 | 0.7 | 0.4 | 0.4 | 0.2 | $1.3 \cdot 10^{-10}$ | $9.3 \cdot 10^{-11}$ | $9.5 \cdot 10^{-11}$ | $3.1 \cdot 10^{-10}$ | $2.3 \cdot 10^{-10}$ |
| 100 | $4.1 \cdot 10^{-10}$ | $2.9 \cdot 10^{-10}$ | $4.3 \cdot 10^{-10}$ | $1.0 \cdot 10^{-9}$ | $1.1 \cdot 10^{-9}$ | 1 | 0.7 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | $3.7 \cdot 10^{-10}$ | $2.8 \cdot 10^{-10}$ | $2.9 \cdot 10^{-10}$ | $9.6 \cdot 10^{-10}$ | $1.1 \cdot 10^{-9}$ |
| 200 | $1.4 \cdot 10^{-9}$ | | $1.1 \cdot 10^{-9}$ | $3.3 \cdot 10^{-9}$ | | 1.4 | | 1.6 | 0.6 | | $1.3 \cdot 10^{-9}$ | | $8.6 \cdot 10^{-10}$ | $3.2 \cdot 10^{-9}$ | |

En plus du champ coercitif, la capacité à l'interface diminue aussi avec la pression d'oxygène pour les différentes tailles de la surface des électrodes. Pour la capacité maximale mesurée à différentes P_{O_2} , on remarque qu'elle présente un à 14 mTorr puis elle augmente pour atteindre le maximum à haute pression de dépôt (170 et 200 mTorr).

4.3.3.2 L'effet de la pression d'oxygène sur la polarisation

Figure 4.23.a et b représente la polarisation mesurée par PUND et le courant associé de BTO déposé à différentes pressions d'oxygène. Les courbes P-V et I-V sont modifiées aussi lorsque la pression d'oxygène varie. On voit que la valeur de la polarisation rémanente et la forme du cycle d'hystérésis change avec la P_{O_2} . Le cycle PUND n'est pas fermé à 0V pour des P_{O_2} supérieur et inférieure à 14 mTorr. Les pics de retournement de polarisation ferroélectrique sont visibles dans les courbes I-V obtenues par PUND (Figure 4.23.b) pour les BTO déposés à toutes les pressions étudiées, sauf à 1 mTorr.

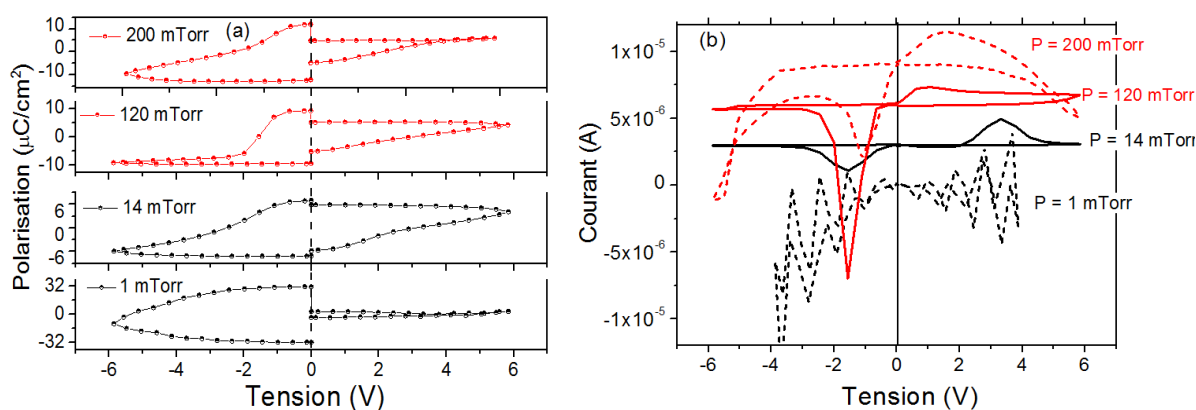


Figure 4.23: a) Cycles d'hystérésis PUND à différentes pressions d'oxygène. b) Le courant associé en fonction de la tension mesuré sur Pt/BTO (70 nm)/SRO (50nm)/STO.

Lorsque la pression de croissance est différente de 14 mTorr, on constate une réponse asymétrique croissante en fonction du signe de tension, avec un pic de retournement de

polarisation plus grand à tension négative qu'à tension positive. L'asymétrie est remarquable à 120 mTorr, alors que le courant de fuite devient un problème à 200 mTorr (Figure 4.23.b). Cette asymétrie peut provenir de différentes polarisations positives (bas) et négatives (vers le haut) dues à un fort effet de champ interne à haute pression d'oxygène. Pour les films déposés à 1 mTorr, le courant de fuite est trop important ce qui empêche la mesure exacte de la polarisation. Dans la littérature, la polarisation de BTO est généralement mesurée par la technique classique et diminue avec l'augmentation de la pression de croissance (oxygène) [13] [16].

4.3.3.3 L'effet de la pression d'oxygène sur les courants de fuite

Tout type de courant de fuite est considéré comme un effet parasite, ce qui réduit considérablement la performance des dispositifs à base de ferroélectriques. Afin de compléter l'étude de l'effet de pression d'oxygène sur les propriétés diélectriques des films de BTO, nous avons réalisé des mesures des courants de fuite à différentes valeurs de P_{O_2} (Figure 4.24.b). Cette mesure I-V a été réalisée en deux fois avec une pré-polarisation afin de retourner la polarisation. Cette étape de pré-polarisation nous permet de mesurer uniquement les courants de fuite. L'application d'une tension continue génère un courant constitué du courant de polarisation et du courant de fuite. L'étape de pré-polarisation élimine ces courants de polarisation (Figure 4.24.a) suivant le protocole :

- Nous pré-polarisons à la tension maximale pendant 60s puis nous descendons à 0V petit à petit en mesurant le courant qui traverse le film de BTO.
- Nous refaisons la même chose en pré-polarisant pendant 60s à une tension minimale et puis nous montons à 0V petit à petit en mesurant le courant qui traverse le film de BTO.

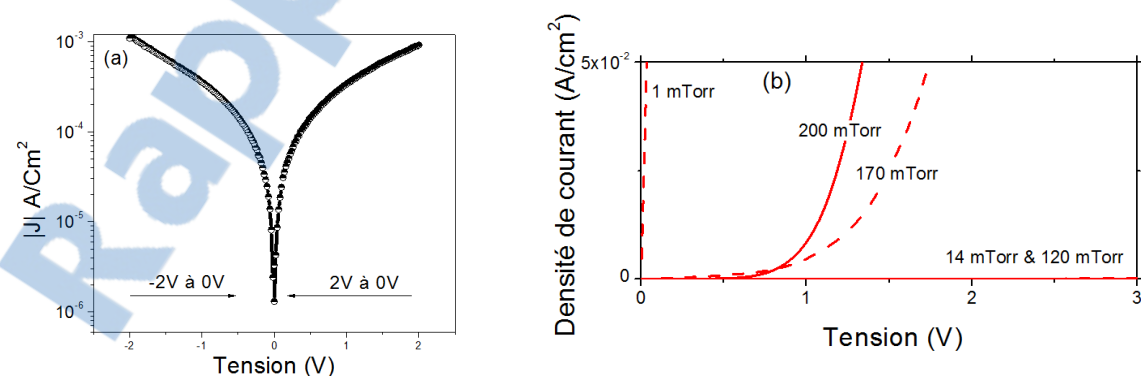


Figure 4.24:a) Courbe $|J|$ -V avec pré-polarisation 60s. b) Le courant en fonction de la tension de la structure Pt/BTO/SRO/STO déposé à différentes pressions d'oxygène pour des tensions positives.

On remarque que le BTO déposé à 200-170-1 mTorr fuit beaucoup en comparant avec celui déposé à 120 et 14 mTorr présente des courants de fuite beaucoup plus important que les films déposés à 120 et 14 mTorr. A 1 mTorr, les valeurs de courant sont plus élevées pour le BTO cela peut être expliqué par la présence des lacunes d'oxygène en grand nombre [54]. La *Figure 4.24.b* démontre que les propriétés ferroélectriques sont fortement influencées par la pression d'oxygène. Sous une pression d'oxygène optimisée (14 mTorr) les valeurs de courant sont plus faibles.

4.3.4 L'effet de la température sur les propriétés diélectriques

L'effet de la température sur les propriétés diélectriques du BTO est important [35] [55] [56] [57]. Des mesures de C-V ont été réalisées à différente température (*Figure 4.26.a*) à l'aide d'un instrument scientifique Linkam (*Figure 4.25*).

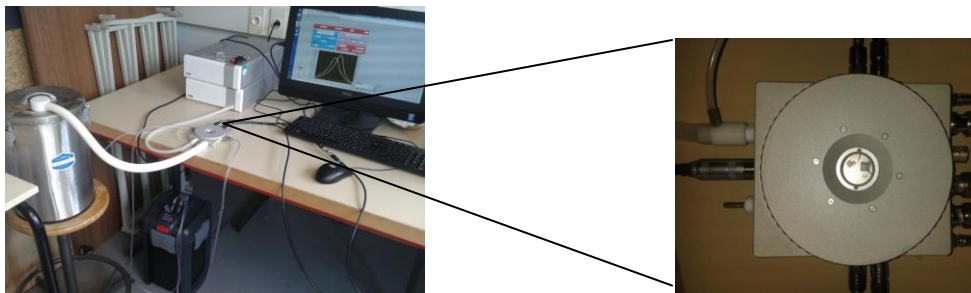


Figure 4.25: Les instruments utilisés pour réaliser les mesures en température.

Ces mesures en température permettent de tracer les variations de constante diélectrique ϵ_r (*Figure 4.26.b*) avec la température. La constante diélectrique augmente avec la température jusqu'à atteindre une valeur maximale correspondante à la transition ferroélectrique-paraélectrique.

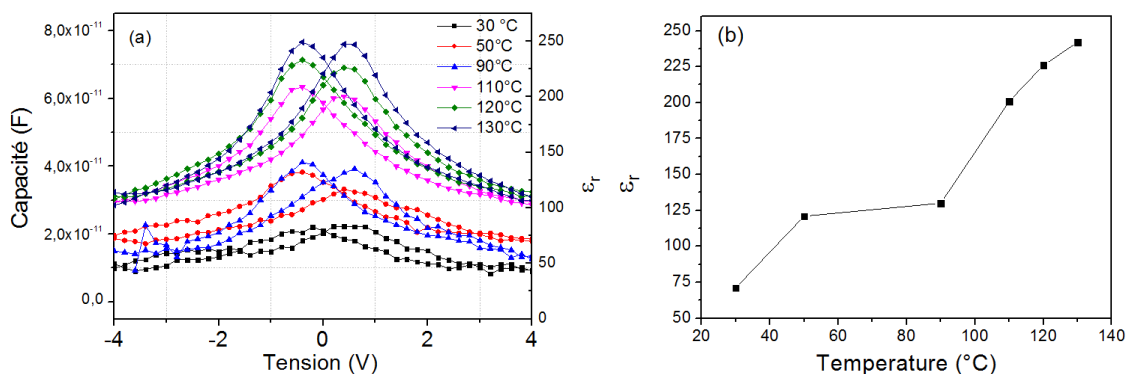


Figure 4.26: a) La capacité en fonction de la tension à 100kHz et à différente température. b) Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température.

Il est important de noter que l'intersection entre l'aller et le retour n'est pas centrée à 0 V, ainsi, les tensions coercitives positives et négatives changent avec la température. Notre mesure en température montre que le BTO est toujours ferroélectrique à 130°C.

4.4 Courant de fuite et mécanismes de conduction

Bien que les matériaux diélectriques ne possèdent que très peu de charges libres, il est essentiel de déterminer les mécanismes de conduction actifs dans ce type de matériau. Il existe cependant des mécanismes de conduction qui peuvent intervenir dans ces matériaux. Ces mécanismes de conduction représentent l'origine du courant, appelé courant de fuite, qui circule dans le diélectrique. Il s'agit de l'émission Schottky limitée par l'interface entre le ferroélectrique et l'électrode [42], de la conduction limitée par les charges d'espace, et de l'émission de Poole-Frenkel [58]. Ils peuvent être séparés en deux catégories : les mécanismes contrôlés par l'interface ou les mécanismes contrôlés par le volume. Bien que les mécanismes de conduction dans les films du BTO aient été étudiés très largement, le sujet est encore controversé et très souvent confus [53] [36] [59] [60] [61].

4.4.1 Conductions limitées par les interfaces

4.4.1.1 L'émission Schottky

Le mécanisme de conduction de type Schottky (thermoionique) est un des mécanismes contrôlés par l'interface [42] [62]. Il est liée à l'injection d'électrons depuis l'électrode dans le ferroélectrique lorsque la tension est suffisante pour franchir la barrière de potentiel formée à l'interface. La présence de cette barrière dépend des matériaux en présence. Le BTO entre les deux électrodes est modélisé par deux contacts Schottky et les porteurs de charge sont les électrons. La densité de courant à travers cette barrière Schottky est donné par [42] [63] [60] :

$$J_{sch} = A T^2 \exp\left(-\frac{q}{kT} \phi_{app}\right) \quad (4.3)$$

$$\phi_{app} = \phi_B^\circ - \sqrt{\frac{q E_{max}}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{op}}} \quad (4.4)$$

Avec A la constante de Richardson, T la température, k la constante de Boltzmann, ϕ_{app} la barrière de potentiel apparente, ϵ_{op} la constante diélectrique dynamique du film, ϕ_B° la barrière de potentiel à 0 V.

4.4.1.2 Schottky interface

L'étude des hétérostructures métal-ferroélectrique-métal adapte les théories générales des contacts métal-semi-conducteur, sauf pour le cas particulier du contact métal-

ferroélectrique en introduisant la polarisation ferroélectrique et les différents propriétés diélectriques. Le BTO est alors considéré comme un semi-conducteur type-n à large bande interdite, Le caractère de type n est une conséquence de la chimie des défauts (voir chapitre1). Un contact Schottky se forme lors du contact de BTO avec l'électrode (Pt en haut, et SRO en bas) suivie d'un transfert de charge pour que les niveaux de Fermi soient à la même énergie (Figure 4.27). A l'interface, on peut connaître la nature de la zone formée dans le BTO (zone de déplétion ou d'accumulation) en comparant les travaux de sortie ϕ des deux matériaux. Le tracé d'une C(V) idéale pour un semi-conducteur de type N présente trois régions associées à ce graphe qui sont : l'accumulation, la déplétion et l'inversion [62].

Si la différence des travaux de sortie $\phi_{\text{métal}} - \phi_{\text{BTO}} < 0$, il se forme une zone d'accumulation.

Si l'inverse, $\phi_{\text{métal}} - \phi_{\text{BTO}} > 0$, il se forme une zone de déplétion dans le BTO. Les travaux de sortie du Pt, BTO, SRO sont respectivement : $\phi_{\text{Pt}} = 5.65 \text{ eV}$ [64], $\phi_{\text{BTO}} \approx 4 - 4.8 \text{ eV}$ [65] [66] [67], $\phi_{\text{SRO}} = 5.2 \text{ eV}$ [67].

Donc, la formation d'une zone de déplétion est la plus probable dans le BTO.

Le contact entre métal-semiconducteur résulte la formation d'une barrière de potentiel à l'interface. Cette barrière de potentiel, connue sous le nom de barrière de Schottky, résulte d'un transfert de charge du semiconducteur dans le métal, ce qui conduit à une zone de déplétion hautement résistive dans le semiconducteur. Le transfert de charge induit également une déformation des bandes d'énergie dans le semiconducteur.

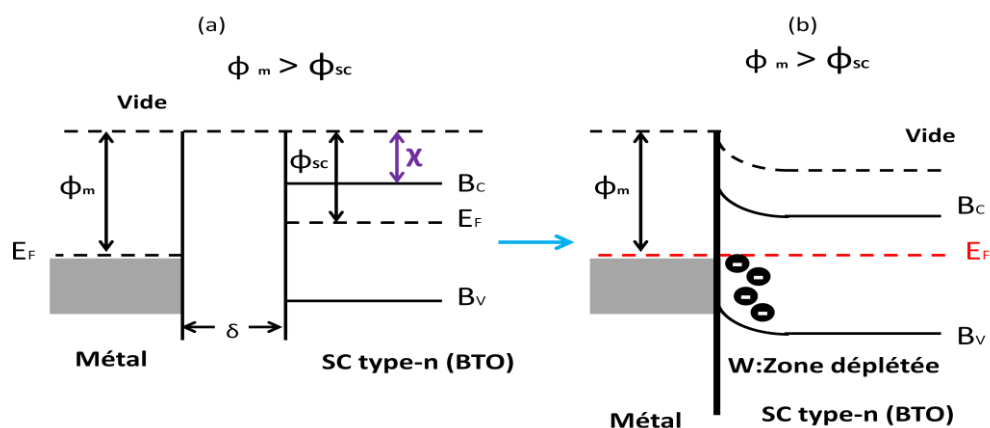


Figure 4.27: Diagramme de la formation d'un contact Schottky dans le cas où $\phi_{\text{métal}} - \phi_{\text{BTO}} > 0$. B_V : bande de valence, B_C : bande de conduction, E_F : niveau de Fermi, ϕ_m : travail de sortie du métal, ϕ_{sc} : travail de sortie du semi-conducteur qui est le BTO, χ : l'affinité électronique, δ : intervalle entre métal-SC. (a) métal et SC ne sont pas en contact. (b) métal et SC en contact.

Lorsque le système métal-semiconducteur est en équilibre, le niveau de fermi du semiconducteur par rapport à celui du métal doit descendre d'une quantité égale au potentiel de contact (potentiel de contact : $\phi_{m\acute{e}tal} - \phi_{BTO}$) et, par conséquent, un champ électrique est produit dans l'intervalle δ . Si la densité des états de surface est suffisamment grande pour compenser toute charge de surface supplémentaire résultant de la diminution δ sans altérer sensiblement le niveau d'occupation E_F , la charge d'espace dans le semiconducteur reste inchangée. En conséquence, la hauteur de barrière est déterminée par la propriété de la surface du semi-conducteur et est indépendante de travail de sortie du métal [42]. Nous avons deux contacts Schottky avec deux zones déplétées (appelé aussi zone de charge d'espace) aux interfaces dans notre structure Pt/BTO/SRO. Le diagramme des bandes d'énergie d'un métal en contact avec un SC type-n sous l'application d'une tension est présenté sur la *Figure 4.28*. Le champ électrique est uniformément reparti dans la couche de BTO. La polarisation de BTO modifie la distribution de champ en particulier aux interfaces. Elle est présentée alors comme la densité de dipôles électriques avec des charges opposées situés au voisinage des interfaces. Le champ maximal à l'interface E_{max} et le potentiel de barrière V_{bi} sont modifiés [53] :

$$E_{max} = \sqrt{\frac{2qN_{eff}(V+V'_{bi})}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}} \pm \frac{P}{\epsilon_0\epsilon_{stat}} \quad (4.5)$$

$$V'_{bi} = V_{bi} \pm \frac{P}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}\delta \quad (4.6)$$

Avec : q : la charge élémentaire, ϵ_0 : la permittivité du vide, ϵ_{stat} : la constante diélectrique statique du BTO, N_{eff} : la densité de charge effective dans la zone déplétée, V : la tension externe appliquée, P : la polarisation, V'_{bi} : le potentiel de barrière avec polarisation, V_{bi} : le potentiel de barrière sans polarisation, δ : la distance entre l'interface et le plan de charge de la polarisation. Le signe \pm est positif dans l'équation (5) lorsque le plan de polarisation est de même signe que la zone de charge d'espace, et négatif dans le cas inverse. Pour l'équation (6), il est positif lorsque la polarisation est chargée positivement, et négatif si c'est l'inverse.

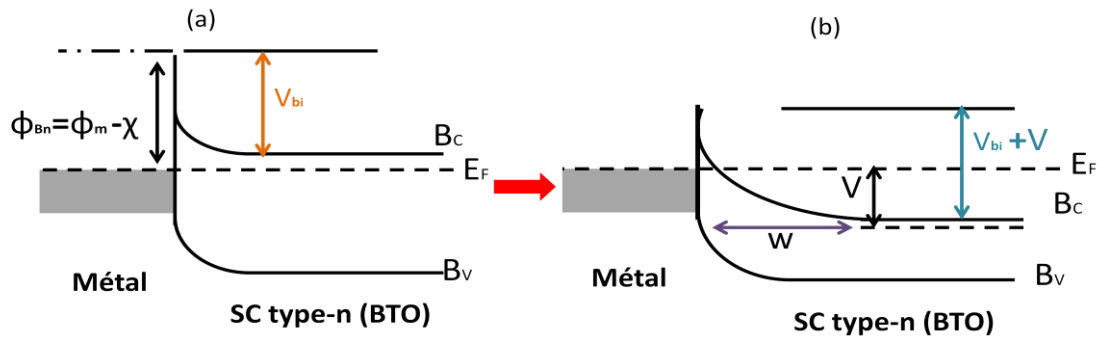


Figure 4.28: Diagrammes de bandes d'énergie pour le métal sur un semi-conducteur de type n sous des conditions de polarisation différentes. (a) équilibre thermique. (b) Polarisation inverse. B_v : bande de valence, B_c : bande de conduction, E_F : niveau de Fermi, V : tension externe, V_{bi} : potentiel de barrière.

Etant donné que le flux de courant dans la structure dépend exponentiellement de la hauteur de la barrière Schottky, la hauteur de barrière de potentiel est la propriété la plus importante de l'interface métal-semiconducteur et détermine les propriétés de transport du contact Schottky. La barrière de potentiel à l'interface métal-semiconducteur conduit à un comportement de redressement du contact de Schottky, c'est-à-dire que le courant qui arrive du semiconducteur vers le métal est plus grand que le cas inverse en raison de la hauteur de la barrière Schottky et de la largeur de déplétion, qui sont modifiés par la tension appliquée. Si une tension positive est appliquée sur le côté métallique, la courbure de la bande est réduite. Il en résulte une réduction de la largeur de déplétion et de la hauteur de barrière potentielle. En conséquence, un grand courant électronique peut circuler du semiconducteur vers le métal. Cette situation est appelée biais direct [42]. Dans le cas contraire, une polarisation négative, appliquée au métal, provoque une augmentation de la largeur de déplétion et une hauteur de barrière de potentiel. Seul un petit courant d'électrons peut s'écouler du métal vers le semi-conducteur. Il s'agit de la situation de polarisation inversée (Figure 4.28).

4.4.2 Conduction limitée par le volume

4.4.2.1 L'émission de Poole-Frenkel

Le mécanisme de Poole Frenkel est contrôlé par le volume [58] [68] [69]. Les électrons traversant le ferroélectrique sautent d'un état localisé, ou piège, à l'autre. Il est souvent observé à fort champ électrique, et il suppose qu'il existe des pièges ionisés dans la bande interdite. L'énergie d'ionisation de ces pièges est activée thermiquement mais également avec la tension appliquée. La densité de courant dû à l'émission de Poole-Frenkel ne dépend que du matériau ferroélectrique et s'écrit [42]:

$$J_{PF} = C_T E \exp\left(-\frac{q}{kT} \left(\phi_T - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_0\epsilon_{op}}}\right)\right) \quad (4.7)$$

Avec ϕ_T l'énergie d'ionisation du piège, C_T une constante qui dépend de la mobilité des porteurs et de leur concentration. Un porteur issu de la bande de conduction peut donc être piégé à la profondeur ϕ_T . Ce porteur peut se dépiéger en acquérant une énergie thermique kT permettant de passer au dessus de la barrière. Ces deux mécanismes de transport (mécanisme de Schottky et Poole-Frenkel) sont très semblables, la barrière à franchir par les porteurs de charge est abaissée par un effet de charge image. Sauf que dans le mécanisme Poole-Frenkel, l'abaissement de la barrière est deux fois plus grand que dans le mécanisme de Schottky du fait que le piège chargé positivement dans le mécanisme Poole-Frenkel est immobile et l'interaction entre l'électron et la charge piège est deux fois plus grande que la force d'image dans le mécanisme de Schottky [70].

4.4.2.2 Le mécanisme limité par la charge d'espace

La conduction dans le ferroélectrique peut également être limitée par les charges d'espace [71]. Ce mécanisme décrit l'évolution du courant lorsque les charges injectées sont plus importantes que les charges intrinsèques. Lorsque l'injection des électrons dans le ferroélectrique est plus grande que le transport des électrons à travers le ferroélectrique, alors il se forme une zone de charges d'espace et la densité de courant s'écrit :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (4.8)$$

Avec μ est la mobilité des porteurs dans le ferroélectrique. En considérant une distribution discrète de pièges, la densité de courant est diminuée d'un facteur θ_f (fraction de charges libres) [72] :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \theta_f \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (4.9)$$

En ce qui concerne les autres formes de distribution, la densité de courant garde la forme [72] :

$$J_{SCLC} \propto V^n \quad (4.10)$$

4.4.2.3 Le mécanisme par saut

Le dernier mécanisme contrôlé par le volume est le mécanisme par saut ou « hopping » [59]. On distingue deux types de mécanismes par saut. Le premier mécanisme qui fonctionne généralement à basse température où les porteurs de charge sautent de piège en piège par un effet tunnel. Il s'agit d'un mécanisme par saut de long variable "variable range hopping" [73]. Et le deuxième mécanisme fonctionne à haute température où les

porteurs de charge sautent de piège en piège. Il s'agit d'une conduction par sauts entre proches voisins (thermiquement activée) [60] [74]. Par conséquent, la conductivité varie selon le type de mécanisme par saut. Dans le cas de la conduction par saut de long variable, elle s'écrit comme suite :

$$\sigma_{hop} \propto \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right) \quad (4.11)$$

T_0 Est la température caractéristique. Par contre, dans le cas de la conduction par saut entre proches voisins, la conductivité prend la forme suivante :

$$\sigma_{hop} \propto \exp\left(-\frac{E_{hop}}{kT}\right) \quad (4.12)$$

Avec E_{hop} représente l'énergie d'activation du saut entre les pièges.

La densité de courant dépend de la tension suivant la formule suivante [60]:

$$J_{hop} \propto \sin h(\alpha V) \quad (4.13)$$

Et
$$\alpha = \frac{qa}{2kTl} \quad (4.14)$$

a : la distance entre deux proches voisins, l : la largeur de la zone de haute résistance.

4.5 Etude expérimentale des mécanismes de conduction

Dans le cas de la structure capacitive Pt/BTO/SRO les électrodes sont asymétriques. Des mesures courant-tension (I-V) à différentes températures sont nécessaires pour étudier les différents mécanismes qui existent. Ces mesures en température ont été réalisées à l'aide de l'instrument scientifique LINKAM (*Figure 4.25*). Cet instrument est équipé des pointes en tungstène et d'un système d'échauffement et de refroidissement afin de réaliser des mesures à haute et à basse température. La méthode de mesure a été déterminée précédemment. Des remarques préalables ont été proposées [75] afin de déterminer le type de mécanisme et distinguer entre la conduction limitée par l'interface et par le volume. Si les courants mesurés à tension positive et à tension négative ne sont pas identiques, la conduction dans ce cas est contrôlée par l'interface. Et si les courants mesurés à tension positive et à tension négative sont identiques, la conduction est alors contrôlée par le volume.

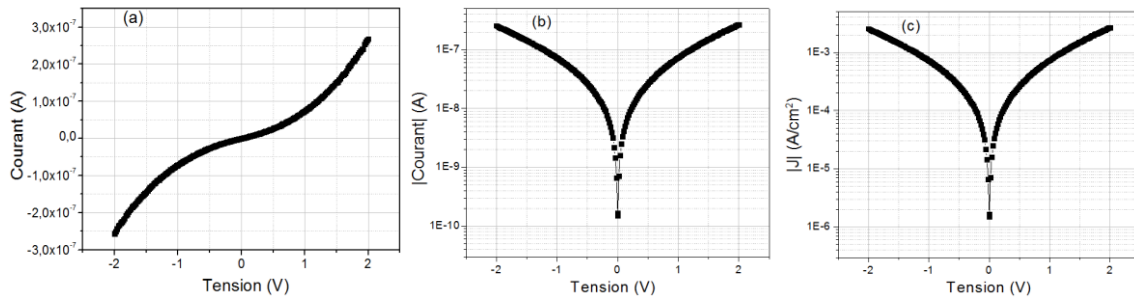


Figure 4.29: a) Courbe I-V à T ambiante en prépolarisant 60s. b) I-V en échelle logarithmique. c) La densité de courant correspondante pour la structure Pt/BTO/SRO/STO déposé à 14 mTorr.

Une caractéristique courant-tension et densité de courant-tension mesurée à température ambiante est présentée dans la Figure 4.29 pour Pt/BTO/SRO/STO. Cette caractéristique courant-tension est fortement non-linéaire, comme attendu dans le cas de formation de contact Schottky aux interfaces Pt/BTO et BTO/SRO. A des tensions positives, l'interface Pt/BTO (électrode supérieur) est celle qui contrôle le passage du courant. Par contre, lorsque la tension est négative, l'interface BTO/SRO est celle qui contrôle le passage du courant. Des mesures I-V à différentes température (30-145°C) ont été réalisées afin d'étudier le mécanisme de conduction qui régit les courants de fuite dans le BTO (Figure 4.30).

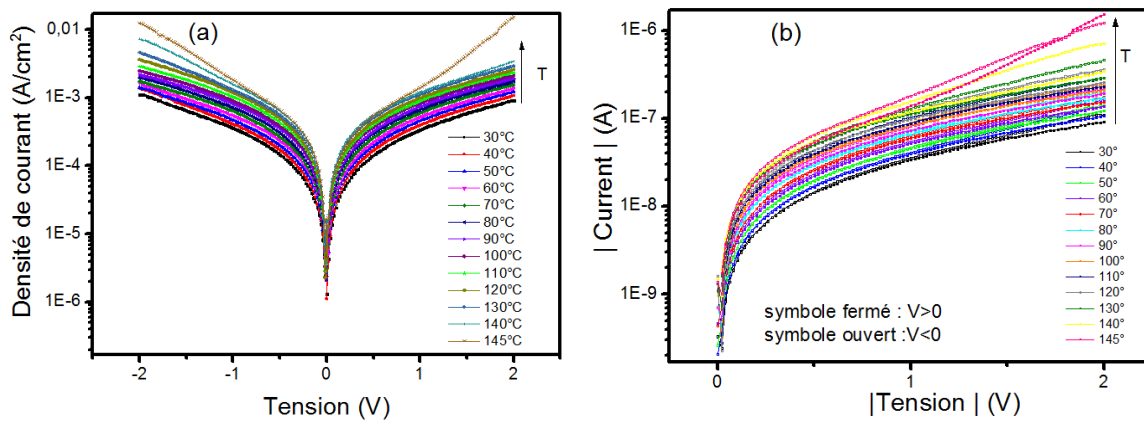


Figure 4.30: a) La densité de courant en fonction de la tension mesurée à différente température. b) Courbe $|I| - |V|$ à différente température pour Pt/BTO (70nm)/SRO (50nm)/STO déposé à 14 mTorr.

On voit que les courants de fuite augmentent légèrement quand la température augmente de 30 °C jusqu'à 145°C (Figure 4.30.a). Les parties positives et négatives de l'I-V sont asymétriques. Les courants mesurés à tension positives sont plus faibles que ceux mesurés à tension négatives pour chaque température allant de 30°C jusqu'à 145°C. Ceci peut être expliqué du fait que les électrodes utilisées sont différentes. Cette asymétrie favorise la conduction limitée par l'interface.

4.5.1 L'effet de la pression d'oxygène sur le courant de fuite

Des mesures de courant de fuite dépendant de la température ont été effectuées sur des films BTO déposés à différentes pressions d'oxygène. La Figure 4.31 présente l'I-V mesurée à différentes températures pour le BTO déposé à une pression faible (1 mTorr), intermédiaire (14 mTorr) et élevée (200 mTorr), respectivement. On peut voir que le courant de fuite varie moins avec la température pour le BTO déposé à une faible pression d'oxygène. Inversement, pour le BTO déposé à une pression d'oxygène élevée (200 mTorr), le courant varie beaucoup plus avec la température en comparant avec le BTO déposé à 1 et 14 mTorr.

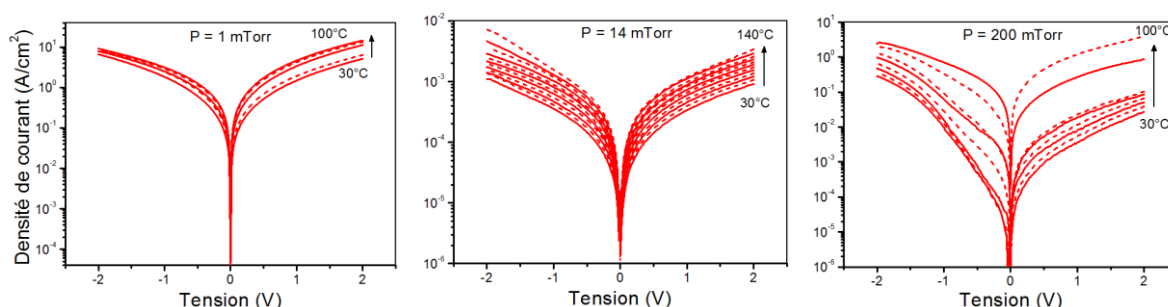


Figure 4.31: La densité de courant en fonction de la tension mesurée à différente température pour des échantillons déposés à différentes pressions d'oxygène. Pt/BTO (70 nm)/SRO.

4.5.2 Le mécanisme de Schottky

Dépendance en température du mécanisme de Schottky

La Figure 4.32 représente la variation de $\ln\left(\frac{J_{Sch}}{T^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les films de BTO déposés à différentes pressions d'oxygène. On remarque que le mécanisme de conduction est gouverné par l'interface pour le BTO déposé à une pression d'oxygène ≤ 14 mTorr. L'injection des charges à l'interface est une émission thermoionique. Ce mécanisme de conduction est couramment rencontré pour le transport de charges à travers des condensateurs métal-ferroélectrique-métal, fortement soutenue par des graphes I-V asymétriques dépendant de l'électrode limitant l'injection. La dépendance en température et en champ de la densité de courant J pour l'émission thermoionique sur une barrière Schottky polarisée en sens inverse est donnée par [42] :

$$\ln\left(\frac{J_{Sch}}{T^2}\right) = \ln(A) - \frac{q}{kT} \phi_{app} \quad (4.15)$$

La pente varie avec la température, et elle est proportionnelle à la barrière apparente ϕ_{app} qui dépend de la tension appliquée (équation 4).

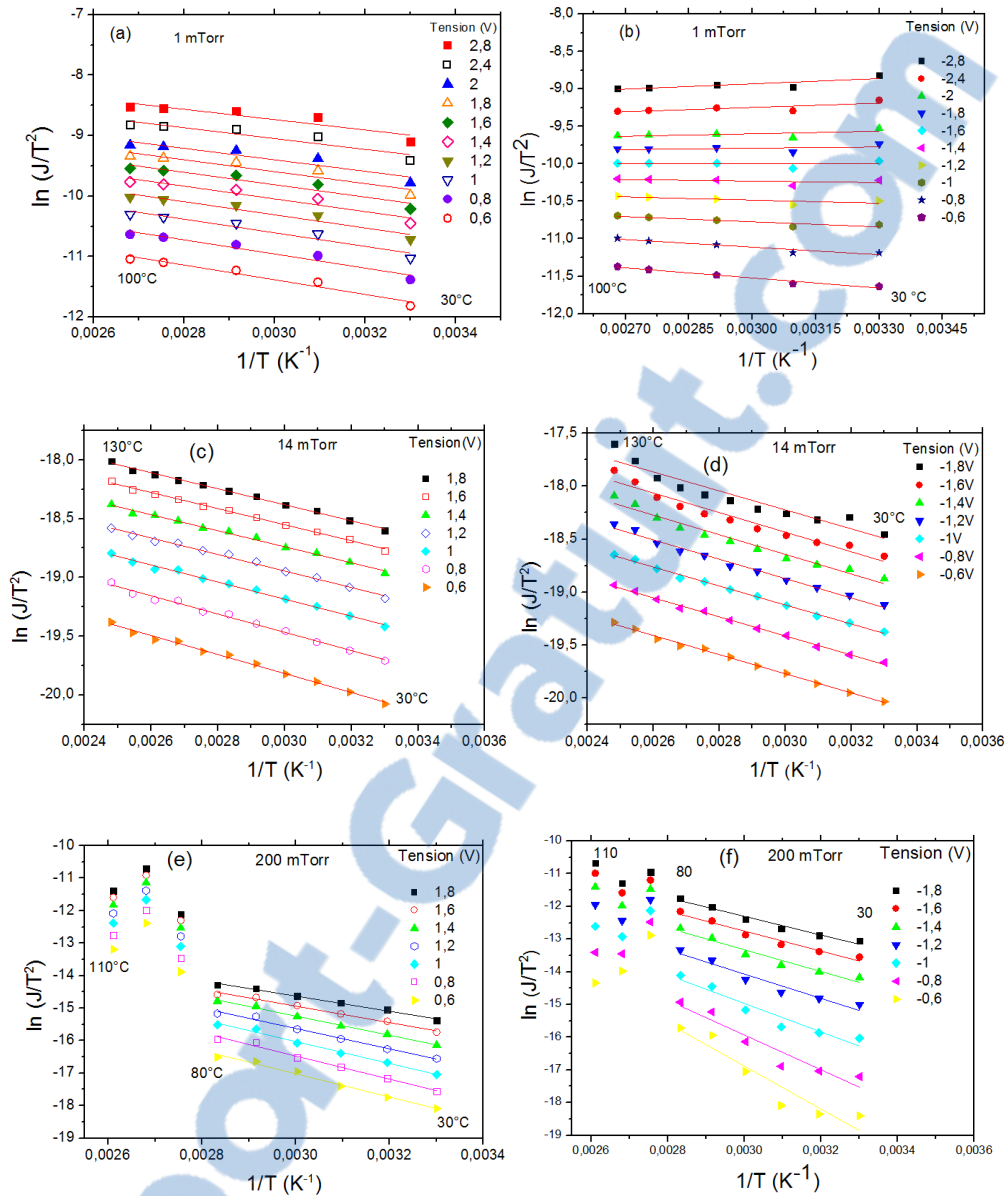


Figure 4.32: $\ln(I/T^2)$ en fonction de $1/T$ correspond au mécanisme de Schottky pour BTO déposé à 1 mTorr pour les tensions positives (a) et négatives (b). BTO déposé à 14 mTorr pour les tensions positives (c) et négatives (d). Et BTO déposé à 200 mTorr pour les tensions positives (e) et négatives (f). L'empilement Pt/BTO (70nm)/SRO (50nm).

Nous avons extrait les valeurs de ϕ_{app} (pente), et A (ordonnée à l'origine), à partir des droites $\ln\left(\frac{J_{Sch}}{T^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

Dans le cas d'une couche complètement déplétée, le champ à l'interface s'écrit :

$$E_{max} = E = \frac{V}{d} \quad (4.16)$$

Avec d l'épaisseur de la couche de BTO.

ϕ_{app} Est une fonction de $V^{1/2}$:

$$\Phi_{app} = \Phi_B^\circ - \sqrt{\frac{qV}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{op} d}} \quad (4.17)$$

À partir de la densité de porteur extraite des mesures C-V et de la constante diélectrique dans la gamme 200-300, la largeur de la zone déplétée peut être estimée [42] à environ 20 à 60 nm. La couche de BTO est considérée partiellement déplétée ($V_{bi} \ll V$). Le champ à l'interface, et la barrière apparente s'écrit [53] [42] :

$$E_{max} = \sqrt{\frac{2qN_{eff}(V+V_{bi})}{\epsilon_0 \epsilon_{stat}}} \quad (4.18)$$

$$\Phi_{app} = \Phi_B^\circ - \sqrt{\frac{q}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{op}}} \left(\frac{2qN_{eff}V}{\epsilon_0 \epsilon_{stat}} \right)^{1/4} \quad (4.19)$$

Un modèle a été développé [53] afin de prendre en compte l'aspect ferroélectrique du BTO qui est négligé dans l'équation (19). En considérant aussi $V_{bi} \ll V$ et $\sqrt{\frac{2qN_{eff}V}{\epsilon_0 \epsilon_{stat}}} \ll \frac{P}{\epsilon_0 \epsilon_{stat}}$, la barrière apparente est modifiée :

$$\Phi_{app} = \left(\Phi_B^\circ - \sqrt{\frac{qP}{4\pi \epsilon_0^2 \epsilon_{stat}}} \right) - \sqrt{\frac{q^2 N_{eff} V}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_{op} P}} \quad (4.20)$$

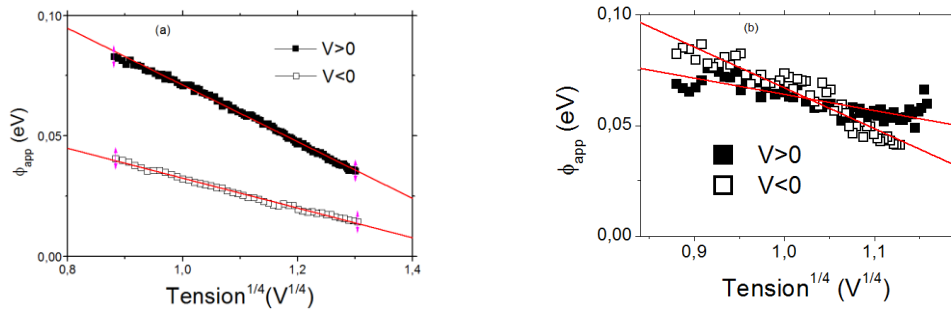


Figure 4.33: ϕ_{app} en fonction de $V^{1/4}$ pour des tensions positives et négatives pour les films de BTO déposé à 1 mTorr (a) et 14 mTorr (b). Les valeurs de ϕ_{app} sont extrait à partir des pentes de $\ln\left(\frac{I_{Sch}}{T^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

Nous avons tracé la variation de la barrière apparente en fonction du champ à l'interface (Figure 4.33). La polarisation du BTO peut altérer la dépendance en tension de ϕ_{app} . De la courbe ϕ_{app} en fonction de $V^{1/4}$, on peut extraire la barrière à 0 V Φ_B° (ordonnée à l'origine) (expression 20).

Avec l'injection de charge contrôlée par l'interface pour les films déposé à basse pression d'oxygène, différentes valeurs de la barrière sont extraites, en fonction de la pression de

croissance et de la polarité de la tension sur l'électrode supérieure (+ haut ou bas): $0,09 \pm 0,01$ eV (-) et $0,19 \pm 0,02$ eV (+) pour 1 mTorr, et de $0,25 \pm 0,06$ eV (-) et $0,14 \pm 0,03$ eV (+) Pour 14 mTorr, respectivement. Des valeurs similaires de la hauteur de la barrière ont été rapportées pour Pt/BTO/SRO (0,22 eV Pt (+), 0,22 eV SRO (-)) [76].

Nous supposons que BTO déposé à 200 mTorr ne présente pas l'émission thermoionique en raison de l'excès en Ti. En effet, pour les films riches en Ti, l'excès de Ti s'accumule, probablement sous la forme de TiO_x , entre des grains en colonne de BTO stœchiométrique [21]. Différents régimes de croissance présentés dans les films minces BTO à faible et haute pression d'oxygène peuvent changer le type de conduction dans chaque régime. La valeur du courant dépend donc du champ électrique à l'interface. L'état d'interface et notamment les défauts à l'interface jouent donc un rôle important. Ces défauts peuvent modifier la barrière à l'interface à 0 V. Ils sont également susceptibles de favoriser des mécanismes d'injection de charges assistés par les défauts.

Dépendance en tension du mécanisme de Schottky

Dans le cas d'une couche de BTO partiellement déplétée, l'émission thermo-ionique à l'interface avec un abaissement de la barrière par effet Schottky est présentée par les courbes $\ln(I/T^2)$ en fonction de $V^{1/4}$ (Figure 4.34). En effet, d'après (4.17), (4.18) et (4.30), dans ce cas, $\ln(I/T^2)$ en fonction de $V^{1/4}$ est donnée par :

$$\ln\left(\frac{J_{Sch}}{T^2}\right) = \left(\ln(A) - \frac{q}{kT}\Phi_B^\circ\right) - \left(\frac{q}{kT}\sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{op}}}\left(\frac{2qN_{eff}}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}\right)^{1/4}\right)V^{1/4} \quad (4.21)$$

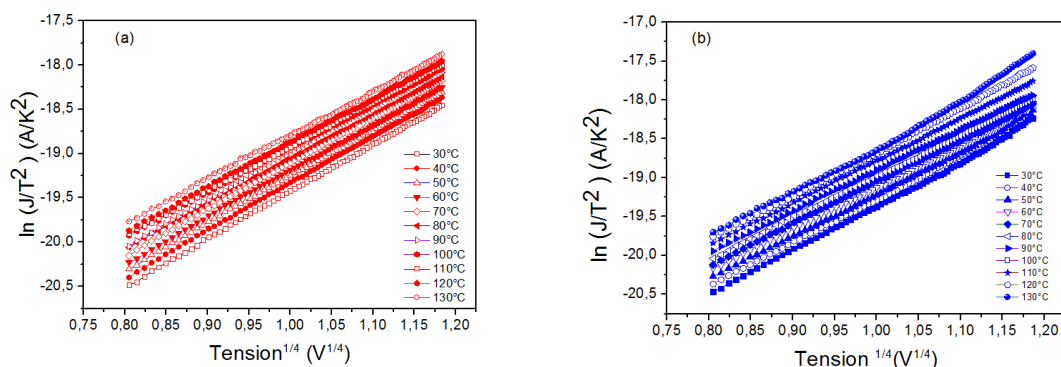


Figure 4.34: $\ln(I/T^2)$ en fonction de $V^{1/4}$ pour les tensions positives. b) pour des tensions négatives. Pour Pt/BTO (70nm)/SRO (50nm) déposé à 14 mTorr.

La Figure 4.34 montre la présentation de Schottky dépendante de la tension. À partir de la même équation pour l'émission thermoionique dans un contact inversé, nous avons tracé $\ln(J/T^2)$ en fonction de la racine cubique de la tension.

On peut obtenir N_{eff} à partir de la pente de la droite $\ln(I/T^2)-V^{1/4}$. En considérant $\epsilon_{\text{stat}} = 100$ et $\epsilon_{\text{op}} = 5.8$, on trouve $N_{\text{eff}} = 1,7 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Cette valeur est de même ordre à celle trouvée lors des mesures C-V à 100 kHz.

4.5.3 Le mécanisme de Poole-Frenkel

L'électron se sert des défauts dans l'oxyde comme étape de relais pour le traverser en passant d'un piège à un autre par activation thermique. Ce processus, nécessitant moins d'énergie que l'émission thermoionique, est donc plus probable. En vérifiant maintenant le mécanisme de Poole-Frenkel, l'expression (7) montre que $\ln(I/V)$ varie avec $V^{1/2}$, en considérant que le champ électrique est le champ moyen V/d :

$$\ln\left(\frac{J_{\text{PF}}}{V}\right) = \left(\ln\left(\frac{C_T}{d}\right) - \frac{q}{kT} \phi_T\right) - \left(\frac{q}{kT} \sqrt{\frac{q}{\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{op}}d}}\right) V^{1/2} \quad (4.22)$$

Un tracé Poole-Frenkel, i.e. $\ln(I/V)$ en fonction de $V^{1/2}$ est présenté sur la *Figure 4.35*. Dans le mécanisme Poole-Frenkel, l'abaissement de la barrière est deux fois plus grande que dans le mécanisme de Schottky du fait que le piège chargé positivement dans le mécanisme Poole-Frenkel est immobile et l'interaction entre l'électron et la charge Piège est deux fois plus grande que la force d'image dans le mécanisme de Schottky. On voit que la dépendance en tension du courant de Poole-Frenkel est proche de la dépendance en tension du courant de Schottky $\ln(I/T^2)$ en fonction de la tension présenté sur la *Figure 4.34*.

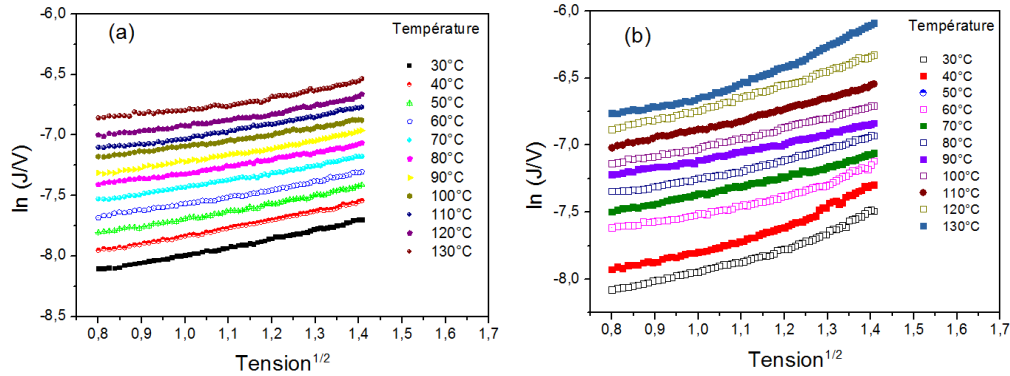


Figure 4.35: a) Tracé Poole-Frenkel $\ln(J/V)$ en fonction de $V^{1/2}$ pour les tensions positives. b) pour des tensions négatives. Pour Pt/BTO (70nm)/SRO (50nm), BTO déposé à 14 mTorr.

A partir de la pente de la droite $\ln(I/V)-V^{1/2}$ on peut extraire ϵ_{op} , on trouve 9,7.

4.5.4 Le mécanisme par sauts

Considérant maintenant le mécanisme par saut appelé aussi appelé le mécanisme thermiquement activé. Lorsque le mécanisme de conduction est assuré par saut ionique, l'expression de la densité du courant est donnée par :

$$\ln \sigma \propto \ln \left(\frac{I}{V} \right) \propto - \frac{E_{hop}}{kT} \quad (4.23)$$

$\ln (I/V)$ est proportionnel à $1/T$ (Figure 4.36). C'est ce qui est observé pour BTO déposé à $P \leq 14 \text{ mTorr}$, ainsi à 200 mTorr pour $T < 80^\circ\text{C}$.

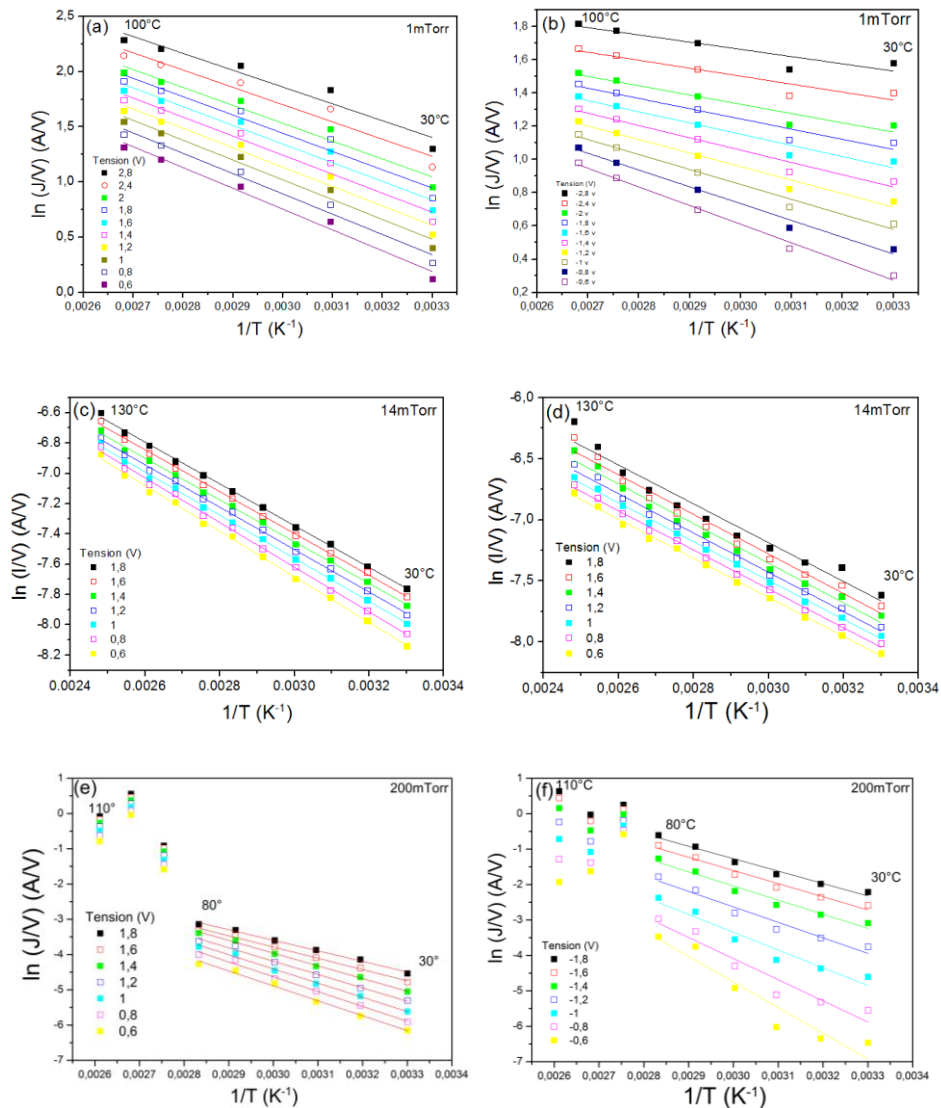


Figure 4.36 : a) $\ln (I/V)$ en fonction de $1/T$ correspond au mécanisme par saut pour BTO déposé à 1 mTorr pour les tensions positives (a) et négatives (b). BTO déposé à 14 mTorr pour les tensions positives (c) et négatives (d). Et BTO déposé à 200 mTorr pour les tensions positives (e) et négatives (f). L'empilement Pt/BTO (70nm)/SRO (50nm).

La pente des droites $\ln(I/V)$ en fonction de $1/T$ nous permet d'extraire E_{hop} (Figure 4.37) pour BTO déposé à différentes pressions d'oxygène. On voit que la pente des droites n'est pas tout à fait constante spécialement pour BTO déposé à très basse (1 mTorr) et très haute (200 mTorr) pressions d'oxygène. Elle est légèrement constante pour BTO déposé à 14 mTorr et est égale 0,13eV. Les mesures aux tensions positives et négatives donnent à peu près le même résultat pour 14 mTorr. Cette énergie d'activation permet aux porteurs de charge de sauter d'un piège à un autre voisin. On voit que la valeur de E_{hop} est proche aux valeurs de ϕ_{app} calculés avant dans le mécanisme de Schottky. Ce mécanisme à été favorisé dans la littérature pour les films de BTO [59] [60]. Nous avons constaté que la variation d'énergie d'activation avec la tension pour BTO déposé à 1 mTorr et 200 mTorr est du aux courant de fuite présent dans ces films minces. Ce qui implique des valeurs différentes de E_{hop} pour des tensions positives et négatives dans le même film.

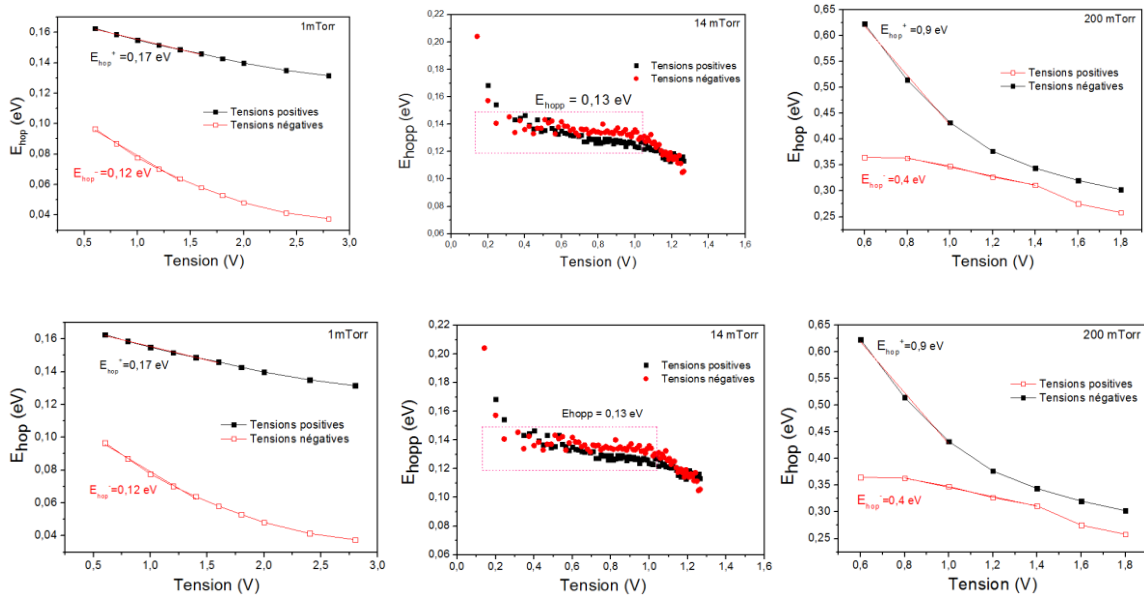


Figure 4.37: a) $\ln(I/V)$ en fonction de $1/T$ pour les tensions positives. b) pour des tensions négatives. c) E_{hop} retirée des droites $\ln(I/V)-1/T$ en fonction de V . Pour Pt/BTO (70nm)/SRO (50nm).

Ainsi, le courant pour le mécanisme par saut peut être exprimé en tension suivant les formules:

$$J_{hop} \propto \sinh(\alpha V) \quad \text{Avec} \quad \alpha = \frac{qa}{2kTl} \quad (4.24)$$

Lors de la mesure du courant en fonction de la tension, le courant mesuré change de signe avec la tension à $V_0 = 0V$. Dans ce cas, on ne tient pas compte de l'effet de charge. En traçant I en fonction de $\sinh(\alpha V)$, on ajuste le paramètre α pour avoir une droite pour les différentes températures étudié (Figure 4.38.a et b). En outre, le paramètre α dépend de $1/T$

(Figure 4.38.c) sauf pour des températures supérieures à 100°C. On trouve que α est compris entre 0.7 et 1.

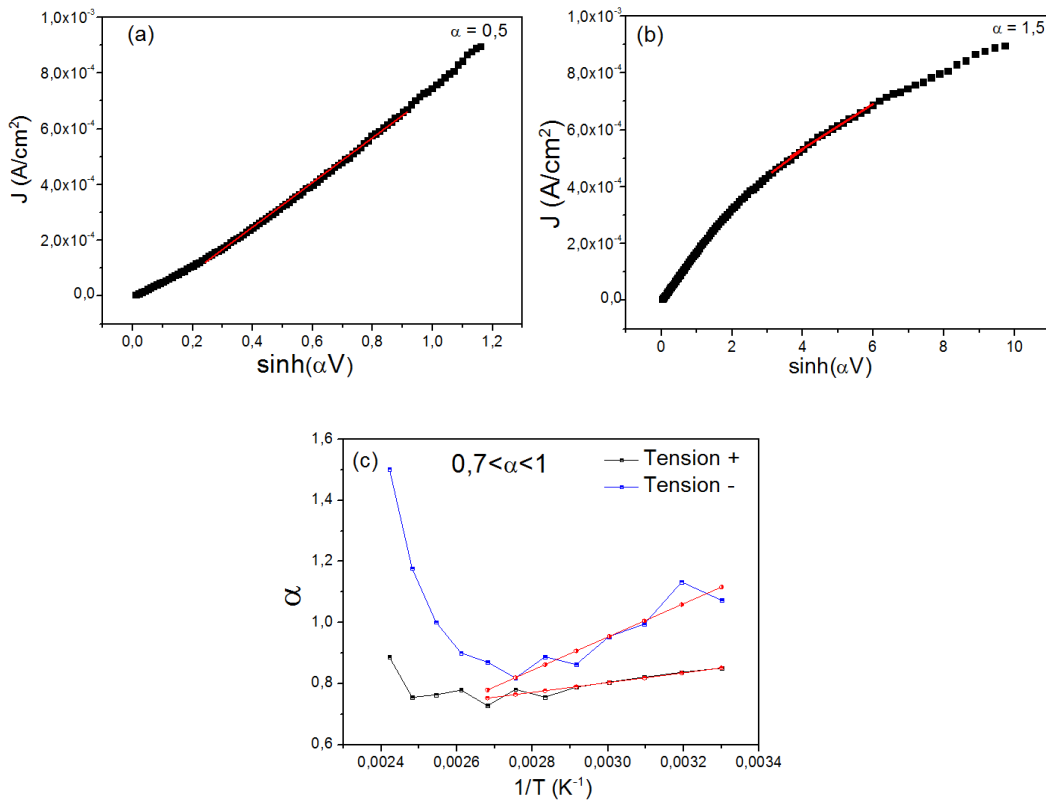


Figure 4.38: a) I en fonction de $\sinh(\alpha V)$ pour les tensions positives à 303 K avec $\alpha = 0,5$. b) I en fonction de $\sinh(\alpha V)$ pour les tensions positives à 303 K avec $\alpha = 1,5$. c) α en fonction de $1/T$. elle est déterminée pour chaque température afin d'avoir une droite en traçant I (ou $-I$) en fonction de $\sinh(\alpha V)$. Pour Pt/BTO (70nm)/SRO (50nm), BTO déposé à 14 mTorr.

Nous avons vu que les fuites dans les ferroélectriques sont généralement de deux types, l'émission limitée par l'interface, et l'émission limitée par le volume. L'étude de transport dans les couches d'oxydes minces peut avoir plusieurs mécanismes de conduction dans le même film vu que chacun des mécanismes semblait être présent dans leurs mesures. Nous avons constatés que la conduction est limitée par l'interface pour BTO déposé à $P \leq 14$ mTorr. Ce qui n'est pas le cas pour BTO déposé à haute pression d'oxygène. Pour l'émission limitée par le volume, le mécanisme par saut est aussi présent dans le BTO, ce qui en accord avec Pintilie [60]. A travers nos mesures, la conduction en volume est gouvernée par le mécanisme par saut pour les films déposés de 1 à 14 mTorr, aussi pour les déposés à 200 mTorr pour des températures inférieure à 80 °C.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la structure Pt/BTO/SRO/STO en commençant par la croissance par ablation laser, morphologiques, jusqu'à l'étude des propriétés diélectrique du BTO déposé à différentes pressions d'oxygène. Nous avons mis en évidence le rôle de la pression de croissance sur les différentes propriétés du BTO. Nous avons montrés que le BTO présente deux régimes de croissance varie selon la pression d'oxygène. À basse pression, les films de BaTiO₃ sont très lisses et très contraint avec un grand paramètre de maille hors-plan. En augmentant la pression de croissance, les films présentent deux couches avec différents états de contraintes, comme montré par X-RSM, le BTO présente une couche totalement contrainte à l'interface et une autre couche relaxé sur le dessus. Les propriétés électriques ont également été influencées par la pression d'oxygène pendant la croissance, comme l'augmentation de la constante diélectrique à forte pression d'oxygène pour atteindre une valeur maximale ($\epsilon_r = 875$). Le champ coercitif suit la tendance inverse, il diminue de 140 kV / cm à 1 mTorr pour atteindre 30 kV / cm à 200 mTorr. Nous supposons que cette forte augmentation de ϵ_r provient du voisinage de la transition de phase entre l'axe-c et l'axe-a des films de BTO en changeant la pression de croissance. Ainsi, nous avons fait une étude en montrant le protocole de mesure pour évaluer les courants de fuite. Une analyse des caractéristiques I-V dépendantes de la température a été effectuée, dominé par un mécanisme d'émission thermo-ionique pour BTO déposé dans la gamme basse pression.

Référence

- [1] C. H. Ahn, R. H. Hammond, T. H. Geballe, M. R. Beasley, J. M. Triscone, M. Decroux, O. Fischer, L. Antognazza, and K. Char, "Ferroelectric field effect in ultrathin SrRuO₃ films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 2, p. 206, 1997.
- [2] W. Bensch, H. Schmalke, and A. Reller, "Structure and thermochemical reactivity of CaRuO₃ and SrRuO₃," *Solid State Ionics*, vol. 43, pp. 171–177, 1990.
- [3] B. J. Kennedy, B. A. Hunter, and J. R. Hester, "Synchrotron x-ray diffraction reexamination of the sequence of high-temperature phases in SrRuO₃," *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 22, pp. 2241031–2241034, 2002.
- [4] L. Klein, J. Dodge, C. Ahn, G. Snyder, T. Geballe, M. Beasley, and a. Kapitulnik, "Anomalous Spin Scattering Effects in the Badly Metallic Itinerant Ferromagnet SrRuO₃," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 13, pp. 2774–2777, 1996.
- [5] R. a. Rao, Q. Gan, and C. B. Eom, "Growth mechanisms of epitaxial metallic oxide SrRuO₃ thin films studied by scanning tunneling microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 9, p. 1171, 1997.
- [6] G. Koster, J. S. Dodge, D. H. A. Blank, and M. R. Beasley, "Structure , physical properties , and applications of SrRuO₃ thin films," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 84, no. March, p. 253, 2012.
- [7] R. H. Chae, R. A. Rao, Q. Gan, and C. B. Eom, "Initial Stage Nucleation and Growth of Epitaxial SrRuO₃ Thin Films," *J. Electroceramics*, vol. 4, pp. 345–349, 2000.
- [8] A. Solognac, "Réalisation et étude d'hétérostructures à base du manganite La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ pour des capteurs magnétiques oxydes ultrasensibles," Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [9] C. W. JONES, "The Structure of SrRuO₃ by Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction," *Acta Cryst*, vol. C45, pp. 365–367, 1989.
- [10] P. B. Allen, "Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO₃," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 8, pp. 4393–4398, 1996.
- [11] D. Esteve, "Développement d'une technique de caractérisation optique appliquée au suivi in situ de la croissance d'oxydes fonctionnels par ablation laser pulsé," Université Paris Sud 11, 2010.
- [12] G. Kurij, "Magnetic tunnel junctions for ultrasensitive all-oxide hybrid sensors for medical applications," Université Paris Sud 11, 2016.
- [13] A. P. Chen, F. Khatkhatay, W. Zhang, C. Jacob, L. Jiao, and H. Wang, "Strong oxygen pressure dependence of ferroelectricity in BaTiO₃/SrRuO₃/SrTiO₃ epitaxial heterostructures," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 12, p. 124101, 2013.
- [14] D. Kan and Y. Shimakawa, "Controlled cation stoichiometry in pulsed laser deposition-grown BaTiO₃ epitaxial thin films with laser fluence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 8, pp. 97–100, 2011.
- [15] H. Bea, "Croissance, caractérisation et intégration dans des hétérostructures de films minces du multiferroïque BiFeO₃," UNIVERSITE PARIS 6, 2007.
- [16] C. L. Li, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, and D. F. Cui, "Effect of oxygen content on the dielectric and ferroelectric properties of laser-deposited BaTiO₃ thin films," *J. Phys. Condens. matter*, vol. 13, pp. 5261–5268, 2001.
- [17] J. Gonzalo, R. Gómez San Román, J. Perrière, C. N. Afonso, and R. Pérez Casero, "Pressure effects during pulsed-laser deposition of barium titanate thin films," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 66, no. 5, pp. 487–491, 1998.
- [18] C. Li, D. Cui, Y. Zhou, H. Lu, and Z. Chen, "Asymmetric rocking curve study of the crystal structure orientations for BaTiO₃ thin films grown by pulsed laser deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 136, pp. 173–177, 1998.
- [19] J. Hiltunen, D. Seneviratne, R. Sun, M. Stolfi, H. L. Tuller, J. Lappalainen, and V. Lantto, "Crystallographic and dielectric properties of highly oriented BaTiO₃ films: Influence of oxygen pressure utilized during pulsed laser deposition," *J. Electroceramics*, vol. 22, no. 4, pp. 395–404, 2009.

- [20] T. Zhao, F. Chen, H. Lu, G. Yang, and Z. Chen, "Thickness and oxygen pressure dependent structural characteristics of BaTiO₃ thin films grown by laser molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 10, p. 7442, 2000.
- [21] J. Q. He, E. Vasco, R. Dittmann, and R. H. Wang, "Growth dynamics and strain relaxation mechanisms in BaTiO₃ pulsed laser deposited on SrRuO₃/SrTiO₃," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 12, p. 125413, 2006.
- [22] B. D. Chrisey and K. G. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. 1994.
- [23] K. L. Saenger, "On the origin of spatial nonuniformities in the composition of pulsed-laser-deposited films," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 10, pp. 5629–5635, 1991.
- [24] C. Wu, K. Kruska, and M. R. Castell, "Initial growth stages of titanium and barium oxide films on SrTiO₃(001)," *Surf. Sci.*, vol. 618, pp. 94–100, 2013.
- [25] J. Shin, S. V. K. and A. Y. Borisevich, E. W. Plummer, and A. P. Baddorf, "Layer-by-layer and pseudo-two-dimensional growth modes for heteroepitaxial BaTiO₃ films by exploiting kinetic limitations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 1–3, 2007.
- [26] K. Abe, S. Komatsu, N. Yanase, K. Sano, and T. & Kawakubo, "Asymmetric Ferroelectricity and Anomalous Current Conduction in Heteroepitaxial BaTiO₃ Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36(Part 1), pp. 5846–5853, 1997.
- [27] J. Rault, "Chemical and Electronic Structure of the Metal/Ferroelectric Interface as a Function of Ferroelectric Polarization," L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, 2013.
- [28] D. R. Uhlmann, "Dielectric relaxation in ferroelectrics," *J. non Cryst. Solids*, vol. 133, pp. 1194–1201, 1991.
- [29] L. Pintilie, I. Vrejoiu, D. Hesse, G. LeRhun, and M. Alexe, "Extrinsic contributions to the apparent thickness dependence of the dielectric constant in epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 22, p. 224113, 2007.
- [30] M. Stengel and N. A. Spaldin, "Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors," *Nature*, vol. 443, no. October, pp. 679–682, 2006.
- [31] Y. Bastani, T. Schmitz-Kempen, A. Roelofs, and N. Bassiri-Gharb, "Critical thickness for extrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response in lead zirconate titanate ultrathin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 1, 2011.
- [32] S. K. Streiffner, C. Basceri, C. B. Parker, S. E. Lash, and A. I. Kingon, "Ferroelectricity in thin films: The dielectric response of fiber-textured (BSTO) thin films grown by chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 8, 1999.
- [33] C. Zhou and D. M. Newns, "Intrinsic dead layer effect and the performance of ferroelectric thin film capacitors," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 6, 1997.
- [34] M. D. Nguyen, "Ferroelectric Ferroelectric and and Piezoelectric Piezoelectric properties properties of of epitaxial epitaxial PZT films films and devices devices on on silicon silicon.," university of twente enschede the netherlands, 2010.
- [35] M. N. Kamalasanan, N. D. Kumar, and S. Chandra, "Dielectric and ferroelectric properties of BaTiO₃ thin films grown by the sol-gel process," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 9, pp. 5679–5686, 1993.
- [36] M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, "Physics of thin-film ferroelectric oxides," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 77, no. 4, pp. 1083–1130, 2005.
- [37] R. Bouregba, G. Le Rhun, G. Poullain, and G. Leclerc, "Investigation of thickness dependence of the ferroelectric properties of Pb (Zr 0.6 Ti 0.4) O 3 thin-film capacitors," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 2006, pp. 0–7, 2006.
- [38] S. Habouti, A. Lahmar, M. Dietze, and C. Solterbeck, "Substrate heterostructure effects on interface composition , microstructure development and functional properties of PZT thin films," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 7, pp. 2328–2338, 2009.
- [39] B. Nagaraj, S. Aggarwal, and R. Ramesh, "Influence of contact electrodes on leakage characteristics in ferroelectric thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 1, pp. 375–382, 2001.
- [40] P. Wurfel and I. P. Batra, "Depolarization Field Induced Instability in Thin Ferroelectric Films-experiment and Theory," *Phys. Rev. B*, vol. 8, no. 11, 1973.

- [41] L. J. Sinnamon, M. M. Saad, R. M. Bowman, and J. M. Gregg, "Exploring grain size as a cause for 'dead-layer' effects in thin film capacitors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 4, pp. 703–705, 2002.
- [42] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Second ed. New York, 1981.
- [43] D. Damjanovic, "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics," *Reports Prog. Phys.*, vol. (61)9 1267, 1998.
- [44] Z. G. (Ed. . Ye, *Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: Synthesis, properties and applications*. Elsevier, 2008.
- [45] B. D. Stojanovic, C. Jovalekic, V. Vukotic, and A. Z. Simoes, "Ferroelectric properties of mechanically synthesized nanosized barium titanate. *Ferroelectrics*," *Taylor Fr. Inc.*, vol. 319(1), pp. 65–73, 2005.
- [46] Y. S. Kim, D. H. Kim, J. D. Kim, Y. J. Chang, T. W. Noh, J. H. Kong, K. Char, Y. D. Park, S. D. Bu, J. G. Yoon, and J. S. Chung, "Critical thickness of ultrathin ferroelectric BaTiO₃ films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 10, pp. 1–3, 2005.
- [47] O. Trithaveesak, J. Schubert, and C. Buchal, "Ferroelectric properties of epitaxial BaTiO₃ thin films and heterostructures on different substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 11, p. 114101, 2005.
- [48] C. Jégou, "Integration d'un film mince de Pb (Zr , Ti) O dans une structure capacitive pour applications RF," UNIVERSITÉ PARIS-SUD, 2014.
- [49] S. R. Singamaneni, S. Punugupati, J. T. Prater, F. Hunte, and J. Narayan, "Ferroelectric and ferromagnetic properties in BaTiO₃ thin films on Si (100)," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 9, pp. 1–6, 2014.
- [50] E. Glazkova, K. McCash, C. M. Chang, B. K. Mani, and I. Ponomareva, "Tailoring properties of ferroelectric ultrathin films by partial charge compensation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 1, 2014.
- [51] J. Lee, K. Hong, and J.-W. Jang, "Roles of Ba / Ti Ratios in the Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 9, pp. 2001–2006, 2001.
- [52] N. a. Pertsev, V. G. Koukhar, R. Waser, and S. Hoffmann, "Curie--Weiss-type law for the strain and stress effects on the dielectric response of ferroelectric thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 16, pp. 2596–2598, 2000.
- [53] L. Pintilie and M. Alexe, "Metal-ferroelectric-metal heterostructures with Schottky contacts. I. Influence of the ferroelectric properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 12, 2005.
- [54] G. Y. Yang, G. D. Lian, E. C. Dickey, C. A. Randall, D. E. Barber, P. Pinceloup, M. A. Henderson, R. A. Hill, J. J. Beeson, and D. J. Skamser, "Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO₃. Part II- Insulation resistance degradation under applied dc bias," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 12, pp. 7500–7508, 2004.
- [55] K. Kinoshita and A. Yamaji, "Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 1, pp. 371–373, 1976.
- [56] M. Nakhaei and A. Bahari, "Synthesis and investigation of temperature effects on barium titanate (BaTiO₃) nanostructural and electrical properties," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, pp. 1–10, 2016.
- [57] G. A. Samara, "Ferroelectrics Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the ferroelectric perovskites : PbTiO₃ and BaTiO₃," *Ferroelectrics*, vol. 2, pp. 277–289, 1971.
- [58] J. G. Simmons, "Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal- Insulator-Metal Systems," *Phys. Rev.*, vol. 155, no. 3, 1967.
- [59] L. Pintilie, *Charge transport in ferroelectric thin films (Vol. 1)*. 2011.
- [60] A. G. Boni, I. Pintilie, L. Pintilie, D. Preziosi, H. Deniz, A. G. Boni, I. Pintilie, L. Pintilie, D. Preziosi, H. Deniz, and M. Alexe, "Electronic transport in (La , Sr) MnO₃-ferroelectric- (La , Sr) MnO₃ epitaxial structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 113 (22), pp. 1–10, 2013.
- [61] G. Gerra, A. K. Tagantsev, N. Setter, and K. Parlinski, "Ionic Polarizability of Conductive Metal Oxides and Critical Thickness for Ferroelectricity in BaTiO₃," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96(10), no.

- March, pp. 1–4, 2006.
- [62] Chafé CHEBALLAH, “Doctorat de l’université de toulouse,” Université de Toulouse, 2012.
- [63] L. Pintilie and M. Alexe, “Metal-ferroelectric-metal heterostructures with Schottky contacts . I . Influence of the ferroelectric properties,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 124103, 2005.
- [64] L. Pintilie, I. Vrejoiu, D. Hesse, and M. Alexe, “The influence of the top-contact metal on the ferroelectric properties of epitaxial ferroelectric Pb (Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, pp. 1–6, 2008.
- [65] T. Schulmeyer, S. A. Paniagua, P. A. Veneman, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, A. Mudalige, J. E. Pemberton, S. R. Marder, and N. R. Armstrong, “Modification of BaTiO₃ thin films : adjustment of the effective surface work function,” *ournal Mater. Chem.*, vol. 17 (43), pp. 4563–4570, 2007.
- [66] J. Nowotny and M. Rekas, “Defect Structure, Electrical Properties and Transport in Barium Titanate. V, Work Function,” *Ceram. Int.*, vol. 20 (4), pp. 251–255, 1994.
- [67] X. Fang and T. Kobayashi, “Study of pulsed laser deposition of RuO₂ and SrRuO₃ thin films,” *Appl. Phys. A*, vol. 69 (1), pp. 587–590, 1999.
- [68] J. R. Yeagan and H. L. Taylor, “The Poole-Frenkel effect with compensation present,” *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 12, pp. 5600–5604, 1968.
- [69] K. H. Chen, Y. C. Chen, Z. S. Chen, C. F. Yang, and T. C. Chang, “Temperature and frequency dependence of the ferroelectric characteristics of BaTiO₃ thin films for nonvolatile memory applications,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 89, no. 2, pp. 533–536, 2007.
- [70] P. Li and T.-M. Lu, “Conduction mechanisms in BaTiO₃ thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 17, pp. 14261–14264, 1991.
- [71] R. M. (Ed.). Eichhorn, *Engineering Dielectrics Volume IIA Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior. ASTM International.* 1983.
- [72] P. Zubko, D. J. Jung, and J. F. Scott, “Space charge effects in ferroelectric thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 11, 2006.
- [73] J. S. Ambegaokar, V., Halperin, B. I., & Langer, “Hopping conductivity in disordered systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 4(8), 1971.
- [74] S. M. Sze, “Current transport and maximum dielectric strength of silicon nitride films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 7, pp. 2951–2956, 1967.
- [75] C. Jégou, L. Michalas, T. Maroutian, G. Agnus, M. Koutsourelis, G. Papaioannou, L. Largeau, D. Troadec, A. Leuliet, P. Aubert, and P. Lecoeur, “Temperature dependence of the conduction mechanisms through a Pb(Zr,Ti)O₃ thin film,” *Thin Solid Films*, vol. 563, pp. 32–35, 2014.
- [76] I. Pintilie, C. M. Teodorescu, C. Ghica, C. Chirila, A. G. Boni, L. Hrib, I. Pasuk, R. Negrea, N. Apostol, and L. Pintilie, “Polarization-control of the potential barrier at the electrode interfaces in epitaxial ferroelectric thin films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 4, pp. 2929–2939, 2014.

Chapitre 5 Effet de champ ferroélectrique dans le SRO

5.1 Etude d'effet de champ ferroélectrique dans le SRO

Dans ce chapitre, l'effet de champ ferroélectrique dans l'oxyde conducteur SRO a été étudié. Pour ce faire, nous avons considéré l'interface entre SRO et un matériau ferroélectrique (BTO ou PTO). Les changements de résistance de SRO induits par l'effet de champ ferroélectrique sont très sensibles à la qualité de l'interface SRO/ferroélectrique et notamment à l'épaisseur de SRO. Il est important de trouver des matériaux compatibles qui forment de bonnes interfaces car les pièges à l'interface peuvent fortement filtrer et atténuer le champ électrique appliqué. BTO ou PTO ont été utilisés pour produire un effet de champ. Cette approche à effet de champ ferroélectrique permettra de moduler la densité de porteur dans le SRO et par conséquent de contrôler le comportement électrique du dispositif [1] [2] [3] [4]. On peut également détecter l'état de polarisation non volatile du film mince ferroélectrique, en monitorant la résistance de l'électrode dans la structure capacitive. Pour cela, différentes épaisseurs de SRO ont été utilisés dans les dispositifs (1 jusqu'à 10 nm) afin de déterminer l'épaisseur maximale de SRO qui permet de détecter l'état de polarisation de la couche ferroélectrique.

Nous allons présenter dans ce chapitre quelques notions de base qui permet d'étudier le dispositif à effet de champ ferroélectrique. Les éléments logiques typiques utilisant l'effet de champ dépendent de la variation de la concentration de densité de porteur due au champ dans la région du canal conductrice (SRO). Pour cela, nous décrivons dans ce chapitre un dispositif d'hétérostructure oxyde ferroélectrique/oxyde métallique (SRO) où le changement de résistance dominant est le résultat d'un changement de mobilité significatif dans la région interfaciale ferroélectrique/SRO. L'effet se limite à quelques couches atomiques à l'interface et est réversible en commutant la polarisation ferroélectrique.

Le principe de fonctionnement de dispositif à effet de champ ferroélectrique repose sur l'application d'un champ électrique sur une structure métal/ferroélectrique/SRO. Il comporte trois accès : la grille (ou gate en anglais) accès par l'électrode supérieur de Pt, le drain, et la source accès par l'électrode inférieur de Pt. Le drain et la source sont en contact avec l'oxyde conducteur utilisé (SRO) (voir Figure 5.1). Le concept d'effet de champ avec grille ferroélectrique a été implémenté à l'aide du BTO et PTO comme matériaux ferroélectriques. L'ensemble des caractéristiques de dispositif à effet de champ ferroélectrique sont principalement liées à l'épaisseur t_{ox} du SRO, ainsi qu'à l'épaisseur et la nature (polarisation) du film ferroélectrique servant de grille. Ils sont liés aussi aux

dimensions géométriques de la grille, largeur w (width) et la hauteur h (height). Le renversement de la polarisation de la couche ferroélectrique à travers l'électrode supérieure, Pt, entraîne un changement de résistance de SRO. Le dispositif fonctionne via de gros changements de densité de porteur dans le canal conducteur, qui est contrôlé par la polarisation ferroélectrique.

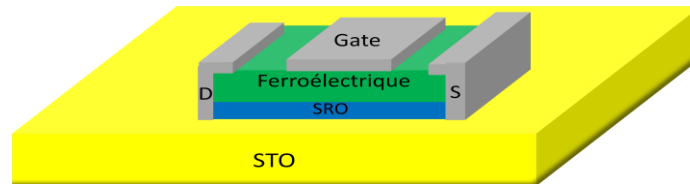


Figure 5.1 : Schéma représentatif du dispositif à effet de champ ferroélectrique composé de Pt/ferroélectrique/SRO/STO.

5.1.1 Etude de propriétés de transport du SRO déposé sur STO

L'étude des propriétés de transport du SRO est nécessaire pour mesurer la densité de porteur, la mobilité, la résistance, et la résistivité. La méthode la plus simple pour contrôler la résistance de SRO est d'utiliser la technique de Van Der Pauw qui est la plus précise pour les structures carrées, mais peut également être utilisée pour des échantillons de formes arbitraires. Pour des analyses plus détaillées, les mesures d'effet Hall permettent de contrôler les valeurs supplémentaires de la densité de porteur et de la mobilité. Les mesures électriques de résistance en fonction de la température ou du champ magnétique permettent de déterminer le mode de conduction des matériaux, ainsi de mesurer la densité et la nature des porteurs de charge, leur mobilité, l'évolution de la résistance et de la résistivité en présence d'un champ magnétique.

D'un point de vue pratique, pour effectuer ces mesures il est nécessaire de réaliser des contacts électriques entre l'échantillon et le système de mesure utilisé. Pour cette étape, différentes configurations existent comme la configuration 4 pointes ou la configuration Van der Pauw (Figure 5.2). Pour la réalisation de ces configurations, des contacts sont effectués avec des fils d'aluminium en utilisant une microsouduse. Cette microsouduse et à l'aide d'ultrasons, permet d'assurer une bonne qualité des contacts (Figure 5.2 à droite).

Des mesures de transport dépendantes de la température ont été effectuées dans le Cryostat d'hélium à cycle fermé modèle 22 Cryodyne de CTI-Cryogenics (Figure 5.2 à gauche). Cet équipement permet de mesurer des échantillons en température de 30K à 300K, avec la possibilité d'appliquer des champs magnétiques jusqu'à 1T à l'aide de deux bobines refroidies à l'eau. Le cryostat peut être tourné autour de son axe longitudinal dans le champ magnétique appliqué.

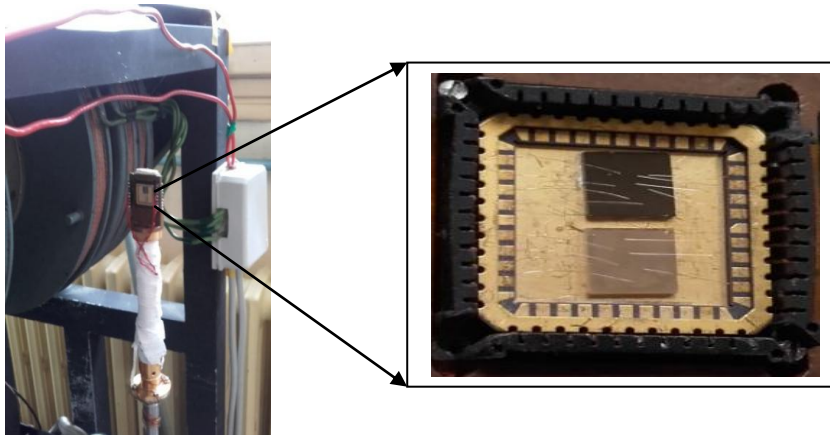


Figure 5.2 : Photographie de système de mesure des propriétés de transport utilisé au C2N. (À gauche) Un échantillon est monté sur le doigt froid du cryostat d'hélium à cycle fermé. Le doigt froid peut être placé au milieu de deux bobines refroidies à l'eau. Le cryostat peut être tourné dans la direction hors-plan. (À droite) l'échantillon filé (wire bonding) est monté avec la laque d'argent sur un support d'échantillon pour les mesures de transport.

Différents types de mesures ont été effectués dans le cadre de ce travail: En fonction de la température, et dépendante du champ magnétique.

5.1.1.1 Effet Hall

Le principe de base qui se situe derrière les mesures Hall consiste à observer la tension Hall produite lorsque les électrons qui flottent d'une extrémité du film à l'autre sont légèrement déviés de leur trajectoire dans la direction perpendiculaire à leur débit. Ce phénomène est observé lors de l'application d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface du film. Ce dernier va créer une force appelée force de Lorentz. Sous l'action de cette force que les électrons vont dévier de leur trajectoire (Figure 5.3).

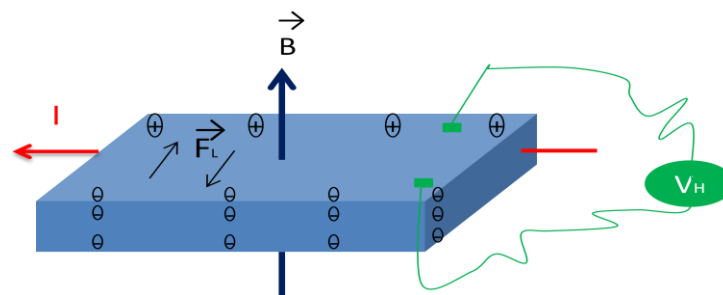


Figure 5.3 : Représentation schématique de la mesure de l'effet Hall avec sous application d'un champ magnétique B dans une configuration Van der Paw.

Il est donc possible de mesurer la densité de porteurs de charges à l'aide de l'équation suivante :

$$V_H = R_H \frac{IB}{t} \quad (5.1)$$

$R_H = \frac{1}{ne}$ Représente le coefficient de Hall, n le nombre de porteurs de charge, t l'épaisseur du film, e la charge de l'électron et B le champ magnétique appliqué.

La mobilité μ des porteurs peut également se calculer avec :

$$\delta = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (5.2)$$

Avec δ la conductivité, ρ la résistivité et e la charge élémentaire.

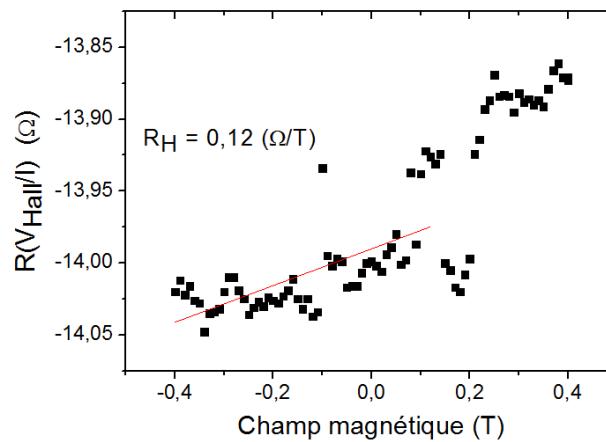


Figure 5.4 : La résistance en fonction de champ magnétique générée par effet Hall.

Nous avons pu déterminer la densité de porteur et la mobilité de SRO à partir des mesures d'effet Hall à 30 K (Figure 5.4). La densité de porteur d'un film mince de SRO de 2 nm est environ 2.8×10^{22} électron/cm³, ce qui est presque comparable aux densités de porteurs de nombreux métaux. La mobilité a été déterminée à température ambiante (300 K). Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus.

Tableau 1 : les résultats de mesure d'effet Hall à 30 K.

| Densité de porteur | Résistivité | R _H |
|---|---------------------------------|------------------------|
| $\sim 2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ | 216 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ | 0.12 Ω/T |

5.1.1.2 Mesure de la résistance de film mince de SRO/STO

Le SRO déposé sur le substrat de STO par ablation laser pulsé a été caractérisé en transport. Pour cela, des mesures dans le cryostat et par la technique de Van der Pauw ont été réalisées, permettant de déterminer l'évolution de la résistance en fonction de la

température (voir *Figure 5.5*). Ceci se fait en appliquant une tension sur deux électrodes voisines et en mesurant le courant à travers les deux autres électrodes.

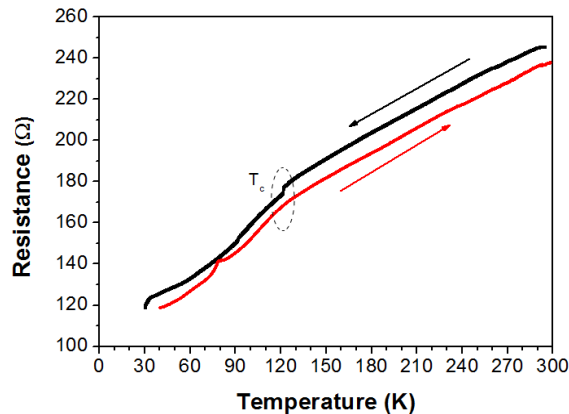


Figure 5.5 : Evolution de la résistance de l'hétérostructure SRO/STO en fonction de la température. Ces mesures ont été effectuées dans un cryostat d'hélium à cycle fermé modèle 22 Cryodyne de CTI-Cryogenics.

La Figure 5.5 montre la mesure de la résistance en fonction de la température d'un film mince de SRO de 2 nm, qui correspond à 5 mailles atomiques, déposé sur STO. Nous avons effectué la mesure dans une gamme de température 30-300 K. La résistance diminue avec la température vu que le SRO est l'un des oxydes métalliques les plus conducteurs. On a également constaté que la température de Curie diminue avec l'épaisseur de film [5] ce qui est le cas pour notre film du SRO de 2 nm (moins épais). Nous avons mesuré une température de Curie de 120 K comparé à la température de Curie publiée qui est de l'ordre de 150 K pour le SRO en couche mince [6].

5.1.1.3 Mesures Van Der Pauw de la résistivité de SRO/STO

Tableau 2 : Résultats de mesures de la résistance, la résistance carrée, et la résistivité de SRO déposé sur le substrat de STO.

| t_{SRO} (nm) | R (Ω) | R_{\square} (Ω) | ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) |
|-----------------------|----------------|----------------------------|--|
| 46 | 16,4 | 74 | 342 |
| 12 | 57,7 | 262 | 314 |
| 4.6 | 130,6 | 592 | 272 |
| 2 | 726,0 | 3290 | 658 |

La résistivité de SRO à été mesurée sur différents films minces ayant différents épaisseurs (varie de 46 nm à 2 nm) par la méthode de Van Der Pauw (voir Tableau 2). Ces mesures ont été réalisées pour observer le changement de résistance de SRO avec l'épaisseur.

5.1.2 Fabrication de dispositif

Les dispositifs électroniques basés sur l'effet du champ ferroélectrique sont obtenus avec deux composants fonctionnels: une grille ferroélectrique et un canal conducteur. Le plus grand défi dans l'obtention d'un dispositif est l'optimisation de chaque étape de traitement. Cependant, il est également nécessaire de combiner toutes ces étapes dans l'ordre afin de préserver les caractéristiques que chaque matériau a dans ses conditions optimales. Pour observer l'effet de champ ferroélectrique dans le SRO, nous avons fabriqué des micro-dispositifs de telle sorte que la polarisation de la grille (BTO ou PTO) puisse être détectée simplement en mesurant le courant source-drain (voir Figure 5.6). À l'aide de techniques de micro-fabrication en salle blanche, les dispositifs ont été réalisés en plusieurs étapes décrites dans cette section.

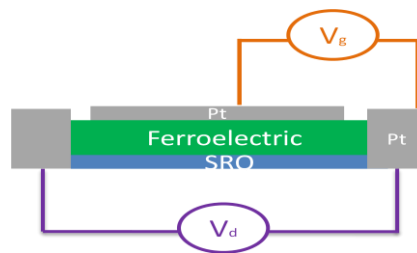


Figure 5.6 : Schéma du dispositif fabriqué composé des empilements d'oxydes et métaux.

En utilisant des processus de fabrication conventionnelle, les différentes étapes de fabrication peuvent être schématisées comme présenté sur la Figure 5.7 :

- (1) Croissance des films composant la structure par PLD (Chapitre 4),
- (2) Gravure des dispositifs définis par lithographie par à faisceau d'ion (IBE pour « Ion Beam Etching »),
- (3) Dépôt des électrodes de contact électrique,
- (4) Libération des structures par lift-off.

Les différentes étapes sont détaillées avec plus de précision dans les parties qui suivent. Les équipements utilisés ont été pour la plupart mis à disposition par la Centrale Technologique Universitaire du C2N.

Trois structures différentes ont été fabriquées.

- Des structures capacitives avec différentes surfaces (30x30, 50x50, 100x100, 200x200 μm^2) pour étudier les propriétés ferroélectriques des films utilisés.
- Des lignes avec différentes dimensions afin de mesurer la résistivité de SRO.
- Les dispositifs d'effet de champ ferroélectrique.

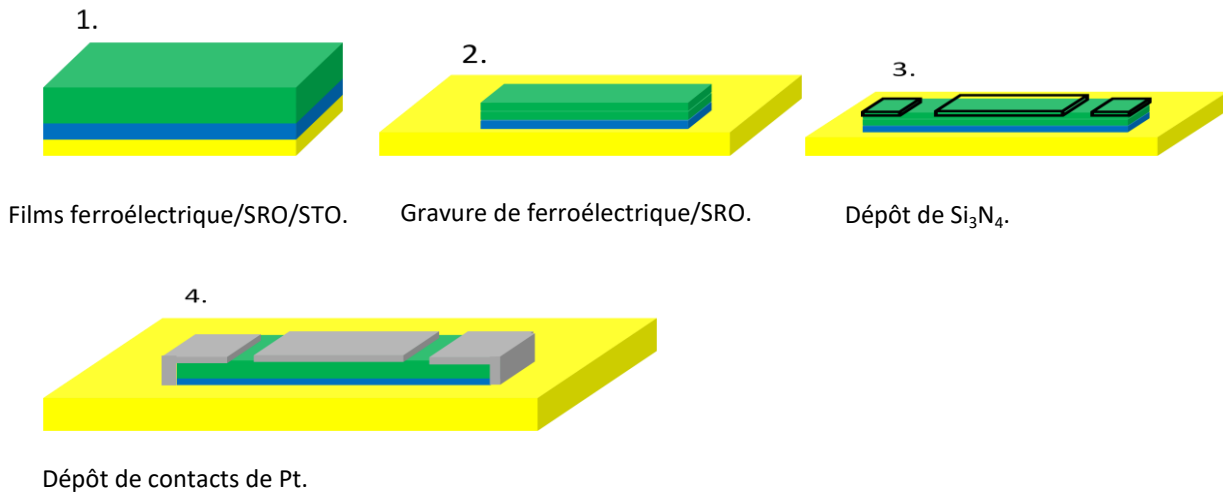


Figure 5.7 : Schéma des étapes de microfabrication d'un dispositif à effet de champ ferroélectrique comprenant la croissance par PLD, une photolithographie, une gravure par faisceau ionique chimiquement assistée (CAIB) et une pulvérisation cathodique. L'épaisseur du SRO varie de 1-10 nm. 1. La structure ferroélectrique/SRO déposé sur le substrat du STO. 2. Une étape de gravure des couches ferroélectrique/SRO pour obtenir le dispositif voulu. 3. Dépôt de nitrure de silicium (Si_3N_4). 4. la structure est complète après le dépôt de contacts métalliques.

Etape 1

La croissance des films mince a été détaillée dans le chapitre 4. De manière systématique, les couches déposées sont analysées en AFM et diffraction des rayons X (DRX) afin de vérifier la morphologie des films et s'assurer d'être en présence de la phase cristalline voulue.

Nous avons utilisé BTO et PTO comme grille ferroélectrique dans nos dispositifs à effet de champ ferroélectrique. Les propriétés structurales et morphologiques des couches ferroélectriques (BTO et PTO) ont été vérifiées. Sur le diagramme DRX hors plan (Figure 9. (a)), les pics correspondants à la phase quadratique de BTO et PTO sont visibles en plus des pics de SRO et du substrat STO.

La rugosité RMS des couches de BTO et PTO mesurée par AFM (voir Figure 5.8. (b) et (c)) est faible (<1 nm). Toute imperfection à l'interface, telle que la formation de phases indésirables ou d'états de piégeage électroniques, compromettra les performances de dispositif.

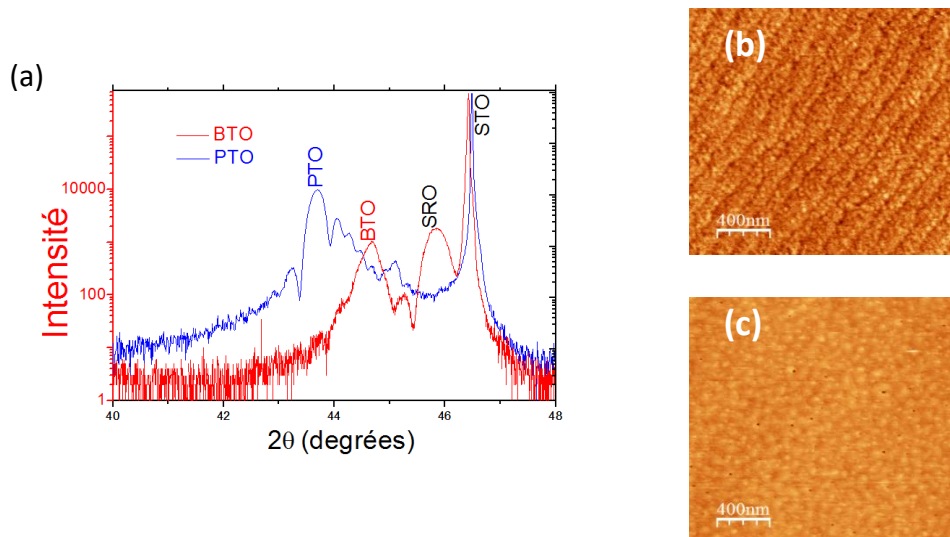


Figure 5.8 : (a) Diagramme de DRX d'un film mince de BTO déposé sur 50 nm SRO/STO (en rouge) et un film mince de PTO déposé sur 2 nm SRO/STO (en bleu). Images AFM de 400nm^2 des films minces de BTO/STO/STO (b) et PTO/SRO/STO (c).

L'empilement BTO ou PTO/SRO a été fabriqué par PLD sur le substrat du STO. Nous avons utilisé différentes épaisseurs du SRO (varie de 1 à 10 nm). Des dispositifs avec un ferroélectrique (BTO ou PTO) de 23 nm et 70 nm d'épaisseur sont étudiés. Une fois les couches BTO ou PTO/SRO formées sur le substrat, celles-ci doivent être gravée jusqu'au substrat STO afin de définir les dispositifs que l'on souhaite réaliser ainsi que les supports des électrodes de connexions.

Etape 2

La gravure des dispositifs s'effectue dans un bâti ultravide de gravure par faisceau d'ion assisté chimiquement nommé CAIBE (Chemically Assisted Ion Beam Etching) qui est une méthode de gravure physique. Pour éviter la création des lacunes d'oxygène pendant le processus de gravure par les ions d'argon, de l'oxygène est introduit dans la chambre CAIBE. Un neutraliseur DC est présent sur le bâti : des électrons extraits d'un filament par chauffage sont accélérés vers le faisceau d'ion Argon. Cette technique permet d'obtenir une gravure homogène. La CAIBE est équipée d'un spectromètre de masse de type SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) qui fournit le temps réel de la gravure (Figure 5.9) en analysant les espèces gravées et éjectées de la surface.

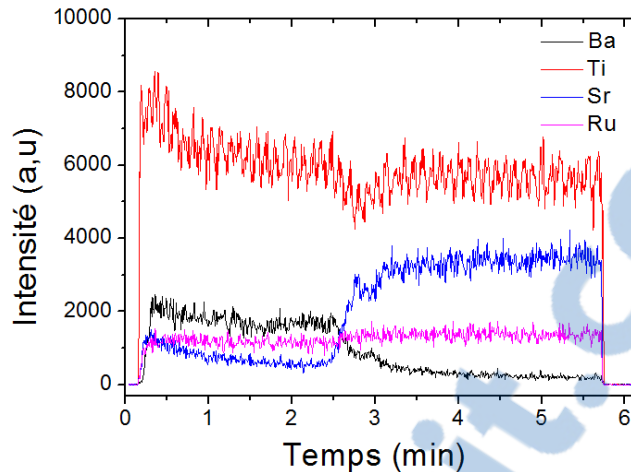


Figure 5.9 : Suivi SIMS de la gravure. Arrêt de la gravure après gravure de la couche de SRO.

Une étape de lithographie avant gravure est nécessaire afin de protéger les parties du film qui vont constituer les différents dispositifs souhaités. Pour cela le procédé comporte :

- (a) Enrésinement par spin-coating (ou tournette) en utilisant la résine positive (AZ5414),
- (b) Insolation de la résine sous masque de chrome définissant les motifs (pour 5s),
- (c) Une étape de développement supprimant la résine des surfaces à graver,
- (d) La gravure du film mince,
- (e) Nettoyage de la résine.

Le dépôt d'une résine positive (AZ5414) sur la surface de l'échantillon se fait à l'aide d'une tournette. Puis, un recuit de 90 secondes s'effectue à 110°C dans des conditions d'humidité de salle blanche. La résine est soumise à un rayonnement UV pendant 5 s au travers d'un masque pour l'insolation (à l'aide de l'équipement de lithographie optique MJB4 de Suss MicroTec) puis s'ensuit un passage de 20 secondes dans la solution de développement (dans un développeur de référence AZ 400K diluée dans 4/5 d'eau) suivi d'un rinçage à l'eau pendant 20 secondes. L'échantillon est transféré dans la chambre de gravure CAIB. Le nettoyage de la résine restante après gravure est nécessaire à l'aide d'une solution d'acétone et isopropanole suivie d'un séchage à l'azote.

Lors de la deuxième étape, des contacts isolants de Si_3N_4 sont déposés par pulvérisation cathodique pour qu'on puisse mesurer les petites parties de l'échantillon. Cette étape nécessite aussi plusieurs procédés :

- (a) L'énrésinement de l'échantillon par spin-coating avec résine réversible AZ5214,
- (b) L'insolation à travers le masque de définition des motifs de contact,

- (c) L'inversion de la résine, qui est de type positive devient négative, par un recuit de 2 minutes à 180 °C,
- (d) Exposition aux UVs sans masque pendant 60 secondes,
- (e) Développement de 20 s de la résine dans la solution AZ 400K diluée dans 4/5 d'eau, suivie d'un rinçage à l'eau pendant 20 secondes,
- (f) Dépôt de Si_3N_4 par pulvérisation cathodique,
- (g) Nettoyage de l'échantillon par la procédure de lift-off.

Etape 3 et 4

Des contacts métalliques (200nm de Platine) sont déposés par pulvérisation lors de la troisième et la dernière étape afin de pouvoir ensuite contacter la microstructure. Pour réaliser cette étape, l'échantillon est à nouveau préparé avec la résine AZ5214. Un alignement des pads sur les motifs déjà existant est important. En suivant les mêmes procédés décrits dans l'étape précédente, nous transférons l'échantillon après développement dans la pulvérisation cathodique pour déposer les contacts métalliques de Pt. Le résultat du procédé de fabrication est appréciable au microscope optique. Figure 5.10 nous donne un exemple de différentes structures réalisées sur un même échantillon.

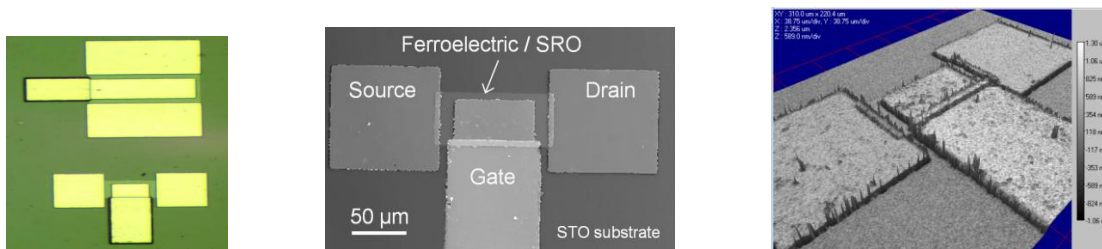


Figure 5.10 : Image au microscope optique présente le dispositif d'effet de champ ferroélectrique, en premier. La deuxième et la troisième: Images profilomètre optique d'un dispositif d'effet de champ ferroélectrique.

Les dimensions utilisées pour réaliser le dispositif à effet de champ ferroélectrique sont données dans le tableau 3. Différentes surfaces ont été produites pour étudier cet effet.

Tableau 3 : Dimensions des dispositifs à effet de champ ferroélectrique.

| Nom de dispositif | A=B=C | D1 | D2 | E1 | E2 |
|--|--------|---------|--------|---------|--------|
| Air de la capacité (μm^2) | 200x50 | 400x100 | 100x50 | 100x200 | 50x100 |
| l (μm) | 200 | 400 | 100 | 100 | 50 |
| w (μm) | 50 | 100 | 50 | 200 | 100 |
| S couvertes par top Pt (μm^2) | 64% | 81% | 56% | 57% | 56% |
| l (μm) | 160 | 360 | 70 | 60 | 40 |
| w (μm) | 40 | 90 | 40 | 190 | 70 |

En plus des dispositifs à effet de champ ferroélectrique Figure 5.11.c, nous avons aussi libéré d'autres structures sur un même échantillon. Des lignes rectangulaires avec différentes dimensions composées de l'empilement ferroélectrique/SRO ont été fabriquées. Ainsi, des structures capacitives ont été présentes afin de vérifier la ferroélectricité de BTO ou PTO. Figure 5.11 suivante présente les structures réalisées sur chaque échantillon.

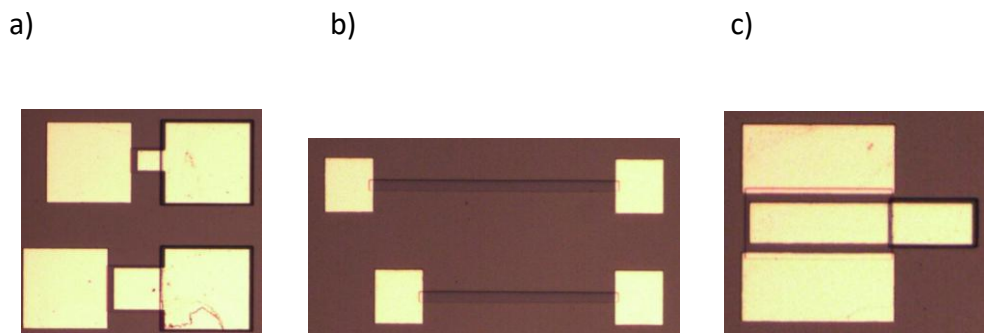


Figure 5.11 : Photos au microscope optique a) structure capacitives plane, b) lignes composées de l'empilement : ferroélectrique/SRO, c) dispositif à effet de champ ferroélectrique. Echantillon : Pt/BTO/SRO/STO. BTO déposé à 14 mTorr.

5.1.3 Mesure de Résistivité du SRO dans les dispositifs

5.1.3.1 La variation de la résistivité de SRO avec l'épaisseur

Nous avons effectué des mesures de résistivité sur des films minces de SRO ayant différentes épaisseurs, variant de 1 à 10 nm. La résistance des films de SRO a été mesurée sur des

structures de formes rectangulaires (voire Figure 5.12) avec différentes dimensions à l'aide d'une station deux pointes.

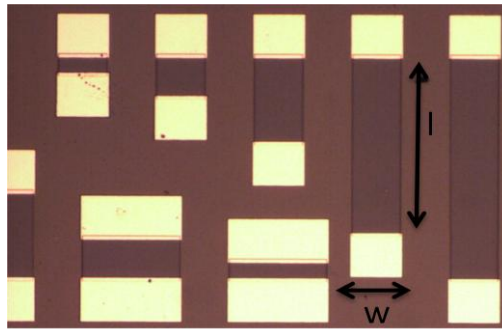


Figure 5.12 : Photo au microscope optique des structures rectangulaires composées de l'empilement ferroélectrique/SRO appelés structures de ligne de SRO avec différents dimensions.

La résistivité a été calculée à partir de la formule suivante :

$$R = \frac{\rho l}{S} \quad (5.3)$$

D'où
$$\rho = \frac{SR}{l} = \frac{tw}{l} R = R_{\square} w \quad (5.4)$$

Avec :

t : épaisseur de SRO

w et l : représente la largeur et la longueur de la ligne respectivement

R : la résistance

S : la surface de film.

R_{\square} Est la grandeur la plus pertinente pour qualifier la résistance d'une couche mince. Il s'agit de la résistance par portion carrée, appelée la résistance carrée. La Figure 5.13 définit les dimensions de la couche mince de SRO.

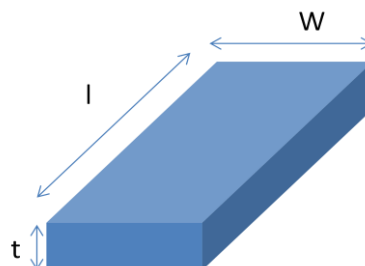


Figure 5.13 : Schéma représentatif d'une couche mince de SRO.

Une couche ferroélectrique (BTO ou PTO) est déposée sur SRO pour fabriquer nos structures comme détaillées dans le paragraphe précédent (voir Figure 5.12). La résistivité de SRO varie avec l'épaisseur du film, mais aussi avec le ferroélectrique déposé au dessus. Des mesures de résistivité sur des films minces composés de l'empilement ferroélectrique/SRO, pour différents épaisseurs de SRO (varie de 1 à 10 nm), ont été effectuées à l'aide d'un Keithley et station à deux pointes. Nous avons utilisés BTO et PTO comme couche ferroélectrique déposée sur SRO.

5.1.3.2 Mesure de résistivité de SRO avec l'empilement BTO/SRO

Nous avons mesuré la résistance de SRO à partir des structures présentées dans la Figure 5.12 à température ambiante. Le tableau suivant présente un exemple de calcul de la résistance de SRO (10 nm) avec une couche de BTO (23 nm).

Tableau 4: mesure de la résistance d'un film de SRO de 10 nm d'épaisseur pour différentes largeurs et longueur (w , et l respectivement). La résistance est exprimée en ohm (Ω).

| | W (μm) | | | | |
|---------------------|---------------------|--------|--------|--------|---------|
| l (μm) | 200 | 100 | 50 | 20 | 10 |
| 500 | 633,3 | 1233,6 | 2447,1 | 5947,1 | 11165,4 |
| 400 | 509,1 | 1000 | 1954,9 | 4754,9 | 8913,9 |
| 200 | 258 | 500 | 971,6 | 2314 | 4269,8 |
| 100 | 133,2 | 251,3 | 479 | 1098,9 | 1961,9 |
| 50 | 70,4 | 128,2 | 230 | 500 | 811 |

En appliquant la formule (4), nous avons mesuré la résistivité moyenne des films minces de SRO. La résistivité moyenne correspondante à ce film (10 nm d'épaisseur) est environ $235 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. De la même manière, nous avons mesurés la résistivité pour différentes épaisseurs de SRO (varie de 1 à 10 nm). Le tableau suivant présente les résultats obtenus pour les différentes épaisseurs de SRO.

Tableau 5: la variation de la résistivité de SRO avec l'épaisseur pour l'empilement BTO/SRO/STO. L'épaisseur de SRO varie de 1 à 10 nm.

| t_{SRO} (nm) | Composition | ρ ($\mu\Omega$. Cm) |
|-----------------------|-----------------|----------------------------|
| 10 | 23nmBTO/10nmSRO | 235 |
| 5 | 23nmBTO/5nmSRO | 200 |
| 2 | 23nmBTO/2nmSRO | 243 |
| 1 | 23nmBTO/1nmSRO | 3134 |

On remarque que la résistivité de SRO mesurée avec l'empilement BTO/SRO augmente avec la diminution de l'épaisseur de SRO.

5.1.3.3 Mesure de résistivité de SRO avec l'empilement PTO/SRO

De la même manière, en utilisant PTO comme couche ferroélectrique sur SRO, nous avons mesurés la résistivité pour différentes épaisseurs de SRO. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 6: la variation de la résistivité de SRO avec l'épaisseur pour l'empilement PTO/SRO/STO.

| t_{SRO} (nm) | Composition | ρ ($\mu\Omega$. Cm) |
|-----------------------|-----------------|----------------------------|
| 5 | 70nmPTO/10nmSRO | 248 |
| 3 | 23nmPTO/5nmSRO | 705 |
| 2 | 70nmPTO/2nmSRO | 5021 |

On remarque que la résistivité de SRO augmente avec la diminution de l'épaisseur de film mince. A 2nm la résistivité de SRO mesurée avec l'empilement PTO/SRO/STO est plus grande que celle mesurés avec BTO/SRO/STO. La différence obtenue pour ces deux films est sans doute due à la forte polarisation rémanente mesurée pour PTO (30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) en comparant avec celle mesurée pour BTO (6.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

5.1.4 Mesure d'effet de champ ferroélectrique

5.1.4.1 Principe de fonctionnement de dispositif à effet de champ ferroélectrique

Le principe de fonctionnement d'un dispositif à effet de champ ferroélectrique est basé sur l'application d'un champ électrique (Figure 5.14). Les mesures ont été effectuées en utilisant deux Keithley 2400 et une station munie de trois pointes. Une tension a été appliquée entre l'électrode supérieure de Pt (appelé Gate) et le SRO utilisé comme électrode inférieure en gardant V_d fixe (entre S et D) comme présenté sur le schéma en dessous.

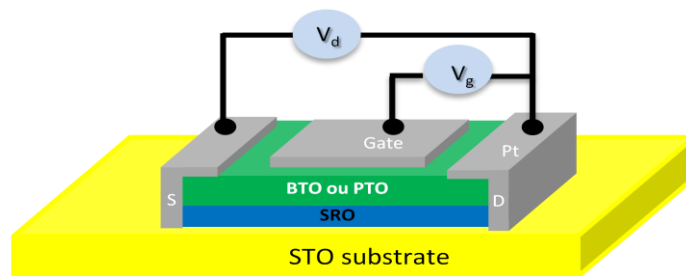


Figure 5.14 : Schéma de principe de fonctionnement de dispositif à effet de champ ferroélectrique.

L'application d'une tension à la grille (gate) va polariser la couche ferroélectrique telle que le moment dipolaire électrique pointe vers le haut ou vers le bas suivant le signe de la tension appliquée. En fonction de la direction de la polarisation ferroélectrique, on obtient soit une déplétion ou une accumulation de charge correspondant à une augmentation (R_H) ou une diminution de la résistance (R_L) de SRO, respectivement (voir Figure 5.15).

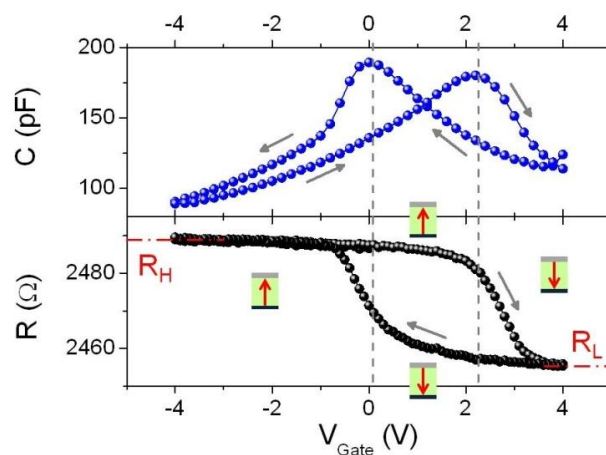


Figure 5.15 : Courbe de capacité en fonction de la tension (CV) à 100kHz pour l'empilement Pt/BTO/SRO et la résistance de SRO (R , mesurée à 10 mV S / D tension) en fonction de la tension de grille appliquée pour BTO de 70 nm d'épaisseur et 2 nm d'épaisseur de SRO. Le comportement hystérétique (flèches grises) est lié au retournement de la polarisation dans la couche ferroélectrique (flèches rouges) avec un état de résistance élevée R_H (état de résistance faible R_L) atteint pour la polarisation orientée vers le haut (le bas).

Le calcul de la modulation de la résistance induit par effet de champ ferroélectrique se fait en appliquant la formule suivante :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_H - R_L}{R_L} \quad (5.5)$$

Avec R_H présente la résistance maximale, et R_L présente la résistance minimale mesurées par effet de champ ferroélectrique (comme présenté sur la Figure 5.16).

L'application d'une tension négative à la grille (gate) polarise la couche ferroélectrique telle que le moment dipolaire électrique pointe vers le haut (Figure 5.16). Ce réarrangement entraîne l'apparition de charge négative sur le côté inférieur de la couche ferroélectrique qui sera compensée par des porteurs positifs dans le SRO par déplétion.

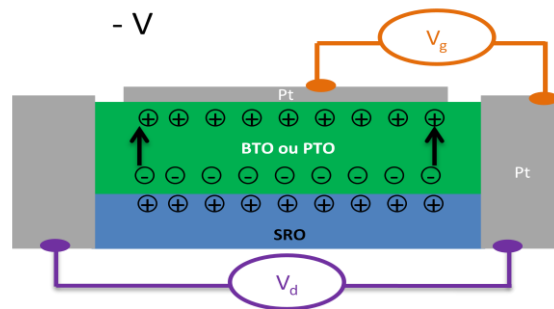


Figure 5.16: Schéma de déplétion des charges dans le SRO induit par effet de champ ferroélectrique.

L'inverse est observé dans le cas de l'application d'une tension positive, où l'accumulation des charges apparaisse. Avec une électrode supérieure, il est également possible de réaliser des mesures C-V de la couche ferroélectrique.

Les courbes de capacité en fonction de la tension pour un condensateur Pt/BTO/SRO mesurées dans le même dispositif (Figure 5.15) montrent que le début de la variation de résistance se produit à la même position que le pic de capacité lors du basculement de la polarisation.

Néanmoins, il existe une différence distinctive de la résistance SRO mesurée à la tension de polarisation nulle, en fonction du signe de la polarisation. Ainsi, l'état de polarisation non volatile du film BTO peut être surveillé à travers la résistance de l'électrode.

5.1.4.2 Mesure d'effet de champ ferroélectrique pour différents épaisseurs de SRO

L'étude d'effet de champ ferroélectrique pour différentes épaisseur de SRO a été effectuée avec une couche de BTO d'une épaisseur fixée à 23 nm. L'épaisseur de SRO utilisé dans les dispositifs varie de 1 nm à 10 nm.

La modulation de la résistance de SRO mesurée par effet de champ ferroélectrique varie de 0,4% (SRO à 10 nm d'épaisseur) à 25% (SRO à 1 nm d'épaisseur). Le résultat de modulation de la résistance de SRO obtenue de chaque dispositif est présenté sur la Figure 5.17.

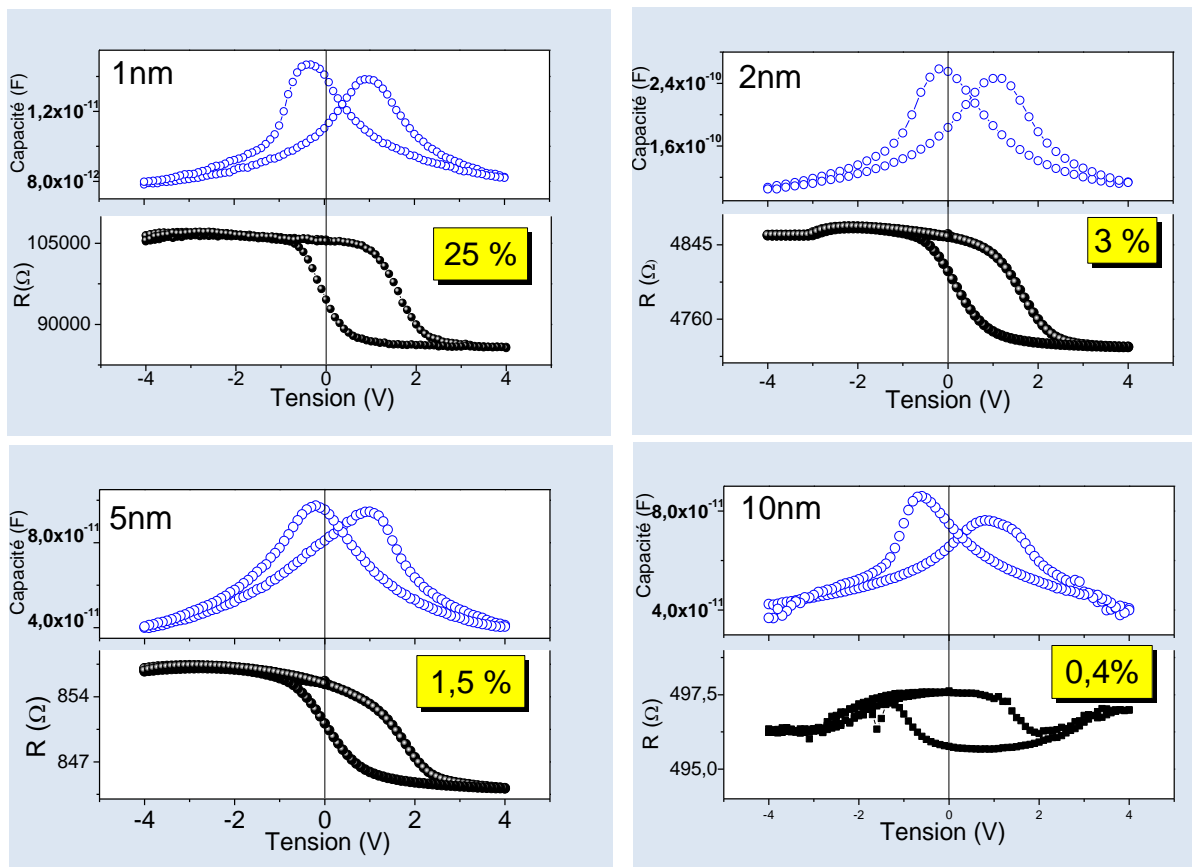


Figure 5.17 : la variation de la modulation de résistance de SRO dans différents dispositifs ayant différents épaisseurs de SRO induite par le retournement de polarisation de BTO.

Nous avons tracé cette modulation de résistance de SRO, induite par le retournement de polarisation de BTO, en fonction de l'épaisseur de SRO (Figure 5.18).

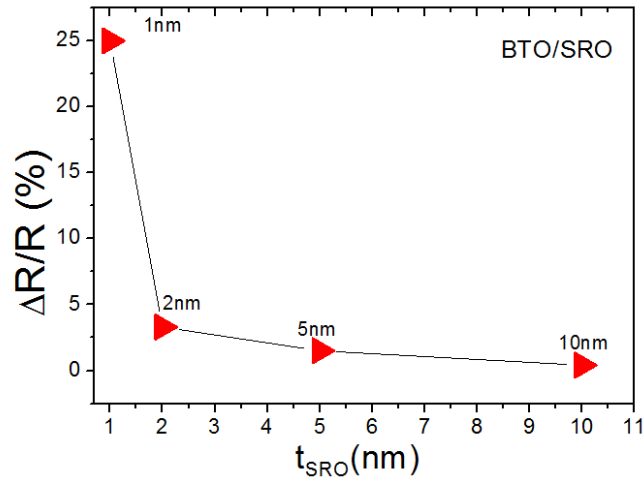


Figure 5.18 : la variation de la modulation de la résistance de SRO avec l'épaisseur dans les dispositifs à effet de champ ferroélectrique avec BTO comme grille.

La modulation de résistance dans les films de SRO diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de film. Une très forte augmentation de la modulation de résistance dans SRO pour les films les plus fins a été mesurée (25 % pour 1 nm SRO). Cela peut être lié en partie à la très grande résistivité du SRO ultramince, donc moins de porteurs et plus de modulation relative.

5.1.4.3 La dépendance à la polarisation ferroélectrique

Afin de comparer l'effet de champ ferroélectrique induit par deux couches ferroélectriques différentes et voir la dépendance avec la polarisation électrique, BTO et PTO ont été utilisés comme grille ferroélectrique.

Nous avons tout d'abord mesuré la polarisation ferroélectrique de chacun utilisant la méthode PUND. A partir des cycles d'hystérésis, la polarisation rémanente de PTO mesurée est cinq fois plus grande que celle de BTO (Figure 5.19).

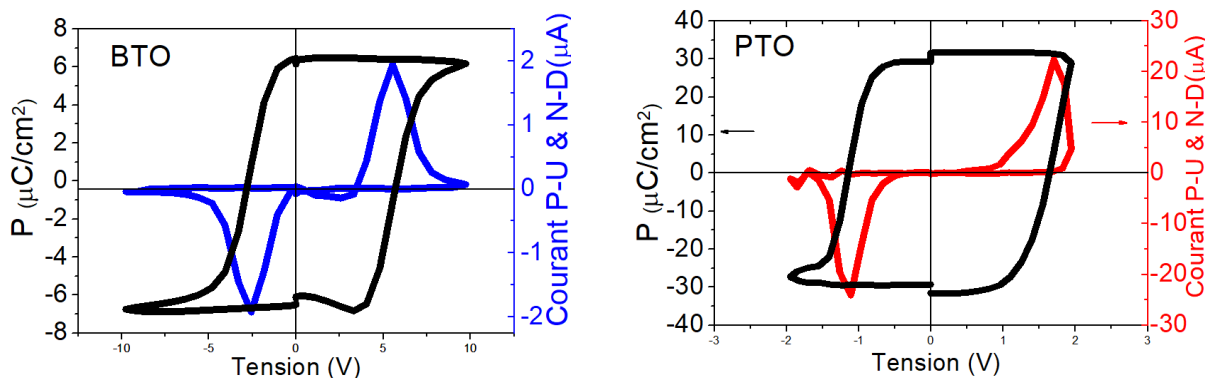


Figure 5.19 : Cycle d'hystérésis de polarisation et le courant correspondant mesuré par PUND sur les couches de BTO (à gauche) et de PTO (à droite). L'empilement utilisé Pt/ferroélectrique/SRO/STO.

Le BTO présente une valeur de polarisation équivalente à $P_r = 6,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et le PTO a une polarisation rémanente de $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, correspondant à $4,10^{13}$ charges / cm^2 et $1,9 \cdot 10^{14}$ charges / cm^2 respectivement.

En gardant la même épaisseur de SRO (2 nm), nous avons mesurés l'effet de champ ferroélectrique dans le SRO en utilisant BTO et PTO dans les dispositifs avec la même épaisseur (70 nm) (voir Figure 5.20).



Figure 5.20 : Schéma représentatif du dispositif à effet de champ ferroélectrique composé de Pt/BTO/SRO/STO (à gauche) et Pt/PTO/SRO/STO (à droite).

Un effet de champ ferroélectrique plus élevé est ainsi observé en utilisant le PTO par rapport au BTO. La différence d'effet de champ; pour la même taille du dispositif et la même épaisseur de la couche d'oxyde, s'explique par la différence de la polarisation rémanente de BTO et PTO. Ce comportement différent de BTO-SRO et PTO-SRO pourrait être dû aux différentes longueurs de pénétration du champ électrique à l'interface qui conduisent à des différentes longueurs d'écrantage [7].

Le résultat obtenu indique une modulation de la résistance de 32% en utilisant PTO et de 1,3% en utilisant BTO.

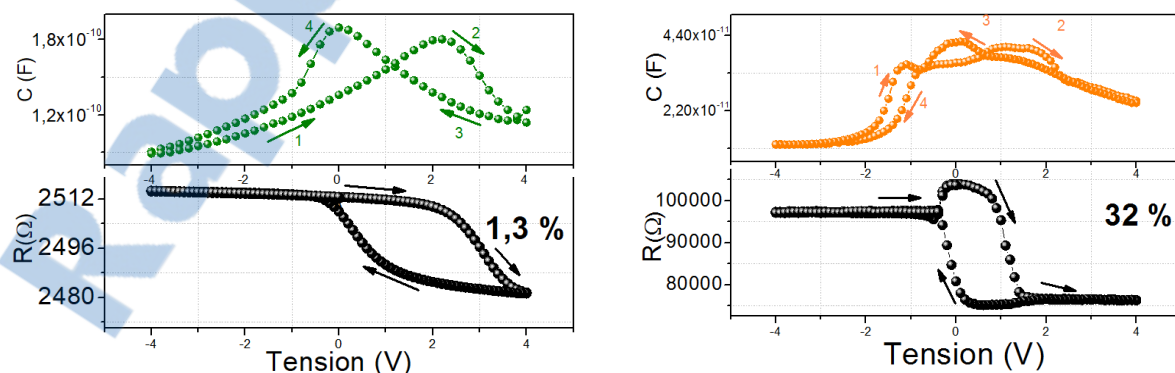


Figure 5.21 : Boucle d'hystérésis de résistance de SRO (2 nm) mesurée par le dispositif à effet de champ ferroélectrique et la capacité correspondante en utilisant BTO (à gauche) et PTO (à droite) comme grille ferroélectrique ayant la même épaisseur (70 nm).

La capacité en fonction de la tension appliquée à été mesurée, pour les structures Pt/BTO/SRO et Pt/PTO/SRO, sur le même dispositif à effet de champs ferroélectrique comme présenté sur la figure 5.21 indiquant le retournement ferroélectrique.

La forme de la capacité obtenue pour le film de PTO peut être dû à la résistance élevée mesurée pour les films SRO très mince (2 nm) en contact avec le PTO.

La Figure 5.22 présente un aperçu de l'effet de champ ferroélectrique mesuré pour différents films SRO (différentes épaisseurs 1 à 10 nm) en utilisant le BTO et PTO comme grille ferroélectrique. Pour les deux ferroélectriques (BTO ou PTO) utilisés, la modulation de la résistance de SRO diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de SRO.

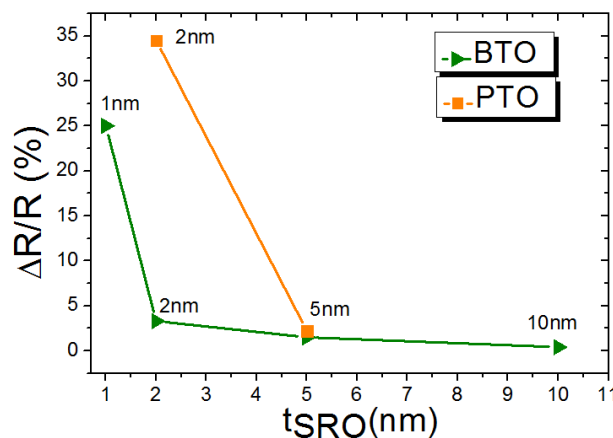


Figure 5.22 : résultats expérimentales de la variation de la modulation de la résistance de SRO avec l'épaisseur dans les dispositifs à effet de champ ferroélectrique en utilisant BTO et PTO comme grille.

L'effet induit par BTO et PTO est maximal pour les films plus minces de SRO (1-2 nm). Ainsi, cet effet de champ ferroélectrique diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de SRO.

5.1.5 Modèle proposé

5.1.5.1 Modulation de densité de charge à l'interface

Afin de mieux comprendre l'effet de champ ferroélectrique, nous proposons un modèle simple.

En utilisant la densité de porteur estimée dans SRO par effet Hall, $\sim 10^{22}$ électrons/cm³, et la densité de charge de BTO et PTO (P_r (BTO) = $4 \cdot 10^{13}$ e⁻/cm² et P_r (PTO) = $2 \cdot 10^{14}$ e⁻/cm²), nous estimons un ordre de grandeur de variation de la densité de charge d'environ 40% en utilisant BTO, et 200% en utilisant PTO. Cela a été obtenu en supposant :

$$\frac{\Delta R}{R} \sim \frac{\Delta N}{N} \quad (5.6)$$

$$\Delta N (\text{Ferro}) = \frac{2P}{1 \text{ nm}} \quad (5.7)$$

Avec : ΔR qui représente la variation de la résistance, R la résistance, ΔN la variation de la densité de charge, P est la polarisation de ferroélectrique, 1 nm est l'épaisseur du film de SRO.

Cela confirme que le PTO induit un effet de champ élevé par rapport à BTO dans le dispositif FFE. La modulation de la densité de charge à l'interface entre BTO ou PTO/SRO est présentée sur la Figure 5.23.

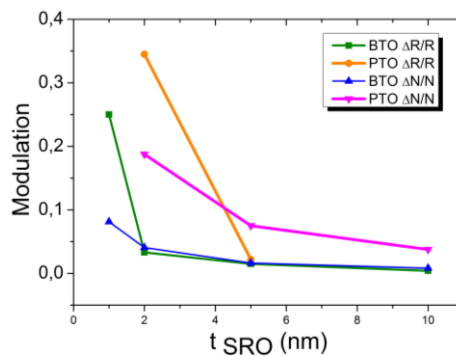


Figure 5.23 : Tracé de la variation de la modulation de la densité de charge à l'interface BTO/SRO et PTO/SRO superposé avec la modulation de résistance en fonction de l'épaisseur de SRO.

5.1.5.2 Modèle de résistance parallèle

La résistance moyenne de l'oxyde conducteur (SRO) peut être modélisée en traitant la partie supérieure et inférieure du film en tant que résistance interfaciale R_i et résistance en volume R_b connectée en parallèle :

$$\frac{1}{R_m} = \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_b} \quad (5.8)$$

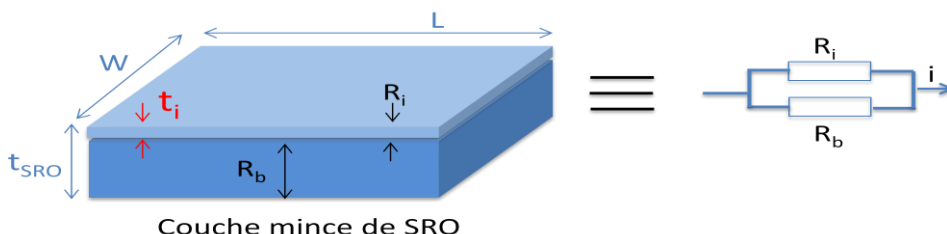


Figure 5.24 : Schéma d'un film mince de SRO dont la résistance moyenne du film est modélisée par deux résistances R_i et R_b connecté en parallèle.

La résistance du dispositif mesurée (R_m) peut être exprimée en fonction des résistances interfaciales (R_i) et en volume (R_b) de la couche de SRO (Figure 5.24), avec différentes résistivités à l'interface et en volume supposées dans notre modèle ($\rho_i^{\text{BTO}} = 2.5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, $\rho_i^{\text{PTO}} = 10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, et $\rho_b = 0.25 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$).

La variation de résistance mesurée est alors donnée en fonction de la variation de la résistance interfaciale et des valeurs élevées de la résistance mesurée (R_m^H) et de la résistance interfaciale (R_i^H), respectivement:

$$\frac{\Delta R_m}{R_m} = \frac{R_m^H}{R_i^H} \frac{\Delta R_i}{R_i} \quad (5.9)$$

A partir du modèle et en utilisant la résistance interfaciale supposée (pour BTO et PTO) et R_b , nous estimons que seulement $\sim 1 \text{ nm}$ (utilisant BTO) et $\sim 2 \text{ nm}$ (utilisant PTO) de la couche de SRO à l'interface sont affectés par le retournement de polarisation de la couche ferroélectrique. En appliquant la formule (5.9), on obtient le modèle tracé sur la Figure 5.25 en pointillées.

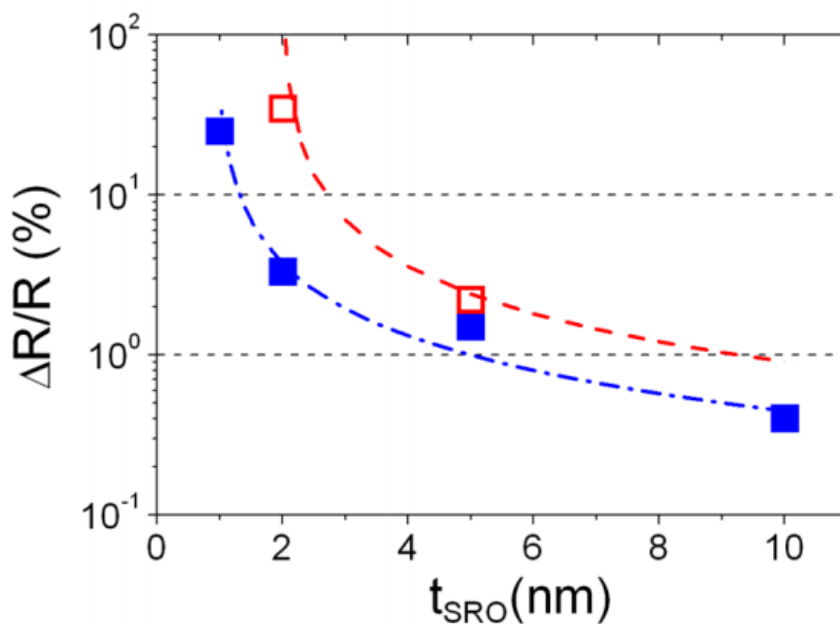


Figure 5.25 : superposition des résultats expérimentale obtenue par des mesures d'effet de champ ferroélectrique et les résultats de modèle. Variation de résistance de SRO en fonction de l'épaisseur de l'électrode SRO, mesurée en utilisant les couches ferroélectriques BTO (carrés bleus) et PTO (carrés rouges ouverts) comme grille. La dépendance d'épaisseur calculée avec un modèle de couches parallèles est indiquée sous forme de lignes pointillées, en supposant une couche à haute résistivité de 1 nm d'épaisseur (2 nm d'épaisseur) de SRO en contact avec BTO (PTO).

La superposition des résultats mesurés expérimentalement avec les résultats du modèle sont présentés sur la figure 5.25. Notre modèle indique que la variation de la résistance à

l'interface est de 40% en utilisant BTO, et 150 % en utilisant PTO. Cela montre que même si ce modèle simple donne un bon accord avec les données expérimentales.

En résumé, l'effet de champ ferroélectrique résulte de réversible déplétion-accumulation des porteurs majoritaires dans l'électrode SRO en réponse au retournement de la polarisation ferroélectrique.

Lorsque des charges libres dans l'électrode approchent de l'interface ferroélectrique-électrode, elles forment une couche d'épaisseur finie, connue sous le nom de longueur d'écrantage de Thomas-Fermi [8] (Thomas-Fermi screening length). Cette couche est la largeur caractéristique de la déplétion et l'accumulation à l'interface de l'électrode. La largeur de la déplétion-accumulation estimée par notre modèle (~ 1 nm en utilisant BTO, et ~ 2 nm en utilisant PTO) est plus grande que les valeurs typiques des longueurs d'écrantages pour les interfaces BTO/SRO et PTO/SRO [9]. Ceci suggère un rôle des distorsions polaires dans SRO qui suit la direction de polarisation dans le BTO ou PTO, et compatible avec la pénétration d'un champ électrique dans le SRO métallique [10].

5.2 Application-Capteur de gaz

L'étude précédente a permis de mettre en évidence que les dispositifs à effet de champ ferroélectrique sont sensibles à des variations de polarisation. Dans notre cas, il s'agit d'utiliser BTO et PTO comme couches sensibles en interaction avec le gaz. En effet, nous avons déjà vu précédemment que les films présentent de bonnes propriétés structurales et diélectriques (chapitre 4). Ainsi, en plus de la ferroélectricité, le PTO présente des propriétés pyroélectriques [11].

D'une façon générale, la détection d'un gaz par un capteur s'effectue via l'interaction du gaz et de la couche qui constitue l'élément sensible du capteur, ce qui provoque la modification d'une ou de plusieurs propriétés physico-chimiques (masse, conductivité électrique, propriété optique, température, ...). Dans notre cas, l'interaction avec l'atmosphère ambiante entraîne une modification de la polarisation du film ferroélectrique en volume et de la résistivité du SRO. En particulier, la polarité d'un film BTO (ou PTO) mince peut être commutée de manière réversible en modifiant le potentiel chimique de l'oxygène à sa surface. Ce potentiel chimique affecte la polarisation du film ferroélectrique de la même manière que le potentiel électrique [12].

Afin d'évaluer expérimentalement la sensibilité du capteur, un bâti de mesure adapté a été utilisé où les capteurs sont disposés dans la chambre de bâti à pression réglable (voir Figure 5.26).

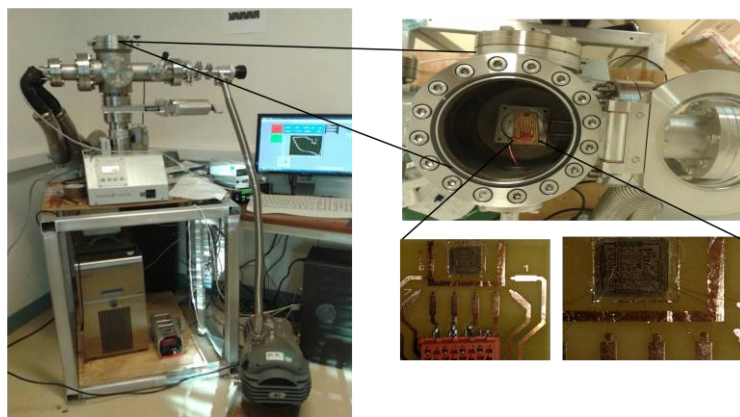


Figure 5.26 : le bâti expérimental utilisé pour les mesures de sensibilité des films de BTO et PTO.

Pour cela, les films utilisés comme élément sensible (à l'intérieur de la chambre) sont connectés au dispositif de mesure et au générateur (à l'extérieur de la chambre) via un circuit imprimé (PCB) et un système de connections. Les pads de contacts électriques en Pt et les connections électriques de ces pads ont été réalisées par microsoudure Wedge Bonding de fils d'aluminium. La méthode de mesure utilisée est dite « deux pointes », où un

courant (ou une tension) constant est appliqué aux deux extrémités du dispositif à l'aide d'une source de courant (ou tension) permettant également de mesurer la chute de tension pendant l'injection. Le Keithley se comporte donc à la fois comme un générateur et comme un voltmètre (ou un ampèremètre). Dans notre cas, nous avons principalement réalisé des mesures de la tension (ou de la résistance) au borne de notre dispositif avec électrode supérieure et sans (voir figure 27) tout en maintenant un courant d'échauffement constant. La valeur de ce courant est choisie en fonction de la résistance.

La pression du bâti est baissée jusqu'à une valeur d'environ 10^{-5} mbar grâce à une pompe primaire à membrane et une pompe secondaire turbo moléculaire affichée sur deux afficheurs Pfeiffer, et MKS, respectivement. Les propriétés de détection de gaz (air) ont ensuite été évaluées dans la gamme 10^{-2} et 1000 mbar.

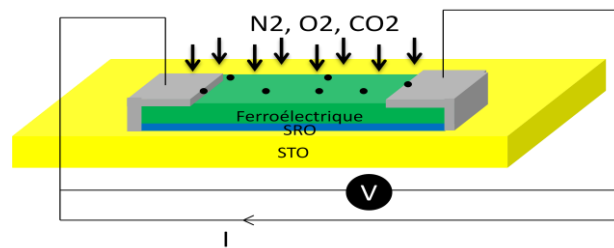


Figure 5.27 : Schéma de principe de la mesure deux pointes.

5.2.1 Résultats

Les échantillons sont constitués de films de BTO ou PTO déposés sur des films SRO sur des substrats STO (001) (voir Figure 5.28). Deux dispositifs ont été utilisés, avec sans électrode supérieure (Pt) (Figure 5.28. a) et avec électrode supérieure (Figure 5.28. b).

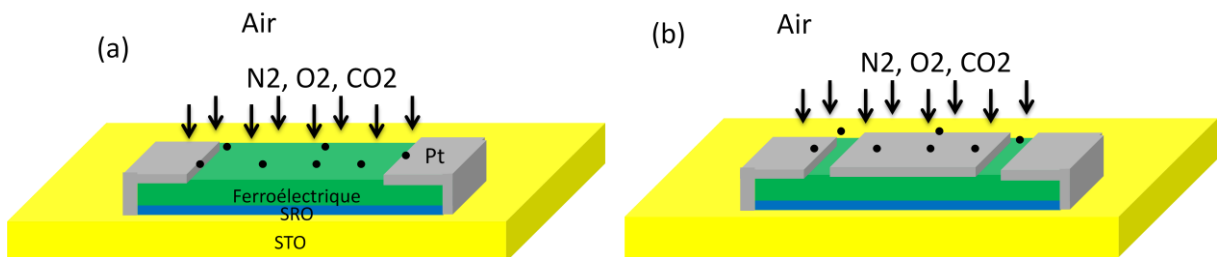


Figure 5.28 : Schéma représentatif de dispositif utilisé pour les mesures de la sensibilité des films ferroélectrique (BTO ou PTO). (a) sans électrode supérieure de Pt. (b) avec électrode supérieure. L'empilement : Pt/BTO ou PTO/SRO/STO. Détection des gaz constituant l'air en premier test.

La couche conductrice SRO fournit une compensation électronique de l'interface inférieure du ferroélectrique utilisé, tandis que la surface supérieure est exposée à une atmosphère de vapeur contrôlée. Cette étude a été réalisée sur des échantillons avec des épaisseurs de

couche ferroélectrique de 70 nm à température ambiante en les exposant à divers niveaux de pression dans une atmosphère des gaz qui constitue l'air.

Sans électrode supérieure

La Figure 5.29 présente les résultats obtenus sur le dispositif présenté sur la Figure 5.28 (a), c.-à-d. la couche ferroélectrique est sans électrode supérieure. Dans chaque mesure, le courant d'échauffement est maintenu constant. La valeur de ce courant est choisie en fonction de la résistance. La

Figure 5.29 à gauche montre les résultats de mesure faite sur BTO-SRO et PTO-SRO en appliquant 1 mA. Une hystérésis de la résistance de film de SRO en fonction de la pression est présentée. La résistance de SRO varie légèrement avec la pression en appliquant 1 mA. Par contre, en augmentant le courant d'échauffement (la Figure 5.29 à droite) la résistance de SRO varie plus avec la pression.

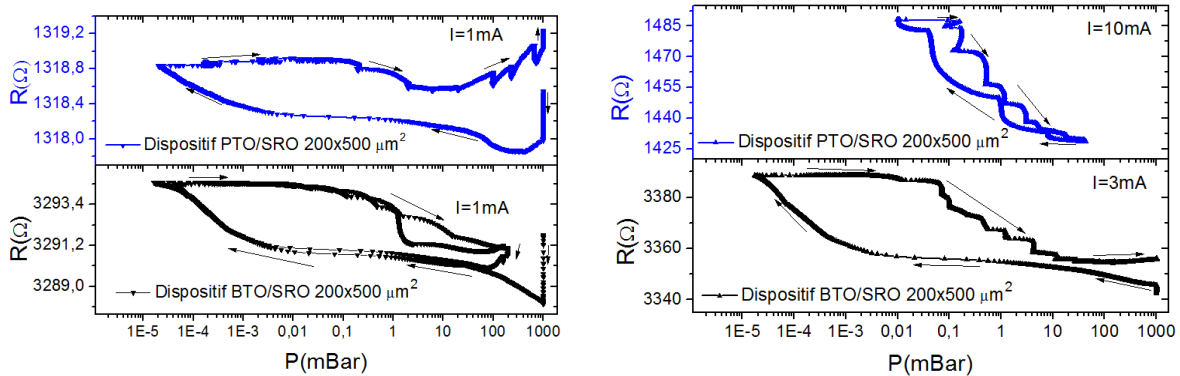


Figure 5.29 : Mesure $R(P)$ de SRO en deux pointes en faisant interagir la couche ferroélectrique (BTO ou PTO) avec les gaz qui constitue l'air en utilisant le dispositif sans électrode supérieure.

Ici la gamme de pression à été limité entre 10 et 10^{-2} mbar.

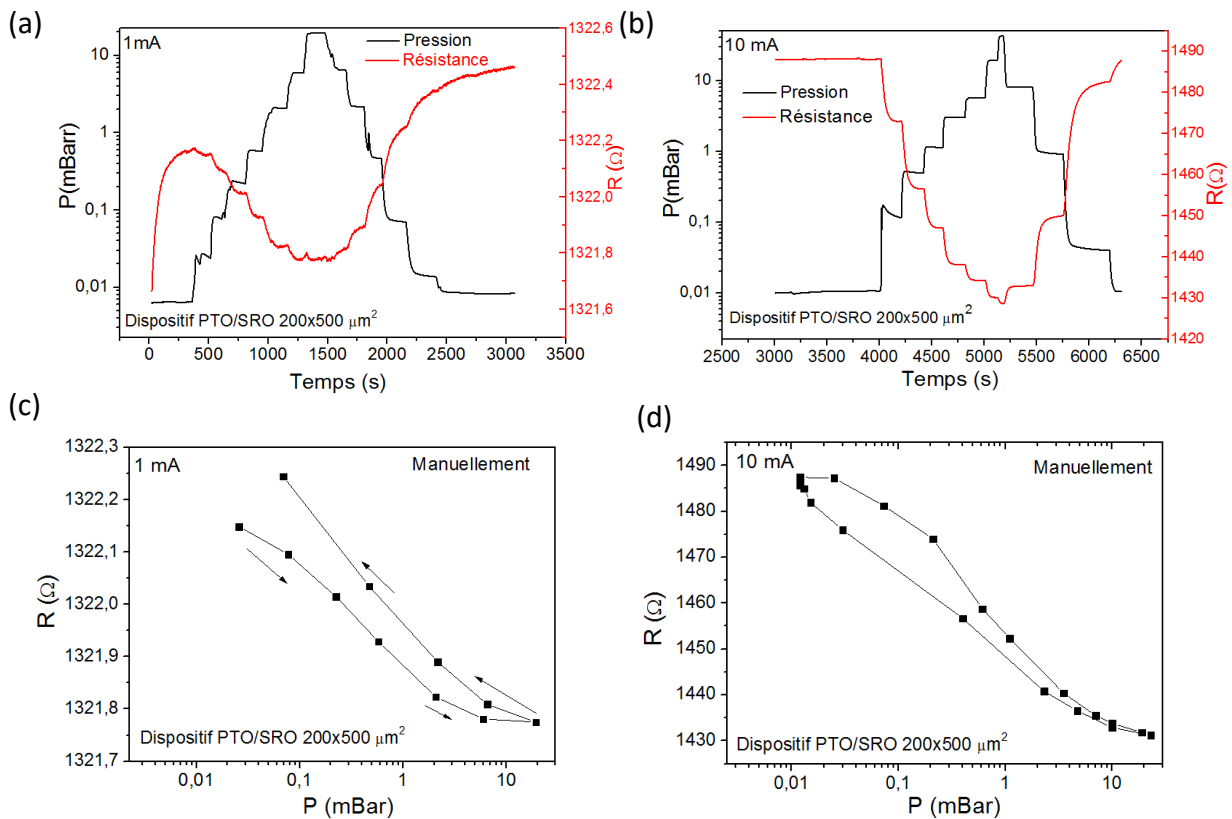


Figure 5.30: La variation de la pression et de la résistance avec le temps pour le dispositif PTO/SRO $200 \times 500 \mu\text{m}^2$ avec l'application d'un courant électrique 1 mA (a) et 10 mA (b). La variation de $R(P)$ noté manuellement en (c) et (d) à partir des figures (a) et (b) respectivement.

Nous avons aussi étudié l'influence de la pression sur les mesures de résistivité de SRO. Pour cette mesure, le dispositif est tout d'abord soumis à un courant d'échauffement (1mA et 10 mA) qui est maintenu constant.

La Figure 5.30 (a et b) présente la variation de la résistance de SRO en fonction et de la pression en fonction du temps mesurée sur PTO-SRO. Le dispositif est tout d'abord soumis à un courant d'échauffement qui est maintenu constant, tout en relevant leur résistance à chaque pression.

Après chaque pas de pression, la valeur de résistance change; ce qui implique que la pression affecte la résistance de SRO. On remarque que pour les deux courants d'échauffement la résistance diminue pour des fortes valeurs de pression.

Nous avons tracé la variation de la résistance en fonction de la pression. Les résultats sont tracés sur la Figure 5.30 (c) et (d). Le SRO montre une variation de résistance plus importante en appliquant un courant d'échauffement de 10 mA que celle mesurée en appliquant 1 mA. L'ensemble de ces données montre que le courant d'échauffement joue un rôle sur la

variation de la résistance en faisant interagir différemment la couche de PTO avec les espèces gazeuses qui constitue l'air.

Avec électrode supérieure

En utilisant maintenant le dispositif présenté sur la Figure 5.28 (b), les mesures de sensibilité de gaz ont été faite avec une électrode supérieure de Pt déposée sur la couche ferroélectrique (BTO ou PTO). Les gaz présents sont alors en interaction en grande partie avec l'électrode supérieure qui couvre la couche ferroélectrique.

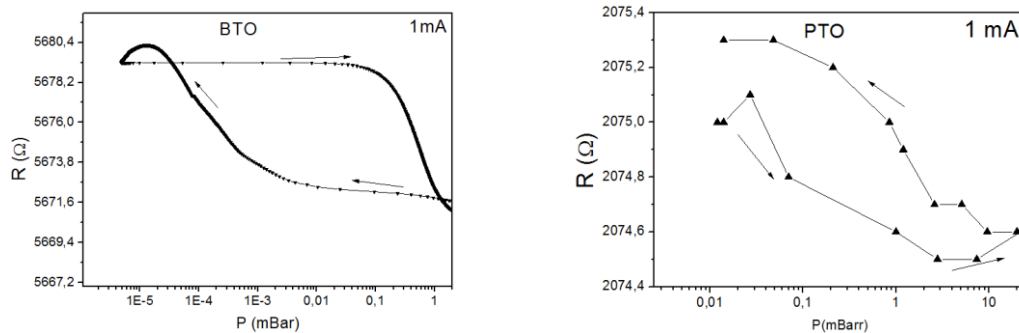


Figure 5.31 : Mesure $R(P)$ de SRO en deux points en utilisant le dispositif avec électrode supérieure.

Les résultats présentés sur la Figure 5.31 ont été effectuées sur des dispositifs ayant différentes dimensions. $100 \times 400 \mu\text{m}^2$ pour BTO-SRO (Figure 5.31 gauche) et $50 \times 100 \mu\text{m}^2$ pour PTO-SRO (Figure 5.31 droite).

La Figure 5.31 gauche montre que la résistance de SRO en fonction de la pression pour l'empilement Pt/BTO/SRO. La résistance varie peu avec la pression même si la surface du dispositif est grande. Le résultat est identique pour l'empilement Pt/BTO/SRO (Figure 5.31 droite).

5.3 Conclusion

En résumé, nous avons développé plusieurs dispositifs à champ ferroélectrique sur l'hétérostructure BTO/SRO et PTO/SRO. Nous avons constaté une modification non volatile de la résistance du film SRO à température ambiante. L'effet de champ observé dans le SRO est extrêmement important, compte tenu de sa nature métallique.

Pour les films les plus minces (1-2 nm) la résistance de SRO varie de 25 % (BTO 23 nm) et dépend de la couche ferroélectrique utilisé comme grille, autrement dit, de la polarisation rémanente du ferroélectrique. Cette résistance est modifiée de 32 % pour un film de SRO de 2 nm en utilisant PTO comme couche ferroélectrique. L'effet de champ montre que le SRO est un conducteur de type n, en accord avec les données d'effet Hall et la littérature. Selon

un modèle de couches parallèles, la polarisation ferroélectrique affecte le SRO sur une profondeur de ≈ 1 nm (en utilisant BTO) à 2 nm (à l'aide de PTO).

D'autre part, L'état de polarisation non volatile est détecté à l'aide du dispositif à effet de champ ferroélectrique en surveillant la résistance de 10 nm d'épaisseur, maximum, de SRO.

Nous avons aussi mesuré l'effet d'une modification de la pression (air) sur un dispositif et nous avons montré que ces capteurs sont sensibles à une variation de pression.

Ces mesures de sensibilité des couches de BTO et PTO ont été effectuées dans le but de démontrer que les variations simples du potentiel chimique de l'oxygène à la surface donnent des effets directement analogues à la tension appliquée et peuvent inverser la polarisation d'un film ferroélectrique.

La chimie de l'environnement doit être prise en compte lors de l'étude de la polarisation dans les films ultrafins sans électrode supérieure.

Une meilleure compréhension des interactions des environnements avec polarisation sur les surfaces ferroélectriques promet de fournir un nouveau moyen de manipulation à la fois de la ferroélectricité et de la chimie de surface. Bien que nous n'ayons pas introduit un gaz réel dans la bâti sous vide et nous avons testé qu'avec les gaz constituant l'air, ce résultat a l'air prometteur dans le futur.

Référence

- [1] C. H. Ahn, L. Antognazza, T. Tybell, K. Char, M. Decroux, R. . Hammond, T. H. Geballe, M. R. Beasley, O. Fischer, and J. Triscone, "Ferroelectric Field Effect in SrCuO₂ and SrRuO₃ Films," *J. Low Temp. Phys.*, vol. 105, pp. 0–5, 1996.
- [2] C. H. Ahn, R. H. Hammond, T. H. Geballe, M. R. Beasley, J. M. Triscone, M. Decroux, O. Fischer, L. Antognazza, and K. Char, "Ferroelectric field effect in ultrathin SrRuO₃ films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 2, p. 206, 1997.
- [3] M. D. C. H. Ahn, J.-M. Triscone, N. Archibald and M. R. B. R. H. Hammond, T. H. Geballe, Fischer, "Ferroelectric Field Effect in Epitaxial Thin Film," vol. 269, no. July, pp. 373–376, 1995.
- [4] T. Zhao, S. B. Ogale, S. R. Shinde, R. Ramesh, R. Droopad, J. Yu, K. Eisenbeiser, and J. Misewich, "Colossal magnetoresistive manganite-based ferroelectric field-effect transistor on Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 5, pp. 750–752, 2004.
- [5] J. M. Rondinelli, N. M. Caffrey, S. Sanvito, and N. A. Spaldin, "Electronic properties of bulk and thin film SrRuO₃: Search for the metal-insulator transition," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 78, no. 15, pp. 1–15, 2008.
- [6] G. Koster, J. S. Dodge, D. H. A. Blank, and M. R. Beasley, "Structure , physical properties , and applications of SrRuO₃ thin films," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 84, no. March, p. 253, 2012.
- [7] M. Stengel, D. Vanderbilt, and N. A. Spaldin, "Enhancement of ferroelectricity at metal/oxide interfaces," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 5, pp. 392–397, 2008.
- [8] D. R. Tilley and B. Zeks, "Phase transitions in ferroelectric films," *Ferroelectrics*, vol. 134, no. 1, pp. 313–318, 1992.
- [9] J. Junquera and P. Ghosez, "First-Principles Study of Ferroelectric Oxide Epitaxial Thin Films and Superlattices : Role of the Mechanical and Electrical Boundary Conditions," *Comput. theortical Nanosci.*, vol. 5, no. 11, pp. 2071–2088, 2008.
- [10] H. Lu, X. Liu, J. D. Burton, C. W. Bark, Y. Wang, Y. Zhang, D. J. Kim, A. Stamm, P. Lukashev, D. A. Felker, C. M. Folkman, P. Gao, M. S. Rzchowski, X. Q. Pan, C. B. Eom, E. Y. Tsymlal, and A. Gruverman, "Enhancement of ferroelectric polarization stability by interface engineering," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 9, pp. 1209–1216, 2012.
- [11] R. W. Whatmore, P. C. Osbond, and N. M. Shorrocks, "Ferroelectric materials for thermal IR detectors," *Ferroelectrics*, vol. 76, no. July 2012, pp. 351–367, 1987.
- [12] R. V. Wang, D. D. Fong, F. Jiang, M. J. Highland, P. H. Fuoss, C. Thompson, A. M. Kolpak, J. A. Eastman, S. K. Streiffer, A. M. Rappe, and G. B. Stephenson, "Reversible chemical switching of a ferroelectric film," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 4, pp. 2–5, 2009.

Conclusions et perspectives

Lors de ce travail, des films minces du composé ferroélectrique BaTiO_3 ont été déposés par ablation laser pulsé sur un substrat de SrTiO_3 et une électrode inférieure de type SrRuO_3 . L'optimisation des conditions de croissance a permis d'obtenir des films épitaxiés de bonne qualité sans phases parasites.

Les propriétés structurales et physiques des films minces BaTiO_3 dépendent fortement des conditions de dépôt. A basse pression d'oxygène, les films de BaTiO_3 ferroélectriques épitaxiés sont lisses et fortement contraint, avec un paramètre de réseau hors-plan élevé. En augmentant la pression de croissance, les films présentent deux couches avec différents états de contrainte, une couche complètement contrainte à l'interface et une relaxée sur le dessus. Les résultats sont discutés en terme de relaxation de couche entre le SrRuO_3 et le BaTiO_3 , à l'aide de calculs ab initio sur les effets des lacunes Ba et Ti sur les paramètres du réseau BaTiO_3 . Les propriétés diélectriques, ferroélectriques et de courant de fuite ont été systématiquement mesurés dans les plages de pression d'intérêt, identifiées à partir de l'analyse structurale. Une forte augmentation de la constante diélectrique est mise en évidence dans la région haute pression, où la tétragonalité du BaTiO_3 disparaît. Nous suggérons que cette divergence de la fonction diélectrique est une signature du voisinage de la limite de phase entre les orientations hors-plan et dans le plan des films BTO tétraogonales.

Les propriétés ferroélectriques de ces films ont été étudiées par des mesures de cycles de polarisation électrique et de capacité en utilisant une structure de type capacité plane Pt/BTO/SRO/STO. Le BTO s'est révélé ferroélectrique comme attendu et sa polarisation rémanente se situe autour de $6,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, ce qui est tout à fait correct pour la composition étudiée. La constante diélectrique mesurée à 100 kHz pour une couche de BTO de 70 nm a été trouvée fortement dépendante de pression de croissance, elle augmente jusqu'à 800 pour des films déposés à 200 mTorr. Vu que les propriétés ferroélectriques et diélectriques sont liées aux propriétés de conduction, nous avons effectué une étude de mécanismes de conduction dominant dans l'hétérostructure Pt/BTO/SRO/STO.

Ensuite, L'effet du champ ferroélectrique a été mesuré dans les hétérostructures $\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ et $\text{PbTiO}_3/\text{SrRuO}_3$. En fonction de la direction de polarisation ferroélectrique, on obtient soit une déplétion soit une accumulation de charge correspondant à une augmentation ou une diminution de la résistance de oxyde conducteur i.e SrRuO_3 .

Cette approche offre également la possibilité de détecter l'état de polarisation non volatile d'un film mince ferroélectrique, en mesurant la résistance de l'électrode dans une géométrie de type condensateur plan.

La modulation de la résistance varie de 25 (1 nm d'épaisseur de SRO) à 0,4% (SRO de 10 nm d'épaisseur) en utilisant BTO comme ferroélectrique, et de 34,5% (2nm-SRO) à 2,2% (SRO à 5 nm d'épaisseur) en utilisant PTO. Les dépendances d'épaisseur et de polarisation ont été discutées en termes d'écrantage de charge à l'interface ferroélectrique/électrode.

Des dispositifs, permettant la détection de gaz, pourraient utiliser les changements de résistance électrique de l'oxyde conducteur (SRO) induits par les gaz en interaction avec la couche ferroélectrique.

Résumé

Ce travail de thèse adresse certains points sur les ferroélectriques permettant de définir leurs propriétés électriques et la possibilité de les intégrer dans des dispositifs qui sont utiles pour les sciences appliquées. Utilisant par exemple la modification des propriétés de surface de BTO et PTO en fonction de l'environnement chimique extérieur peut être applicable dans le domaine des capteurs ferroélectriques. Les variations simples du potentiel chimique de l'oxygène à la surface donnent des effets directement analogues à la tension appliquée et peuvent inverser la polarisation d'un film ferroélectrique. Dans ce contexte, les films minces de BTO et PTO sont déposés par PLD sur l'empilement SRO/STO. Les propriétés structurales, physiques, et diélectriques des films BTO sont étudiées. Ces propriétés dépendent fortement des conditions de dépôt, telles qu'explorées ici à travers la pression de croissance dans la gamme de 1-200 mTorr. Ainsi, des calculs ab-initio des différents propriétés de BTO tel que électroniques et structurales ont été réalisés à l'aide de Wien2k.

MOTS CLES :

Ferroélectrique; BaTiO₃; Film mince; Ablation laser; Ab-initio; Constante diélectrique; Mécanismes de conduction; Effet de champ ferroélectrique; Capteur ferroélectrique; Gaz.