

CYCLES D'HYSTERESIS PIEZOELECTRIQUES LOCAUX ET PROPRIETES ELECTRIQUES LOCALES DE COUCHES MINCES FERROELECTRIQUES DE $\text{Pb}-(\text{Zr},\text{Ti})-\text{O}_3$

R. Desfeux^{1*}, C. Legrand¹, A. Da Costa¹, L. Maës¹, D. Chateigner²,
R. Bouregba² et G. Poullain²

1. Laboratoire de Physico-Chimie des Interfaces et Applications (LPCIA), CNRS FRE 2485, Université d'Artois, Faculté des Sciences Jean Perrin, Rue Jean Souvraz, SP 18, 62307 Lens Cedex, France – *e-mail : desfeux@univ-artois.fr
2. Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, CNRS-UMR 6508, CRISMAT-ENSICAEN, Université de Caen Basse-Normandie, 6 Boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex, France

Résumé : Des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux réalisés en microscopie à force atomique ont été mis à profit pour mesurer localement les tensions coercitives de couches minces ferroélectriques de $\text{Pb}_x(\text{Zr},\text{Ti})_{1-x}\text{O}_3$ déposées sur des substrats de $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ et $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{MgO}$. Les valeurs des tensions coercitives ont été reliées aux orientations cristallographiques des cristallites et aux rapports des paramètres de maille c/a .

Les couches minces de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) sont actuellement étudiées par de nombreux groupes dans le monde en raison de leurs propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques remarquables. Les applications impliquant ces films sont nombreuses : mémoires non-volatiles, systèmes micro-électro-mécaniques, etc. En vue d'accroître les performances des dispositifs et augmenter leurs caractéristiques, une idée consiste à prendre en considération les propriétés anisotropes de ces oxydes. Dans cette optique, des films texturés et hétéroépitaxiés ont été synthétisés. Les caractéristiques diélectriques (constante diélectriques ϵ_r , champ coercitif E_c ...) ont été mesurées. Le rôle joué par l'orientation cristallographique du film sur ses propriétés diélectriques mesurées à l'échelle « macroscopique », c'est à dire en considérant un nombre important de grains et de joints de grains lors de la mesure, a été montré.

Avec le développement des nanotechnologies, un des enjeux est de réduire la taille des dispositifs. Il est bien connu que la ferroélectricité disparaît au-dessous d'une taille limite et que l'existence de défauts présents dans le film, tels que les joints de grains, peut altérer les mesures électriques. Des domaines cristallographiques désorientés dans la matrice ferroélectrique orientée peuvent également modifier localement les propriétés électriques locales du film. Il apparaît donc clair qu'une étude des propriétés électriques à l'échelle locale de ces films reste à entreprendre. Pour cela, la microscopie à force piézoélectrique apparaît comme la seule technique valable et convenable à utiliser.¹

Des films de composition $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (épaisseur 90 nm) ont été déposés par pulvérisation cathodique sur deux types de substrats, $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ et $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{MgO}$. Les diagrammes de diffraction de rayons X réalisés en mode $\theta/2\theta$ indiquent que les films sont orientés avec l'axe c perpendiculaire au plan du substrat. Les cycles d'hystérésis enregistrés à l'échelle « macroscopique », englobant plusieurs grains et joints de grains, indiquent que les champs coercitifs moyens sont égaux à 210 kV/cm et 120 kV/cm sur $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{MgO}$ et $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ respectivement. Les images de la morphologie de surface des films

réalisées par microscopie à force atomique montrent qu'ils sont denses et granulaires. Aucune corrélation « topographie - image piézoélectrique » n'est mise en évidence par microscopie à force piézoélectrique.

Afin d'obtenir des informations sur les propriétés de basculement des films à l'échelle locale, des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux ont été réalisés « sous-champ » (figure 1). Pour chaque mesure, la pointe est positionnée au centre du grain. Pour chaque film considéré, cinquante cycles sont enregistrés. Quel que soit le substrat considéré, les mesures mettent en évidence l'existence d'une distribution bimodale du champ coercitif V_c . Pour le film élaboré sur $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, 70% des valeurs V_c sont comprises entre 0.7V et 0.9V alors que 30% le sont entre 0.9V et 2,0V. Pour le film déposé sur $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{MgO}$, 88% des valeurs V_c sont comprises entre 1,3 V et 2,4 V et 12% entre 2,6V et 2,9V.

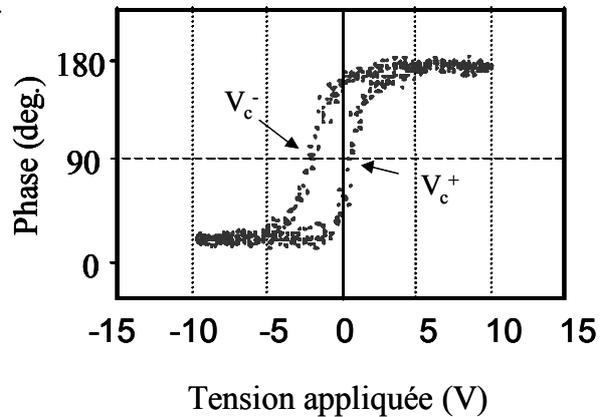


Figure 1 : cycle d'hystérésis piézoélectrique local caractéristique d'un film de PZT. La tension coercitive moyenne V_c est calculée selon : $V_c = (V_c^+ + V_c^-)/2$

Afin de relier les valeurs de tensions coercitives locales aux propriétés structurales des films, des études ont été menées par diffraction de rayons X quatre cercles sur les deux types de films. Sur $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, les figures de pôles obtenues indiquent que 70% du volume de l'échantillon est orienté avec l'axe c perpendiculaire au plan du substrat, 30% de ce même volume est orienté avec l'axe a perpendiculaire au plan du substrat. Sur $\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{MgO}$, l'interprétation des diagrammes indique que la valeur supérieure limite pour le volume orienté avec l'axe a perpendiculaire au plan de l'échantillon est d'environ 10%.

L'interprétation des résultats expérimentaux obtenus conduit à la conclusion suivante : le pourcentage des grains orientés (001) et (100) correspond au pourcentage des valeurs des tensions coercitives « faibles » et « élevées » respectivement et cela pour chaque type de film. Les tensions coercitives « faibles » et « élevées » obtenues pour les grains orientés (001) et (100) sont expliquées en prenant en compte l'orientation de l'axe polaire par rapport au plan du substrat. Dans le cas des cristallites orientés (100), les valeurs de tensions coercitives les plus importantes sont obtenues pour les films ayant le plus grand rapport c/a . Elles sont attribuées aux contraintes structurales imposées par le substrat dans le film.²

Nous montrons que la microscopie à force piézoélectrique est très puissante pour accéder aux propriétés électriques locales des films et notamment pour « cartographier » les tensions coercitives de films ferroélectriques.

[1] – A.L. Kholkin, V.V. Shvartsman, A. Yu. Emelyanov, R. Poyato, M.L. Calzada, and L. Pardo, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2127-2129

[2] – R. Desfeux, C. Legrand, A. Da Costa, D. Chateigner, R. Bouregba, and G. Poullain, *Surface Science* 600 (2006) 219-228