

# Etudes “amont” sur condensateurs ferroélectriques élémentaires : comportement électrique et microstructural

## Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Condensateurs élémentaires à base de SBT .....</b>	<b>41</b>
2.1.1	Nature des échantillons .....	42
2.1.2	Réponse électrique sous différentes sollicitations.....	46
2.1.3	Relation entre les propriétés électrique et microstructurale .....	59
2.1.4	Influence de l’irradiation X sur la structure en domaines.....	64
2.1.5	Bilan de l’étude des films minces de SBT.....	81
<b>2.2</b>	<b>Condensateurs élémentaires à base de PZT .....</b>	<b>82</b>
2.2.1	Nature des échantillons .....	83
2.2.2	Relation entre la fatigue électrique et les modifications microstructurales .....	88
2.2.3	Impact de l’irradiation X.....	106
2.2.4	Bilan des études sur les condensateurs de PZT .....	113
<b>2.3</b>	<b>Synthèse du chapitre.....</b>	<b>115</b>

---

Le chapitre d’introduction a permis d’exposer le fonctionnement des mémoires ferroélectriques FeRAM et de comprendre les limitations associées à cette technologie. Avant d’aborder les problèmes liés à l’intégration de condensateurs ferroélectriques dans l’architecture silicium submicronique, il apparaît nécessaire de développer une approche d’identification et de compréhension des modes de défaillance de structures élémentaires, *i.e.* non intégrées. Ce chapitre est ainsi consacré à des études “amont” sur des condensateurs élémentaires (Pt/ferroélectrique/Pt) à base de SBT ou de PZT. Le but premier de ce chapitre est de corréler le comportement électrique aux propriétés microstructurales du matériau ferroélectrique en couche mince et pris en sandwich entre deux électrodes de platine. D’autre part, au cours des expériences de diffraction de rayons X, il est apparu un très fort impact du faisceau sur le comportement électrique des condensateurs élémentaires. Ainsi, une étude préliminaire de la réponse électrique sous sollicitations électriques et radiatives a été menée.

### 2.1 Condensateurs élémentaires à base de SBT

Dans le cadre du projet européen FLEUR, une collaboration avec le groupe ferroélectrique de l’IMEC (Interuniversity MicroElectronic Center) dirigé par D.J. Wouters a été initiée en octobre 2002. L’objectif était de compléter les études électriques effectuées à l’IMEC sur des

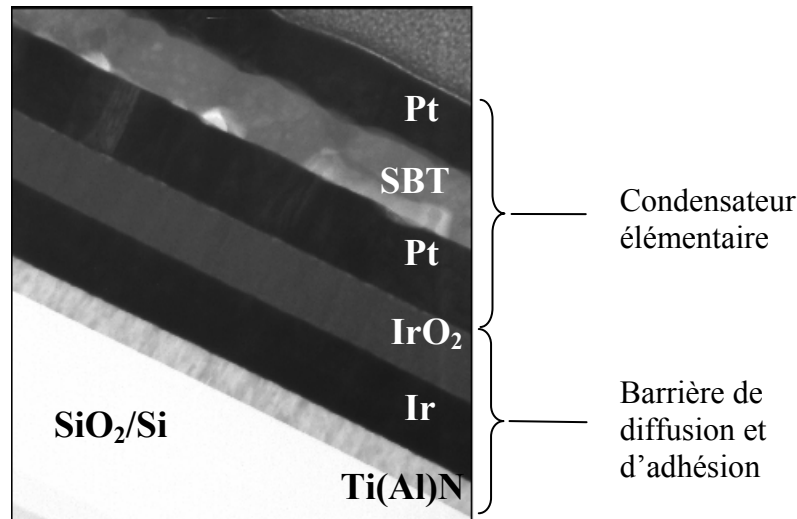
condensateurs Pt/SBT/Pt par des investigations microstructurales et électriques ciblées principalement sur la fiabilité et les mécanismes de défaillance de condensateurs ferroélectriques. Dans ce contexte, les études électriques (cycles d’hystérésis, fatigue, imprint...) menées au L2MP ont été associées à des analyses par microscopies électroniques (balayage et transmission) (L2MP et CP2M-Marseille) et par diffraction de rayons X à haute résolution sur source synchrotron. De plus, suite à l’observation d’un changement de comportement électrique après des expériences de diffraction des rayons X, l’influence de l’irradiation sur les propriétés électriques du condensateur a été étudiée.

## 2.1.1 Nature des échantillons

### 2.1.1.1 Etapes de fabrication des condensateurs

La Figure 2-1 présente une section transverse obtenue par microscopie électronique à transmission, suite à une découpe par “Focused Ion Beam” (FIB), d’un condensateur élémentaire (“short loop”) à base de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . L’empilement complet est constitué de six couches déposées sur un substrat de silicium monocristallin (“wafer”) recouvert d’une couche d’oxyde thermique amorphe de  $\text{SiO}_2$  (Johnson *et al.*, 2003). Au-dessus de la couche de  $\text{SiO}_2$  est déposée par pulvérisation cathodique (sputtering) une couche de  $\text{Ti}(\text{Al})\text{N}$ . Cette dernière sert, à la fois, de barrière de diffusion et de couche d’adhésion pour la barrière d’oxygène  $\text{IrO}_2/\text{Ir}$ . En effet, ces structures élémentaires constituent les briques de base des futures cellules mémoires dans lesquelles le contact entre le transistor et l’électrode inférieure du condensateur ferroélectrique est assuré par un contact (“plug”) de tungstène. Ce dernier s’oxydant facilement, il est primordial de prévenir toute diffusion, à travers les électrodes, d’atomes d’oxygène provenant de l’oxyde ferroélectrique. La couche d’oxyde d’iridium fait office de barrière d’oxygène alors que la couche d’iridium empêche la réduction de l’oxyde  $\text{IrO}_2$  par le tungstène (Waser, 2003). Au-dessus de ces barrières de diffusion, on trouve la structure élémentaire d’un condensateur ferroélectrique à savoir électrode supérieure/ferroélectrique/électrode inférieure ( $\text{Pt}/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Pt}$ ). L’électrode inférieure de platine est déposée par pulvérisation cathodique sur toute la surface du wafer de silicium (8 pouces) et présente une texture forte dans la direction [111]. L’oxyde SBT est, quant à lui, déposé par MOCVD (“Metal Organic Chemical Vapor Deposition”) assurant l’obtention d’un dépôt homogène en composition et en épaisseur sur toute la surface du wafer. Ce dépôt en phase vapeur, effectué à des températures comprises entre 400 et 440°C, est suivi d’un recuit à 700°C pendant 60 minutes afin de cristalliser la couche “active” de SBT (Johnson *et*

al., 2003). La couche de SBT ainsi élaborée présente une épaisseur comprise entre 100 et 120 nm. Le dépôt de l'électrode supérieure de platine est ensuite assuré par pulvérisation cathodique à travers un masque permettant d'obtenir un motif de condensateurs de différentes tailles (de 0,85 à 0,02 mm<sup>2</sup>). Enfin, le recuit de l'électrode est effectué à 700°C pendant 5 à 10 minutes. Il est à noter sur la Figure 2-1 que la rugosité d'interface ferroélectrique/électrode est plus importante entre la couche de SBT et l'électrode supérieure.



**Figure 2-1:** condensateur élémentaire (“short loop”) à base de SBT : section transverse obtenue par microscopie électronique en transmission à partir d'une lame découpée par FIB (image obtenue au CP2M par W. Saikaly).

### 2.1.1.2 Caractérisation microstructurale

Les condensateurs ferroélectriques ont été analysés par diffraction des rayons X à haute résolution sur la source synchrotron de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) sur les lignes D2AM et ID18F. Le faisceau de rayons X (50 × 100 μm<sup>2</sup> pour D2AM et 3 × 10 μm<sup>2</sup> pour ID18F) était focalisé sur un condensateur unique. Du fait de la grande brillance de la source, les raies de diffraction ont pu être mesurées en transmission malgré la petite taille du faisceau, les hautes énergies sélectionnées (17,7 – 28 keV) limitant considérablement l'absorption par les couches situées sous la couche de SBT. Il est à noter que la majorité de l'absorption est due aux 400 μm d'épaisseur du silicium.

Les géométries de diffraction utilisées sur D2AM et ID18 étaient relativement différentes. En effet, dans le cas des expériences sur D2AM (énergie des photons incidents de 17,7 keV), l'acquisition des diagrammes de diffraction a été effectuée grâce à un détecteur ponctuel. Comme le montre la Figure 2-2-a, les diagrammes de diffraction ont été enregistrés à partir de scans  $\theta$ -2 $\theta$ . Dans le cas de la ligne microfaisceau ID18F (énergie des photons incidents de 28

keV), l’acquisition a été faite à l’aide d’une caméra CCD permettant de collecter des diagrammes de diffraction à deux dimensions (Figure 2-2-b).

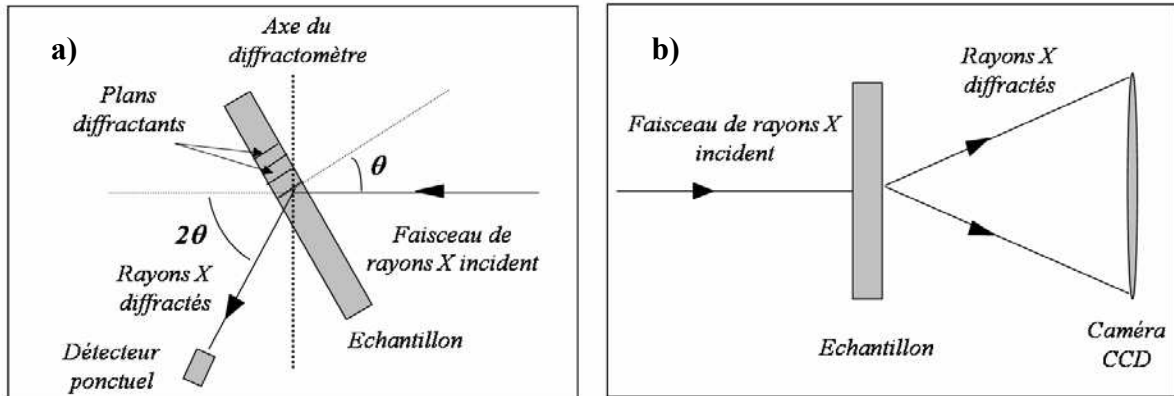


Figure 2-2 : géométries de diffraction sur les lignes a) D2AM et b) ID18F.

Le diagramme de diffraction bidimensionnel enregistré sur la ligne ID18F (Figure 2-3) présente à la fois des tâches de diffraction ponctuelles et des anneaux résultants de l’intersection des cônes de Debye avec le plan du détecteur. Les tâches ponctuelles et les trainées de diffusion sont attribuées sans aucune ambiguïté au substrat de silicium monocristallin orienté (100). D’autre part, la présence d’anneaux de diffraction atteste le caractère polycristallin de l’empilement Pt/SBT/Pt/IrO<sub>2</sub>/Ir.

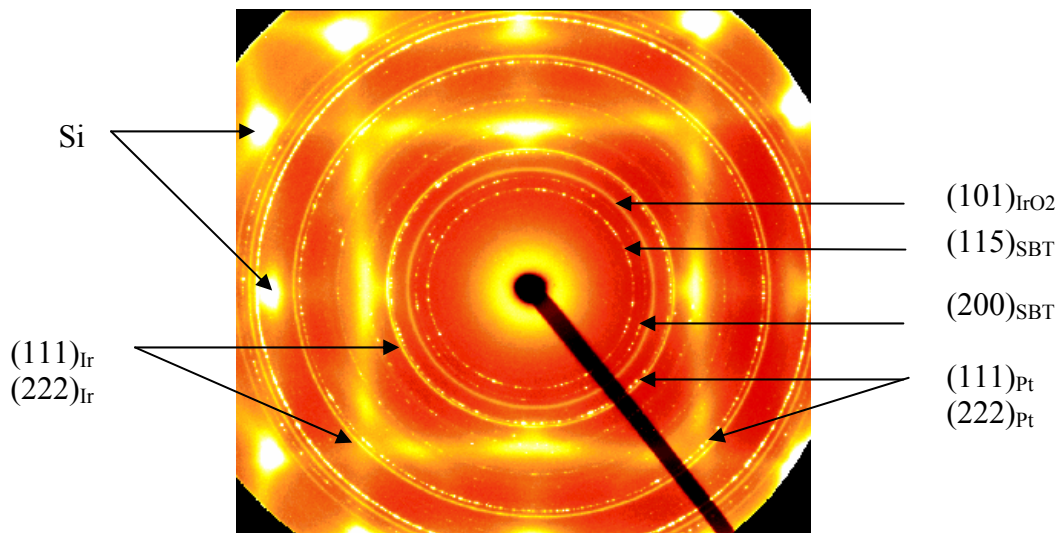


Figure 2-3 : diagramme de diffraction bidimensionnelle obtenu sur la ligne de diffraction micro-foyer ID18F à l’ESRF.

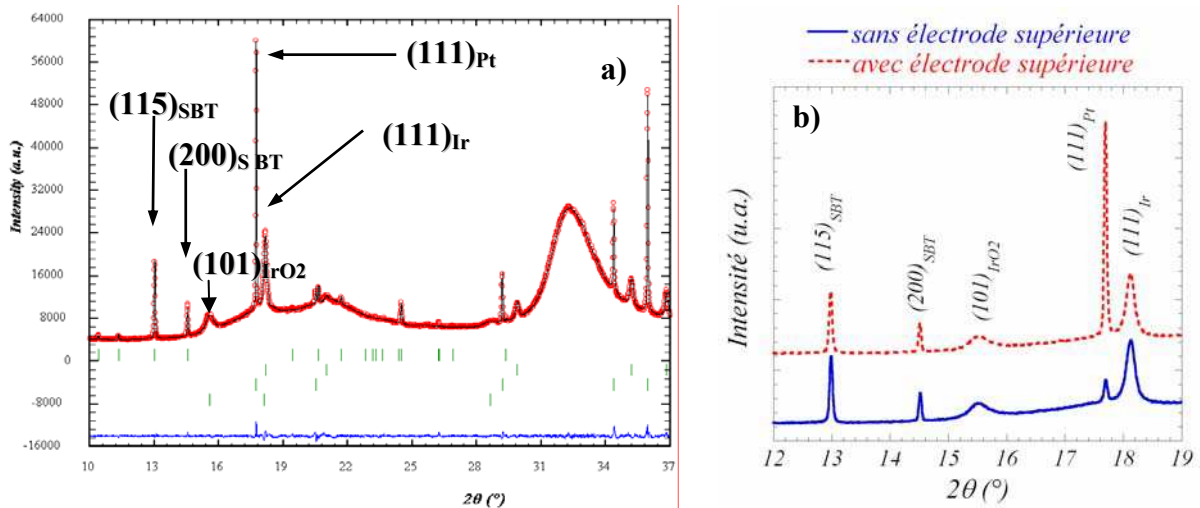
La Figure 2-4-a présente le diagramme de diffraction collecté sur la ligne D2AM de 10° à 37° en 2θ à la longueur d’onde de 0,702 Å. Ces données expérimentales ont été traitées par une méthode d’ajustement de profil déjà utilisée pour l’analyse de poudres de SBT (Muller *et al.*,

2003) et utilisant le programme Fullprof (Roisnel & Rodriguez-Carvajal, 2001). Dans ce cas, les raies de diffraction ont été corrigées de l'élargissement instrumental à l'aide d'un diagramme de diffraction enregistré, dans les mêmes conditions expérimentales, sur un échantillon de silicium polycristallin. Il a été possible, par cette méthode, d'extraire plusieurs informations microstructurales :

- (i) Concernant le film de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  polycristallin, la taille moyenne des cristallites (domaines diffractants) est de l'ordre de 100 nm. Cette taille moyenne a été confirmée par microscopie électronique à transmission, technique avec laquelle des clichés de diffraction monocristallins ont été obtenus pour un diamètre de faisceau électronique de 100 nm.
- (ii) Malgré le caractère polycristallin du dépôt de SBT, le rapport d'intensité entre les raies de diffraction (115) et (200) est révélateur d'une texture partielle dans la direction cristallographique [h00]. Compte tenu de la géométrie de diffraction (mode transmission) ceci correspond plutôt à une légère texture [115] parallèlement au plan du substrat. Ceci a été confirmé par une étude sur un diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  en géométrie Bragg-Brentano.
- (iii) Si on s'intéresse à l'empilement des couches constituant l'électrode inférieure, on constate que les tailles moyennes des cristallites sont de 22 nm pour Ir, 20 nm pour  $\text{IrO}_2$  et supérieure à 200 nm pour Pt. Ces valeurs de tailles de cristallites corroborent tout à fait l'allure du diagramme de diffraction bidimensionnel (Figure 2-3). En effet, les anneaux de diffraction attribués aux couches Ir et  $\text{IrO}_2$  apparaissent continus alors que ceux associés aux couches de Pt et SBT sont discontinus. Les couches de SBT et Pt possédant des tailles de cristallites plus grandes, les cristallites respectant les conditions de diffraction sont peu nombreux dans le petit volume irradié et seul un nombre fini d'orientations sont représentées. En revanche, une distribution équiprobable d'orientations est obtenue pour les cristallites nanométriques d'iridium et d'oxyde d'iridium.

La Figure 2-4-b permet de comparer les diagrammes de diffraction en transmission (domaine angulaire  $12$ - $19^\circ$  en  $2\theta$ ) de l'empilement avec et sans électrode supérieure. Lorsque l'échantillon est dépourvu d'électrode supérieure, l'intensité de la raie (111) du platine est très faible. Ceci corrobore l'argument présenté dans la section 2.1.1.1 selon lequel les électrodes de platine présentent le plus souvent une forte texture de fibre [111]. En effet, dans ce cas de figure, les plans (111) sont principalement orientés parallèlement au plan du substrat et

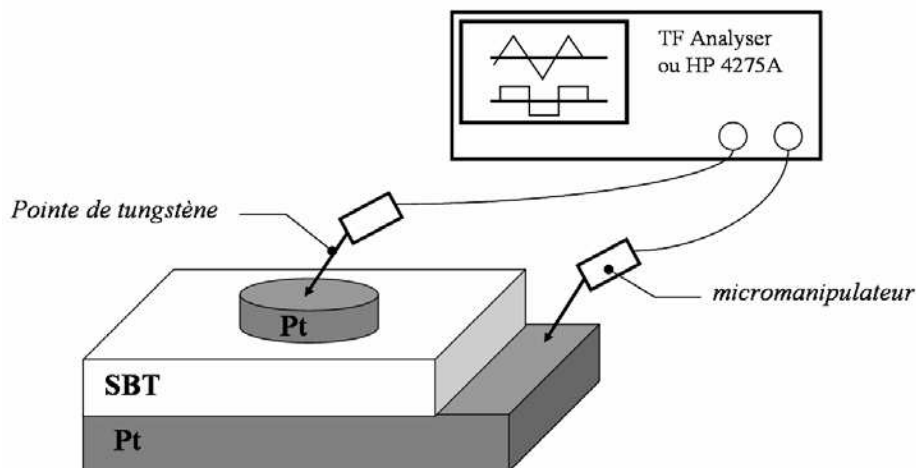
contribuent peu à l'intensité diffractée en transmission. En revanche, l'ajout du dépôt de l'électrode supérieure entraîne une augmentation notable de la raie (111) du platine. Il ressort de ceci que l'orientation de la couche de platine déposée sur le SBT est moins bien maîtrisée que celle déposée sur le substrat  $\text{IrO}_2/\text{Ir}/\text{Ti}(\text{Al})\text{N}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . La rugosité plus importante à l'interface Pt/SBT mentionnée dans la partie 2.1.1.1 et le caractère polycristallin de la couche de SBT peuvent expliquer cette plus faible texture du platine.



**Figure 2-4** : diagrammes de diffraction à une dimension obtenus sur la ligne de diffraction D2AM à l'ESRF : a) diagrammes calculé, observé et différence ; b) comparaison des diagrammes avec et sans électrode supérieure.

### 2.1.2 Réponse électrique sous différentes sollicitations

Après la caractérisation structurale préliminaire des condensateurs à base de SBT, l'objectif de cette partie est d'évaluer leur comportement électrique sous différentes sollicitations. Pour ce faire, le L2MP dispose d'un banc de mesure spécialement dédié aux caractérisations ferroélectriques (Aixacct TFAlyser 2000) et d'un banc de test C-V (HP 4275A). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une station de prise de contact sous pointes (prober electroglass EG 2001X) fournie par Gemplus. La Figure 2-5 résume sommairement le mode opératoire utilisé quel que soit le type de caractérisation électrique à effectuer. Le système de mesure est relié au condensateur ferroélectrique par l'intermédiaire de pointes (le plus souvent en tungstène), chacune d'elles étant positionnée, à l'aide d'un micromanipulateur, sur l'une des électrodes. Dès lors, l'application de la tension de mesure ou de stress (cyclage, tension continue...) s'effectue par l'intermédiaire d'une connectique adaptée.



**Figure 2-5 :** mesure des propriétés ferroélectriques : le système d’acquisition est relié aux électrodes par l’intermédiaire de pointes conductrices positionnées à l’aide de micromanipulateurs.

### 2.1.2.1 Influence de la tension de mesure sur la réponse ferroélectrique

L’utilisation d’un condensateur ferroélectrique pour le stockage de l’information dans une mémoire FeRAM est conditionnée par deux paramètres fondamentaux : la polarisation rémanente ( $P_r$ ) et le champ coercitif ( $E_c$ ). Dans ce contexte, les prochains paragraphes sont consacrés aux tests électriques permettant d’évaluer, par l’intermédiaire de ces deux paramètres, le caractère ferroélectrique des condensateurs élémentaires à base de SBT. Nous nous intéresserons plus particulièrement à leur dépendance en tension et en fréquence.

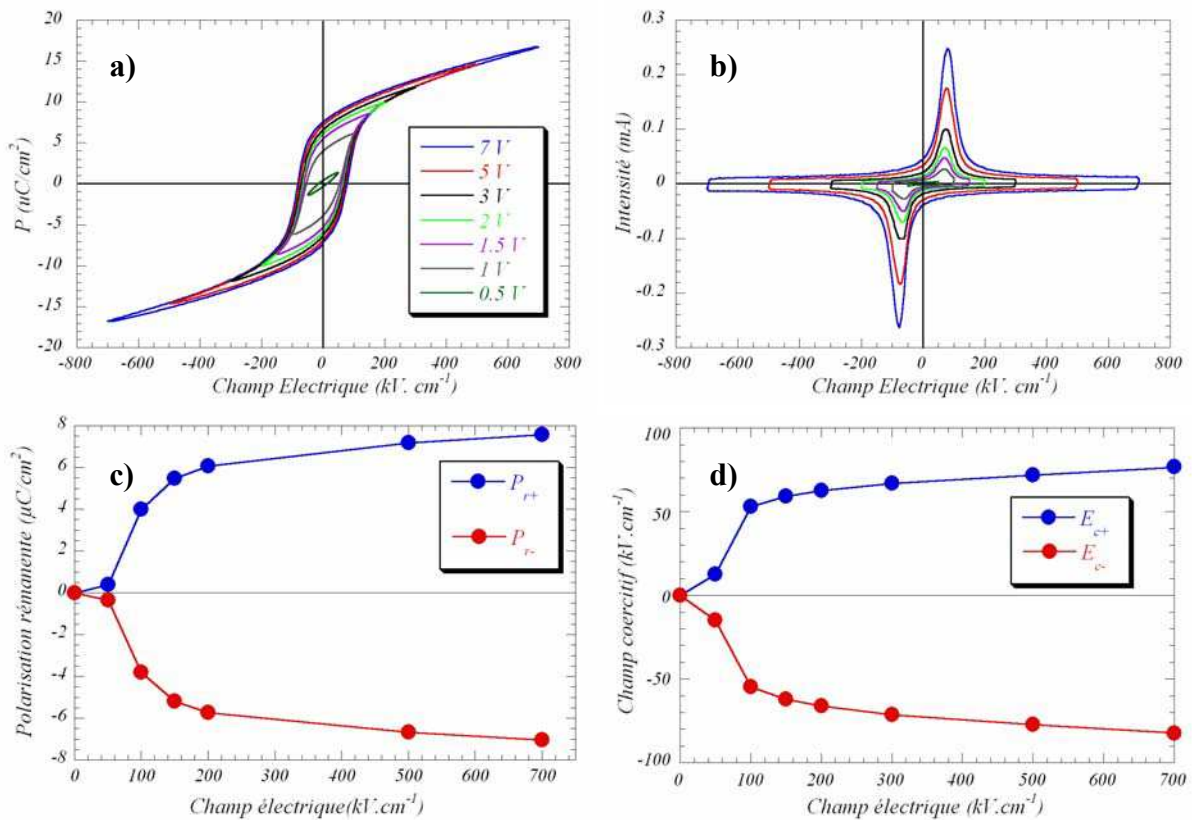
#### 2.1.2.1.1 Influence de l’amplitude de la tension

La Figure 2-6 présente l’évolution de la réponse ferroélectrique des condensateurs Pt/STB/Pt en fonction du champ électrique appliqué à leurs bornes. Il faut noter que ces mesures ont été effectuées sur un condensateur de  $0,43 \text{ mm}^2$  de surface, l’épaisseur du film mince de SBT étant considérée égale à 100 nm.

Ces mesures mettent en évidence le fort impact de l’amplitude de la tension sur les propriétés de switching du matériau SBT. En effet, l’analyse de ces quatre figures traduit le passage d’un caractère pseudo-linéaire (diélectrique), à faible champ électrique appliqué, à une caractéristique hystérétique lorsque le champ électrique dépasse le champ coercitif. L’application d’une tension (ou d’un champ électrique) suffisante aux bornes du condensateur permet ainsi de renverser les domaines ferroélectriques selon les modes discutés dans la section 1.2.1. Il existe donc un champ électrique seuil à dépasser pour assurer le bon fonctionnement d’un condensateur ferroélectrique. Le champ électrique répond à l’équation  $E = V/e$  où  $V$  est la tension appliquée et  $e$  l’épaisseur du matériau en couche mince. Ainsi, en

terme de mémoire, ce champ électrique “seuil” permet, en connaissant l’épaisseur du film ferroélectrique, de déterminer les tensions d’accès (lecture/écriture). Dans le cas des condensateurs élémentaires à base de SBT, l’application d’une tension minimale de 1 V est nécessaire pour dépasser le champ coercitif (Figure 2-6-d) et distinguer sans ambiguïté les deux états de polarisation rémanente (Figure 2-6-c).

Les caractéristiques électriques mesurées permettent également d’attester la qualité des condensateurs à base de SBT. Ainsi, les réponses électriques en polarisation et en courant présentées sur les Figures 2-6-a et 2-6-b sont symétriques sur l’axe des tensions (pas de champ électrique (bias) interne au matériau) et sur l’axe des polarisations. D’autre part, on peut constater sur les Figures 2-6-c et 2-6-d que cette symétrie est conservée en augmentant la tension appliquée. Ce constat montre que les étapes d’élaboration sont bien maîtrisées et qu’elles n’induisent pas de défauts favorisant l’apparition d’un état préférentiel de domaines ferroélectriques. De plus, au-dessus du champ électrique seuil, les polarisations rémanentes positive et négative et les champs coercitifs atteignent un palier de saturation. Il est ainsi possible de déterminer les valeurs du champ coercitif ( $\sim 80 \text{ kV.cm}^{-1}$ ) et de la polarisation rémanente ( $\sim 8 \mu\text{C.cm}^{-2}$ ) des échantillons de SBT.



**Figure 2-6 :** évolution de la réponse électrique du condensateur élémentaire à base de SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> en fonction de l’amplitude la tension appliquée : a) évolution du cycle d’hystérésis ; b) évolution de la réponse en courant ; c) évolution des polarisations rémanentes positive et négative ; d) évolution des champs coercitifs positif et négatif.

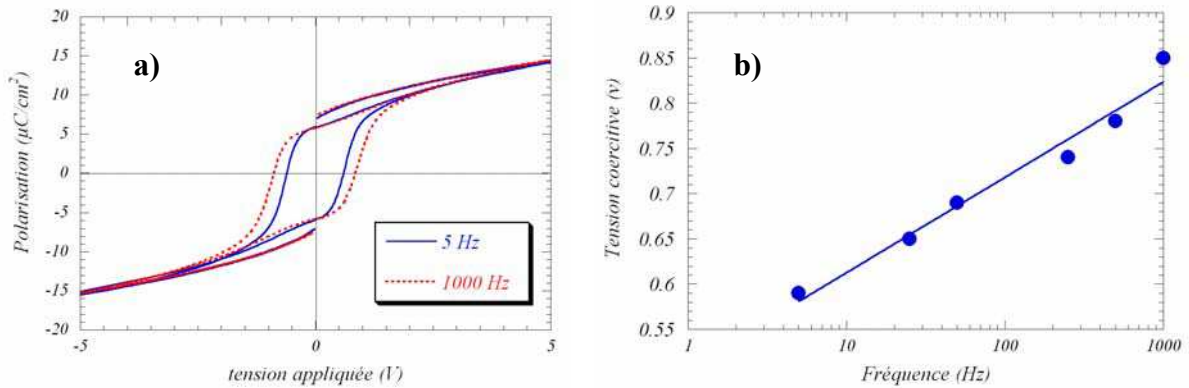


Toutefois, il faut noter que la dépendance en tension de la réponse électrique du matériau SBT ne peut être étudiée pour des amplitudes trop importantes. En effet, des mesures effectuées à trop forte tension, typiquement supérieure à 10 V, conduisent à des phénomènes physiques qui perturbent les mécanismes de switching et la mesure des caractéristiques ferroélectriques (augmentation de la conductivité, claquage diélectrique) (Bartic, 2001).

#### 2.1.2.1.2 Influence de la fréquence

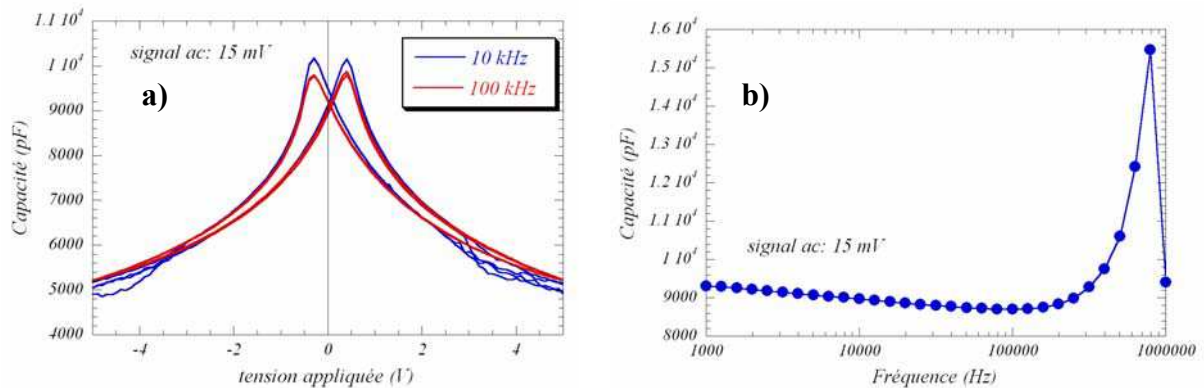
Outre la tension, le phénomène de renversement de polarisation dépend aussi de la fréquence de la tension appliquée. Cette dépendance est manifeste dans la mesure par pulses (PUND) et la mesure de la caractéristique C-V.

La Figure 2-7 présente les résultats de mesures de PUND (cf. section 1.2.1.2.1) effectuées sur un condensateur de  $0,23 \text{ mm}^2$  de surface avec des tensions triangulaires, en faisant varier le temps de montée/descente de chaque pulse de lecture. On peut constater sur la Figure 2-7-a que les champs coercitifs varient de manière significative en fonction de la fréquence appliquée (Scott, 1996 ; Chen & Wang, 1999 ; Lohse *et al.*, 2001), un temps de montée/descente plus lent provoquant une diminution de la tension à appliquer pour faire switcher le matériau. D'autre part, l'élargissement symétrique, avec la fréquence, du cycle d'hystérésis sur l'axe des tensions n'est accompagné que d'une variation très faible des polarisations rémanente et rémanente relaxée. Ceci met en évidence le rôle du phénomène de relaxation dans les mesures (Lohse *et al.*, 2001). D'une part, quelle que soit la fréquence appliquée le temps de relaxation entre chaque pulse est identique (1 s) ce qui explique que l'écart entre les polarisations rémanente et rémanente relaxée dépend peu de la fréquence. En revanche, pendant l'application de la tension, le temps de relaxation est d'autant plus grand que la fréquence est faible ce qui permet d'expliquer, en partie, la dépendance en fréquence du champ coercitif. Une façon de s'affranchir du phénomène de relaxation dépendant de la fréquence est d'effectuer une mesure d'hystérésis statique pour lequel la polarisation est évaluée point par point, *i.e.* à une fréquence quasi nulle. Enfin, la Figure 2-7-b montre que la dépendance en fréquence de la tension coercitive suit une loi logarithmique.



**Figure 2-7 :** influence de la fréquence de mesure sur les caractéristiques de switching : a) mesure par pulses PUND utilisant des tensions triangulaires ; b) évolution de la tension coercitive positive en fonction de la fréquence de mesure.

La seconde méthode pour laquelle la dépendance en fréquence se manifeste est la mesure C-V. Contrairement à la mesure d’hystérésis, seuls les mécanismes réversibles contribuent à la valeur de la constante diélectrique  $\epsilon$ , répondant à la formule  $\epsilon = \frac{C \times e}{S}$  où S représente la surface de l’échantillon, e son épaisseur et C sa capacité. Toutefois, il faut noter que la mesure de la capacité (par une tension en marches d’escalier) ne se fait pas dans la même gamme de fréquence que celle de la mesure par pulse. Néanmoins, l’application d’une tension alternative autour de chaque palier permet d’explorer une large gamme de fréquence (Figure 2-8-a).



**Figure 2-8 :** évolution de la capacité en fonction de la fréquence de la tension appliquée : a) évolution de la caractéristique C-V ; b) évolution de la capacité à 0 V.

La Figure 2-8-a compare les caractéristiques C-V effectuées à deux fréquences différentes avec une tension alternative de 15 mV d’amplitude. Ici encore, on peut constater que la fréquence de la tension alternative change les conditions de relaxation de la courbe C-V notamment au niveau des maxima de la capacité (Lohse *et al.*, 2001 ; Bartic, 2001). La Figure 2-8-b montre la dépendance en fréquence de la capacité des condensateurs à base de SBT

mesurée par application d’une tension alternative d’amplitude 15 mV autour d’une tension continue de 0 V. Cette courbe présentant une résonance autour de 1 MHz, il n’a pas été possible d’effectuer des mesures de C-V fiables à cette fréquence.

Dans la mesure C-V, il est communément admis que la constante diélectrique mesurée est la somme de deux contributions (Zhang *et al.*, 1994 ; Pertsev *et al.*, 1995 ; Bartic, 2001 ; Waser, 2003). L’une est dite intrinsèque et correspond à la contribution diélectrique du matériau. Elle est indépendante de la tension appliquée. La seconde contribution, dite extrinsèque, concerne plus particulièrement les parois de domaines qui peuvent participer à la constante diélectrique par oscillation autour de leur position d’équilibre mais aussi par recourbement. Cette dernière confère à la caractéristique C-V son caractère non linéaire. Ainsi, à chaque tension, la valeur de la capacité peut être reliée au nombre de parois de domaines. Dans cette approche, le maximum de la capacité correspond au nombre maximal de parois présentes dans le matériau. Dès lors, les tensions pour lesquelles la capacité est maximale correspondent aux tensions coercitives. En pratique, il existe souvent un déplacement entre le maximum de la capacité mesurée par C-V et la tension coercitive mesurée par la méthode des pulses, cette dernière donnant généralement des tensions coercitives plus grandes. Ce phénomène est lié aux fréquences de mesure différentes dans les deux cas. En effet, comme cela se voit sur la Figure 2-7, plus la fréquence de mesure est faible plus la valeur de la tension coercitive est petite. Dans une mesure C-V, le signal appliqué suit l’hystérésis par paliers, *i.e.* à une fréquence quasiment nulle. Il est donc probable que, à l’instar des mesures de PUND à différentes fréquences, le phénomène de relaxation soit aussi à l’origine de l’écart des champs coercitifs mesurés par C-V et par PUND. Là encore, la mesure de cycles d’hystérésis statique, permettant de retracer le cycle d’hystérésis par palier, est utile pour comparer les résultats avec ceux obtenus par la méthode C-V (Bolten *et al.*, 2000). En effet, la mesure du cycle d’hystérésis statique donne une valeur de tension coercitive d’environ 0,4 V très proche de celle obtenue par C-V (0,35-0,4V).

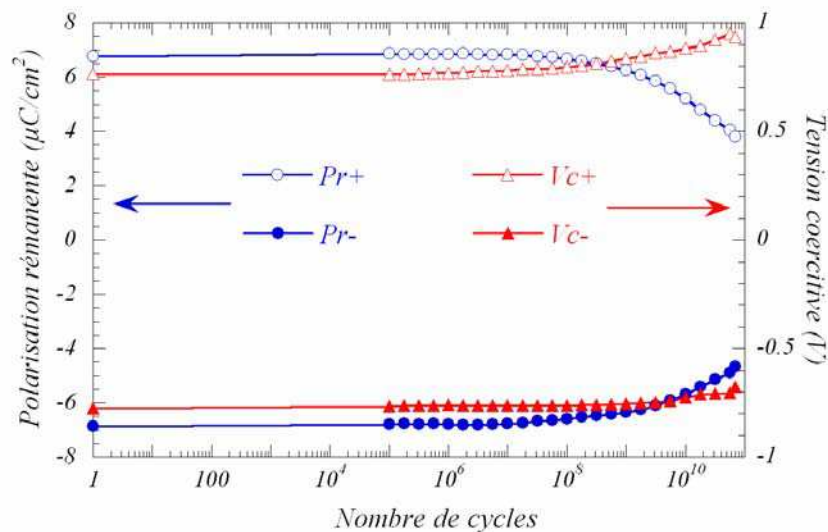
### **2.1.2.2 Résistance à la fatigue**

#### **2.1.2.2.1 Influence du cyclage**

Des tests de fatigue ont été effectués sur les condensateurs Pt/SBT/Pt. La mesure la plus aboutie est présentée sur la Figure 2-9. Celle-ci a été effectuée en appliquant, aux bornes du condensateur, une tension carrée de 10 V d’amplitude crête à crête ( $\pm 5V$ ) à une fréquence de 100 kHz. A cette fréquence, une semaine entière de cyclage a été nécessaire pour atteindre

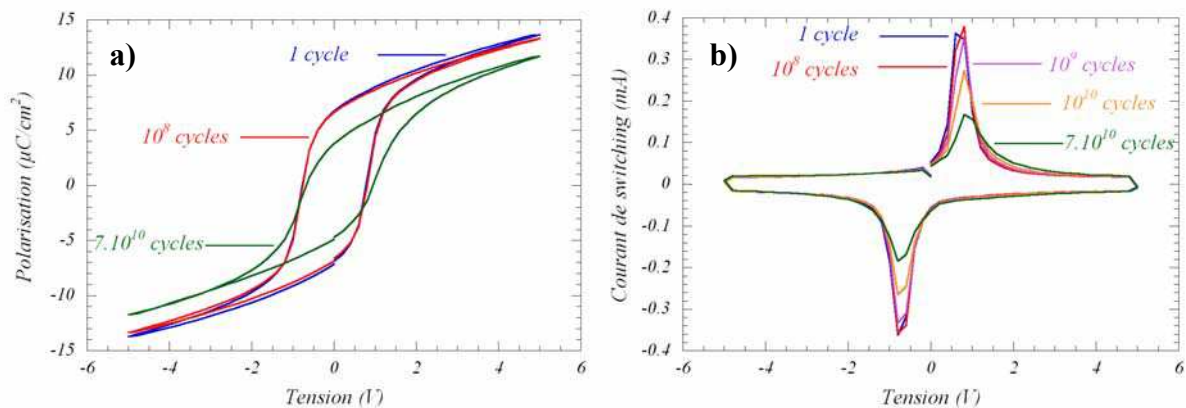
$7.10^{10}$  cycles. Plusieurs remarques peuvent être faites quant aux modifications induites par le cyclage :

- (i) Les condensateurs à base de SBT s’avèrent relativement résistants à la fatigue. En effet, on note une diminution de polarisation rémanente  $((|P_{r+}| + |P_{r-}|)/2)$  de 20 % après  $10^{10}$  cycles de renversement de polarisation. Cette diminution est plus importante que la spécification imposant une diminution de polarisation inférieure à 10% après  $10^{12}$  cycles. Toutefois, compte tenu de l’amplitude du stress utilisé pour ce test de fatigue, cette résistance reste acceptable. D’autre part, cette diminution de polarisation se fait de manière quasiment symétrique. Le petit écart observé peut être corrélé à la dissymétrie des rugosités d’interfaces entre le matériau ferroélectrique et les électrodes.
- (ii) L’allure de la courbe de fatigue est divisée en deux parties. La première, allant jusqu’à  $10^8$  cycles environ, montre peu de changement des propriétés de switching du matériau. La seconde partie est caractérisée par une diminution importante des polarisations rémanentes et par un déplacement progressif du cycle d’hystérésis vers les tensions positives. Cependant, ce dernier, plus marqué sur la tension coercitive positive, est révélateur d’un élargissement du cycle d’hystérésis.



**Figure 2-9 :** comportement en fatigue d’un condensateur Pt/SBT/Pt de  $0,85 \text{ mm}^2$  de surface et  $100 \text{ nm}$  d’épaisseur. Le test a été effectué avec des pulses bipolaires rectangulaires de  $\pm 5 \text{ V}$  d’amplitude et à une fréquence de  $100 \text{ kHz}$ .

Afin de mettre en évidence le point précédent, la Figure 2-10 présente l'évolution du cycle d'hystérésis et de la réponse en courant associée à différents stades de fatigue. Ces mesures ont été faites par la méthode DHM (Dynamic Hysteresis Measurement) en appliquant une succession de quatre pulses (cf. section 1.2.1.2.1) d'amplitude crête à crête de 10 V et de fréquence 100 Hz. Les résultats obtenus témoignent de l'évolution en deux régimes de la réponse électrique du matériau. En effet, que ce soit sur le cycle d'hystérésis ou sur les courants de switching, on ne voit pas ou peu de changement lors des  $10^8$  premiers cycles de renversement de polarisation. Ce n'est qu'ensuite qu'une dégradation associée au cyclage apparaît. Elle se manifeste sur le cycle d'hystérésis (Figure 2-10-a) par : (i) une diminution de la polarisation rémanente ; (ii) un élargissement du cycle d'hystérésis entraînant un déplacement de ce dernier vers les tensions positives ; (iii) un fort basculement du cycle d'hystérésis (changement de pente au niveau de la tension coercitive). D'autre part, aucun changement n'est à signaler dans la pente du cycle à forte tension, *i.e.* pas de changement de la contribution réversible de la polarisation. L'analyse des courants de switching présentés dans la Figure 2-10-b permet de compléter les observations précédentes. Dans cette approche, le phénomène de fatigue est caractérisé par : (i) une diminution monotone du pic de courant ; (ii) un déplacement progressif du pic de courant positif vers les tensions positives ; (iii) un élargissement de la distribution en courant.



**Figure 2-10** : évolution des cycles d'hystérésis dynamiques (a) et des courants de switching (b) avec le cyclage. Ces mesures ont été effectuées à  $\pm 5V$  avec une fréquence de 100 Hz.

Les origines physiques de la fatigue des condensateurs à base de SBT sont encore mal connues (cf. section 1.2.2.1). Néanmoins, quelques arguments peuvent être avancés pour comprendre les mécanismes associés à cette dégradation électrique :

- (i) Il est communément admis (Paz de Araujo *et al.*, 1995) que, dans le cas de SBT, les lacunes d'oxygène ne contribuent pas (ou peu) au vieillissement, la

structure cristallographique anisotrope de SBT ne favorisant pas la migration de ces espèces sous champ électrique alternatif. Cet effet, même s’il ne peut pas expliquer le phénomène de fatigue dans les condensateurs de SBT peut, en revanche, expliquer pourquoi le matériau SBT fatigue moins que PZT. Néanmoins, le phénomène d’ancrage des parois de domaine n’est pas remis en question par cet argument.

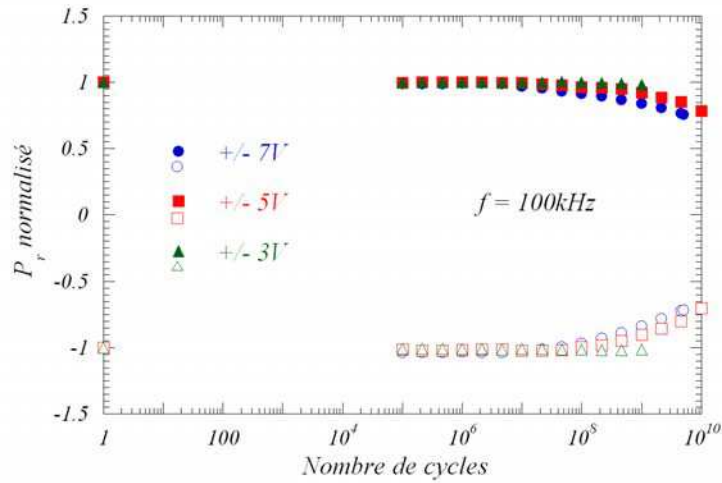
- (ii) Le second point pouvant être discuté concerne l’élargissement progressif et dissymétrique du cycle d’hystérésis avec la fatigue. Ceci implique que le champ électrique à fournir pour renverser la polarisation devient plus important dans une direction. De plus, cette variation est combinée à une dissymétrie des polarisations rémanentes. Ces constatations semblent mettre en évidence le rôle joué par la dissymétrie de la rugosité des interfaces mentionnée précédemment (section 2.1.1). En effet, la rugosité d’interface modifie notablement le processus de nucléation/croissance de domaines ferroélectriques aux interfaces (cf. partie 1.2.2.1.2) (Colla *et al.*, 1998, Tagantsev *et al.*, 2001). Dès lors, l’action conjuguée du cyclage et de la rugosité peut changer les caractéristiques locales de renversement de polarisation.
- (iii) Le troisième argument pouvant être avancé concerne le basculement du cycle d’hystérésis avec la fatigue. Comme cela a été mentionné dans la section 1.2.2.1.2, certains auteurs (Tagantsev *et al.*, 1995 ; Robels *et al.*, 1995) ont attribué le basculement du cycle d’hystérésis à la présence d’une couche passive entre le ferroélectrique et les électrodes. Selon Tagantsev *et al.*, c’est l’augmentation de l’épaisseur de cette couche diélectrique au détriment de la couche ferroélectrique qui engendre le basculement du cycle d’hystérésis.

#### 2.1.2.2.2 Paramètres électriques influant sur la fatigue

La section précédente a montré l’influence du cyclage sur l’évolution des propriétés électriques du matériau en couche mince. Cependant, ce cyclage dépend de deux paramètres primordiaux qui conditionnent la tenue en fatigue du matériau : amplitude et fréquence de la tension de cyclage.

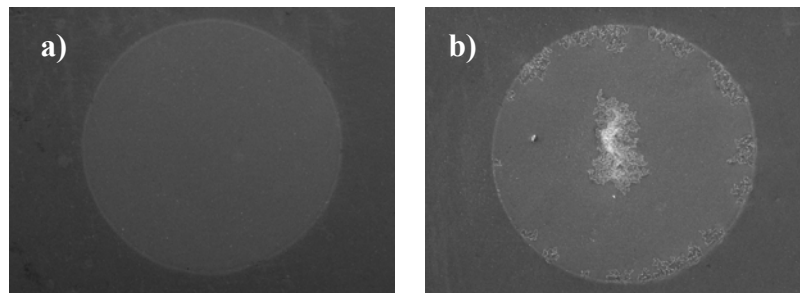
La Figure 2-11 présente le comportement en fatigue des polarisations rémanentes positive et négative d’un condensateur Pt/SBT/Pt soumis à des pulses bipolaires d’amplitudes différentes.

Ces tests ont été menés à une fréquence de cyclage de 100 kHz. Il est clair que plus l’amplitude de la tension est faible, moins la dégradation est accentuée (Mihara *et al.*, 1994).



**Figure 2-11 :** évolution des polarisations rémanentes positive et négative en fonction de l’amplitude de la tension appliquée au cours du cyclage.

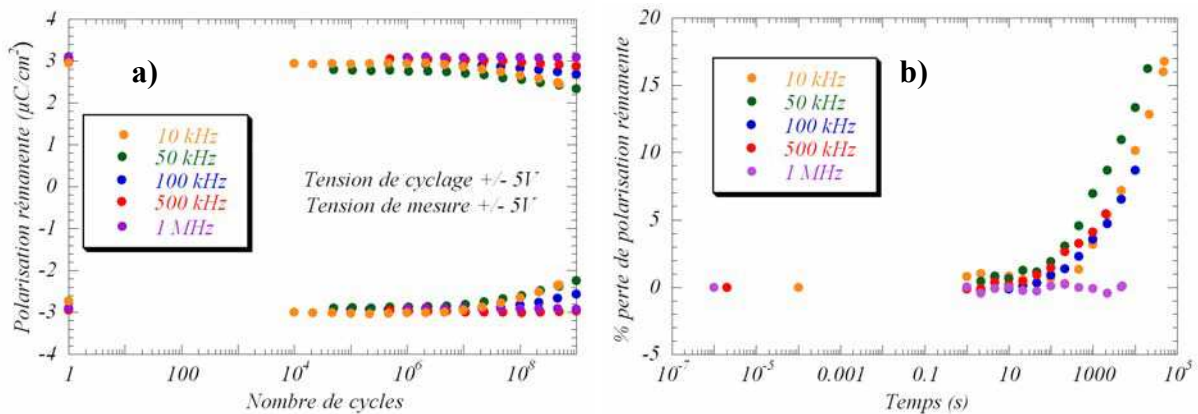
D’autre part, l’augmentation de la tension de cyclage peut engendrer des mécanismes de dégradation non observés habituellement dans la fatigue. En effet, un cyclage effectué avec une trop grande amplitude (typiquement supérieure à 10 V pour des films de 100 nm d’épaisseur) peut conduire à une modification progressive des interfaces au cours de la fatigue pouvant induire, à terme, un phénomène de claquage diélectrique (Figure 2-12). Cette dégradation progressive due par exemple à une délamination des électrodes (Johnson *et al.*, 1990 ; Bartic, 2001), se manifeste par une diminution de la polarisation mesurée qui peut être faussement attribuée à une origine intrinsèque du matériau en couche mince.



**Figure 2-12 :** micrographie en microscopie électronique à balayage d’un condensateur Pt/SBT/Pt dans différents états : a) échantillon vierge ; b) après claquage. Micrographies obtenues par E. Nigrelli.

Le rôle de la fréquence de cyclage a souvent été abordé dans la littérature (en particulier dans le cas des PZT) mais reste encore sujet à controverse. En effet, si certains auteurs (Grossman *et al.*, 2000b ; Pawlaczyk *et al.*, 1995 ; Shur *et al.*, 2001a) raisonnent en terme de nombre de

cycles, d’autres ont montré expérimentalement une influence importante de la fréquence pour des pulses bipolaires rectangulaires (Ramesh *et al.*, 1992) ou triangulaires (Colla *et al.* 1997 ; Colla *et al.* 1998 ; Dawber & Scott, 2000). Le travail de Colla *et al.* a, en particulier, permis de montrer l'accélération du phénomène de fatigue sous l’effet d’une tension de très faible fréquence (1,7 mHz) (Colla *et al.* 1997 ; Colla *et al.* 1998 ). D’autre part, ces mesures ont constitué une base pour proposer deux scénarii de fatigue : ancrage des parois de domaines et inhibition du processus de nucléation/croissance de domaines aux interfaces. Nous reviendrons sur l’influence de la fréquence dans les matériaux PZT dans la partie suivante. La Figure 2-13-a présente les résultats des tests de cyclage sur les condensateurs à base de SBT à des fréquences variables, l’amplitude du cyclage étant toujours égale à  $\pm 5$  V. On peut constater que la fréquence a un effet relativement important, les mécanismes de fatigue apparaissant pour un nombre de cycles plus faible dans le cas où le cyclage est effectué à plus basse fréquence. Ceci peut être lié à la durée du palier en tension qui permet la migration de défauts et limite le reversement de polarisation. Dès lors, le temps global sous tension apparaît comme l’un des paramètres pertinent associés à la diminution de polarisation en fatigue (Figure 2-13-b). Il faut cependant noter que ceci reste vrai sur une gamme de fréquence inférieure à 1 MHz. En effet, il semble que les tests de fatigue menés à 1 MHz donnent des résultats sensiblement différents. L’origine de ce phénomène n’a pas été clairement identifiée mais elle pourrait être liée à la résonance observée à 1 MHz sur les mesures C-V (Figure 2-8-b).

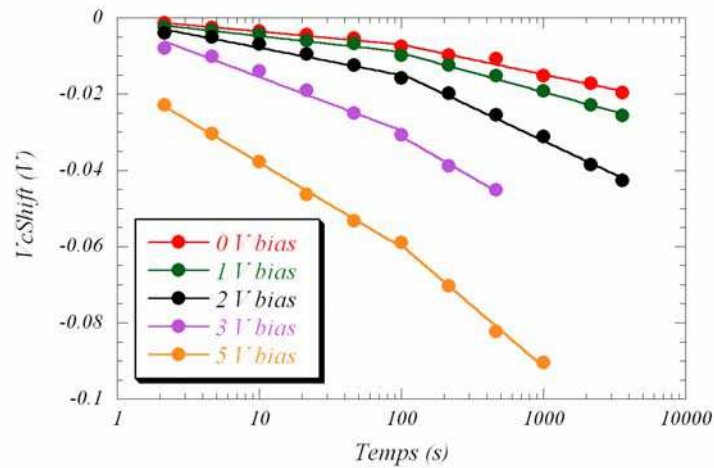


**Figure 2-13 :** rôle de la fréquence (a) et du temps de cyclage (b) sur le comportement en fatigue des condensateurs Pt/SBT/Pt.



### 2.1.2.3 Résistance à l’imprint

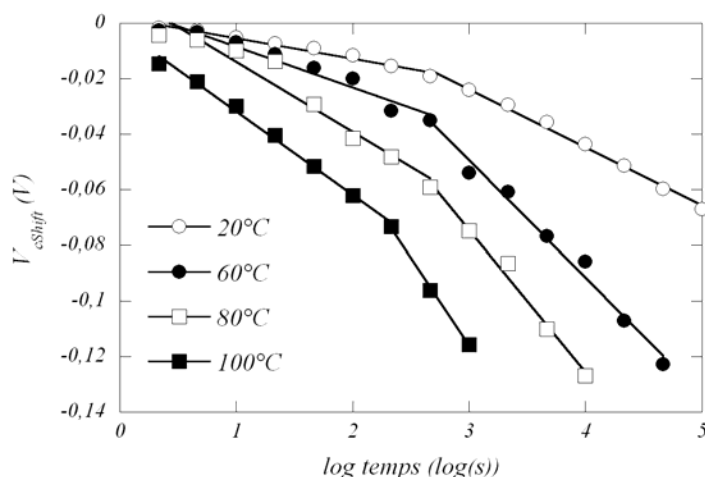
Comme nous l’avons vu dans le chapitre 1, le second mode de défaillance majeur associé à la technologie FeRAM est le phénomène d’imprint. Il se manifeste par un déplacement en tension du cycle d’hystérésis lié à l’établissement d’un état préférentiel de domaines. La Figure 2-14 présente l’évolution, en fonction du temps, à 20°C, du déplacement du cycle d’hystérésis ( $V_{cshift} = (|V_{c+}| - |V_{c-}|)/2$ ) sous l’effet de tensions électriques continues et positives d’amplitudes croissantes. L’application d’une tension positive favorise l’état de polarisation rémanente  $P_{r+}$  en déplaçant le cycle vers les tensions négatives. Il ressort de cette expérience que le phénomène d’imprint est accéléré par application aux bornes du condensateur d’une tension continue (ou pulsée (pulses unipolaires)). De plus, la cinétique d’imprint peut être divisée en deux parties matérialisées sur la Figure 2-14 par deux pentes différentes (Noma *et al.*, 2003). La première période dure environ 100 secondes et correspond à une cinétique de déplacement du cycle d’hystérésis relativement lente (le plus souvent, dans la littérature, il n’est pas tenu compte de cette dégradation initiale en imprint). La cinétique de déplacement est accélérée dans la seconde phase. Il faut aussi noter que, bien que le déplacement soit lié à la tension externe appliquée, la cinétique d’imprint suit une variation logarithmique comme l’attestent les ajustements effectués sur les données de la Figure 2-14.



**Figure 2-14 :** déplacement à 20°C du cycle d’hystérésis ( $V_{cshift} = (V_{c+} + V_{c-})/2$ ) en fonction du temps et de la tension continue appliquée. Les points expérimentaux ont été ajustés par une loi de type logarithmique. Les mesures d’hystérésis dynamique ont été effectuées à  $\pm 5$  V et 100 Hz.

Le phénomène d’imprint est également dépendant de la température (Benedetto *et al.*, 1995 ; Warren *et al.*, 1996b). La Figure 2-15 présente l’évolution du déplacement du cycle d’hystérésis en fonction du temps et de la température. Ces mesures ont été effectuées sous une tension continue de 2 V maintenue aux bornes de condensateurs Pt/SBT/Pt. Ces résultats

confirment la dépendance en température de l’imprint. Néanmoins, Bartic *et al.* ont reporté pour des échantillons de PZT (Bartic, 2001) que ce phénomène d’accélération de l’imprint en température n’était valable que dans une certaine gamme de température (jusqu’à 200°C). Une fois cette température “critique” dépassée la cinétique d’imprint est ralentie. Cette particularité est expliquée par le fait que les deux origines physiques de l’imprint (injection et piégeage de charges) dépendent de la température mais de manière opposée. La cinétique d’imprint résultante dépend donc de la compétition entre ces deux phénomènes.



**Figure 2-15** : dépendance en température du phénomène d’imprint. Tests effectués sous une tension continue de 2 V.

#### 2.1.2.4 Bilan des tests électriques effectués sur des condensateurs élémentaires à base de SBT

Les différentes caractérisations électriques présentées ont permis d’évaluer le comportement, sous différentes sollicitations, des condensateurs Pt/SBT/Pt élaborés à l’IMEC. Le Tableau 2-1 compare les spécifications à satisfaire pour commercialiser des mémoires FeRAM à base de SBT et les résultats des tests électriques sur les condensateurs élémentaires. Il ressort de ce tableau et des précédents paragraphes que :

- (i) La maîtrise des étapes d’élaboration (détaillées dans la partie 2.1.1.1) conduit à une bonne qualité et reproductibilité des réponses électriques des condensateurs. En particulier, les valeurs de  $E_c$  et  $P_r$  sont relativement proches des spécifications.
- (ii) Les sections 2.1.2.2 et 2.1.2.3 ont permis d’évaluer la résistance à la fatigue et à l’imprint. Ces processus de dégradation se manifestent toujours sous l’effet de diverses sollicitations (température, cyclage, tension continue). De

plus, le Tableau 2-1 montre que les tests de fiabilité ne rentrent pas totalement dans les spécifications.

Il faut toutefois noter que les condensateurs de SBT étudiés dans le cadre de cette thèse correspondent à des échantillons en développement. Au cours du projet FLEUR, des améliorations ont été apportées sur les procédés d’élaboration utilisés à l’IMEC et les caractéristiques électriques satisfont maintenant aux spécifications.

	<i>Spécifications</i>	<i>Mesures</i>
$2 P_r$ à 3 V	$> 16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$\sim 12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
$2 E_c$ à 3 V	60 – 100 kV/cm	$\sim 100 \text{ kV}/\text{cm}$
<i>Fatigue : variation <math>P_r</math> à 20°C</i>	$< 10\%$ après $10^{12}$ cycles	$\sim 20\%$ après $10^{10}$ cycles à $\pm 5 \text{ V}$
<i>Imprint: variation <math>P_r</math> à 80°C</i>	$< 10\%$	$\sim 20\%$ (à 2V continue)

**Tableau 2-1 :** comparaison entre les spécifications et les résultats des tests menés sur les condensateurs élémentaires Pt/SBT/Pt.

Enfin, sur un plan plus général, il ressort également de cette étude, que l’évaluation et la caractérisation de la fiabilité des mémoires ferroélectriques nécessitent la définition et la mise en place d’un protocole de tests sur les condensateurs élémentaires.

### 2.1.3 Relation entre les propriétés électrique et microstructurale

Afin de corrélérer les évolutions électriques du matériau SBT en couche mince à d’éventuelles modifications microstructurales, les analyses électriques précédentes ont été complétées par des études de diffraction des rayons X à haute résolution. Celles-ci ont été menées sur la ligne D2AM à l’ESRF. La géométrie de diffraction utilisée pour ces investigations a été décrite sur la Figure 2-2-a.

Le temps d’acquisition des diagrammes de diffraction étant relativement long, il n’a pas été possible de mesurer des diagrammes de diffraction complets. Dès lors, l’étude a été focalisée sur certaines raies de diffraction du film mince de SBT : réflexions de Bragg (115), (200) et (315). Ce choix a été motivé par plusieurs arguments :

- (i) la raie (115) représente la réflexion de Bragg la plus intense. De plus, comme cela a été montré dans la section 2.1.1.2, elle représente la direction de texture de la couche parallèlement au substrat.
- (ii) la raie (200) a été choisie car elle correspond à l’axe polaire de SBT.

- (iii) Enfin la raie (315) permet de vérifier les résultats obtenus sur les autres réflexions.

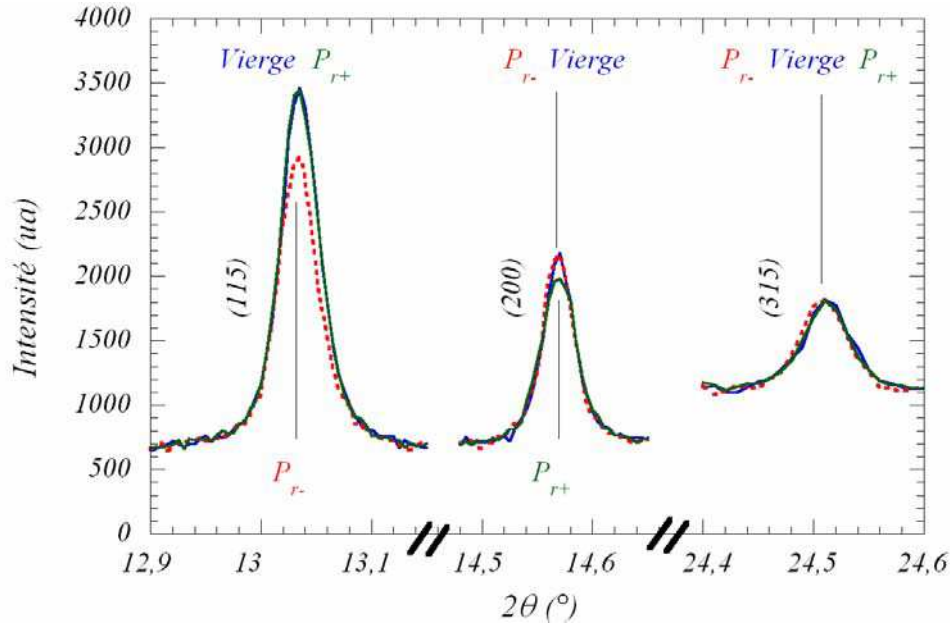
### 2.1.3.1 Effet de l'état de polarisation rémanente sur les intensités diffractées

Dans un premier temps, l'influence de l'état de polarisation a été étudiée sur les trois raies de diffraction mentionnées précédemment. Pour ce faire, un condensateur vierge (n'ayant jamais été polarisé), un condensateur prépolarisé positivement ( $P_{r+}$ ) et un condensateur prépolarisé négativement ( $P_{r-}$ ) ont été analysés. Il faut noter que l'étape de prépolarisation a été assurée par la mesure d'une dizaine de cycles d'hystérésis ( $\pm 5$  V ; 100 Hz). Les diagrammes de diffraction ont été collectés (en transmission) à l'aide de scans  $\theta$ - $2\theta$  avec un pas angulaire de  $0,005^\circ$  en  $2\theta$  et un temps de comptage de 5 secondes par pas.

Sur la base de la Figure 2-16, présentant les intensités diffractées des réflexions (115), (200) et (315), plusieurs remarques peuvent être faites sur l'influence de l'état de polarisation :

- (i) L'état vierge correspond à un arrangement aléatoire des cristallites dans le matériau ferroélectrique. Néanmoins, comme cela a déjà été indiqué dans la section 2.1.1.2, celui-ci présente une légère texture selon la direction [h00].
- (ii) Le fait de polariser le matériau permet de renforcer une orientation de domaine ferroélectrique au détriment des autres (cf. section 1.2.1.1). Par diffraction, on peut s'attendre, pour un état de polarisation rémanent donné, à une variation des intensités des raies de diffraction par rapport au diagramme de diffraction correspondant à l'échantillon non polarisé (vierge). Cependant, compte tenu du caractère polycristallin du matériau SBT en couche mince et des faibles distorsions structurales entre les phases ferroélectrique et paraélectrique, ces variations ne peuvent être que faibles. La Figure 2-16 traduit en effet, l'influence de l'état de polarisation sur les intensités diffractées. Ainsi, on constate une variation des intensités relatives des raies (115) et (200) en fonction de l'état de polarisation rémanente (Tableau 2-2). De plus, ces modifications se font autour de l'état “moyen” correspondant au condensateur vierge. En effet, le rapport d'intensité (200)/(115) de l'échantillon non polarisé correspond globalement à la moyenne des rapports obtenus pour les condensateurs polarisés. Dans le cas où une polarisation rémanente négative est établie, le rapport (200)/(115) est renforcé par la diminution de l'intensité de la réflexion de Bragg (115), l'intensité de la raie (200) restant équivalente à celle de l'échantillon vierge. Dans le cas où l'état

$P_{r+}$  est fixé, l’intensité de la raie (115) reste identique à celle de l’échantillon non polarisé mais l’intensité de la raie (200) diminue. Cette fois, le rapport d’intensité (200)/(115) diminue, l’état de polarisation positif semblant s’opposer à la “texture naturelle” de l’échantillon non polarisé.



**Figure 2-16** : comparaison des intensités diffractées des réflexions de Bragg (115), (200) et (315) mesurées sur trois condensateurs Pt/SBT/Pt polarisés dans des états distincts.

	$P_{r+}$	$P_{r-}$	Vierge
$I_{max}(115)$	3500	2900	3500
$I_{max}(200)$	2000	2200	2200
$I_{max}(200)/I_{max}(115)$	0,57	0,76	0,63

**Tableau 2-2** : évolution des intensités diffractées maximales des réflexions (115) et (200) en fonction de l’état de polarisation.

Plusieurs arguments peuvent être proposés pour justifier l’attribution de ces modifications structurales à la seule influence de l’état de polarisation et non pas à des variations locales de composition ou de texture d’un condensateur à l’autre :

- (i) Dans la littérature, l’influence du renversement de polarisation sur l’intensité diffractée a déjà été étudiée dans la thèse de F. C. Lissalde (Lissalde, 1967). Ces études, menées sur un monocristal ferroélectrique de  $MnTO_3$ , d’axe polaire c et présentant uniquement des domaines à  $180^\circ$ , avaient permis de retracer par diffraction le cycle d’hystérésis, les intensités diffractées correspondant aux états de polarisation rémanents étant clairement

distinguées. Dans le cas des films minces de SBT, le caractère polycristallin ainsi que l'arrangement complexe en domaines ferroélectriques affectent la différenciation, par diffraction, des états de polarisation.

- (ii) Les trois condensateurs étudiés, de même taille ont été choisis proches les uns des autres afin d'éviter ou de minimiser toute variation locale de composition pouvant induire des modifications structurales. D'autre part, ces mesures ont été effectuées à plusieurs reprises sans modification majeure des résultats obtenus.
- (iii) Quel que soit l'état de polarisation, l'intensité de la réflexion (315) reste invariante. Cette réflexion peut donc servir de référence.

### 2.1.3.2 Corrélation entre fatigue électrique et changements microstructuraux

L'influence de l'état de polarisation sur les intensités diffractées étant clairement établie, il convient de s'intéresser au phénomène de fatigue qui se manifeste, électriquement, par une diminution des polarisations rémanentes. Le principal objectif de cette partie est donc de voir si le phénomène de fatigue induit, au niveau microstructural, des modifications pouvant être reliées aux changements de polarisation. Pour ce faire, une expérience de diffraction *in situ* a été menée. Dans cette expérience, les données de diffraction ont été collectées de la même manière que lors des études précédentes (Figure 2-2). Ici, l'unique différence réside dans le fait que des pointes conductrices ont été posées sur les électrodes afin de cycler le condensateur pendant l'acquisition des diagrammes de diffraction (Figure 2-17). Une tension carrée de fréquence 100 kHz et d'amplitude crête à crête de 6 V a été appliquée et les cycles d'hystérésis ont été mesurés 3 fois par décade à  $\pm 5V$  et 100 Hz.

En préambule, il faut cependant noter que, pour des raisons de réglage, le condensateur ferroélectrique avait été polarisé et soumis au rayonnement synchrotron pendant une quinzaine de minutes.

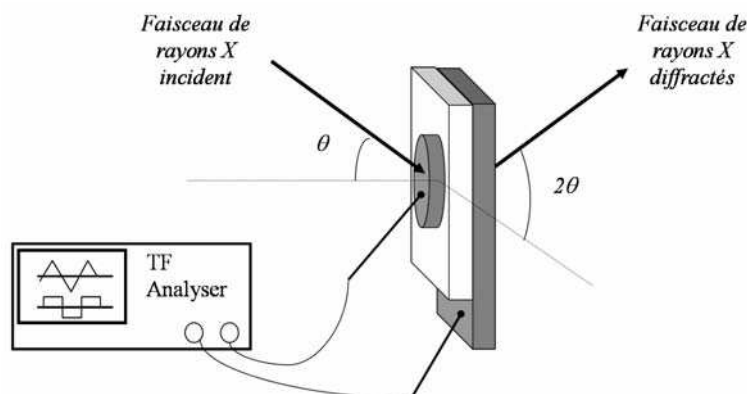
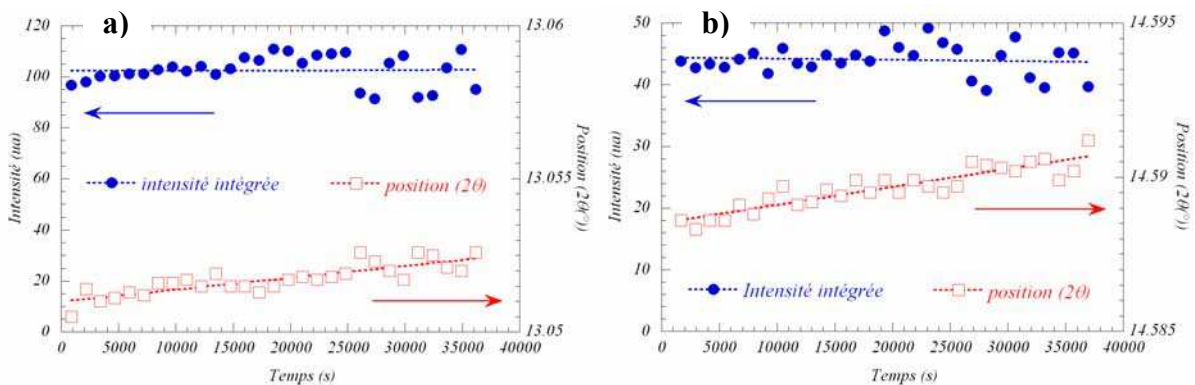


Figure 2-17 : protocole de mesure *in situ*.

La Figure 2-18 présente l'évolution de l'intensité et de la position des raies de diffraction (115) et (200) en fonction du temps de cyclage. Ces évolutions ont été obtenues par ajustement individuel de profils de raies. On peut, tout d'abord constater qu'aucune variation significative des intensités intégrées n'est induite pendant 40000 secondes de cyclage (correspondant environ à  $4 \times 10^9$  cycles de renversement de polarisation). Cette remarque est valable à la fois pour les raies (115) et (200). Néanmoins, la fatigue semble être accompagnée d'un très faible déplacement, vers les grands angles, des raies (115) et (200). Cependant, même si ces premiers résultats semblent montrer une tendance, il convient de rester très prudent quant à leur validité. En effet, la relaxation des paramètres de maille correspondant à ces déplacements est très faible et en limite de résolution instrumentale. Toutefois, les récents travaux de Do *et al.* (Do *et al.*, 2004) viennent appuyer cette tendance puisque ces auteurs ont mis en évidence, sur des couches de PZT, une relaxation des contraintes après fatigue. D'autre part, comme le montre la Figure 2-19 le nombre de cycles de renversement de polarisation atteint au cours de l'expérience n'a pas donné lieu à une diminution notable de la polarisation. Il n'a donc pas été possible de définir clairement une manifestation structurale associée à la diminution de polarisation en fatigue.

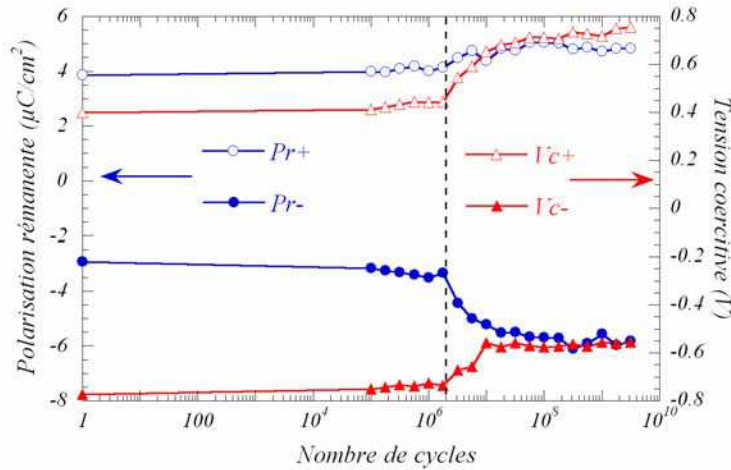


**Figure 2-18 :** évolution de l'intensité intégrée et de la position des réflexions de Bragg (115) (a) et (200) (b) en fonction du temps de cyclage.

La Figure 2-19 présente l'évolution de la polarisation rémanente mesurée lors de cette expérience. Dans ce cas, la variation de polarisation ne suit absolument pas l'évolution “classique” présentée sur la Figure 2-9 en réponse au cyclage. Cette évolution met en évidence l'influence du faisceau de rayons X qui, associé à la sollicitation électrique, perturbe les propriétés de switching du matériau.

Comme cela a été mentionné auparavant, le condensateur polarisé avait été irradié par le faisceau de rayons X avant l'analyse *in situ*. Durant cette période, l'irradiation a induit un phénomène d'imprint comme le montre la dissymétrie des tensions coercitives avant cyclage

(Figure 2-19). Ensuite, après ouverture du faisceau de rayons X (matérialisée par le trait en pointillés) le double effet du cyclage et de l'irradiation X conduit à une restauration des propriétés ferroélectriques du condensateur.



**Figure 2-19** : évolution des polarisations rémanentes et des tensions coercitives mesurées lors de l'expérience de cyclage sous faisceau de rayons X. Le trait en pointillés correspond à l'instant d'ouverture du faisceau de rayons X.

Suite à la mise en évidence de ce phénomène lié à l'impact des rayons X sur la réponse ferroélectrique, une étude plus systématique a été initiée. Comme cela sera développé dans le paragraphe suivant, l'objectif était d'appréhender l'impact de l'irradiation X associée à différents types de sollicitations électriques.

### 2.1.4 Influence de l'irradiation X sur la structure en domaines

L'expérience précédente a mis en évidence l'impact des rayons X sur les propriétés électriques du matériau SBT. En effet, l'irradiation du condensateur ferroélectrique par un faisceau très brillant de photons X de haute énergie semble renforcer certains phénomènes suite, probablement, à la création d'un grand nombre de défauts dans le matériau. Dans cette partie, la démarche suivie consiste à appréhender l'effet du rayonnement X sur les propriétés électriques et à discuter les modèles proposés dans la littérature.

Des expériences d'irradiation ont été menées à l'ESRF sur les lignes D2AM et ID18F. Les conditions expérimentales relatives à chaque ligne sont résumées dans le Tableau 2-3. Comme cela a été signalé précédemment, les énergies utilisées sont très élevées et dépassent très largement le gap entre les bandes de valence et de conduction du matériau diélectrique SBT.



	Flux (photons.s <sup>-1</sup> .mm <sup>-2</sup> )	Energie (keV)	Taille de faisceau	Dose absorbée
D2AM	4×10 <sup>8</sup>	17	50 × 100 μm <sup>2</sup>	1 krad/s
ID18F	10 <sup>12</sup>	28	3 × 10 μm <sup>2</sup>	1 Mrad/s

**Tableau 2-3** : irradiation X : principales caractéristiques des lignes D2AM et ID18F de l’ESRF.

Deux types d’expériences ont été menés. Des expériences *ex situ* dans lesquelles les condensateurs placés dans différents états (P<sub>r+</sub>, P<sub>r-</sub>, non polarisé) ont été soumis au faisceau de rayons X. Ces expériences ont permis d’appréhender la corrélation entre l’irradiation X et l’état de polarisation. D’autre part, dans le cadre d’expériences *in situ*, il a été possible de suivre, en temps réel, l’évolution de la polarisation sous sollicitations radiative et électrique. Ainsi, les cinétiques d’imprint sous faisceau de rayons X à 0 V et -3 V ont été étudiées.

Dans les prochains paragraphes, l’impact de l’irradiation X est étudié par comparaison systématique des cycles d’hystérésis et des courants de switching. Cette “double” approche contribue à l’identification des mécanismes sous-jacents à l’évolution des propriétés électriques.

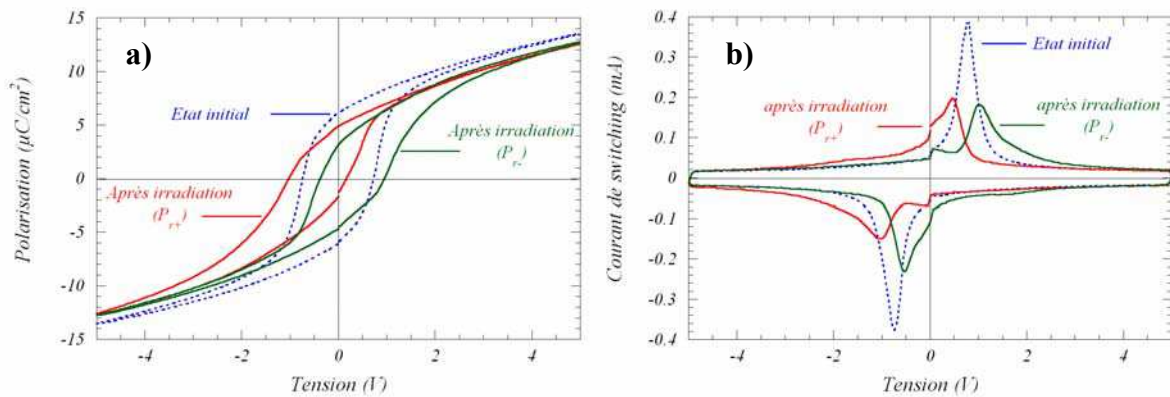
#### 2.1.4.1 Impact de l’état de polarisation : expérience *ex situ*

##### 2.1.4.1.1 Etats de polarisation rémanents

La Figure 2-20 présente les caractéristiques électriques des deux condensateurs prépolarisés positivement (P<sub>r+</sub>) et négativement (P<sub>r-</sub>) qui ont été étudiés par diffraction dans la section 2.1.3.1. Chacun de ces condensateurs a été placé sous faisceau de rayons X pendant environ 3 heures (temps nécessaire pour l’acquisition des diagrammes de diffraction). Sur la Figure 2-20, leur réponse électrique, mesurée après la fermeture du faisceau de rayons X, est comparée à celle d’un échantillon n’ayant pas été soumis au rayonnement X. Il apparaît clairement que l’impact de l’irradiation X diffère selon l’état de prépolarisation rémanent :

- (i) L’état de prépolarisation rémanent est renforcé par le déplacement du cycle d’hystérésis sur l’axe des tensions. Ainsi, un condensateur prépolarisé positivement (respectivement négativement), voit son cycle d’hystérésis et sa réponse en courant se déplacer vers les tensions négatives (respectivement positives). Ceci est en accord avec les résultats présentés par Al shareef *et al.* sur des films de SBT illuminés par UV (Al shareef *et al.*, 1996).

- (ii) L’amplitude du déplacement du cycle d’hystérésis (en valeur absolue) par rapport à l’état initial semble être indépendante de l’état de polarisation rémanente préalablement fixé (à condition que  $|P_{r+}| = |P_{r-}|$ ). Les deux expériences étant menées sur la même durée, il semble que le temps sous irradiation ait un impact direct sur la valeur de ce déplacement.
- (iii) L’état de polarisation initial ne détermine pas seulement la direction du déplacement mais induit aussi un changement dans l’allure des cycles d’hystérésis et des courants de switching. En effet, le déplacement est accompagné d’une perte importante de polarisation et d’une augmentation du tilt du cycle (Figure 2-20-a). Concernant les courants de switching (Figure 2-20-b), on observe une diminution de l’intensité du courant et un élargissement de la distribution.



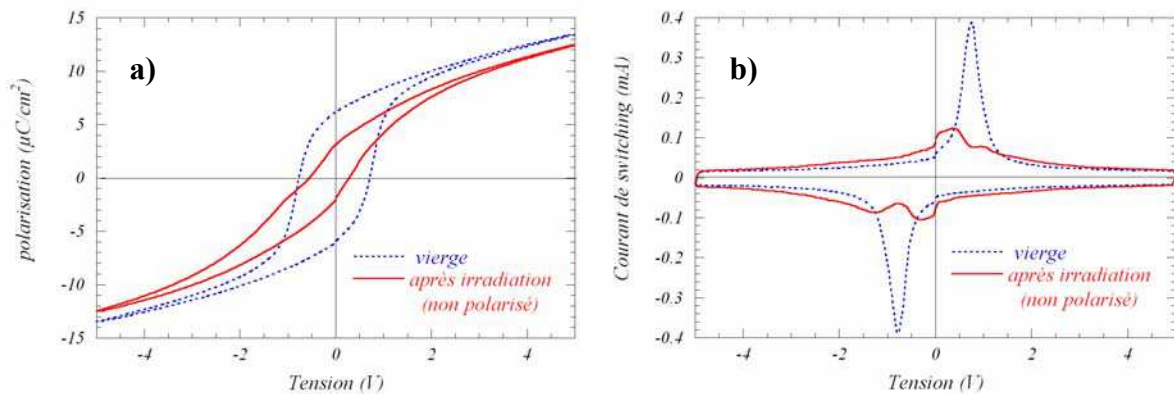
**Figure 2-20** : impact de l’irradiation sur des condensateurs prépolarisés : a) cycle d’hystérésis ; b) courant de switching. Expérience effectuée sur la ligne D2AM. Dose absorbée :  $\sim 11$  Mrad.

#### 2.1.4.1.2 Etat non polarisé

La Figure 2-21 présente la réponse électrique (en traits plein rouge) d’un condensateur non polarisé ayant été irradié sur la ligne D2AM pendant 6 heures environ. Cette réponse, mesurée juste après l’irradiation, est comparée à celle d’un échantillon n’ayant pas été soumis à l’irradiation X. Une fois encore, l’effet de l’irradiation est mis en avant. Cependant, cette étude révèle un comportement différent de celui exposé auparavant sur les condensateurs prépolarisés :

- (i) Comme dans le cas où le condensateur est prépolarisé, l’irradiation induit une diminution de la polarisation et du maximum du pic de courant. De plus, l’irradiation induit un tilt du cycle d’hystérésis.

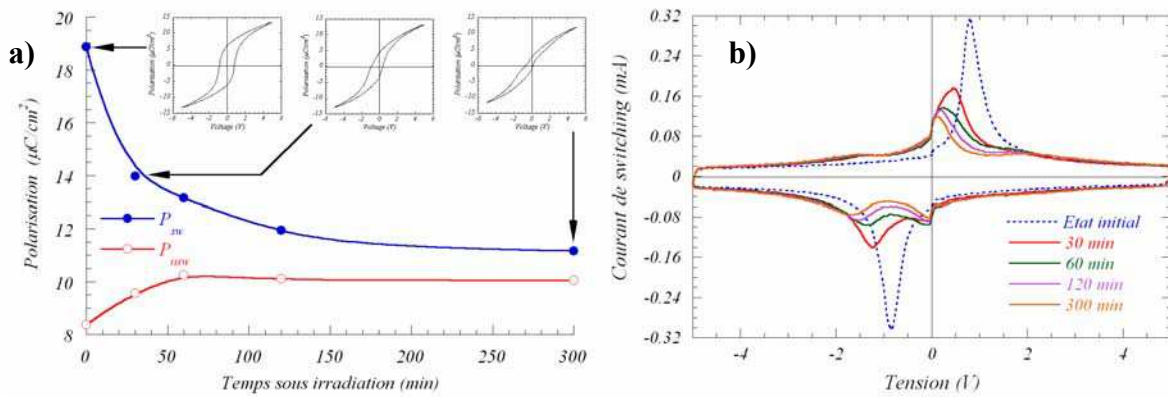
- (ii) D’autre part, il y a bien, comme dans le cas où le condensateur est prépolarisé, un déplacement du cycle d’hystérésis sur l’axe des tensions mais celui-ci n’est pas aussi important, la largeur du cycle étant considérablement réduite.
- (iii) Enfin, après irradiation, le cycle d’hystérésis présente (Figure 2-21-a) un rétrécissement en son centre. Cette “constriction” peut être interprétée par une subdivision du cycle liée à deux contributions de domaines distinctes. Ce comportement a déjà été observé dans diverses études : après irradiation par des photons de haute énergie sur des monocristaux ferroélectriques de TGS et BaTiO<sub>3</sub> (Chynoweth, 1959 ; Lefkowitz & Mitsui, 1959) ; après RIE (reactive ion etch) sur des films minces de PZT (Lee *et al.*, 1996) ; après implantation d’ions Li<sup>3+</sup> dans des films minces de PZT et de SBT (Angadi *et al.*, 2003). Ce comportement particulier suggère l’existence de plusieurs populations de domaines présentant des champs électriques internes distincts (en effet, l’arrangement en domaines dans un matériau non polarisé est aléatoire). Cette hypothèse est confirmée par l’étude des courants de switching (Figure 2-21-b). En effet, ceux-ci présentent plusieurs pics indiquant le renversement de populations de domaines à des champs électriques différents.



**Figure 2-21** : impact de l’irradiation sur un condensateur non polarisé a) cycle d’hystérésis ; b) courant de switching. Dose absorbée :  $\sim 22$  MRad.

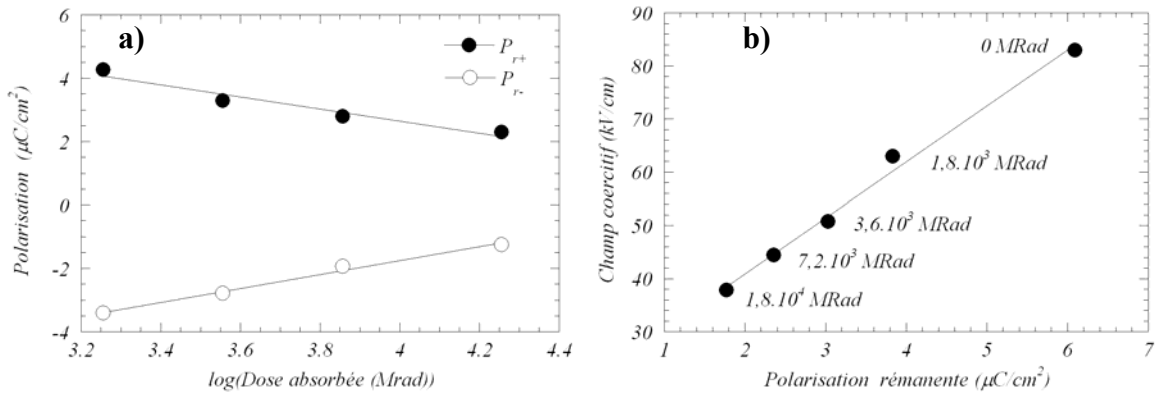
Afin de comprendre, plus en détail, les phénomènes liés au passage de l’état vierge à l’état irradié, l’évolution des caractéristiques électriques avec le temps d’irradiation a été étudiée sur la ligne ID18F. Pour ce faire, quatre condensateurs de même taille ( $0,85 \text{ mm}^2$ ) non polarisés ont été soumis aux rayons X pendant des périodes variant de 30 minutes à 3 heures. Les

mesures des cycles d’hystérésis dynamiques ont été effectuées quelques jours après irradiation. Comme l’indique la Figure 2-22, une très forte réduction de la polarisation de switching ( $P_{sw}$ ) est associée à une augmentation de la polarisation de non-switching ( $P_{nsw}$ ), les deux polarisations étant semblables après une longue période d’irradiation. Il faut aussi noter que l’évolution dans le temps des deux polarisations suit une loi de type exponentielle. De plus, les observations faites sur la base de la Figure 2-21-a (perte de polarisation et augmentation du tilt du cycle après irradiation) sont confirmées et sont d’autant plus visibles que le temps sous faisceau est long. Concernant les courants de switching, les premières observations faites sur la Figure 2-21-b sont aussi confirmées. En effet, l’évolution des courants de switching montre l’apparition, au cours du temps, de nouveaux pics indiquant la présence de populations de domaines ferroélectriques répondant à des cinétiques de switching différentes.



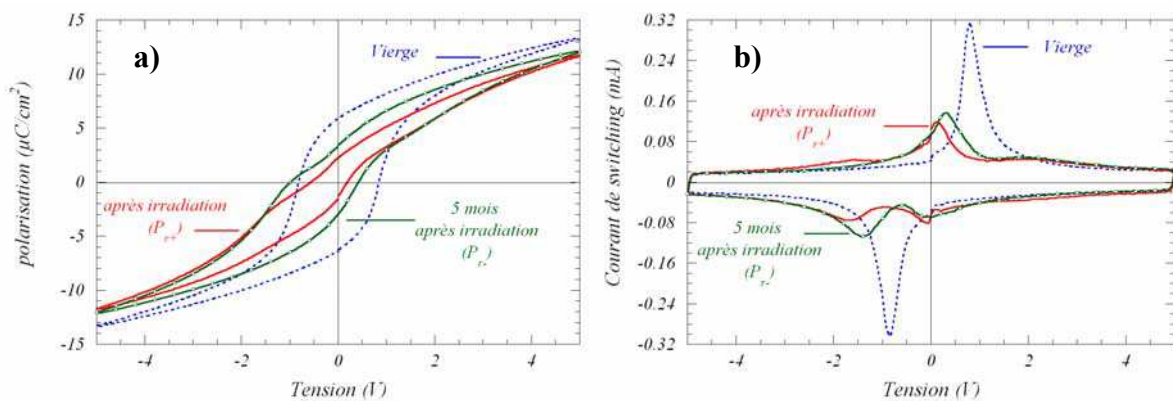
**Figure 2-22 :** (a) évolution des polarisations de switching ( $P_{sw}$ ) et de non-switching ( $P_{nsw}$ ) avec le temps d’irradiation. Les inserts présentent les évolutions des cycles d’hystérésis associés ; (b) évolution correspondante des courants de switching.

Outre ces manifestations visibles sur les cycles d’hystérésis, la Figure 2-23-a montre une variation linéaire des polarisations rémanentes en fonction du logarithme de la dose absorbée par les condensateurs à base de SBT. Il faut noter que le même type de relation est aussi visible sur les tensions coercitives. Ainsi, la Figure 2-23-b présente l’évolution du champ coercitif moyen ( $E_c = (|E_{c+}| + |E_{c-}|)/2$ ) en fonction de la polarisation rémanente moyenne ( $P_r = (|P_{r+}| + |P_{r-}|)/2$ ) des condensateurs ayant absorbé diverses doses de rayons X. Cette figure montre que la variation de champ coercitif moyen est directement corrélée à la polarisation rémanente par la relation :  $P_r = \alpha E_c + \beta$  où  $\alpha = 10,55 \text{ kV.cm}/\mu\text{C}$ .



**Figure 2-23 :** impact de l’irradiation X sur les propriétés électriques des condensateurs Pt/SBT/Pt : a) évolution des polarisations rémanentes positive et négative en fonction du logarithme de la dose absorbée par le condensateur ; b) relation entre polarisation rémanente moyenne ( $P_r = (|P_{r+}| + |P_{r-}|)/2$ ) et champ coercitif moyen ( $E_c = (|E_{c+}| + |E_{c-}|)/2$ ).

Afin d’étudier une éventuelle relaxation temporelle post-irradiation, les caractéristiques électriques des condensateurs irradiés ont été mesurées cinq mois après irradiation. Comme le montre la Figure 2-24 (condensateur irradié pendant 300 minutes), les cycles d’hystérésis et les courants de switching mesurés après cinq mois indiquent une restauration partielle et spontanée des propriétés électriques. En effet, malgré la subsistance de la distorsion du cycle d’hystérésis (Figure 2-24-a), on constate une augmentation globale de polarisation. Sur la Figure 2-24-b, l’analyse des courants de switching positifs permet de mettre en évidence : (i) l’augmentation du maximum du pic ; (ii) la disparition du pic à -2 V ; (iii) la subsistance du pic à 2 V. Ainsi, certains domaines ferroélectriques, dont la cinétique de renversement avait été modifiée par l’irradiation, semblent à nouveau participer au switching.



**Figure 2-24 :** évolution, dans le temps, des propriétés électriques du condensateur non polarisé irradié pendant 300 minutes : a) cycles d’hystérésis ; b) courants de switching.

Pour terminer, l’impact de l’irradiation sur les contributions réversible et irréversible de la polarisation a été analysé à l’aide de mesures de “recoils curves” (Bolten *et al.*, 2003). Il

ressort de cette étude (Figure 2-25) que la polarisation réversible demeure inchangée quel que soit le temps d’irradiation. Les “recoils curves” montrent également que la diminution de polarisation associée à l’irradiation est entièrement due à la réduction de la polarisation irréversible, c’est-à-dire à l’aptitude des parois de domaines à se déplacer afin d’assurer le renversement de la polarisation.

D’autre part, à faible tension, la pente de la polarisation irréversible diminue avec le temps d’irradiation. Ceci est en accord avec l’augmentation du tilt du cycle d’hystérésis observé sur la Figure 2-22-a.

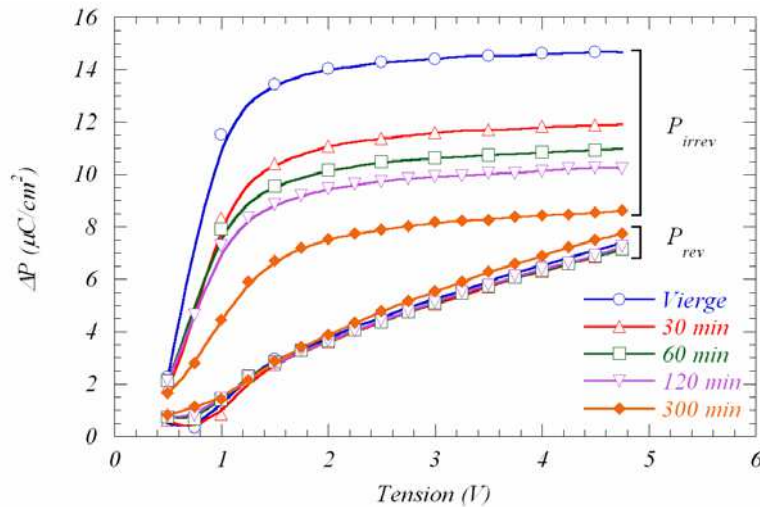


Figure 2-25 : évolution des contributions réversible et irréversible de la polarisation en fonction du temps d’irradiation.

### 2.1.4.1.3 Discussion des modèles

Les résultats précédents ont permis de montrer la très forte corrélation entre l’état de polarisation et la réponse électrique après irradiation. Cette dernière sert, en quelque sorte, à “révéler” la structure en domaines présente dans le matériau. Dans ce cadre, trois catégories de manifestations sont associées à l’accélération du vieillissement par l’irradiation :

- (i) déplacement du cycle d’hystérésis sur l’axe des tensions (phénomène d’imprint). Ce déplacement dépend de l’arrangement en domaines. En effet, un condensateur ayant un arrangement privilégié de domaines (pré-polarisation) présente un déplacement du cycle d’hystérésis plus important que celui observé sur un condensateur non polarisé (présentant un arrangement aléatoire de domaines).
- (ii) diminution globale de la polarisation et modification des courants de switching associés.
- (iii) augmentation du tilt du cycle d’hystérésis.

Même si ces trois manifestations mettent en exergue le rôle du piégeage de charges dans le matériau, la première est plutôt apparentée à un phénomène d’imprint alors que les deux autres sont plutôt associées au phénomène de fatigue. Ainsi, l’objectif principal des prochains paragraphes est de donner, en accord avec les mécanismes d’imprint et de fatigue détaillés dans le chapitre 1, des premiers arguments permettant d’identifier les éventuelles origines physiques de ces trois manifestations. Il apparaît donc nécessaire de discuter les modèles proposés dans la littérature pour expliquer les phénomènes d’imprint et de fatigue apparaissant suite à des sollicitations électriques et radiatives.

- *Déplacement du cycle d’hystérésis*

Le groupe de Dimos *et al.* a beaucoup étudié les mécanismes de dégradation associés à une illumination UV dans les matériaux PZT et SBT. Leurs travaux ont mis en avant le rôle joué par le piégeage de charges électroniques (induites par l’illumination) dans le matériau ferroélectrique. Ils attribuent ainsi le déplacement du cycle d’hystérésis à un piégeage de porteurs de charge au niveau des interfaces entre le film ferroélectrique et les électrodes. Dans le cadre de l’effet de “bulk screening” (cf. paragraphe 1.2.1.3), ce piégeage est favorisé afin de compenser le champ de dépolarisation résiduel (Al shareef *et al.*, 1996 ; Dimos *et al.*, 1994). Les charges ainsi piégées (électrons ou trous pour SBT) stabilisent l’état en domaine et induisent le déplacement du cycle d’hystérésis. D’autre part, dans le cas de SBT, il a été montré (Al shareef *et al.*, 1996) que, à l’inverse de PZT (Warren *et al.*, 1995 ; Warren *et al.*, 1996a), l’imprint induit optiquement (irradiation UV) est plus important que celui induit thermiquement. Cette observation a permis de négliger le rôle joué par les dipôles (“defect dipoles”) associés aux lacunes d’oxygène, celles-ci ayant peu d’influence dans SBT.

Concernant les expériences menées sur SBT sous irradiation X, les mêmes constats que ceux de Dimos *et al.* peuvent être faits. On peut donc aussi considérer le piégeage de porteurs de charges au niveau des interfaces comme l’un des facteurs induisant un déplacement du cycle d’hystérésis. De plus, la restauration partielle et spontanée (Figure 2-24) de la polarisation dans le temps vient appuyer cette hypothèse. En effet, ces résultats montrent que la température ambiante fournit assez d’énergie d’origine thermique pour assister le dépiégeage des porteurs de charge, laissant ainsi présager d’un faible piégeage initial.

- *Basculement du cycle d’hystérésis*

Comme cela a été détaillé dans le paragraphe 1.2.2.1., Tagantsev *et al.* (Tagantsev *et al.*, 1995) et Robels *et al.* (Robels *et al.*, 1995) ont attribué le basculement du cycle d’hystérésis à

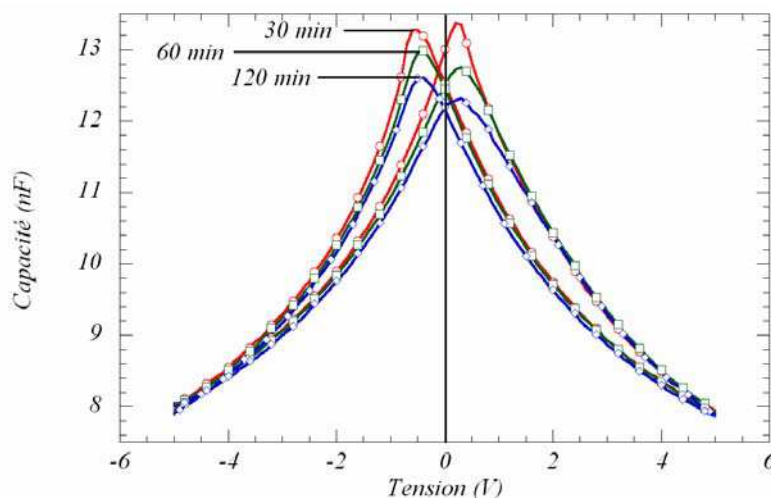


la présence d’une couche passive entre le ferroélectrique et les électrodes. Selon Tagantsev *et al.*, c’est l’augmentation de l’épaisseur de cette couche diélectrique au détriment de la couche ferroélectrique qui engendre le basculement du cycle d’hystérésis. En suivant cette approche, il est possible d’attribuer le basculement progressif du cycle d’hystérésis à la croissance (accélérée par l’irradiation) d’une couche passive dans les condensateurs de Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Pt.

- *Perte de polarisation*

La perte de polarisation est usuellement attribuée à deux types d’origines physiques (cf. paragraphe 1.2.2.1) : l’ancrage des parois de domaines dans l’épaisseur du film et l’inhibition du processus de nucléation/croissance de domaines aux interfaces. Afin de tenter de distinguer ces deux scénarii, des caractéristiques C-V ont été mesurées sur les échantillons non polarisés et irradiés sur la ligne ID18F. La Figure 2-26 présente les évolutions des courbes C-V en fonction du temps sous faisceau. Ces dernières suivent une allure classique en forme d’ailes de papillon mais plusieurs observations peuvent être faites :

- (i) Diminution significative des maxima de la capacité avec le temps sous faisceau ;
- (ii) Pas d’influence de l’irradiation sur la capacité mesurée à fort champ électrique ;
- (iii) Faible déplacement global le long de l’axe des tensions (phénomène d’imprint) ;
- (iv) L’intégrale des courbes C-V ne varie pas avec le temps d’irradiation, c’est-à-dire que la contribution réversible de la polarisation reste inchangée (en accord avec les “recoil curves” présentées sur la Figure 2-25).



**Figure 2-26** : évolution des caractéristiques C-V avec le temps d’irradiation. Ces mesures ont été effectuées de -5 V à +5 V (tension alternative d’amplitude 15 mV et de fréquence de 80 kHz).



En ce qui concerne les mécanismes associés à la perte de polarisation due à l'irradiation, les deux premières observations permettent de pencher plutôt en faveur d'un mécanisme d'interface. En effet, comme cela a été décrit dans la partie 1.2.2.1, d'après Colla *et al.*, le mécanisme d'inhibition du processus de nucléation/croissance de germes aux interfaces conduit à un arrangement en domaines de tailles relativement importantes. Dès lors, la densité de parois de domaines contribuant à la réponse C-V est plus faible et explique la diminution globale de la capacité maximale. En revanche, à fort champ électrique appliqué, dans le cas où l'ancrage des parois de domaines est mis en jeu, un grand nombre de parois contribue, par recourbement, à la capacité. Ce mécanisme se manifeste par une augmentation de la capacité à fort champ ce qui n'est pas observé sur la réponse C-V présentée sur la Figure 2-26.

- *Constriction du cycle d'hystérésis pour les condensateurs non polarisés*

Un dernier point, uniquement relatif à l'étude des condensateurs non polarisés, n'a été abordé que partiellement dans cette discussion. Il s'agit de la constriction du cycle d'hystérésis en son centre. Le modèle d'imprint local (Shur *et al.*, 2001), généralement proposé pour interpréter le phénomène de fatigue (partie 1.2.2.1), peut être utilisé pour expliquer ce phénomène mais aussi la perte de polarisation observée. En effet, dans cette théorie, l'échantillon fatigué est subdivisé en différentes régions présentant chacune un champ électrique interne correspondant à un imprint local. En conséquence, l'état fatigué est caractérisé par la somme de trois contributions (Tagantsev *et al.*, 2001) : l'une correspondant à un échantillon vierge, les deux autres à des échantillons “imprimés” positivement et négativement. Ceci se manifeste, dans la réponse en courant, par l'apparition et le déplacement de différents pics, et, dans la boucle P-V, par la constriction du cycle d'hystérésis. Il faut aussi noter que dans ce modèle, les charges d'écrantage piégées dans l'épaisseur de la couche ferroélectrique peuvent favoriser localement l'ancrage des parois de domaines ainsi que l'inhibition de la nucléation de nouveaux domaines.

Dans le cas des condensateurs Pt/SBT/Pt non polarisés, les manifestations décrites par le modèle de Shur *et al.* sont observées et accentuées par l'irradiation. En effet, les courants de switching sont caractérisés par l'apparition et le déplacement de divers pics avec le temps d'irradiation. Ceci est également visible sur les courbes C-V (Figure 2-26) où on constate un écart (croissant avec l'irradiation) de hauteur entre les capacités maximales positive et négative. Ainsi, le modèle d'imprint local semble bien adapté pour décrire la dégradation du cycle d'hystérésis associée à l'irradiation de condensateurs non polarisés. Le resserrement

progressif du cycle d’hystérésis peut être interprété en terme d’augmentation du nombre de domaines gelés, présentant une forte unipolarité, dans l’épaisseur du matériau.

#### **2.1.4.1.4 Conclusion**

Les résultats présentés ont permis de mettre en évidence l’impact de l’irradiation X sur les propriétés électriques des condensateurs ferroélectriques. Cet impact se manifeste différemment selon l’arrangement en domaines présent dans le film mince avant l’irradiation. Néanmoins, trois manifestations principales apparaissent : un déplacement du cycle d’hystérésis, un basculement du cycle et une perte de polarisation. Différents modèles ont été discutés et il semble que l’irradiation induise à la fois des phénomènes aux interfaces (piégeage de charges aux interfaces, croissance d’une couche passive, inhibition du processus de nucléation/croissance de domaines aux interfaces) mais aussi dans l’épaisseur du matériau ferroélectrique (apparition et croissance de domaines gelés). Dans tous les cas de figure, l’irradiation permet de révéler la structure en domaines, celle-ci étant liée à l’histoire antérieure du condensateur (étapes d’élaboration, stress électriques...).

#### **2.1.4.2 Dégradation et restauration des propriétés de switching sous irradiation : expérience *in situ***

Afin de compléter les expériences *ex situ*, le dispositif expérimental présenté dans la Figure 2-17 a été utilisé pour mesurer la variation des propriétés ferroélectriques sous irradiation. Dans ces mesures *in situ* les pointes conductrices étaient connectées aux électrodes supérieure et inférieure pendant l’irradiation et permettaient, à la fois, d’appliquer un stress électrique et de mesurer l’évolution des propriétés de switching. Ainsi, les cinétiques de dégradation ont été mesurées en appliquant aux bornes du condensateur un champ électrique externe continu. De plus, en relation avec la section 2.1.3.2 la restauration des propriétés électriques a été constatée par application de pulses bipolaires sous irradiation.

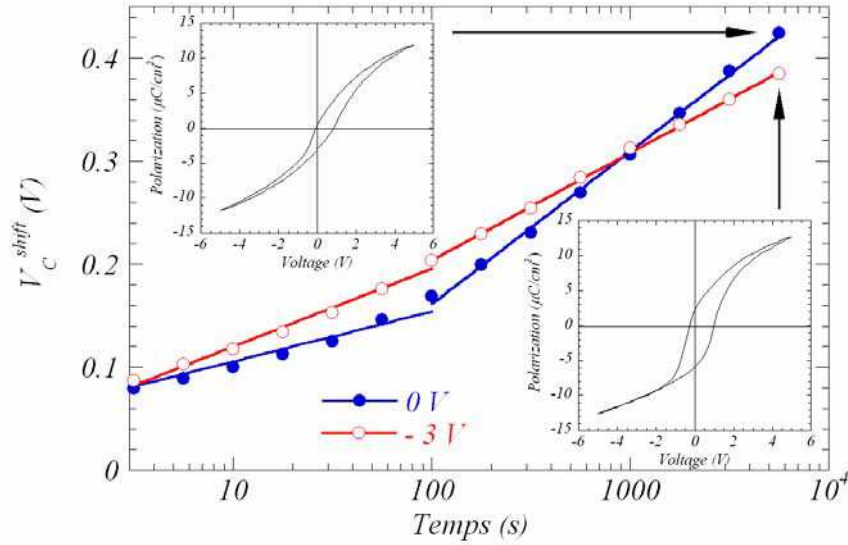
##### **2.1.4.2.1 Cinétique de dégradation sous irradiation**

Les cinétiques de dégradation des propriétés électriques sous rayons X ont été étudiées sur la ligne D2AM en appliquant deux tensions continues différentes (0 V et -3 V) pendant 90 minutes. Durant ces expériences, la modification de la réponse électrique des condensateurs a été suivie par l’intermédiaire des cycles d’hystérésis dynamiques (mesurés trois fois par décade). Il faut donc noter que la cinétique de vieillissement “naturel” (tension continue de 0

V) est relative à l'état de polarisation dans lequel se retrouve le condensateur après la mesure du cycle d'hystérésis dynamique, *i.e.*  $P_r^-$ . En revanche, dans le cas où une tension continue de -3 V est appliquée, la polarisation est pratiquement saturée (cf. paragraphe 2.1.2.1.1).

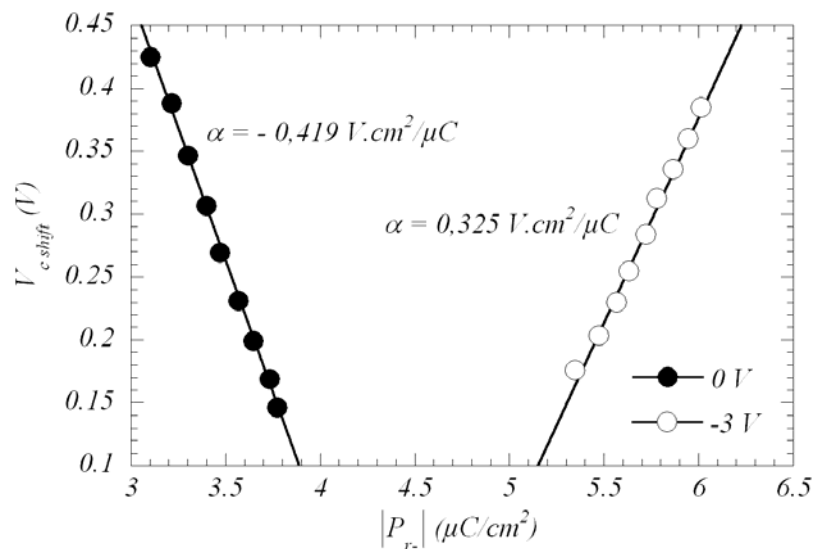
La Figure 2-27 présente l'évolution du déplacement ( $V_c$  shift) du cycle d'hystérésis avec le temps d'irradiation. De plus, les cycles d'hystérésis mesurés après 90 minutes d'exposition sont présentés en insert. Sur la base de cette figure, plusieurs observations peuvent être faites :

- (i) Les cinétiques de dégradation à 0 V et -3 V sont très différentes. En effet, dans les 100 premières secondes, conformément aux remarques faites dans la section 2.1.2.3, le déplacement du cycle d'hystérésis est accentué par l'application d'une tension continue aux bornes du condensateur. Le phénomène s'inverse après une centaine de secondes puisque la cinétique de dégradation du matériau non soumis à une tension continue est plus rapide. Cependant, ces cinétiques continuent à suivre des lois logarithmiques. Après 90 minutes, un déplacement de 0,42 V est atteint sans tension alors qu'il n'est que de 0,38 V lorsque l'irradiation est associée à une tension continue de -3 V.
- (ii) Les cycles d'hystérésis après irradiation présentent des allures très différentes dans les deux cas. En effet, lorsque l'irradiation agit seule, on retrouve les phénomènes signalés dans la section 2.1.4.1.1 à savoir, un déplacement du cycle, une perte de polarisation et un basculement du cycle d'hystérésis. En revanche, dans le cas où l'accélération du vieillissement est effectuée sous une tension de -3 V, le déplacement du cycle d'hystérésis n'est accompagné d'aucun basculement ni de perte de polarisation (spécialement visible sur  $P_r^-$ ). Dans ce cas précis, on peut parler de phénomène d'imprint.



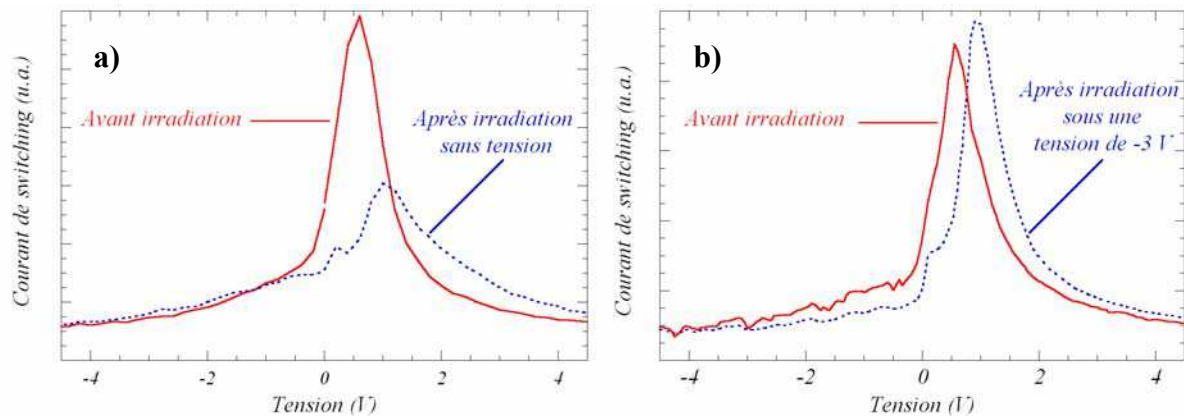
**Figure 2-27** : cinétiques d'accélération du vieillissement sous irradiation : évolution du déplacement du cycle d'hystérésis en fonction du temps d'irradiation avec tension continue et sans tension continue. Chaque cinétique est ajustée par 2 lois logarithmiques (avant et après 100 secondes). Les inserts comparent les cycles d'hystérésis après 90 minutes sous irradiation.

D'après les travaux de Warren *et al.* (Warren *et al.*, 1996b), il est possible d'établir une relation de linéarité entre la polarisation rémanente ( $|P_r|$ ) et le déplacement du cycle d'hystérésis ( $V_{c\text{shift}}$ ) sous irradiation X (Figure 2-28). Néanmoins, selon Warren *et al.*, l'imprint est d'autant plus important que la polarisation rémanente du matériau est grande. Ceci est en accord total avec les mesures d'imprint à -3 V. Cependant, cet argument n'est pas valable dans le cas de la cinétique de dégradation à 0 V. Ceci provient du fait que le déplacement du cycle ne s'effectue pas à largeur de cycle constante. Ainsi, les mécanismes physiques à l'origine des deux dégradations sont nécessairement différents.



**Figure 2-28** : relation entre  $V_{c\text{shift}}$  et  $|P_r|$  pour différents temps sous irradiation à 0 V et -3 V.

Afin d’appréhender les mécanismes physiques mis en jeu dans les deux cinétiques, les réponses en courants (courants positifs) avant et après l’irradiation ont été comparées (Figure 2-29). Là encore la distinction entre les deux cinétiques est frappante. Dans la Figure 2-29-a l’irradiation provoque diminution drastique de l’intensité du pic de courant, un déplacement le long de l’axe des tensions et un élargissement de la distribution en courant. En revanche, sur la Figure 2-29-b le pic de courant est simplement déplacé vers les tensions positives avec une légère augmentation de son maximum.



**Figure 2-29 :** comparaison des courants de switching positifs avant et après irradiation : (a) dégradation “naturelle” sans application de tension continue aux bornes du condensateur ; (b) effet combiné de l’irradiation et d’une tension continue de -3 V.

Afin d’analyser ces différences de comportement, il convient de prendre en compte les configurations en domaines distinctes dans les deux cas (Tableau 2-4) :

- (i) Comme cela a été dit précédemment, la cinétique de dégradation à 0 V est relative à l’effet de l’irradiation sur un condensateur placé dans un état de polarisation rémanente. Même si celui-ci correspond à un arrangement privilégié en domaines, un grand nombre de parois de domaines est présent puisqu’il subsiste des domaines d’orientations différentes. L’irradiation induit donc un piégeage de charges aux interfaces et aux parois de domaines. Dans ce cas précis, les modifications électriques liées à la dégradation des propriétés sont proches de celles observées dans les expériences *ex situ* sur condensateur prépolarisé (paragraphe 2.1.4.1.1).
- (ii) En revanche, lorsqu’une tension continue de -3 V est appliquée, la polarisation est saturée dans le matériau (cf. Figure 2-6). L’arrangement en domaines peut ainsi être considéré comme quasi-monodomaine (peu de parois subsistent). Dans ce cas, le mécanisme de piégeage de charges au

niveau des interfaces est largement majoritaire (Al shareef *et al.*, 1996 ; Dimos *et al.*, 1994). Ceci se manifeste uniquement par un déplacement du cycle d’hystérésis (phénomène d’imprint).

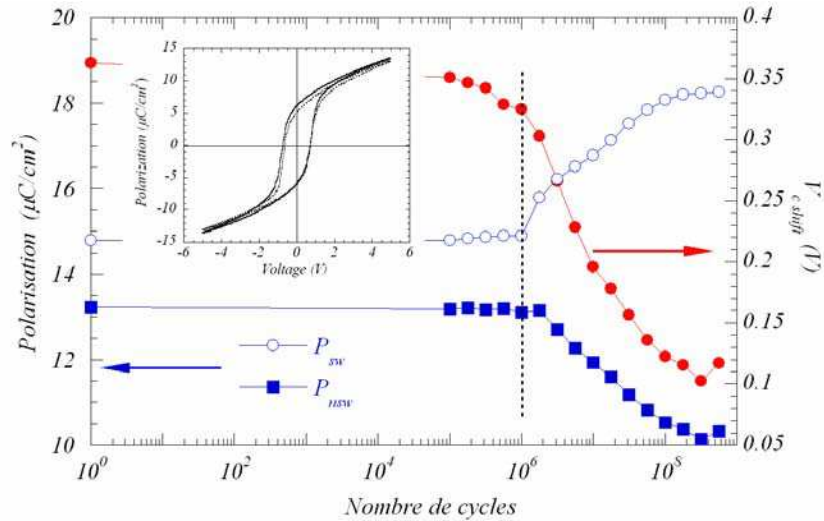
	<i>Irradiation à 0 V</i>	<i>Irradiation à -3 V</i>
<i>État de polarisation</i>	$P_r$ -	$P_{\max}$ -
<i>Configuration en domaines ferroélectriques</i>	beaucoup de parois de domaines	quasi-monodomaine
<i>Mécanismes physiques mis en jeu</i>	piégeage de charges aux interfaces et aux parois de domaines	piégeage de charges aux interfaces
<i>Manifestation électrique</i>	déplacement du cycle d’hystérésis et diminution de polarisation	déplacement du cycle d’hystérésis

**Tableau 2-4 :** impact de l’irradiation X sur les condensateurs Pt/SBT/Pt soumis à une tension continue de 0 V et -3 V : relation entre la structure en domaines et la réponse électrique.

#### 2.1.4.2.2 Restauration de la polarisation par cyclage sous irradiation

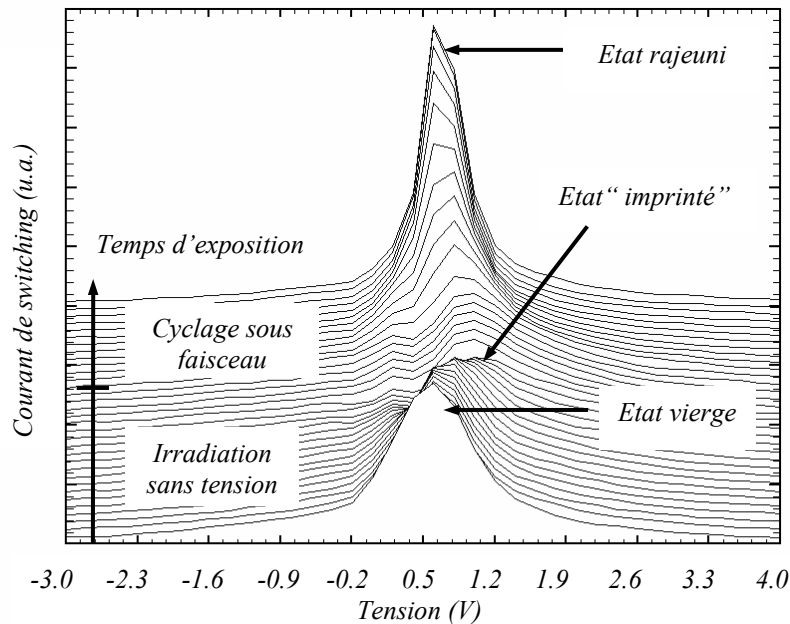
Conformément aux résultats électriques présentés dans la section 2.1.3.2, la restauration de la polarisation a été étudiée sur le condensateur dégradé sous irradiation à 0 V. Pour ce faire, un cyclage carré d’amplitude crête à crête de 6 V et de fréquence 100 kHz a été appliqué aux bornes du condensateur pendant l’irradiation. Les cycles d’hystérésis dynamiques ( $\pm 5$  V, 100 Hz) ont été mesurés trois fois par décade. Il faut noter que, pour des contraintes liées au système de mesure, l’ouverture du faisceau de rayons X n’a été possible qu’après  $10^6$  cycles. Comme le montre la Figure 2-30, une restauration importante des polarisations de switching et de non-switching est observée sous l’effet combiné du cyclage et de l’irradiation. Comme dans la Figure 2-19, trois étapes se succèdent :

- (i) Dans l’état initial,  $P_{sw}$  et  $P_{nsw}$  sont très proches. Le seul effet du cyclage ne permet pas de recouvrer de la polarisation.
- (ii) A l’ouverture du faisceau de rayons X, une séparation très importante de  $P_{sw}$  et  $P_{nsw}$  est observée. Cette étape est accompagnée d’une diminution du déplacement du cycle d’hystérésis. Après  $2 \cdot 10^8$  cycles, seulement 0,1 V de déplacement en tension est observé.
- (iii) Après  $2 \cdot 10^8$  cycles, la restauration de la polarisation est complète (cf. insert de la Figure 2-30) et, peu à peu, le phénomène de fatigue apparaît.



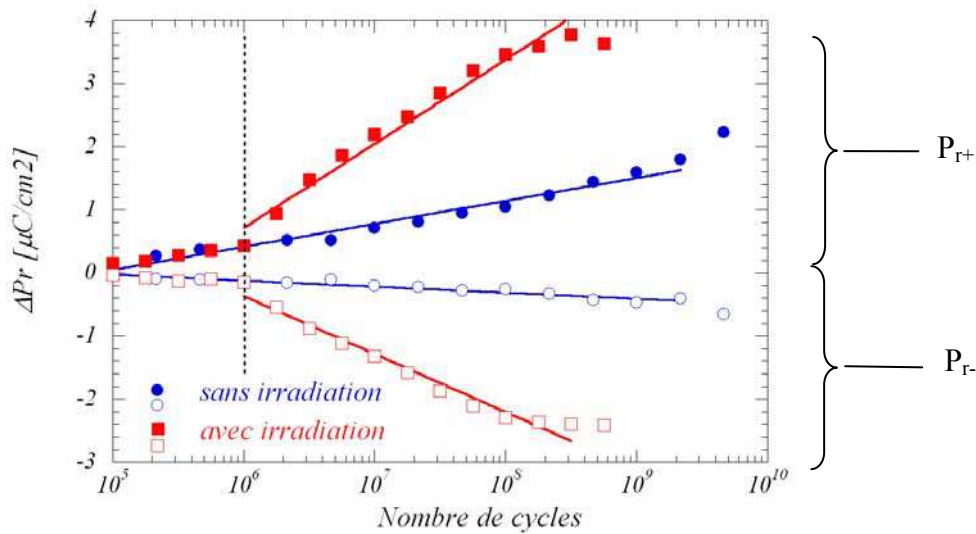
**Figure 2-30 :** restauration des polarisations de switching ( $P_{sw}$ ) et de non switching ( $P_{nsw}$ ) sous l’action conjuguée du cyclage ( $\pm 3V$ , 100 kHz) et de l’irradiation. Le trait en pointillés indique l’ouverture du faisceau de rayons X. L’insert compare les cycles d’hystérésis du condensateur vierge et du condensateur après irradiation et rajeunissement.

La Figure 2-31 présente l’évolution du courant de switching positif mesuré depuis l’état vierge (avant irradiation) jusqu’à l’état “rajeuni”. Comme cela a été dit dans la section précédente, l’allure du courant change notablement durant la première période (irradiation sans application de tension) : diminution du maximum du pic, élargissement de la distribution du courant et déplacement du pic de courant vers les tensions positives. A l’inverse, durant la période de cyclage sous faisceau, le maximum du courant augmente et s’accompagne d’une diminution du déplacement et d’un rétrécissement de la distribution de courant.



**Figure 2-31 :** évolution du courant de switching positif pendant les étapes de vieillissement et de restauration sous irradiation.

La restauration de la polarisation assistée par le cyclage et l'irradiation montre que le piégeage de charges au niveau des interfaces et aux parois de domaines est relativement faible. Cette observation est totalement en accord avec des résultats reportés dans la littérature sur des condensateurs à base de SBT (Dimos, 1996 ; Zhang, 2001). De plus, la Figure 2-32 présente l'évolution de  $\Delta P_r = P_r - P_{r\text{ initial}}$  en fonction du nombre de cycles avec ou sans irradiation X. Cette figure montre que l'irradiation pendant le cyclage est absolument nécessaire pour recouvrer totalement la polarisation. En effet, les essais de rajeunissement sans irradiation ont montré une cinétique de restauration des propriétés beaucoup plus lente. Ainsi, l'effet supplémentaire de l'irradiation pendant le cyclage est probablement lié à la recombinaison des nouvelles charges photo-induites avec les charges préalablement piégées dans le film. Dans tous les cas de figure, le cyclage sous faisceau conduit à la compétition entre le dépiégeage de charges (conduisant au rajeunissement) et le piégeage de charges assisté par le champ électrique et associé au phénomène de fatigue. Ainsi, dans le cas où le cyclage n'est pas associé à l'irradiation, il est probable que le phénomène de fatigue prenne l'avantage sur celui de rajeunissement avant même que ce dernier soit achevé.



**Figure 2-32 :** restauration des propriétés électriques avec (carrés) ou sans (ronds) irradiation. L'évolution ( $\Delta P_r$ ) des polarisations rémanentes positives et négatives est représentée en ramenant la valeur initiale des polarisations à zéro. Le trait en pointillés indique l'ouverture du faisceau de rayons X lorsque le rajeunissement est assisté par l'irradiation.



### 2.1.4.3 Conclusion

Cette étude de l'impact de l'irradiation X sur les propriétés électriques des condensateurs Pt/SBT/Pt a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes :

- (i) Quel que soit le condensateur étudié, l'irradiation semble accélérer les mécanismes physiques responsables de la dégradation des propriétés électriques. Le rôle du piégeage des charges induites par l'irradiation dans le film (à l'interface ou dans l'épaisseur de la couche) a été mis en évidence.
- (ii) Les mécanismes mis en jeu lors de l'accélération du vieillissement sous irradiation dépendent, assurément, de l'état de polarisation du condensateur (non polarisé, polarisation rémanente ou polarisation à saturation). Ce second point montre que l'effet de l'irradiation et le piégeage des défauts associés dépendent de l'arrangement en domaines ferroélectriques. Il ressort que la réponse électrique après l'irradiation dépend en grande partie de l'histoire du condensateur.
- (iii) Le dernier paragraphe a démontré la possibilité, grâce à un protocole clairement établi, de retrouver, en grande partie, les propriétés électriques d'un condensateur dégradé. La restauration de la polarisation sous l'effet combiné de l'irradiation et du cyclage électrique montre que le phénomène de fatigue peut être considéré comme une compétition entre le piégeage et le dépiégeage de charges aux parois de domaines et aux interfaces.

Plus généralement, cette étude permet de conclure que l'irradiation accélère les cinétiques de dégradation et de restauration des propriétés électriques par la création de charges photo-induites dans le matériau. L'irradiation sert, en quelque sorte, de “révélateur” de l'arrangement en domaines au sein du matériau ferroélectrique.

### 2.1.5 Bilan de l'étude des films minces de SBT

L'association d'analyses électriques et microstructurales sur les condensateurs élémentaires Pt/SBT/Pt a permis de caractériser les échantillons avant leur intégration au sein d'architectures plus complexes. Plusieurs faits marquants peuvent être dégagés de ces études :

- (i) Les études électriques et structurales ont prouvé la très bonne qualité des condensateurs à base de SBT élaborés à l'IMEC. En effet, les analyses par microscopie électronique à transmission et par diffraction de rayons X à haute résolution attestent la maîtrise des étapes d'élaboration. D'autre part, la

symétrie des cycles d’hystérésis et la relativement bonne résistance aux sollicitations électriques sont des résultats prometteurs quant à l’intégration de ces condensateurs dans une architecture silicium submicronique.

- (ii) Par diffraction de rayons X à haute résolution, il a été possible de discerner les deux états de polarisation rémanente. De plus, une étude préliminaire en fonction du nombre de cycles de renversement de polarisation a été menée afin de corréler les comportements électrique et microstructural. Cependant, même si des premières tendances ont été données, les expériences conduites à ce jour ne permettent pas d’associer, sans ambiguïté, le phénomène de fatigue électrique à une évolution microstructurale au sein de la couche mince de SBT.
- (iii) Enfin, l’étude de l’irradiation X, comme révélateur de la structure en domaines ferroélectriques et comme facteur accélérant le vieillissement, a permis de mieux appréhender les mécanismes physiques microscopiques à l’origine de la dégradation des propriétés électriques des condensateurs Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Pt.

## 2.2 Condensateurs élémentaires à base de PZT

Dans le cadre d’une collaboration initiée en 2001 entre le laboratoire L2MP et l’équipe de V. Ya. Shur de l’Université d’Ekaterinbourg en Russie, des études sur des condensateurs élémentaires à base de PZT ont été menées. Celles-ci avaient pour but principal de relier l’évolution des propriétés électriques (associée à la fatigue en particulier) à des modifications microstructurales au sein du matériau ferroélectrique en couche mince. En effet, les fortes polarisations (liées à des distorsions structurales importantes) et la possibilité d’orienter les couches selon une direction privilégiée laissent supposer que l’étude des condensateurs à base de PZT puisse apporter des résultats plus significatifs que ceux obtenus sur les condensateurs à base de SBT. Pour ce faire, des expériences de diffraction de rayons X à haute résolution ont été menées sur deux échantillons de compositions différentes. L’un a été étudié au Laboratoire pour l’Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE – Orsay) et l’autre à l’ESRF. Pour la seconde composition, l’effet de l’irradiation X sur l’évolution des propriétés électriques a également été étudié. Il faut toutefois noter que ces études s’inscrivent dans un cadre de recherche plus “amont” que celles des condensateurs de SBT car,

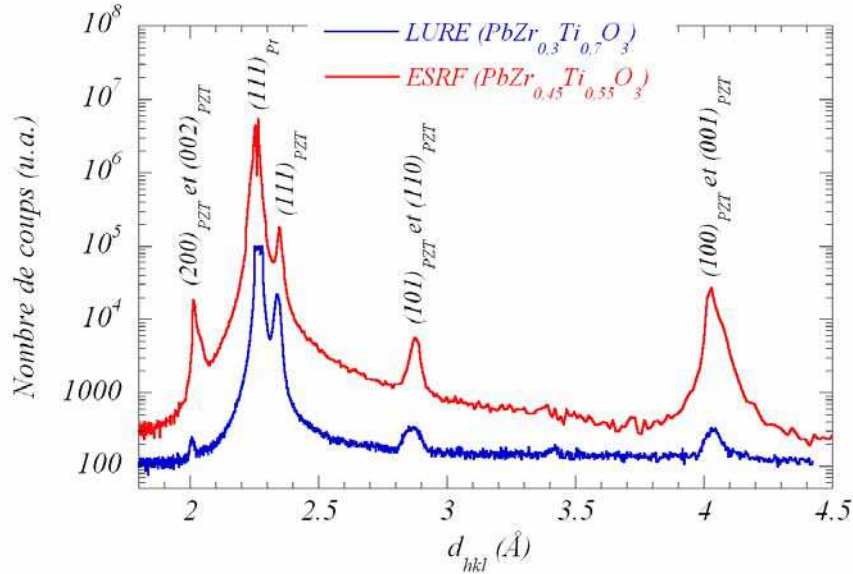
contrairement aux échantillons élaborés à l'IMEC, les films de PZT étudiés dans ce chapitre n'ont pas vocation à être intégrés dans une architecture silicium submicronique.

### 2.2.1 Nature des échantillons

Des études ont été menées sur des couches de PZT de 150 nm d'épaisseur obtenues par procédé sol – gel et déposées par spin-coating sur des substrats conducteurs Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si. Le procédé consiste à effectuer successivement trois dépôts avec une pyrolyse de 2 minutes à 400°C entre chaque dépôt. Après le troisième dépôt, la cristallisation du film de PZT est obtenue par une calcination de 5 minutes à 700°C. Les films minces sont ensuite recouverts par des plots de Pt faisant office d'électrode supérieure (Shur *et al.*, 2001a). Comme précisé précédemment, deux compositions ont été étudiées par diffraction de rayons X. Dans le premier cas, les couches de PZT avaient une composition riche en titane, *i.e.* PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>, et cristallisaient dans une structure de symétrie quadratique (cf. paragraphe 1.1.2.4). Ces condensateurs, ont été étudiés sur la ligne Wiggler DW22 du LURE (longueur d'onde de 0,694 Å). Dans un second temps, des films minces de composition PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub> (*i.e.* composition dans la zone morphotropique) ont été étudiés sur la ligne D2AM de l'ESRF (longueur d'onde de 0,772 Å). Lors de cette campagne d'expériences, l'influence de l'irradiation X sur l'évolution des propriétés électrique a également été analysée.

#### 2.2.1.1 Caractérisation structurale

La Figure 2-33 présente une comparaison entre les diagrammes de diffraction enregistrés en mode réflexion sur les deux échantillons de PZT. Dans les deux cas de figure, les diagrammes de diffraction indiquent que les couches de PZT, déposées sur une électrode de platine texturée [111] présentent également une texture [111]. En effet, dans le cas d'une poudre de PZT non texturée, le doublet (101)/(110) est nettement plus intense que la raie (111). Comme cela a été montré par D.J. Wouters et son équipe, l'orientation de la couche de PZT est fortement corrélée à la nature du substrat : ainsi, lorsque la couche PZT est déposée sur un substrat de Pt/Ti, le film présente une texture (111) (Willems *et al.*, 1995 ; Wouters & Maes, 1996). Néanmoins, la Figure 2-33 montre que l'importance de cette texture dépend des échantillons étudiés. En effet, les rapports d'intensité entre les raies de diffraction (111) et (200) sont très différents selon la composition. Ainsi, dans le cas du PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>, ce rapport est environ égal à 90 alors qu'il n'est que de 10 dans le cas du PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>.

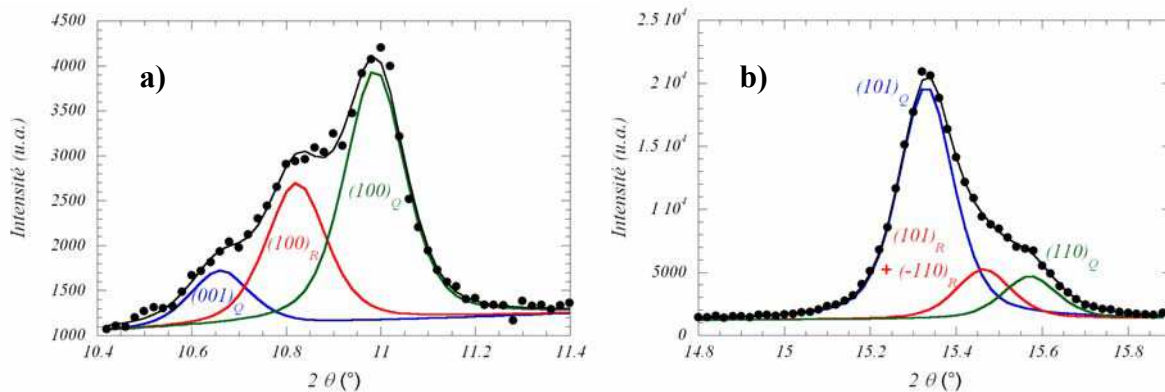


**Figure 2-33 :** comparaison des diagrammes de diffraction de  $\text{PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$  (DW22 – LURE) et de  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$  (D2AM – ESRF). Afin de pouvoir comparer les diagrammes, les intensités diffractées sont reportées en fonction des distances inter-réticulaires ( $d_{hkl}$ ).

Le but premier des études présentées dans ce chapitre était d’analyser les variations structurales associées à la fatigue des condensateurs à base de PZT. Dès lors, quelques précautions sur le protocole expérimental utilisé et la méthode d’analyse des évolutions microstructurales ont été prises :

- (i) Compte tenu des faibles dimensions des condensateurs ( $0,87 \text{ mm}^2$ ), il a été nécessaire de travailler en transmission (le faisceau traversant l’ensemble de l’empilement). La Figure 2-2-a présente la géométrie de diffraction utilisée à la fois au LURE et à l’ESRF. Toutefois, une petite différence subsiste entre les deux géométries : à l’ESRF, le faisceau de rayons X incident traversait l’échantillon en frappant d’abord l’électrode supérieure. Au LURE, la géométrie du diffractomètre ne permettant pas de procéder de cette manière, le faisceau incident traversait d’abord le substrat.
- (ii) Compte tenu de la texture des couches de PZT et du temps d’acquisition très long des diagrammes, il n’a été possible d’analyser que de faibles domaines angulaires. Ainsi, dans le cas des condensateurs à base de  $\text{PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$ , seules les contributions du doublet (101)/(110) ont été analysées. Dans le cas de  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$  les doublets (101)/(110) et (100)/(001) ont été étudiés. Il faut noter que pour des raisons de commodité, les réflexions de Bragg sont indexées dans une maille pseudo-cubique.

(iii) Pour chaque composition, les évolutions microstructurales (associées à l'état de fatigue) relatives aux différentes contributions ont été déterminées en utilisant une méthode d'ajustement individuel de profils de raies de diffraction (programme WinplotR). Dans le cas de la couche  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ , les diagrammes de diffraction obtenus présentent des multiplets de type  $\{100\}$  (Figure 2-34-a) et  $\{110\}$  (Figure 2-34-b). Ces diagrammes prouvent que le composé cristallise dans la “zone morphotropique” caractérisée par la coexistence de deux phases cristallines distinctes, l'une de symétrie quadratique, l'autre de symétrie rhomboédrique. Toutefois, il faut noter que des études récentes ont proposé que la zone morphotropique pouvait être caractérisée par la coexistence d'une phase de symétrie quadratique et d'une phase de symétrie monoclinique (Noheda *et al.*, 1999 ; Noheda *et al.*, 2002). Cette interprétation a été faite sur la base d'expériences de diffraction à basse température et sous champ électrique. Dans notre cas, les conditions expérimentales ne permettent pas de prouver l'existence d'une phase monoclinique. La zone morphotropique a donc été considérée comme la coexistence de deux phases de symétrie quadratique et rhomboédrique (Bedoya, 2000 ; Bedoya *et al.*, 2001a). Un exemple d'ajustement des différentes contributions est donné sur la Figure 2-34. Sur la Figure 2-34-a les réflexions  $(001)_Q$  et  $(100)_Q$  de la phase quadratique coexistent avec la réflexion  $(100)_R$  de la phase rhomboédrique. Dans le cas de la Figure 2-34-b, l'intensité diffractée globale inclue quatre contributions associées aux réflexions  $(110)_Q$ ,  $(101)_Q$ ,  $(110)_R$  et  $(101)_R$ .



**Figure 2-34** : profils des raies de diffraction de rayons X mesurés sur les domaines angulaires correspondant aux multiplets de type  $\{001\}$  (a) et  $\{101\}$  (b). Les profils observés sont ajustés à partir des contributions individuelles des phases quadratique et rhomboédrique.

### 2.2.1.2 Caractérisation électrique

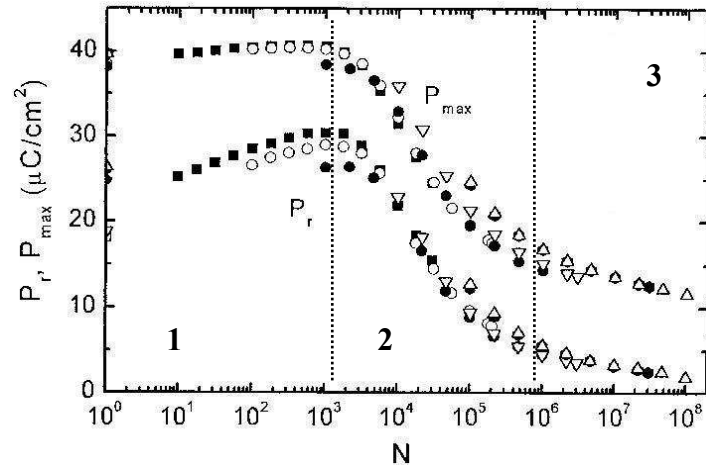
#### (a) Condensateurs Pt/ PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt

La texture [111] des couches minces de PZT de symétrie quadratique induit une structure en domaines permettant d’obtenir un état monodomaine lorsque la couche est polarisée sous champ électrique (Wouters *et al.*, 1997 ; Fè, 2001). Cette texture particulière conduit ainsi à des propriétés ferroélectriques optimales en terme de polarisation et de courant de switching. Cependant, elle est peu favorable du point de vue de la résistance à la fatigue (Wouters & Maes, 1996).

La Figure 2-35 présente l’évolution des polarisations rémanentes ( $P_r$ ) et à saturation ( $P_{max}$ ) en fonction du nombre de cycles dans le cas des condensateurs Pt/ PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub> /Pt (Shur *et al.*, 2001a). Ces mesures, effectuées par le groupe de Shur, mettent en évidence les deux caractéristiques précédentes à savoir, forte polarisation rémanente (de l’ordre de 30  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) et faible résistance à la fatigue. En effet, ces mesures montrent qu’après une augmentation de polarisation pendant les 1000 premiers cycles, une dégradation importante des propriétés de switching du matériau apparaît entre  $10^3$  et  $10^6$  cycles de renversement de polarisation. Le comportement en fatigue associé aux condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt peut ainsi être divisé en trois régimes :

- (i) Le premier régime est associé au phénomène de “poling” du matériau. Dans ce régime, le cyclage induit un réarrangement de la structure en domaines en faveur d’une augmentation de la polarisation rémanente. Ce phénomène de “poling” est encore appelé “réveil” des domaines (domain “wake up”).
- (ii) Le second régime est relatif à la dégradation brutale des propriétés de switching (fatigue).
- (iii) Enfin, dans le troisième régime, la cinétique de dégradation des propriétés diminue, le matériau ne possède plus qu’un caractère “faiblement ferroélectrique”.

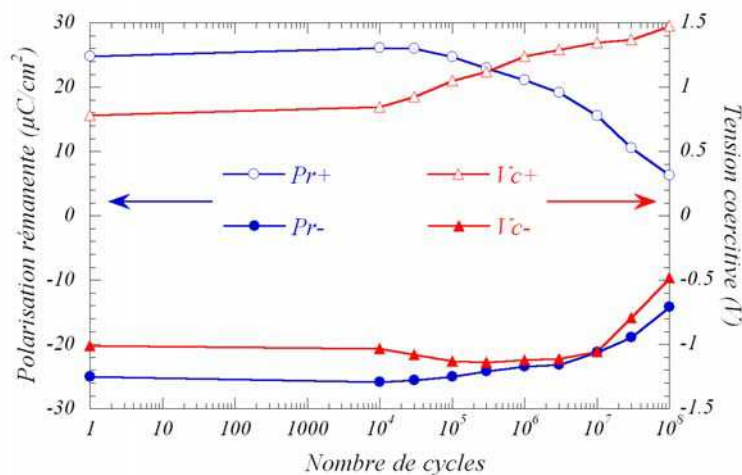
Autour de  $10^3$  cycles, il y a une compétition entre l’établissement d’une structure en domaines plus favorable du point de vue de la polarisation rémanente (“wake up”) et le début de la fatigue électrique liée à l’apparition et à la croissance de domaines dont la polarisation est figée dans une direction (Gruverman *et al.*, 1996 ; Colla *et al.*, 1998 ; Shur *et al.*, 2001b ; Tagantsev *et al.*, 2001). Les domaines dans lesquels la polarisation est figée correspondent donc à des régions qui ne peuvent plus être réorientées sous l’effet du champ électrique externe.



**Figure 2-35:** évolution des polarisations rémanente ( $P_r$ ) et à saturation ( $P_{max}$ ) mesurées, en fonction du nombre de cycles, sur des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt (Shur *et al.*, 2001a). L'évolution est divisée en 3 régimes : 1) effet de poling, 2) fatigue, 3) stabilisation de l'état fatigué.

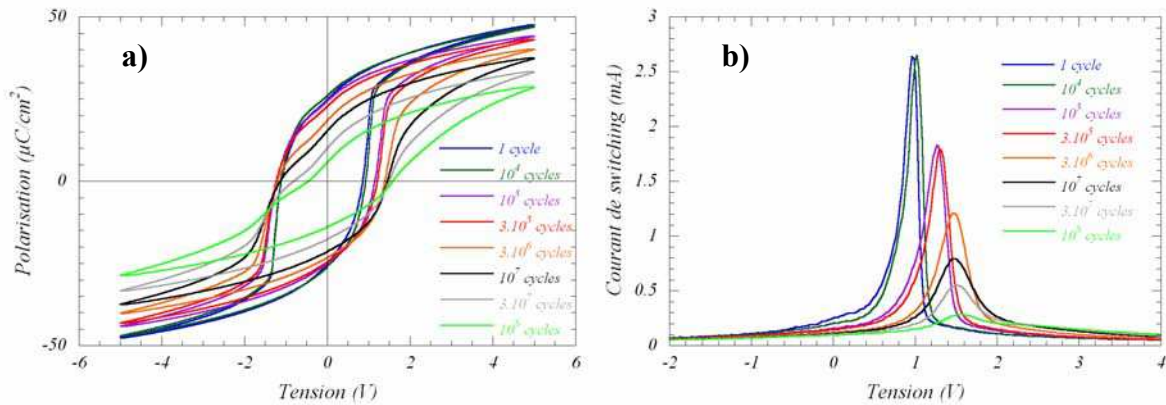
**(b) Condensateurs Pt/ PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt**

Le comportement en fatigue des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt est présenté sur la Figure 2-36. Il est à noter que, comme dans le cas précédent, le cyclage a été effectué en utilisant une tension alternative (signal carré) de fréquence 5 kHz et d'amplitude 10 V (crête à crête). Comparativement aux condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt, la polarisation rémanente reste importante (25  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) et la résistance à la fatigue s'avère bien supérieure. En effet, même s'il est toujours présent lors des  $3 \times 10^4$  premiers cycles de renversement de polarisation, le phénomène de “wake-up” des domaines ferroélectriques est moins accentué que dans le cas précédent. De plus, la cinétique de dégradation plus lente atteste d'une plus grande résistance à la fatigue. Ces différences de comportement en fatigue mettent en évidence le rôle de la composition et de la texture du matériau ferroélectrique en couche mince sur la réponse électrique.



**Figure 2-36 :** évolution des polarisations rémanentes ( $P_{r+}$  et  $P_{r-}$ ) et des tensions coercitive ( $V_{c+}$  et  $V_{c-}$ ) mesurées, en fonction du nombre de cycles, sur des condensateurs Pt/ PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub> /Pt.

La Figure 2-36 met également en évidence un second phénomène associé à la fatigue des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt : le déplacement important du cycle d’hystérésis vers les tensions positives. En effet, les tensions coercitives positive et négative augmentent en fonction du nombre de cycle. Ce comportement traduit l’apparition, au sein du matériau, d’un champ électrique interne caractérisant le phénomène d’imprint. Afin de compléter cette observation, l’évolution des cycles d’hystérésis et des courants de switching positifs est présentée sur la Figure 2-37. La Figure 2-37-a montre que la perte de polarisation et le déplacement du cycle d’hystérésis s’accompagnent également d’un basculement du cycle. En terme de courant (Figure 2-37-b), la fatigue est caractérisée par la diminution, l’élargissement et le déplacement de la distribution en courant. De plus, il faut noter que, pour les grands nombres de cycles, le phénomène de fatigue s’accompagne de l’apparition de deux pics de courants.



**Figure 2-37** : évolution des cycles d’hystérésis (a) et des courants de switching positifs (b) mesurés, en fonction du nombre de cycles, sur des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt.

### 2.2.2 Relation entre la fatigue électrique et les modifications microstructurales

Les évolutions électriques avec la fatigue étant clairement identifiées pour chaque composition, l’objectif du travail présenté dans la suite était de corrélérer ces évolutions électriques à de possibles modifications structurales au sein du matériau. Pour ce faire, des expériences de diffraction *ex situ* et *in situ* ont été menées. Dans le cas des expériences *ex situ*, différents condensateurs ont subi un nombre différent de cycles de renversement de polarisation afin de retracer l’évolution globale en fatigue. Chacun de ces condensateurs est ensuite étudié par diffraction de rayons X à haute résolution. Il est important de souligner que, dans ces conditions, le condensateur était analysé dans un état de polarisation rémanente



correspondant à un arrangement privilégié et stable en domaines ferroélectriques. Ces expériences *ex situ* ont été effectuées sur les deux types de condensateurs.

Dans les expériences *in situ*, une analyse simultanée des évolutions électriques et structurales a été menée, le condensateur étant à la fois soumis au cyclage et au faisceau de rayons X. Dans ce cas de figure, la contribution microstructurale est caractéristique d'un état en domaine moyen dans le matériau. Ces mesures n'ont été effectuées que sur les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt.

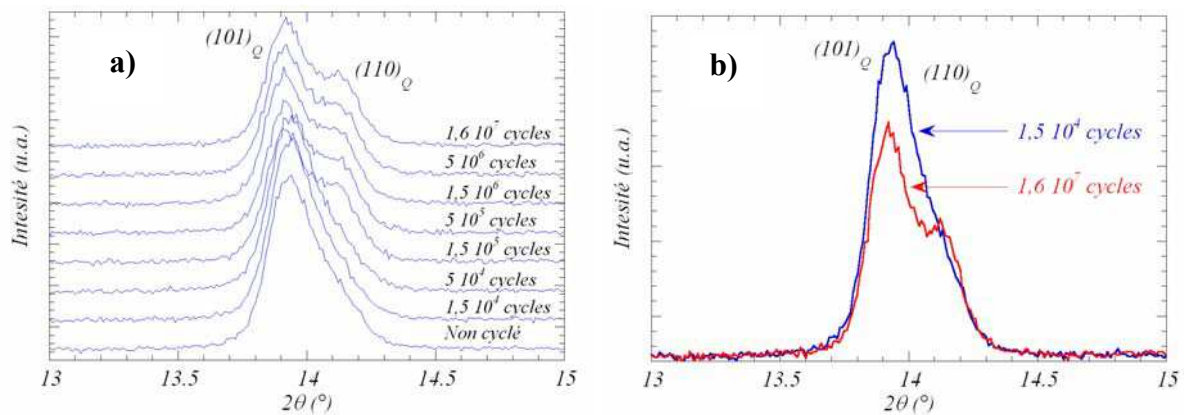
### 2.2.2.1 Expérience *ex situ*

#### 2.2.2.1.1 Etude des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt

##### (a) Effet du nombre de cycles

Cette étude, effectuée au LURE (ligne DW22), a porté sur l'analyse de huit condensateurs préalablement fatigués, c'est-à-dire ayant subi de  $10^4$  à  $1,6 \times 10^7$  cycles de renversement de polarisation (signal carré d'amplitude  $\pm 5$  V de fréquence égale à 3 kHz). La longueur d'onde incidente de  $0,694 \text{ \AA}$  était sélectionnée par un double monochromateur de Si (111) avec focalisation sagittale (courbe). Cette longueur d'onde correspondait au meilleur compromis entre flux, résolution et absorption par l'échantillon.

La Figure 2-38 présente l'évolution des contributions des réflexions quadratiques  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  en fonction du nombre de cycles. Cette évolution montre, qualitativement, qu'un changement de comportement apparaît entre  $5 \times 10^4$  et  $1,5 \times 10^5$  cycles (Figure 2-38-a). En particulier, la fatigue s'accompagne d'une variation d'intensité et d'une séparation des raies de diffraction  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  (Figure 2-38-b).

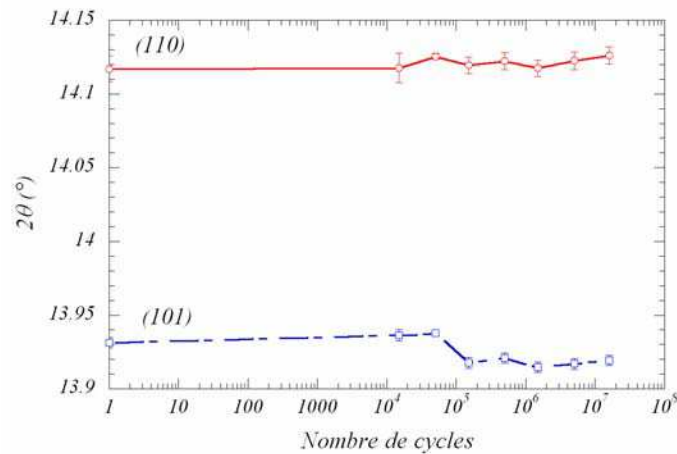


**Figure 2-38:** évolution des contributions des réflexions  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  de la couche de PZT en fonction du nombre de cycles de renversement de polarisation. a) évolution complète et b) comparaison après le phénomène de poling et après fatigue.

L'évolution de la microstructure du matériau associée aux raies  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  a été analysée par la méthode d'ajustement individuel de profils de raies de diffraction à l'aide du programme WinplotR (Roisnel & Rodriguez-Carvajal, 2001). Des études préliminaires ont été nécessaires pour déterminer les meilleures conditions d'analyse des diagrammes. Ainsi, le paramètre  $\eta$  qui fixe la proportion des contributions lorentzienne et gaussienne de la fonction pseudo-voigt utilisée pour ajuster les profils, a été fixé à 0,3. Cet ajustement individuel a permis de mettre en évidence une variation significative des intensités intégrées, des positions et des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction en fonction du nombre de cycles appliqués.

- Evolution de la position des réflexions

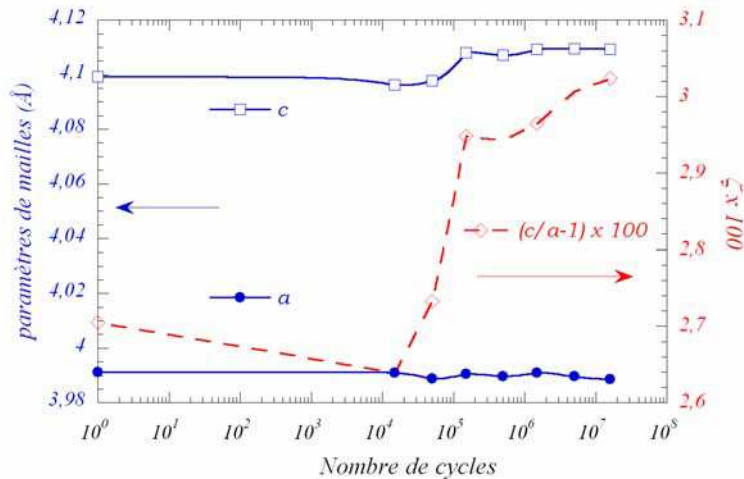
La Figure 2-39 présente l'évolution de la position en  $2\theta$  des raies de diffraction quadratiques  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$ . Elle met en évidence une séparation des deux raies de diffraction après  $5 \cdot 10^4$  cycles de renversement de polarisation. En effet, la position de la raie  $(101)_Q$  diminue en  $2\theta$  alors que celle de la raie  $(110)_Q$  augmente sensiblement. Il faut noter que les barres d'erreurs associées à ces variations sont égales à trois fois l'incertitude estimée par le programme d'ajustement.



**Figure 2-39** : évolution des positions des raies  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  avec la fatigue. Les barres d'erreurs sont égales à trois fois l'erreur estimée par le programme WinplotR.

A partir des positions angulaires des raies de diffraction, l'évolution des paramètres de maille quadratique  $a_Q$  et  $c_Q$  a été extraite en fonction du nombre de cycles (Figure 2-40). Il apparaît que le paramètre  $a_Q$  n'est pas sensible au cyclage alors que le paramètre  $c_Q$  augmente de manière significative avec la fatigue. Ainsi, la distorsion quadratique de la maille s'amplifie drastiquement entre  $5 \times 10^4$  et  $1,5 \times 10^5$  cycles, le rapport des paramètres de maille  $c_Q/a_Q$

augmentant brutalement. D'après les travaux de Jona et Shirane (Jona & Shirane, 1962) sur les PZT de symétrie quadratique, il est possible de définir un paramètre de "spontaneous strain" noté  $\zeta$  proportionnel au carré de la polarisation spontanée tel que  $\zeta = c/a - 1$  (Bedoya *et al.*, 2001b ; Muller, 2002). Comme le montre la Figure 2-40, la fatigue des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt s'accompagne d'une augmentation de ce paramètre de "spontaneous strain" et, par voie de conséquence, d'une augmentation, à l'échelle de la maille, de la polarisation spontanée P<sub>S</sub>.

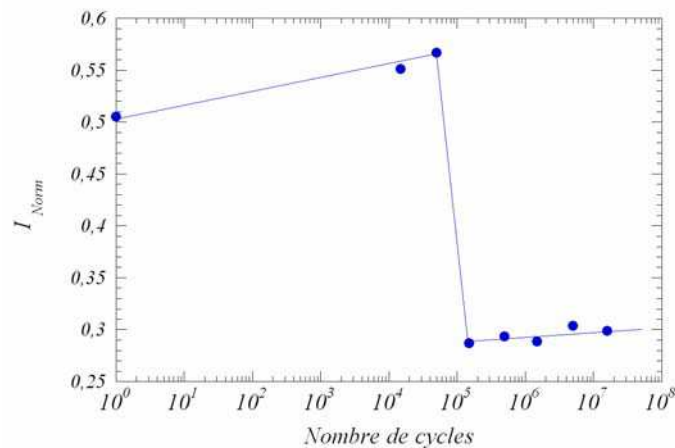


**Figure 2-40** : évolution, en fonction du nombre de cycles, des paramètres de maille quadratiques  $a_Q$  et  $c_Q$  et du paramètre de "spontaneous strain"  $\zeta$  (multiplié par 100).

- Evolution des intensités intégrées

Comme cela a été suggéré sur la Figure 2-38, les intensités intégrées évoluent également notablement après  $5 \times 10^4$  cycles. La Figure 2-41 présente l'évolution de l'intensité intégrée

normalisée  $I_{Norm} = \frac{I_{(101)_Q} - I_{(110)_Q}}{I_{(101)_Q} + I_{(110)_Q}}$ , en fonction du nombre de cycles.

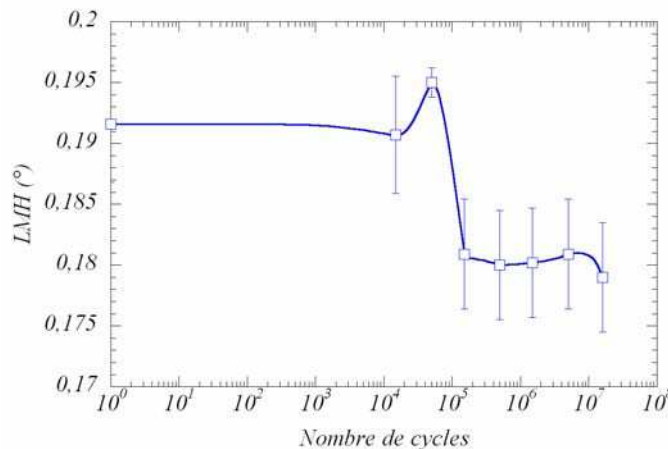


**Figure 2-41** : évolution, en fonction du nombre de cycles, de l'intensité normalisée du doublet (101)<sub>Q</sub>/(110)<sub>Q</sub>.

Dans cette évolution, il apparaît trois régimes : le premier correspond à une augmentation de l'intensité normalisée entre l'état "vierge" et  $5 \times 10^4$  cycles. Le second régime, apparaissant entre  $5 \times 10^4$  et  $1,5 \times 10^5$  cycles, se manifeste par une décroissance très brutale de l'intensité. Enfin, dans le troisième régime, il n'y a pas ou peu d'évolution de l'intensité normalisée. Ces trois régimes sont en très bon accord qualitatif avec ceux observés sur les mesures de polarisation rémanente  $P_r$  effectuées par Shur *et al.* sur les mêmes condensateurs (Figure 2-35). On peut en conclure que les expériences de diffraction ont permis de distinguer le régime de poling de celui de fatigue. Toutefois, la transition microstructurale entre ces deux régimes, même si elle a lieu pour un nombre de cycles sensiblement égal à celui observé sur la transition électrique, apparaît beaucoup plus abrupte. Il semble donc que l'évolution microstructurale puisse être considérée comme une des origines possibles de la diminution de polarisation associée à la fatigue électrique.

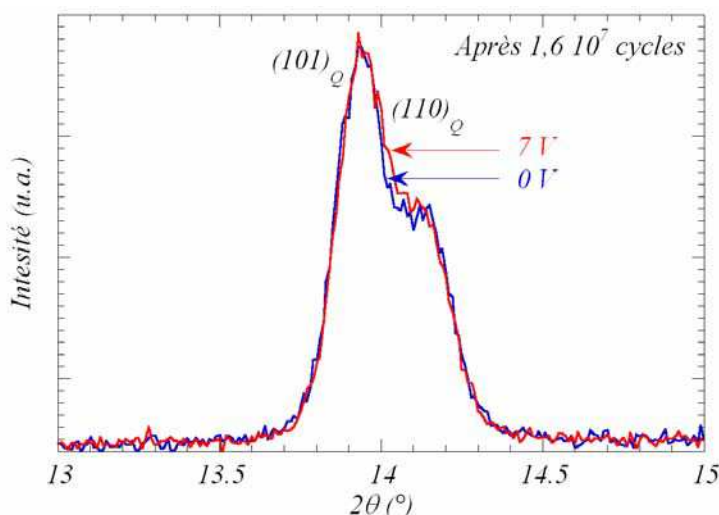
- Evolution des largeurs à mi-hauteur

La Figure 2-42 présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur des deux réflexions quadratiques  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  en fonction du nombre de cycles de renversement de polarisation. Là encore, un changement drastique a lieu entre  $5 \times 10^4$  et  $10^5$  cycles. La diminution de largeur à mi-hauteur observée dans l'état fatigué peut s'interpréter soit par une relaxation des contraintes internes dans la couche, soit par une augmentation de la taille des cristallites. Seule la collecte d'autres réflexions permettraient d'opter pour l'une ou l'autre de ces deux possibilités. Toutefois, sur la base des travaux de Do *et al.* (Do *et al.*, 2004), cette diminution de largeur à mi-hauteur pourrait être en accord avec une relaxation des contraintes dans la couche ferroélectrique.



**Figure 2-42** : évolution en fonction du nombre de cycles de la largeur à mi-hauteur des deux réflexions  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$ . Les barres d'erreurs données sur la largeur à mi-hauteur sont égales à trois fois celles extraites de WinplotR.

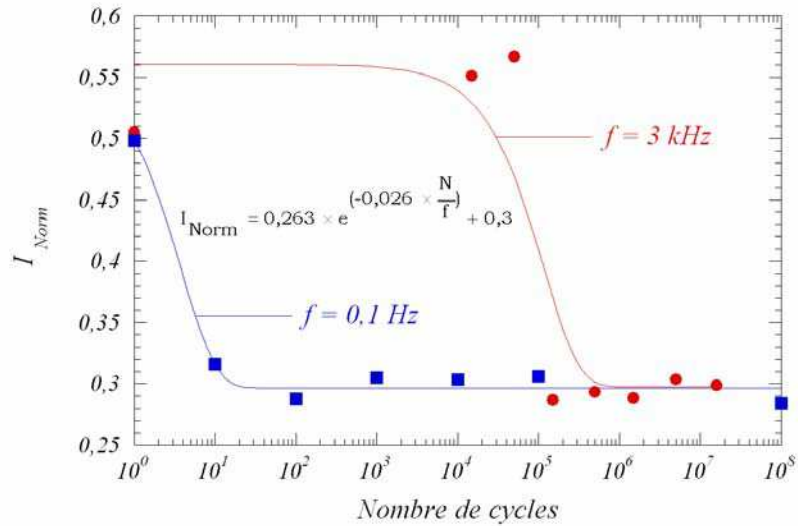
Pour clore ces analyses sur l'influence du nombre de cycle de renversement de polarisation sur la microstructure du film mince de  $\text{PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$ , une tension continue de 0 V puis de 7 V a été appliquée, pendant la collecte des diagrammes de diffraction, aux bornes du condensateur ayant subit  $1,6 \times 10^7$  cycles. Comme le montre la Figure 2-43, la variation d'intensité diffractée associée à l'amplitude de la tension continue est très faible. En effet, l'intensité normalisée définie précédemment passe de 0,29 ( $V = 0$  V) à 0,3 (après l'application de la tension continue de 7 V). Il semble donc que dans le cas où le nombre de cycles de renversement de polarisation appliqués au condensateur est grand, la manifestation structurale de la fatigue ne soit pas réversible. Ceci peut être lié à une structure en domaines figée suite à un mécanisme d'ancrage de parois.



**Figure 2-43 :** comparaison des profils des raies de diffraction enregistrés sur un condensateur  $\text{Pt/PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3/\text{Pt}$  fatigué à  $1,6 \times 10^7$  cycles puis soumis à des tensions continues d'amplitudes différentes (0 V et 7 V).

### (b) Effet de la fréquence de cyclage sur la fatigue

Pour terminer la description de ces premiers résultats, il est important de noter la mise en évidence, par diffraction, d'un phénomène très particulier lié à la fréquence de cyclage (fréquence de la tension carrée appliquée aux bornes du condensateur). En effet, comme le montre la Figure 2-44, l'intensité normalisée  $I_{\text{Norm}}$  définie précédemment, rejoint, après seulement 10 cycles à 0,1 Hz, le plateau atteint normalement après  $10^6$  cycles à 3 kHz. De plus, il faut noter que les “symptômes” associés à la fatigue, *i.e.* diminutions de l'intensité de la réflexion  $(101)_Q$  et séparation des réflexions  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$ , sont aussi observés. Il semble donc que la fatigue électrique du condensateur soit très corrélée à la manière de cycliser le condensateur, un même état de fatigue apparent pouvant être atteint à partir de conditions expérimentales très différentes.



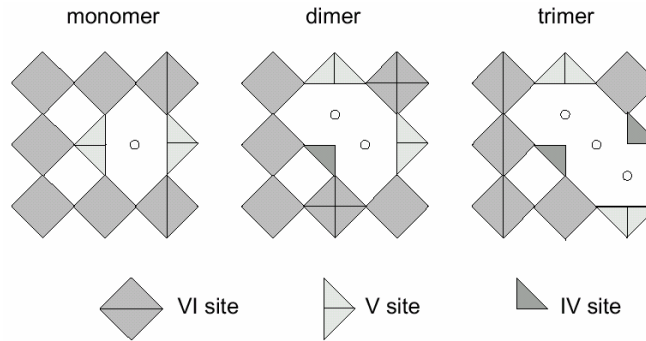
**Figure 2-44** : effet de la fréquence de cyclage sur la fatigue électrique de la couche mince ferroélectrique. Les points expérimentaux sont ajustés par une courbe calculée à partir du modèle de Dawber et Scott (Dawber & Scott, 2000).

Ce résultat, surprenant de prime abord, corrobore des mesures effectuées par Colla *et al.* sur des condensateurs Pt/PZT/Pt (Colla *et al.*, 1998). En effet, comme cela a été mentionné dans le paragraphe 2.1.2.2.2, cette équipe a observé une diminution très nette de la polarisation rémanente lorsque le condensateur est soumis à une tension triangulaire de très faible fréquence (< 1 Hz). Ces mesures ont permis de distinguer deux scénarii de fatigue :

- (i) à basse fréquence, ancrage des parois de domaines ;
- (ii) à haute fréquence, inhibition du processus de nucléation/croissance des domaines à l’interface entre le ferroélectrique et les électrodes.

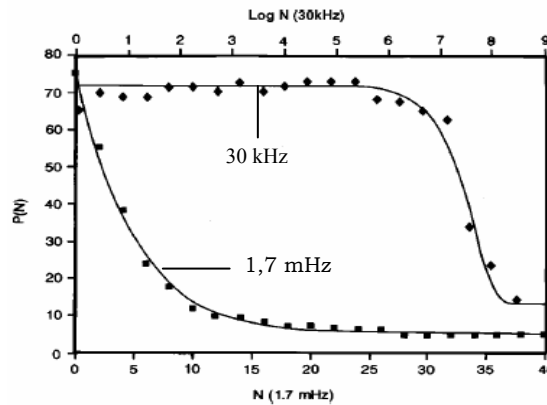
A partir de ces observations, Dawber et Scott ont proposé un modèle de fatigue décrivant l’évolution de la polarisation rémanente  $P_r(N, T, f)$  en fonction du nombre de cycles  $N$ , de la température  $T$  et de la fréquence de cyclage  $f$  (Dawber & Scott, 2000). Ce modèle, initialement inspiré des théories de Arlt *et al.* (Arlt & Neumann, 1988 ; Robels *et al.*, 1995) et des observations de Brennan (Brennan, 1995), est basé sur l’électromigration des lacunes d’oxygène selon des directions cristallographiques préférentielles. Lorsque ces lacunes d’oxygène s’ordonnent géométriquement, elles développent des chaînes formant un réseau bidimensionnel (Figure 2-45) induisant un ancrage des parois de domaines dont le rôle sur la fatigue est déterminant (Scott & Pouligny, 1988 ; Duiker *et al.*, 1990 ; Scott *et al.*, 1991). Plus particulièrement, Becerro *et al.* (Becerro *et al.*, 1999 ; Becerro *et al.*, 2000) et Scott et Dawber (Scott & Dawber 2000) ont proposé les plans (101) comme plan d’auto-organisation des lacunes d’oxygène. Cet argument pourrait expliquer la diminution d’intensité de la

réflexion  $(101)_Q$  observée dans les expériences menées au LURE, certains atomes d’oxygène ne contribuant plus au facteur de structure.



**Figure 2-45:** auto-organisation des lacunes d’oxygène dans les plans  $(101)$  de la structure de type perovskite (Beccero *et al.*, 1999). Les lacunes sont représentées par O.

Les mesures effectuées par Colla *et al.* ont montré que la fatigue, due à l’ancrage des domaines, peut être observée dans des films cyclés à basse fréquence. On peut alors envisager que la basse fréquence favorise l’électromigration des lacunes jusqu’aux parois de domaines, le champ électrique externe étant maintenu pendant un laps de temps plus grand. La Figure 2-46 présente l’ajustement, par le modèle de Dawber et Scott, de la polarisation rémanente  $P(N)$  mesurée par Colla *et al.* en fonction du nombre de cycles et de la fréquence de cyclage (Colla *et al.*, 1998).



**Figure 2-46 :** ajustement, par le modèle de Dawber et Scott, de la polarisation rémanente mesurée en fonction de la fréquence et du nombre de cycles (d’après Dawber & Scott, 2000).

Ce modèle prédit donc très bien les effets de la fréquence et du nombre de cycles sur la fatigue électrique des condensateurs à base de PZT dont les électrodes sont métalliques. Dans le cas des condensateurs  $Pt/PbZr_{0,3}Ti_{0,7}O_3/Pt$  que nous avons étudié par diffraction de rayons X, la variation de l’intensité normalisée  $I_{Norm}$ , représentée en fonction de la fréquence et du nombre de cycles sur la Figure 2-44, a été ajustée à partir de la forme simplifiée du modèle de Dawber et Scott :



$$I_{\text{Norm}} = A \times e^{\left(-B(T) \times \frac{N}{f}\right)} + C$$

Cet ajustement a été effectué sur les deux évolutions en prenant les mêmes valeurs pour les constantes A, B et C et en ne tenant compte que des fréquences différentes (0,1 Hz et 3 kHz respectivement). On constate que ce modèle rend bien compte des variations très contrastées observées en fonction de la fréquence. Il faut tout de même noter que dans ce modèle, le phénomène de wake-up des domaines n'est pas pris en compte, ceci expliquant que les premiers points soient mal ajustés.

En conclusion, ces premières mesures semblent confirmer l'effet important de la fréquence de cyclage sur la fatigue électrique du ferroélectrique. Toutefois, compte tenu du caractère "polémique" de cet effet, des expériences complémentaires doivent être envisagées. De plus, les résultats structuraux obtenus dans notre cas, même s'ils montrent l'effet de la fréquence, ne permettent pas d'en distinguer les origines physiques. En effet, ces résultats montrent que quelle que soit la fréquence utilisée, la fatigue est caractérisée par une diminution de l'intensité de la réflexion  $(101)_Q$  accompagnée d'un déplacement angulaire des réflexions  $(110)_Q$  et  $(101)_Q$ . Dès lors, si le phénomène d'auto-organisation des lacunes d'oxygène est à l'origine de la diminution de l'intensité de la réflexion  $(101)_Q$ , il semble que celui-ci soit présent quelle que soit la fréquence appliquée.

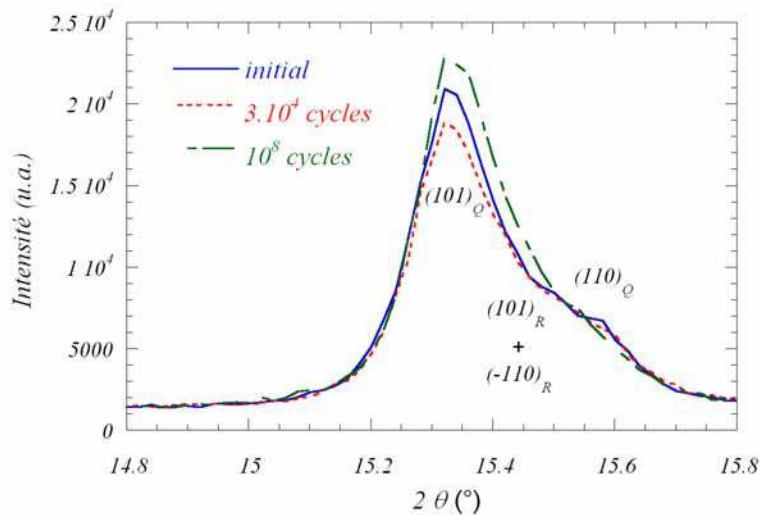
#### 2.2.2.1.2 Etude des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt

Cette étude a été effectuée en novembre 2003 à L'ESRF (ligne D2AM) et a porté sur l'analyse de dix condensateurs ayant préalablement subi de 1 à 10<sup>8</sup> cycles de renversement de polarisation (tension carrée d'amplitude ± 5 V et de fréquence 5 kHz). Il faut noter qu'après cyclage, tous les condensateurs ont été polarisés dans l'état de polarisation rémanente P<sub>r+</sub> excepté le condensateur fatigué à 10<sup>6</sup> cycles qui se trouvait dans l'état de polarisation P<sub>r-</sub>. La longueur d'onde incidente (0,772 Å) était sélectionnée par un double monochromateur Si (111) avec focalisation sagittale. De plus, afin d'obtenir la meilleure résolution instrumentale, un cristal analyseur (Si (111)) a été placé avant le détecteur. Les scans  $\theta$ -2 $\theta$  ont été effectués avec un pas de 0,02° en 2 $\theta$ .



**(a) Comportement en fatigue**

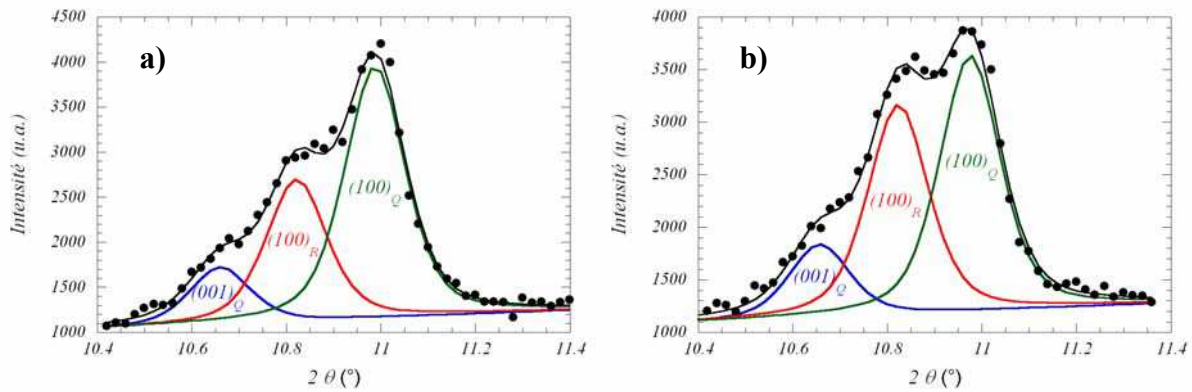
La Figure 2-47 présente l'évolution des réflexions quadratiques  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  et rhomboédriques  $(101)_R$  et  $(-110)_R$  avec le nombre de cycles. Il faut noter que les profils présentés sont représentatifs des évolutions mesurées sur les neuf condensateurs analysés (condensateurs prépolarisés dans l'état  $P_{r+}$ ). Cette évolution est séparée en deux régimes distincts qui corroborent les mesures électriques présentées sur la Figure 2-36. En réponse aux  $3 \times 10^4$  premiers cycles de renversement de polarisation, l'intensité intégrée totale des quatre raies de diffraction (principalement gouvernée par l'évolution de la raie  $(101)_Q$ ) diminue de manière significative. Cette diminution met en évidence une modification de la structure en domaines en réponse au cyclage : c'est le phénomène de “wake-up” des domaines ferroélectriques. Le second régime correspond, quant à lui, à une augmentation de l'intensité diffractée avec le nombre de cycles. Ce second régime peut être attribué au phénomène de fatigue. Une fois encore, il semble donc possible de distinguer, par diffraction, les phénomènes de wake-up et de fatigue. Néanmoins, l'évolution structurale en réponse au cyclage dans les condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$  semble être inversée par rapport à celle des condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3/\text{Pt}$  pour lesquels la fatigue était caractérisée par une diminution de la raie  $(101)_Q$ .



**Figure 2-47 :** évolution du multiplet  $\{101\}$  avec le nombre de cycles.

D'autre part, le recouvrement des raies de diffraction ne permet pas de garantir une séparation fiable des contributions individuelles du multiplet  $\{101\}$ . En particulier, il est très difficile de séparer les contributions quadratique et rhomboédrique en réponse au cyclage. En revanche, le multiplet  $\{100\}$  est plus favorable à la distinction des deux phases. La Figure 2-48 présente les profils des raies de diffraction  $(100)_Q$ ,  $(100)_R$  et  $(001)_Q$  après 1 cycle (Figure 2-48-a) et

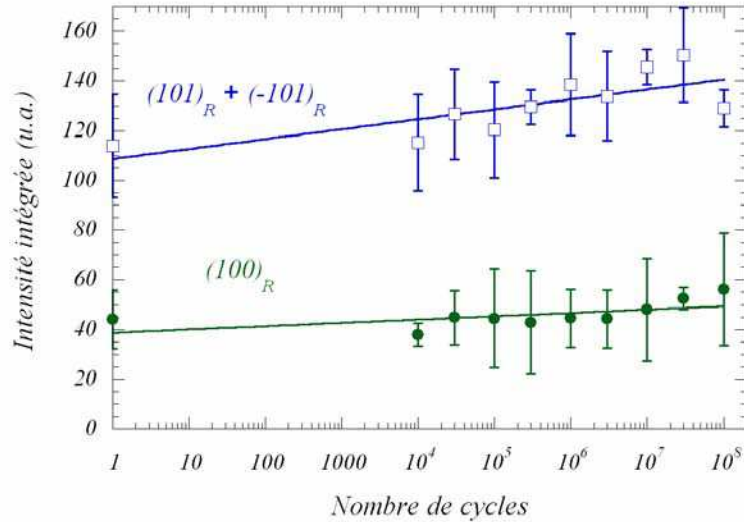
après  $10^8$  cycles de renversement de polarisation (Figure 2-48-b)). Les points expérimentaux ont été ajustés à partir des contributions individuelles des phases quadratique et rhomboédrique. Après différents essais d’ajustement de profil, il a été choisi de fixer le paramètre  $\eta$  et la largeur à mi-hauteur des réflexions à des valeurs identiques pour les contributions quadratique et rhomboédrique ( $\eta = 0,55$  et  $LMH = 0,15^\circ$ ). Toutefois, il faut préciser que le choix de ces paramètres ne modifie pas ou peu les tendances observées avec le cyclage.



**Figure 2-48** : profils de raies de diffraction mesurés sur le domaine angulaire correspondant au multiplet de type  $\{100\}$ : a) état initial (après 1 cycle) ; b) état fatigué (après  $10^8$  cycles). Les points expérimentaux ont été ajustés à partir des contributions individuelles des phases quadratique et rhomboédrique.

L’évolution des profils de diffraction avec le nombre de cycle de renversement de polarisation peut être discutée en trois points :

- (i) Premièrement, les diagrammes de diffraction mettent en évidence une importante variation de la contribution rhomboédrique avec la fatigue. En effet, l’ajustement individuel de profil a permis d’évaluer l’augmentation de la contribution rhomboédrique  $(100)_R$  à 30% environ. Cette augmentation de la contribution rhomboédrique se retrouve également sur l’évolution du doublet  $(101)_R/(-101)_R$  (Figure 2-49). Comme le suggèrent Ozgul *et al.* (Ozgul *et al.*, 2001 ; Ozgul, 2003), cette augmentation de la contribution rhomboédrique peut être expliquée par une transition de phase structurale assistée par un champ électrique alternatif. Ce phénomène peut être également à l’origine d’une réduction partielle de la polarisation avec le cyclage.



**Figure 2-49** : évolution des contributions rhomboédriques du doublet  $(101)_R/(-101)_R$  et de la réflexion  $(100)_R$  en fonction du nombre de cycles appliqués aux bornes du condensateur  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$ .

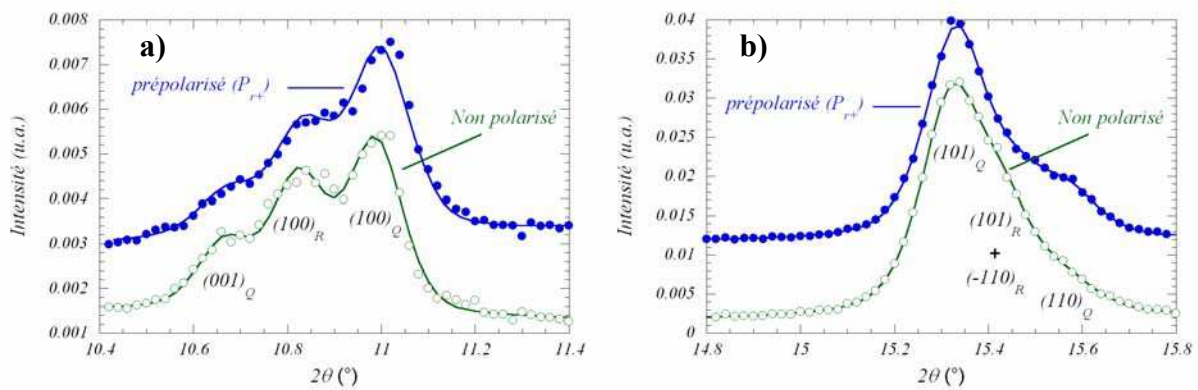
- (ii) Le second point concerne la variation des intensités intégrées des contributions quadratiques  $(100)_Q$  et  $(001)_Q$  qui accompagne l’augmentation de la contribution rhomboédrique. En effet, alors que l’intensité intégrée de la réflexion  $(100)_Q$  diminue d’environ 15 %, celle de la raie  $(001)_Q$  augmente sensiblement. L’angle entre ces deux contributions étant de  $90^\circ$ , ces observations laissent à penser que le cyclage induit un switching des domaines à  $90^\circ$  en faveur de l’orientation  $(001)_Q$ . Cette caractéristique de fatigue a aussi été suggérée par les résultats de Kimura *et al.* (Kimura *et al.*, 2001) et de Liu et Hsia (Liu & Hsia, 2003). Ce mécanisme peut également expliquer le renforcement de l’intensité de la réflexion  $(101)_Q$  au détriment de celle de la réflexion  $(110)_Q$  (Figure 2-47).
- (iii) Enfin, le troisième changement microstructural observé correspond à un léger déplacement angulaire (vers les bas angles) de la réflexion quadratique  $(100)_Q$  par rapport aux réflexions  $(001)_Q$  et  $(100)_R$ . La modification de la distorsion  $c_Q/a_Q$  déjà observée dans les condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3/\text{Pt}$  a été reportée par Kimura *et al.* sur des condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}\text{O}_3/\text{Pt}$  (Kimura *et al.*, 2001). Cependant, même si l’élongation du paramètre de maille  $a_Q$  semble être induite par le cyclage, des études complémentaires sont nécessaires pour déterminer précisément les changements de paramètres de maille. De plus, il faut mentionner que la zone morphotropique n’est pas favorable à l’observation de changements importants de paramètres de maille

car la distorsion ferroélectrique  $\gamma$  est faible en comparaison de l'état paraélectrique non distordu (Bedoya *et al.*, 2000).

**(b) Influence de l'état de polarisation**

Dans la partie précédente, l'effet de l'état de polarisation sur les intensités diffractées a été négligé car tous les condensateurs étaient polarisés dans le même état de polarisation rémanente ( $P_{r+}$ ). En rapport avec le paragraphe 2.1.3.1, il était important d'appréhender l'influence de l'état de polarisation sur les intensités diffractées. Dans ce contexte, une étude préliminaire a consisté à comparer les évolutions structurales des multiplets  $\{100\}$  et  $\{101\}$  du film de  $PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$  polarisé (état  $P_{r+}$ ) ou non. La Figure 2-50 montre plusieurs évolutions relatives à l'état de polarisation :

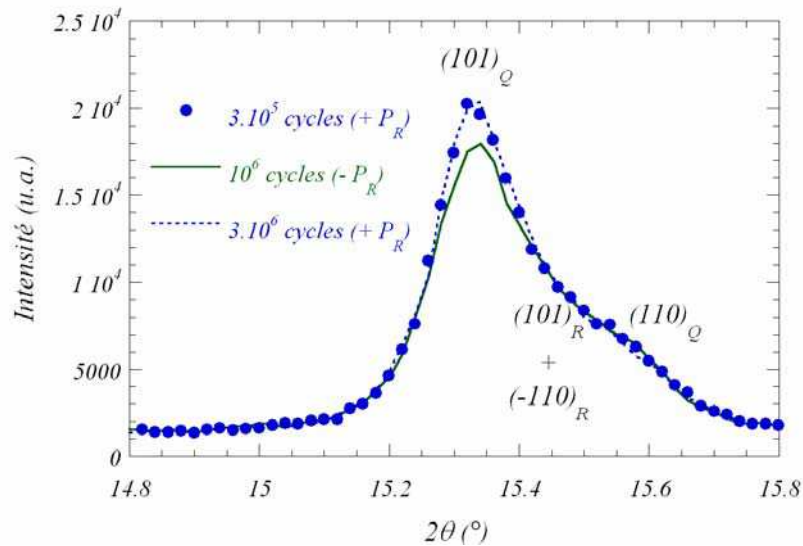
- (i) L'état polarisé  $P_{r+}$  induit une augmentation de la contribution quadratique  $(100)_Q$  et une diminution des intensités des réflexions  $(001)_Q$  et  $(100)_R$  (Figure 2-50-a).
- (ii) Sur la Figure 2-50-b, on constate, dans l'état de polarisation  $P_{r+}$ , une diminution de l'intensité de la raie quadratique  $(101)_Q$  accompagnée d'une augmentation de la raie  $(110)_Q$ . L'extraction de la contribution rhomboédrique est très difficile, mais les premiers ajustements sont en faveur d'une diminution de cette contribution rhomboédrique, ceci corroborant les résultats de la Figure 2-50-a.



**Figure 2-50 :** comparaison des profils de raie de diffraction des multiplets  $\{100\}$  (a) et  $\{101\}$  (b) en fonction de l'état de polarisation (non polarisé ou polarisé  $P_{r+}$ ).

Comme cela a été précisé en introduction, tous les condensateurs, excepté un, étaient prépolarisés positivement, le condensateur fatigué à  $10^6$  cycles étant polarisé négativement. La Figure 2-51 compare le multiplet  $\{101\}$  du condensateur prépolarisé négativement avec celui de deux échantillons ayant subi un nombre de cycles de renversement de polarisation

comparable mais étant prépolarisé positivement. Cette figure montre que, pour un nombre comparable de cycles, deux échantillons polarisés de manière identique présentent peu de variations. En revanche, l’inversion de l’état de polarisation conduit à une variation importante de l’intensité diffractée. Celle-ci est surtout visible sur l’intensité de la réflexion quadratique  $(101)_Q$ .



**Figure 2-51** : profils de diffraction du multiplet  $\{101\}$  mesuré sur des condensateurs préalablement cyclés et polarisés soit positivement ( $P_{r+}$ ) soit négativement ( $P_{r-}$ ).

Pour conclure, les expériences de diffraction *ex situ* ont permis d’identifier des manifestations microstructurales liées à la fatigue des condensateurs ferroélectriques Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Il faut cependant noter que ces évolutions dépendent, en partie, de l’état de polarisation rémanente dans lequel se trouve le condensateur.

### 2.2.2.2 Expériences *in situ*

La partie précédente a été consacrée à l’étude, par diffraction *ex situ*, de la fatigue de condensateurs dont l’état de polarisation était préalablement établi. Une expérience complémentaire a été menée afin de suivre les modifications microstructurales pendant que le condensateur Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt était soumis à une tension alternative. Ainsi, les évolutions associées à la fatigue ne sont pas relatives à un état de polarisation fixé mais plutôt à une polarisation “moyenne” au sein du condensateur. Afin de mener à bien ces expériences *in situ*, plusieurs précautions ont été prises :

- (i) Dans toutes les mesures *in situ*, des pointes conductrices étaient posées sur les électrodes supérieure et inférieure afin de connecter le condensateur au

dispositif de cyclage et de mesure (Figure 2-17). Ces pointes ont été placées de manière à ne pas masquer le faisceau de rayons X.

- (ii) Les caractérisations ferroélectriques ont été effectuées à l'aide du système de mesure Aixacct TF Analyser 2000. Pour les tests de fatigue, une tension carrée de fréquence 5 kHz et d'amplitude crête à crête de 10 V a été appliquée aux bornes du condensateur. Les cycles d'hystéresis dynamiques et les courants de switching associés ont été mesurés trois fois par décade à une fréquence de 100 Hz et une amplitude de  $\pm 5$  V. De plus, chacun de ces cycles a été mesuré trois fois afin d'améliorer la statistique.
- (iii) Les temps d'acquisition très différents entre les mesures électriques et la collecte des données de diffraction n'ont pas permis de suivre les évolutions des multiplets {100} et {101}. Ainsi, seul le multiplet {101} a été analysé. Il a été préféré car, d'une part, les intensités diffractées étaient plus intenses et, d'autre part, les études précédentes ont montré la grande sensibilité de ces réflexions à la fatigue.
- (iv) Afin d'obtenir une bonne statistique en diffraction, un temps de comptage de 10 secondes par point de mesure était nécessaire. Dès lors, l'acquisition complète du multiplet {101} ne permettait pas de suivre les modifications structurales induites par les premiers cycles de renversement de polarisation. Ainsi, pour les faibles nombres de cycles de renversement de polarisation, seuls trois points, correspondant au maximum de la réflexion  $(101)_Q$ , ont été mesurés. Pour un nombre de cycles plus important, il a été possible d'augmenter progressivement le nombre de points d'acquisition afin de collecter un profil plus complet du multiplet {101} (domaine angulaire 14,8-15,8° en  $2\theta$ ).

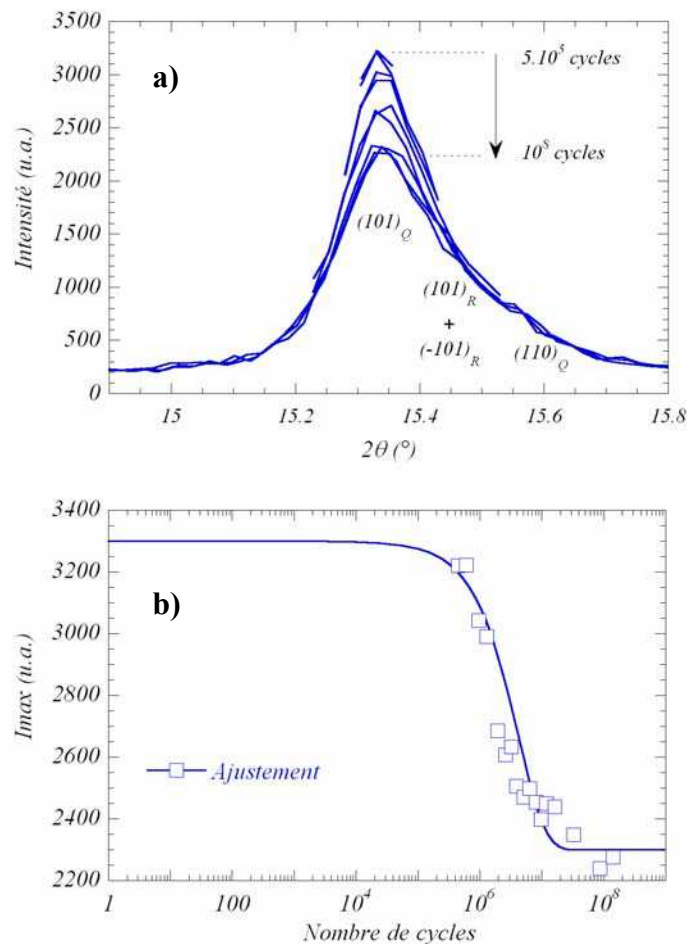
La Figure 2-52-a présente l'évolution du profil de la réflexion  $(101)_Q$  avec le nombre de cycles de renversement de polarisation. Compte tenu de la fréquence du cyclage et du temps d'acquisition, la première intensité diffractée correspond à  $5 \times 10^5$  cycles. La dernière correspond, quant à elle, à  $10^8$  cycles. Ces résultats expérimentaux montrent que l'évolution en fatigue des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt est caractérisée par une diminution drastique de l'intensité de la réflexion de Bragg quadratique  $(101)_Q$ .

Néanmoins, une question se pose quant à l'origine de cette diminution de la raie  $(101)_Q$ . En s'appuyant sur le raisonnement développé dans le paragraphe 2.2.2.1.1, l'évolution de

l'intensité maximale de la raie  $(101)_Q$  a été ajustée à l'aide d'une forme simplifiée du modèle de Dawber et Scott (Figure 2-52-b) :

$$I_{\max}(N) = A \times e^{\left(-\text{constante} \times \frac{N}{f}\right)} + B$$

Dans cette expression, la constante a été extraite et fixée à partir des ajustements de Dawber et Scott (Dawber & Scott, 2000). Ainsi, seules les variables A et B ont été ajustées, f étant fixé à 5 kHz. La Figure 2-52-b montre un bon accord entre le modèle et les données expérimentales. Comme le prévoient Scott et Dawber, ce résultat est plutôt en faveur d'un scénario de fatigue reposant sur l'auto-organisation des lacunes d'oxygène dans les plans cristallographiques de type  $\{101\}$  (Scott & Dawber, 2000).



**Figure 2-52** : mesure de fatigue *in situ* : (a) évolution de la réflexion  $(101)_Q$  avec la fatigue.  $5 \times 10^5$  cycles ont été appliqués pendant la mesure des trois premiers points (correspondant au premier maximum) ; (b) ajustement des variations d'intensité diffractée maximum par le modèle proposé par Dawber et Scott.

La Figure 2-53 présente l'évolution des courants de switching positifs mesurés pendant l'expérience de diffraction. Comme cela a déjà été mentionné dans le paragraphe 2.2.1.2, la



fatigue s'accompagne d'une diminution du maximum du pic de courant, d'un élargissement de la distribution en courant et d'un déplacement de cette distribution sur l'axe des tensions. En d'autres termes, la fatigue s'accompagne l'apparition d'un champ électrique interne à la couche ferroélectrique.

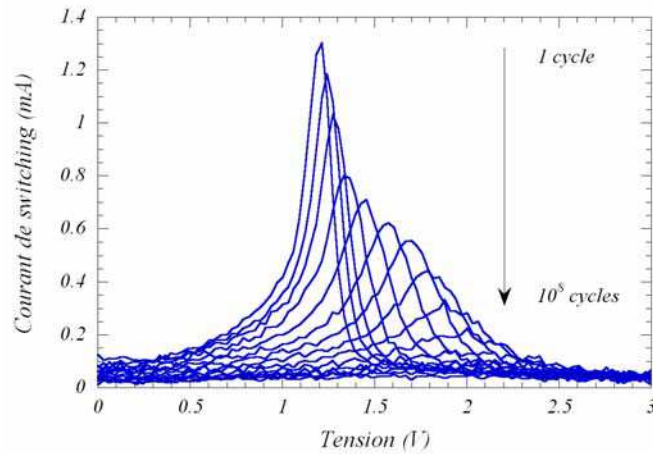


Figure 2-53 : évolution, sous faisceau de rayons X, de la distribution en courant avec le cyclage.

Cette expérience *in situ* a permis d'obtenir les évolutions du profil de la réflexion  $(101)_Q$  et de la distribution du courant de switching associées au cyclage. Néanmoins, aucune corrélation directe n'a été établie entre ces grandeurs électriques et structurales. Afin de mettre en évidence une telle corrélation, les variations relatives des maxima des courants de switching et de la réflexion  $(101)_Q$  ont été normalisées après  $5 \times 10^5$  cycles de renversement de polarisation. Comme le montre la Figure 2-54, les évolutions microstructurales et électriques semblent être très clairement corrélées.

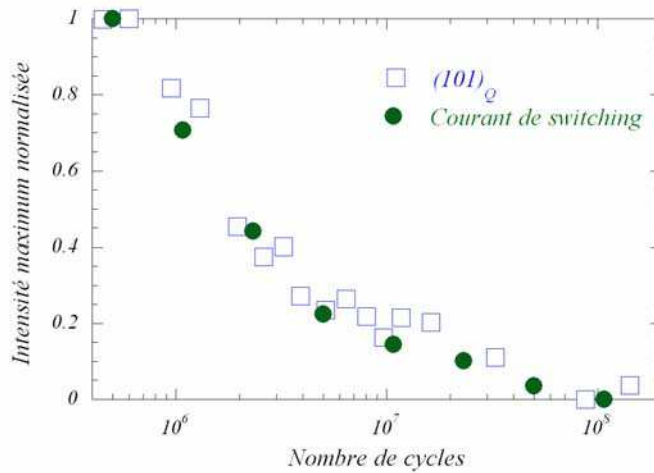


Figure 2-54 : évolutions normalisées des maxima des courants de switching et de la réflexion  $(101)_Q$ .



En conclusion, cette expérience *in situ* a permis de mettre en évidence une corrélation directe entre la fatigue électrique des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt et les modifications microstructurales associées. Néanmoins, ces premiers résultats ne permettent d’avoir qu’une vision partielle des modifications microstructurales au sein de la couche mince de PZT. En effet, ces expériences ont été limitées par les conditions expérimentales (détecteur ponctuel et temps d’acquisition). Des mesures complémentaires, à l’aide d’un détecteur bidimensionnel et sur un diffractomètre à plus haut flux, sont à envisager pour compléter ces premiers résultats.

### 2.2.2.3 Conclusion

Des expériences de diffraction de rayons X à haute résolution ont été menées, au LURE, sur des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt et, à l’ESRF, sur des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Dans les deux cas, des expériences *ex situ* ont été menées sur différents condensateurs préalablement cyclés puis polarisés dans un état rémanent identifié. Les expériences à l’ESRF ont été complétées par une étude *in situ* de l’évolution combinée des propriétés électriques et microstructurales d’un condensateur Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt en réponse au cyclage électrique. Dans ce cas précis, l’évolution de la microstructure est associée, non pas à un état de polarisation rémanent, mais à un état de polarisation moyen. L’objectif principal de toutes ces analyses était de corréler les évolutions électriques et microstructurales associées à la fatigue des condensateurs ferroélectriques. Pour résumer, plusieurs faits marquants peuvent être dégagés :

- (i) L’ensemble des expériences *ex situ* et *in situ* a permis de montrer que le phénomène de fatigue est accompagné de modifications microstructurales importantes au sein des films minces de PZT. La diffraction des rayons X à haute résolution apparaît comme une technique bien adaptée à l’étude microstructurale des mécanismes de défaillance tels que la fatigue.
- (ii) Dans les expériences *ex situ*, les études ont montré que les modifications microstructurales associées au phénomène de fatigue dépendent très directement de la composition des films minces, de leur texture et de l’état de polarisation rémanente dans lequel ils se trouvent. Pour les deux compositions analysées, les phénomènes de wake-up des domaines ferroélectriques et de fatigue ont pu être associés à des modifications microstructurales révélées par diffraction.
- (iii) Plus particulièrement, les études menées au LURE ont mis en évidence deux points cruciaux souvent discutés dans la littérature : la dépendance en

fréquence du phénomène de fatigue et son caractère irréversible dans les condensateurs ayant subi un grand nombre de cycles de renversement de polarisation. Cependant, ces analyses microstructurales auraient mérité d’être complétées par des mesures électriques ce qui n’a pas pu être le cas.

- (iv) Les expériences *ex situ* effectuées à l’ESRF ont montré l’influence de l’état de polarisation et donc de l’arrangement en domaines ferroélectriques sur l’intensité diffractée. Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus sur les condensateurs Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Pt présentés dans le paragraphe 2.1.3.1.
- (iv) Enfin, les mesures *in situ* ont montré une corrélation directe entre les propriétés électriques et microstructurales au sein du matériau. Le scénario de fatigue envisagé pour expliquer cette corrélation est l’auto-organisation des lacunes d’oxygène dans les plans de type {101}. Cependant, cette hypothèse, en accord avec la littérature, nécessite d’être vérifiée par des expériences complémentaires. Il faut aussi noter que dans ces expériences de cyclage sous faisceau, l’impact éventuel de l’irradiation X n’a pas été pris en compte. Nous reviendrons sur ce problème dans les prochains paragraphes.

### 2.2.3 Impact de l’irradiation X

Comme dans le cas de condensateurs Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Pt, l’impact de l’irradiation X associée à des stresses électriques a été étudié sur les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Dans un premier temps, l’effet combiné de l’irradiation X et du cyclage carré a été analysé à partir d’expériences *ex situ* et *in situ*. D’autre part, l’accélération des mécanismes de défaillance associés à l’application, sous faisceau de rayons X, d’une tension continue aux bornes du condensateur a été étudiée en utilisant la même méthodologie que celle présentée dans le paragraphe 2.1.4.2.1. Ainsi, les cinétiques de dégradation des propriétés électriques, à 0 V et 3 V, ont été étudiées.

#### 2.2.3.1 Effet du cyclage

Comme cela a été précisé précédemment, l’effet combiné du cyclage par une tension alternative carrée et de l’irradiation X a été appréhendé à l’aide de deux types d’études. Dans un premiers temps, la réponse électrique des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt étudiés par diffraction dans la section 2.2.2.1.2 a été mesurée juste après irradiation. Chaque condensateur se trouvant dans un état de polarisation rémanente relatif au nombre de cycles de fatigue qu’il a subi, il est possible d’analyser l’interaction entre l’irradiation et la structure

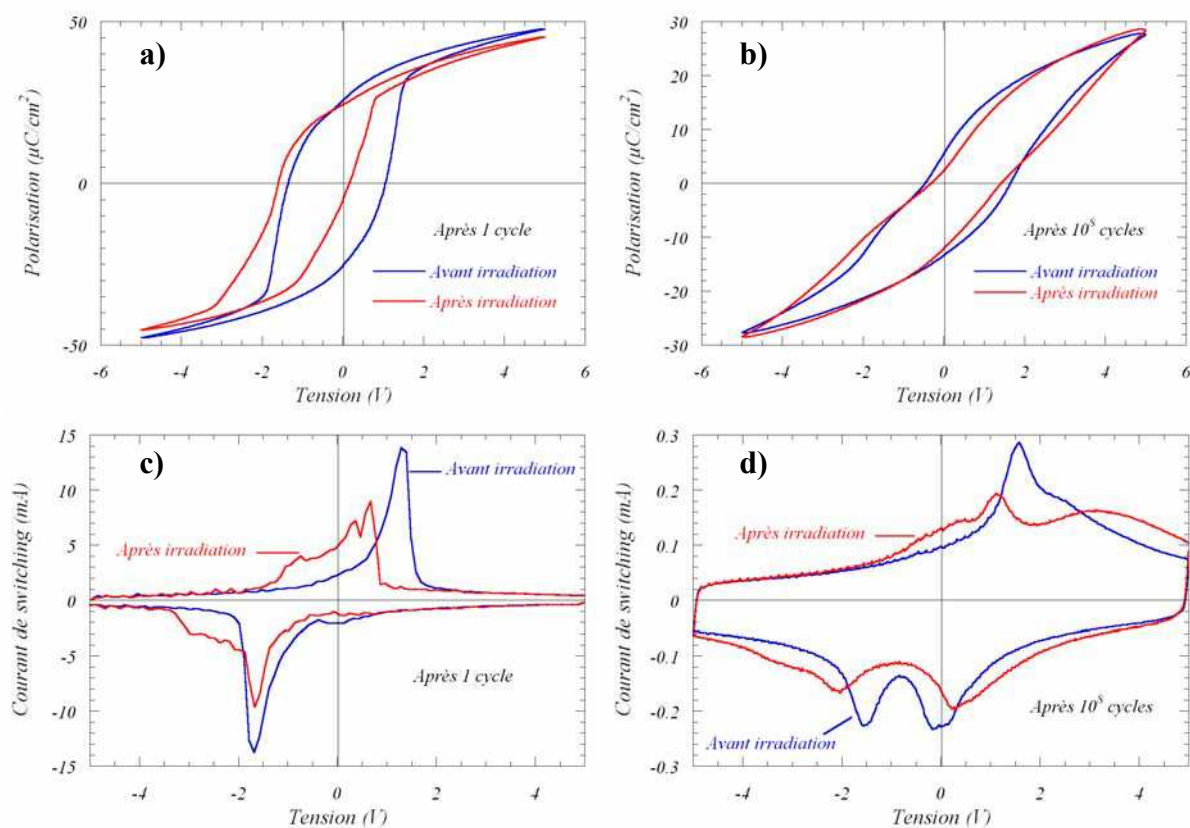
en domaines résultant des sollicitations électriques externes. Dans une seconde partie, l'influence de l'irradiation a été analysée *in situ* à la fois à l'ESRF (cf. section 2.2.2.2) et sur la ligne H10 au LURE.

#### 2.2.3.1.1 Expériences *ex situ* : étude des condensateurs fatigués puis irradiés

La Figure 2-55 compare les cycles d'hystérésis et les courants de switching mesurés avant et après irradiation (à 100 Hz et  $\pm 5$  V) sur des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt ayant subi 1 cycle (figures 2-55-a et 2-55-c) ou 10<sup>8</sup> cycles (figures 2-55-b et 2-55-d). Dans les deux cas, le temps sous faisceau de rayons X (nécessaire pour l'expérience de diffraction) était identique (~ 80 minutes). L'évolution des cycles d'hystérésis et des courants de switching suggère que l'influence de l'irradiation dépend directement du nombre de cycles de renversement de polarisation préalablement appliqués aux condensateurs.

- (i) L'irradiation induit un déplacement du cycle d'hystérésis qui renforce l'état de polarisation rémanente dans lequel se trouve l'échantillon ( $P_{r+}$  dans ce cas) (Figure 2-55). Ce phénomène d'imprint induit par l'irradiation est en accord avec les observations de Leray *et al.* (Leray *et al.*, 1997) et de Kholkin *et al.* (Kholkin *et al.*, 2001) sur des condensateurs à base de PZT mais aussi avec les résultats présentés dans la section 2.1.4.1 pour les condensateurs à base de SBT. D'autre part, comme cela a été discuté dans la section 2.2.1.2, la Figure 2-55-b montre un déplacement du cycle d'hystérésis en réponse au cyclage. Cependant, contrairement à la Figure 2-55-a, il semble que l'irradiation ne crée aucun champ électrique interne additionnel en faveur de l'état de polarisation rémanente préalablement établi. On peut en déduire que plus la fatigue est importante, plus la polarisation rémanente est faible et plus l'impact de l'irradiation est négligeable. Ceci est en accord avec les travaux de Warren *et al.* montrant que plus la polarisation est faible plus le déplacement du cycle d'hystérésis est faible (Warren *et al.*, 1996b). De plus, cette interprétation est totalement corroborée par la Figure 2-56 qui met en évidence une compétition entre le déplacement du cycle induit par le cyclage et celui lié à l'irradiation (les condensateurs étant polarisés dans l'état rémanent positif après cyclage). Il faut toutefois noter que, dans le cas où le condensateur est polarisé négativement, le déplacement initial induit par le cyclage (10<sup>6</sup> cycles) est renforcé par l'irradiation. Pour résumer, ces expériences montrent que les défauts introduits par l'irradiation

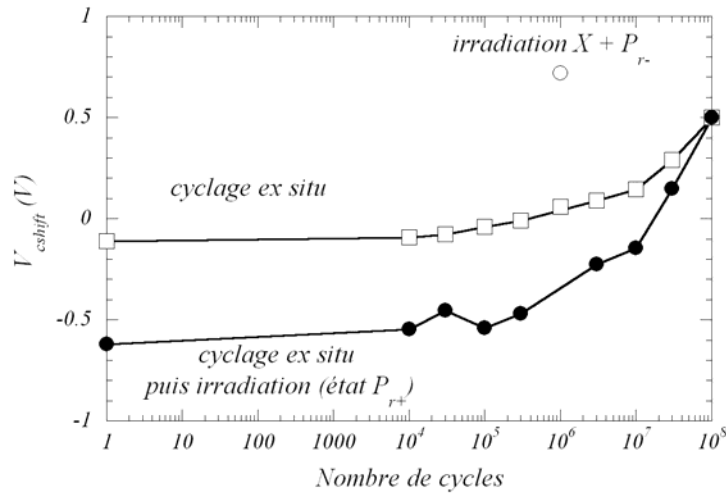
ont d’autant moins d’effet que le condensateur est préalablement dégradé. Ceci met en évidence le caractère “figé” d’un condensateur fatigué.



**Figure 2-55 :** comparaison des cycles d’hystérésis dynamiques avant (en bleu) et après irradiation (en rouge) dans le cas d’un échantillon polarisé non fatigué (a) et pour un condensateur fatigué et polarisé (b). Les courants de switching correspondants sont présentés sur les figures (c) et (d) respectivement.

- (ii) La forme des cycles d’hystérésis est également profondément modifiée : quel que soit le nombre de cycles de fatigue appliqués aux condensateurs, l’irradiation induit une diminution globale de polarisation et de l’intensité du maximum du pic de courant. D’autre part, l’irradiation provoque l’apparition (figures 2-55-a et 2-55-b) d’un resserrement au centre du cycle d’hystérésis. Ceci se retrouve également sur les courants de switching puisque l’irradiation provoque une modification drastique de la distribution des courants de switching (Figure 2-55-c). Si celle-ci ne présente qu’un pic avant irradiation, plusieurs pics sont visibles après irradiation. Ceci indique l’apparition, au sein du matériau, de populations de domaines n’ayant pas les mêmes caractéristiques de switching. De plus, la Figure 2-55-d montre, qu’après fatigue, les deux pics de courants induits par le cyclage (cf. section 2.2.1.2) se séparent sous l’effet de l’irradiation et s’accompagnent de

l'apparition d'un troisième pic de courant. Ces résultats sont très différents de ceux obtenus sur des condensateurs à base de SBT (cf. paragraphe 2.1.4.1). En effet, les condensateurs Pt/SBT/Pt polarisés puis irradiés, ne présentaient pas de pics de courant supplémentaires. Une origine possible de cette différence tient à la qualité des échantillons et en particulier à la qualité des interfaces.

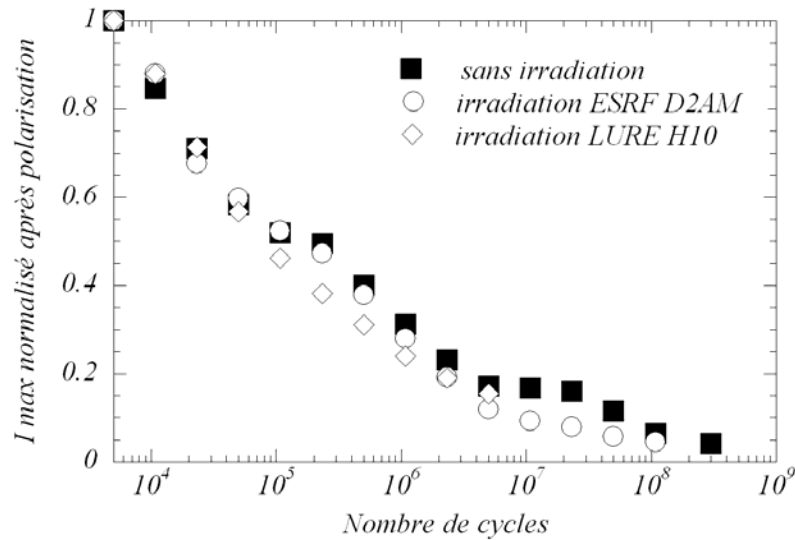


**Figure 2-56 :** déplacement du cycle d’hystérésis induit par le cyclage électrique (en bleu) ou par l’irradiation (en vert) pour des condensateurs polarisés positivement. En rouge est indiqué le déplacement en tension d’un condensateur ayant subi  $10^6$  cycles, polarisé négativement puis irradié.

### 2.2.3.1.2 Expériences *in situ* : effet du cyclage sous irradiation

Le paragraphe 2.2.2.2 a déjà abordé l’effet du cyclage électrique sous irradiation puisqu’il a été possible de corrélérer l’évolution d’une raie de diffraction à la variation des courants de switching mesurés *in situ*. Le même type de mesure a été reproduit sur la ligne H10 au LURE (énergie de 9 keV et flux de  $2 \times 10^{10}$  photons/sec/mm<sup>2</sup>). La Figure 2-57 compare l’évolution des maxima des courants de switching normalisés mesurés en fonction du nombre de cycles de renversement de polarisation avec et sans irradiation. L’irradiation X associée au cyclage ne semble pas accélérer le phénomène de fatigue. Ce constat n’est pas en accord avec les résultats usuellement reportés dans la littérature et qui sont en faveur d’une accélération de la fatigue sous irradiation UV pour des échantillons LSCO/PZT/LSCO (Dimos *et al.*, 1996). Dimos *et al.* ont attribué cette accélération au piégeage de charges électroniques dans l’épaisseur du matériau ferroélectrique. Cependant, dans les condensateurs étudiés ici, les électrodes utilisées sont en platine, ce qui, au contraire des électrodes oxydes, favorise un scénario de fatigue impliquant l’électromigration de lacunes d’oxygène (Scott *et al.*, 1991 ;

Desu & Yoo, 1993 ; Dimos *et al.*, 1996). Selon Grossman *et al.* (Grossman *et al.*, 2002), la mobilité des lacunes d’oxygène n’est pas ou peu influencée par l’irradiation. Ainsi, si l’électromigration de lacunes d’oxygène, assistée par le cyclage électrique, est le mécanisme dominant la fatigue dans les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt, l’irradiation ne peut avoir qu’un effet réduit. Ce résultat justifie donc, *a posteriori*, l’analyse de diffraction *in situ* effectuée précédemment.



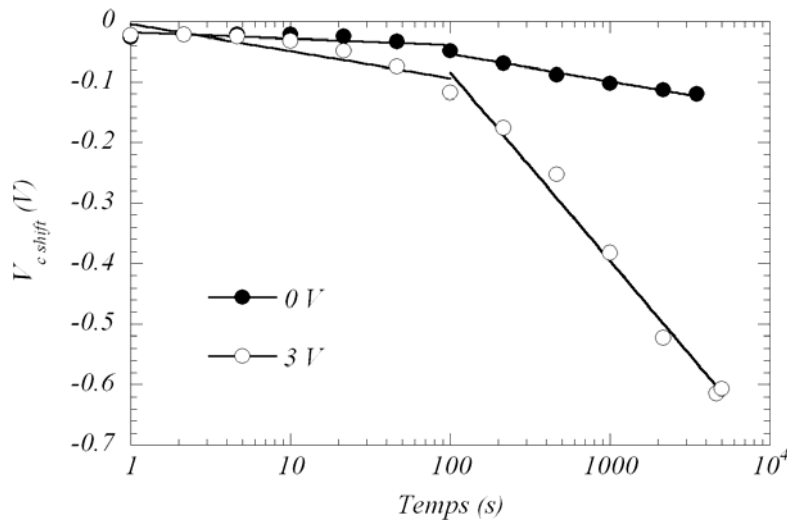
**Figure 2-57** : évolution, avec ou sans irradiation, du maximum du pic de courant positif (normalisé après 10<sup>4</sup> cycles) en fonction du nombre de cycles de renversement de polarisation.

En conclusion, les résultats électriques des expériences de fatigue *in situ* semblent mettre en évidence le rôle des lacunes d’oxygène. De plus, la corrélation des propriétés électriques et microstructurales établie dans la section 2.2.2.2 vient renforcer cette hypothèse. Néanmoins, ces premiers résultats doivent être complétés par d’autres études permettant de mieux séparer l’influence des espèces électroniques et des lacunes d’oxygène dans la fatigue des condensateurs à base de PZT.

### 2.2.3.2 Effet de la tension continue

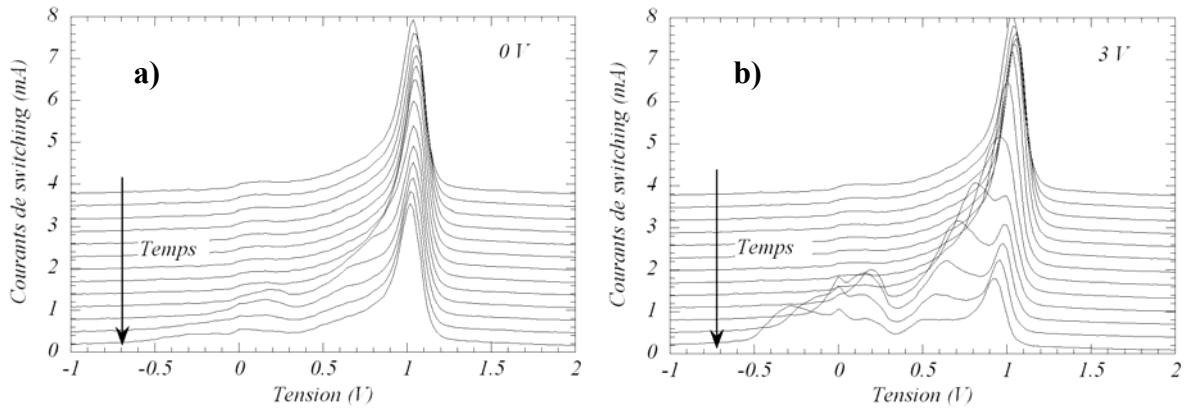
Comme cela a été fait sur les condensateurs Pt/SBT/Pt, l’influence de l’irradiation associée à une tension continue a été étudiée sur les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Deux protocoles différents ont été utilisés : dans le premier cas, les pointes étaient connectées au condensateur afin de mesurer la réponse électrique sous irradiation mais aucune tension continue n’était appliquée. Dans le second cas, une tension continue d’amplitude 3 V était appliquée pendant l’irradiation. Ces expériences, menées au LURE sur la ligne H10, ont permis de suivre les cinétiques de dégradation des propriétés électriques. La Figure 2-58

présente l'évolution du déplacement du cycle d'hystérésis sur l'axe des tensions en fonction du temps. Ce déplacement s'effectue vers les tensions négatives quelle que soit la tension continue appliquée ce qui met, encore une fois, en évidence l'influence de l'état de polarisation fixé dans le condensateur pendant l'irradiation : à 0 V, le condensateur est dans un état de polarisation rémanente  $P_{r+}$  résultant des premières mesures de cycles d'hystérésis ; à 3 V le condensateur est dans un état de polarisation “à saturation” ( $P_{max+}$ ). Le déplacement du cycle d'hystérésis est nettement plus prononcé dans le cas où l'échantillon est soumis à une tension continue de 3 V. Ce comportement, en accord total avec les résultats présentés dans la littérature (Grossman *et al.*, 2000), est complètement différent de celui observé pour les condensateurs Pt/SBT/Pt (paragraphe 2.1.4.2). Ceci laisse à penser que les mécanismes physiques de dégradation sont différents dans les deux cas.



**Figure 2-58** : cinétiques d'accélération du vieillissement sous irradiation : évolution du déplacement du cycle d'hystérésis en fonction du temps d'irradiation avec une tension continue de 3 V et 0 V. Chaque cinétique est ajustée par 2 lois logarithmiques (avant et après 100 secondes).

La Figure 2-59 présente l'évolution des courants de switching (positifs) mesurés pendant l'irradiation à 0 et 3 V. Là encore, les résultats mettent en évidence une accélération du vieillissement associée à la combinaison de la tension continue et de l'irradiation. En effet, dans le cas où la tension continue de 3 V est appliquée, il y a apparition de multiples pics dans la distribution de courant. En revanche, à 0 V, seuls deux ou trois pics peuvent être distingués. De plus, il faut noter, que la diminution du pic de courant maximum est nettement plus importante à 3 V.



**Figure 2-59** : évolution des courants de switching (positifs) au cours des expériences d'irradiation sous tension continue de 0 V et 3 V.

En conclusion, comme dans le cas des condensateurs Pt/SBT/Pt, l'irradiation conduit à une accélération de la dégradation des propriétés électriques du matériau qui se caractérise, notamment, par un déplacement du cycle d'hystérésis et des courants de switching sur l'axe des tensions. Cependant, malgré quelques similitudes, ces expériences mettent en évidence une différence de comportement très importante entre les condensateurs à base de  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$  et de SBT. En effet, dans le cas des condensateurs Pt/ $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ /Pt, la combinaison de l'irradiation et d'une tension continue (3 V) aux bornes du condensateur accélère la dégradation qui se manifeste par l'apparition de plusieurs pics dans la distribution de courant de switching. En revanche, le même type de sollicitation ne conduit pas aux mêmes observations dans les condensateurs Pt/SBT/Pt. En effet, la cinétique de dégradation à -3 V semblait moins importante qu'à 0 V et se manifestait simplement par un déplacement de la distribution de courant sans apparition de pics supplémentaires. Plusieurs arguments peuvent être avancés pour expliquer ce phénomène :

- (i) Le premier argument concerne l'arrangement en domaines ferroélectriques sous une tension de 3 V. Dans le cas des condensateurs Pt/SBT/Pt, 3 V suffisent à porter le condensateur dans un état de saturation correspondant à un arrangement quasi-monodomaine (paragraphe 2.1.4.2). Dans le cas des condensateurs Pt/ $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ /Pt, la texture (111) moyenne et la coexistence des phases quadratiques et rhomboédrique ne permettent pas de garantir un arrangement quasi-monodomaine à 3 V. Dès lors, dans le cas des condensateurs de Pt/ $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ /Pt, le phénomène de piégeage de charges au parois de domaines doit être envisagé.



- (ii) Le second point concerne le rôle des lacunes d’oxygène, celui-ci étant négligé dans SBT alors qu’il est prédominant dans PZT. Il peut donc être, en partie, à l’origine des différences de comportement entre les deux matériaux.
- (iii) Enfin, comme cela a été évoqué en introduction, les condensateurs de PZT ne sont pas destinés à être intégrés dans une architecture silicium submicronique. Ainsi, la qualité intrinsèque des échantillons et en particulier celle des interfaces entre le film ferroélectrique et les électrodes est probablement moindre par rapport aux condensateurs Pt/SBT/Pt. Nous avons mentionné que les échantillons de SBT présentaient une très bonne qualité des interfaces. Il serait donc nécessaire, d’effectuer une étude équivalente sur les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Néanmoins, des premiers résultats obtenus par Shur *et al.* sur des films minces de PZT montrent une variation moyenne de l’épaisseur du film de l’ordre de 30 % (Shur *et al.*, 2003b) alors qu’elle n’est que de 5 % pour les films minces de SBT.

#### 2.2.4 Bilan des études sur les condensateurs de PZT

Les études sur les condensateurs élémentaires à base de PZT ont été menées en associant les mesures électriques à la collecte de données de diffraction de rayons X. Ces investigations ont porté sur deux compositions distinctes de PZT : l’une (PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>) correspondant à une phase de symétrie quadratique et l’autre (PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>) correspondant à la zone morphotropique où coexistent deux phases de symétries quadratique et rhomboédrique. La première composition a été étudiée sur la ligne DW22 au LURE (expériences *ex situ*) et la seconde sur la ligne D2AM à l’ESRF (expériences *ex situ* et *in situ*). De manière très synthétique, deux faits marquants peuvent être notés :

- (i) Dans les expériences *ex situ*, des modifications microstructurales ont été associées aux phénomènes de “wake-up” des domaines ferroélectriques et de fatigue. De plus, la composition, la texture, et l’état de polarisation du film mince ferroélectrique influencent de manière significative les modifications microstructurales liées au phénomène de fatigue. Par ailleurs, l’influence de la fréquence de cyclage sur l’évolution des propriétés électriques associées à la fatigue a été mise en évidence par diffraction. Pour expliquer ce phénomène, l’auto-organisation des lacunes d’oxygène dans les plans cristallographiques de types {101} a été envisagée.

- (ii) D'autre part, les mesures *in situ* ont permis de corrélérer les évolutions des propriétés électriques et microstructurales des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Ces premières mesures semblent, encore une fois, en faveur d'un mécanisme de fatigue régi par l'électromigration des lacunes d'oxygène au sein de la couche ferroélectrique.

Par ailleurs, l'analyse de l'influence de l'irradiation X (étudiée sur les lignes H10 au LURE et D2AM à l'ESRF) sur les propriétés électriques des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt a permis de révéler plusieurs phénomènes :

- (i) L'impact de l'irradiation sur des condensateurs préalablement fatigués puis polarisés est d'autant plus faible que le nombre de cycles de fatigue est important. En d'autres termes, l'irradiation a d'autant moins d'impact que le nombre de domaines préalablement figés est important.
- (ii) L'irradiation X ne semble pas être un facteur accélérateur de la fatigue lorsqu'elle est combinée au cyclage électrique. Cet argument semble mettre en évidence le rôle des lacunes d'oxygène (au détriment des espèces électroniques induites par l'irradiation) comme facteur prépondérant dans l'apparition du phénomène de fatigue dans les couches minces de PZT. Néanmoins, sur la base de ces résultats, des études complémentaires doivent être menées pour comprendre complètement les mécanismes régissant l'interaction entre l'irradiation X et la structure en domaines, ceci afin de séparer l'influence des espèces électroniques générées par l'irradiation de celle des lacunes d'oxygène.
- (iii) Enfin, il a été montré que, conformément à des études publiées dans la littérature, les mécanismes de défaillance induits par l'irradiation X peuvent être accélérés par l'application d'une tension continue aux bornes des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt pendant l'exposition aux radiations.

### 2.3 Synthèse du chapitre

L’approche développée dans ce chapitre a consisté à mener en parallèle des études électriques et microstructurales sur des condensateurs ferroélectriques élémentaires à base de SBT et de PZT. De plus, l’impact de l’irradiation X sur les propriétés électriques des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt et Pt/SBT/Pt a été mis en évidence et analysé en détail. Toutes ces études ont été menées en associant des expériences *ex situ* et *in situ*. Elles ont permis d’examiner le comportement électrique et microstructural des condensateurs en relation avec la nature du matériau ferroélectrique en couche mince, sa composition, sa texture et son état de polarisation. De plus, les mécanismes physiques responsables de la défaillance ont été discutés sur la base des différents modèles proposés dans la littérature. De manière synthétique, plusieurs faits importants peuvent être mis en avant :

- Sur le plan électrique:
  - (i) Conformément aux résultats reportés dans la littérature, les condensateurs Pt/PZT/Pt présentent une plus grande polarisation rémanente et une plus faible résistance à la fatigue que les condensateurs Pt/SBT/Pt. La polarisation plus importante dans les PZT est liée à la texture des films minces et aux plus grandes distorsions de maille. En revanche, leur plus faible résistance à la fatigue est généralement attribuée au rôle joué par les lacunes d’oxygène.
  - (ii) La composition et la texture des films de PZT influence également l’endurance des condensateurs. Ainsi, il a été montré qu’une couche ferroélectrique présentant une structure de symétrie quadratique et une forte texture [111] est plus sensible à la fatigue électrique qu’une couche dont la composition correspond à la zone morphotropique (coexistence des phases quadratique et rhomboédrique).
  
- Sur le plan microstructural :
  - (i) Il a été montré que, pour chaque type de condensateur (Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt et Pt/SBT/Pt), les deux états de polarisation rémanente peuvent être distingués par diffraction des rayons X.
  - (ii) D’autre part, les modifications microstructurales provoquées par le cyclage électrique dépendent, en grande partie, de la composition et de la texture du film mince. Ainsi, des expériences *ex situ* ont montré que les changements

microstructuraux associés aux phénomènes de “wake-up” des domaines ferroélectriques et de fatigue varient fortement d’un condensateur Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt à un condensateur Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Par exemple, la fatigue des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt s’accompagne d’une distorsion de la maille cristallographique et d’une perte significative de l’intensité normalisée des réflexions (101) et (110). Dans les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt, la fatigue s’accompagne d’une transition de phase en faveur de la phase rhomboédrique et d’un processus de switching des domaines à 90°.

(iii) Enfin, des expériences *in situ* ont été menées sur les condensateurs Pt/SBT/Pt et Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Dans le premier cas, le cyclage n’induit pas ou peu de modification de la microstructure. En revanche, ces expériences *in situ* ont permis d’établir une corrélation entre les évolutions microstructurales et électriques des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt en réponse à la fatigue électrique.

- Impact de l’irradiation X sur les propriétés électriques des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt et Pt/SBT/Pt:

(i) L’irradiation d’un condensateur ferroélectrique dont l’état de polarisation est fixé induit invariablement un déplacement du cycle d’hystérésis sur l’axe des tensions. Ce mécanisme de vieillissement dépend de l’arrangement en domaines ferroélectriques au sein du matériau. Ainsi, l’irradiation d’un condensateur prépolarisé ( $P_r$ ) provoque un déplacement important du cycle d’hystérésis en accord avec la prédominance d’une population de domaines. Dans le cas d’un condensateur non polarisé Pt/SBT/Pt, l’irradiation induit une constriction au centre du cycle d’hystérésis caractéristique d’un arrangement aléatoire des domaines. Ces deux manifestations sont en accord avec la littérature (Chynoweth, 1959).

(ii) Les cinétiques de dégradation des propriétés électriques sous irradiation avec ou sans tension continue appliquée ont été étudiées. Elles mettent en évidence de grandes différences de comportement des condensateurs Pt/SBT/Pt et Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. La cinétique de dégradation à 0 V d’un condensateur Pt/SBT/Pt sous irradiation se caractérise par une diminution et un élargissement du pic de courant de switching maximum (Figure 2-29).

Dans les couches de  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ , ces mêmes manifestations s'accompagnent de l'apparition de plusieurs pics de courant. La différence de comportement est encore plus marquée lorsque que le condensateur est polarisé sous une tension continue de 3 V pendant l'irradiation. Dans le cas de SBT, seul un déplacement du pic de courant de switching est visible. On peut alors parler de phénomène d'imprint. Dans le cas de  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$ , ce déplacement est accompagné de changements drastiques de la distribution en courant. Ces différences de comportement peuvent être attribuées à des structures en domaines pré-existantes très différentes (liées en particulier à la qualité des interfaces) et au rôle des lacunes d'oxygène prédominant dans les matériaux PZT.

- (iii) Toutefois, il a été montré, dans le cas des condensateurs  $\text{Pt/SBT/Pt}$ , que la dégradation des propriétés électriques est réversible lorsque le cyclage électrique est combiné à l'irradiation X. Ce dernier argument met en évidence une compétition entre le piégeage de charge électroniques induites par l'irradiation et le dépiégeage assisté par le cyclage électrique (Al shareef *et al.*, 1996b).