



TECHNIQUES
DE L'INGÉNIEUR

LES FOCUS
TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR



MESURES MÉCANIQUES ET DIMENSIONNELLES DÉTECTION ET CONTRÔLE DE LA FERROÉLECTRICITÉ À L'ÉCHELLE

Août/ 2022



Date de publication :
10 juin 2022

Détection et contrôle de la ferroélectricité à l'échelle nanométrique

Cet article est issu de : **Mesures - Analyses | Mesures mécaniques et dimensionnelles**

par **Brice GAUTIER, David ALBERTINI**

Mots-clés

microscopie à force atomique |
piézoélectricité |
ferroélectricité | microscopie
de force piézoélectrique |
polarisation diélectrique

Résumé Cet article présente les techniques capables de détecter et de modifier la polarisation ferroélectrique à l'échelle nanométrique dans les matériaux monocristallins ou déposés en couches minces, en mettant l'accent sur l'une d'entre elles : la microscopie de force piézoélectrique (PFM), dérivée de la microscopie à force atomique (AFM). La technique y est décrite en détails : ses différents modes opératoires, ses forces et ses faiblesses, ainsi que les artefacts qui peuvent compliquer l'interprétation des données. Des conseils de bonnes pratiques sont donnés afin de permettre aux utilisateurs non spécialistes de tirer le meilleur parti de ce type de microscopie.

Keywords

atomic force microscopy |
piezoelectricity |
ferroelectricity | piezoresponse
force microscopy | dielectric
polarisation

Abstract This article presents the techniques that are able to detect and modify ferroelectric polarisation at the nanoscale in single crystalline materials or thin layers. Particularly emphasised is a technique derived from atomic force microscopy (AFM), called piezoresponse force microscopy (PFM), which is described in details. The different available operating modes, strength of weaknesses of the technique are presented, as well as the artifacts that can complicate the interpretation of the data. Advices of good practices are provided for the non specialist users who wish to obtain the most valuable information from this kind of microscopy.

Pour toute question :

Service Relation clientèle
Techniques de l'Ingénieur
Immeuble Pleyad 1
39, boulevard Ornano
93288 Saint-Denis Cedex

Par mail :
infos.clients@teching.com

Par téléphone :
00 33 (0)1 53 35 20 20

Document téléchargé le : **23/08/2022**

Pour le compte : **7200106152 - éditions ti // céline BLONBOU // 2.59.188.28**

Détection et contrôle de la ferroélectricité à l'échelle nanométrique

par **Brice GAUTIER**

*Professeur des universités
Institut des nanotechnologies de Lyon*

et **David ALBERTINI**

*Ingénieur de recherche CNRS
Institut des nanotechnologies de Lyon*

1. Introduction aux matériaux et domaines ferroélectriques.....	R 6 719 - 2
1.1 Ferroélectricité.....	— 2
1.2 Domaines ferroélectriques	— 3
2. Aperçu des techniques de détection des domaines ferroélectriques	— 5
2.1 Techniques optiques.....	— 5
2.2 Techniques de décoration	— 5
2.3 Techniques de gravure	— 6
2.4 Techniques basées sur la microscopie électronique	— 6
3. Principe général de la microscopie à force atomique en mode contact.....	— 6
4. Cartographie de la polarisation ferroélectrique par PFM	— 7
4.1 Effet piézoélectrique	— 8
4.2 Principe de la <i>Piezoresponse Force microscopy</i> (PFM)	— 8
4.3 Exemples de cartographies de la polarisation en VPFM et LPFM	— 11
4.4 Cycles d'hystérésis dans différents modes d'acquisition.....	— 12
4.5 Ingénierie des domaines ferroélectriques	— 14
4.6 Création de domaines pour tester la ferroélectricité	— 15
4.7 Modes opératoires avancés	— 15
4.8 Limitations et artefacts de la PFM	— 19
5. Conclusion.....	— 23
6. Glossaire	— 23
Pour en savoir plus	Doc. R 6 719

La ferroélectricité désigne la propriété de certains matériaux de posséder une polarisation diélectrique permanente qui peut être basculée entre deux états stables par l'application d'un champ électrique extérieur. Les matériaux ferroélectriques peuvent s'organiser spontanément en domaines, c'est-à-dire en régions de polarisation uniforme. Il est également possible de créer les domaines artificiellement par l'application d'un champ électrique suffisamment important le long duquel la polarisation s'alignera. La frontière qui sépare deux domaines de polarisation différente est extrêmement fine : son épaisseur est de l'ordre du plan atomique. Les matériaux ferroélectriques sont donc des candidats très sérieux pour la réalisation de dispositifs de stockage de l'information, comme les mémoires RAM non volatiles, mais ils trouvent également des

applications dans le domaine des capteurs (température, pression...), de l'optique non linéaire ou de l'électronique.

Dans ce contexte, il est crucial d'être en mesure de réaliser une cartographie de la polarisation ferroélectrique avec une résolution spatiale compatible avec les applications visées, c'est-à-dire l'échelle du nanomètre.

Cet article est consacré à la description de la technique la plus utilisée pour détecter et modifier localement la polarisation ferroélectrique avec une résolution nanométrique. Appelée « Piezoresponse Force Microscopy », elle dérive de la famille plus large des microscopies à force atomique et se fonde sur la mesure de la vibration due à l'effet piézoélectrique inverse, sous l'action d'une tension électrique imposée entre l'électrode inférieure de l'échantillon et la pointe du microscope (qui représente une électrode de taille nanométrique). Elle permet d'obtenir une cartographie de la composante verticale ou latérale de la polarisation, mais aussi de réaliser des cycles d'hystérésis locaux en arrêtant la pointe au-dessus d'une zone déterminée, et de modifier localement l'état de polarisation en appliquant des tensions continues positives ou négatives entre pointe et échantillon. Cette technique est décrite en détails ainsi que la théorie qui permet d'en comprendre le fonctionnement de manière complète. Les différents modes opératoires sont présentés. Les artefacts possibles sont également décrits et explicités, à l'exemple de l'interaction électrostatique et de la conduction ionique qui peuvent générer des signaux parasites et fausser l'interprétation des données obtenues par la technique. Des conseils de bonnes pratiques sont donnés pour tirer le meilleur parti de la méthode et éviter la sur-interprétation des résultats qu'elle fournit.

1. Introduction aux matériaux et domaines ferroélectriques

1.1 Ferroélectricité

1.1.1 Bref historique

L'année 2021 marque les cent ans de la découverte de la ferroélectricité en 1921 par Joseph Valasek dans les sels de Rochelle (tartrate de sodium potassium) [1]. Les frères Jacques et Pierre Curie avaient auparavant (en 1880) découvert la **pyroélectricité**, c'est-à-dire la possibilité de séparer les charges électriques négatives et positives dans certains matériaux sous l'effet d'un changement de température, et donc de faire apparaître une **polarisation diélectrique** dans ces matériaux. Bientôt, les frères Curie mirent au jour le phénomène de **piézoélectricité**, c'est-à-dire l'apparition d'une polarisation sous l'effet d'une contrainte mécanique et inversement : l'apparition d'une **déformation sous l'effet d'un champ électrique**. Ces découvertes ont ouvert la voie à d'importantes applications dans le domaine militaire, en particulier dans le développement des sonars [2]. C'est dans ce contexte qu'un matériau présentant de très grands coefficients piézoélectriques fut étudié par Joseph Valasek, les sels de Rochelle, à propos duquel il découvrit alors qu'il était non seulement possible de faire apparaître une polarisation diélectrique lors de l'application d'un champ électrique, mais que cette polarisation ne disparaissait pas lorsque le champ électrique était supprimé, puis encore qu'il était possible de l'inverser en exposant le matériau à un champ électrique de sens contraire suffisamment important. Le phénomène, initialement appelé « électricité de Seignette », d'après Élie Seignette qui prépara le premier le tartrate de sodium potassium à La Rochelle au XVII^e siècle, attendra 1940 pour être désigné sous le nom de « **ferroélectricité** » en France [3]. Depuis lors, de nombreux matériaux ferroélectriques ont été découverts,

et parmi eux les oxydes de type perovskite à base de plomb, comme le titanate de plomb PbTiO_3 , le niobate de lithium LiNbO_3 et le plus utilisé d'entre eux : le titanate zirconate de plomb PbZrTiO_3 (PZT), entre beaucoup d'autres. Ces matériaux connaissent un incontestable regain de popularité grâce au très large panel d'applications qu'ils permettent d'imaginer. En effet, **tous les ferroélectriques sont en même temps pyroélectriques et piézoélectriques**, ce qui augmente considérablement le type d'applications envisageables :

- mémoires non volatiles tirant parti de la possibilité de disposer de deux états de polarisation distincts figurant un bit informatique. En particulier, les mémoires RAM ferroélectriques permettraient d'élaborer des mémoires RAM non volatiles [4] ;
- supercondensateurs tirant parti de leur grande constante diélectrique ;
- sonars [2], capteurs acoustiques médicaux, générateurs acoustiques, déplacements de précision, ou encore dispositifs à ondes acoustiques de surface, exploitant à la fois leurs propriétés piézoélectriques et la possibilité d'obtenir des vibrations en opposition de phase sur des domaines de polarisation inversée [5] ;
- capteurs divers tirant parti de leurs propriétés pyroélectriques ;
- dispositifs de l'optique intégrée exploitant leurs propriétés optiques non linéaires, en particulier leurs coefficients électro-optiques.

La liste est loin d'être exhaustive.

1.1.2 Matériaux ferroïques

Les ferroélectriques font partie de la famille générale des matériaux ferroïques dans lesquels un paramètre d'état P est modifié par un stimulus S de sorte à décrire un cycle d'hystérésis dans un graphe $P(S)$. Voici quelques exemples (non exhaustifs) de matériaux ferroïques :

- **ferroélectriques** : le paramètre d'état est la polarisation diélectrique \bar{P} et le stimulus le champ électrique \bar{E} ;

- **ferromagnétiques** : le paramètre d'état est l'aimantation \vec{M} et le stimulus le champ d'excitation magnétique \vec{H} ;
- **ferroélastiques** : le paramètre d'état est la déformation ϵ et le stimulus est la contrainte σ .

1.1.3 Polarisation et cycle d'hystérésis

La ferroélectricité se caractérise par l'existence dans certains matériaux d'une polarisation diélectrique permanente qui possède deux états stables à champ électrique appliqué nul. Il est possible de basculer d'un état à l'autre en plongeant le matériau ferroélectrique dans un champ électrique extérieur. La polarisation diélectrique a pour origine microscopique l'existence de dipôles électriques représentés par un vecteur \vec{p} tel que celui représenté sur la figure 1 (gauche). On ne discutera pas ici l'origine de la présence de ces dipôles. On définit alors la polarisation diélectrique \vec{P} par la somme vectorielle de ces dipôles par unité de volume V :

$$\vec{P} = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\sum_i \vec{p}_i}{dV} \tag{1}$$

Dans un matériau seulement diélectrique, la polarisation apparaît lorsque le matériau est plongé dans un champ électrique et disparaît avec lui. À faible champ appliqué, la polarisation est purement proportionnelle au champ électrique, via la susceptibilité diélectrique χ :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \tag{2}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide.

Dans un matériau ferroélectrique, la polarisation possède en outre une composante non linéaire \vec{P}_r , telle que :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} + \vec{P}_r \tag{3}$$

La ferroélectricité se caractérise par le comportement du matériau soumis à un cycle de champ électrique d'amplitude et de sens variable au cours duquel la polarisation montre une hystérèse caractéristique, comme sur la figure 1 (droite). La courbe polarisation-champ électrique est appelée « cycle d'hystérésis ».

Les valeurs de la polarisation à champ nul correspondent à la polarisation rémanente P_r , norme du vecteur \vec{P}_r . Pour les fortes valeurs de champ électrique appliqué, la polarisation atteint une valeur de saturation P_{max} . Les valeurs positives et négatives pour lesquelles la polarisation bascule, définies par l'intersection du cycle d'hystérésis avec l'axe des « champs électriques », sont appelées « champs coercitifs » E_c .

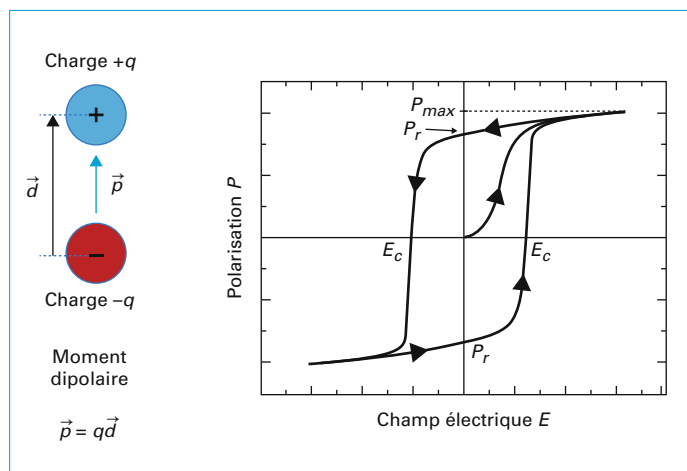


Figure 1 – Polarisation diélectrique et cycle d'hystérésis ferroélectrique

La ferroélectricité disparaît quand la température augmente au-delà d'une limite appelée « température de Curie », généralement notée T_C . Au-dessus de T_C le matériau redevient simplement diélectrique.

Un matériau est dit **ferroélectrique** s'il possède deux états stables de polarisation diélectrique qui peuvent être basculés par l'application d'un champ électrique extérieur. La ferroélectricité se caractérise par une hystérèse dans la courbe polarisation-champ électrique.

1.2 Domaines ferroélectriques

1.2.1 Définition

La ferroélectricité, donc la présence d'une polarisation diélectrique permanente \vec{P} , implique l'existence dans le matériau de charges dites « de polarisation » (appelées également « charges liées » ou « charges fictives » selon les autrices et auteurs), dont la somme totale est nulle, mais qui peuvent localement faire apparaître des densités non nulles de charges définies par :

$$\sigma_P = \vec{P} \cdot \vec{n} \tag{4}$$

et

$$\rho_P = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \tag{5}$$

où σ_P et ρ_P sont respectivement les densités surfaciques et volumiques de charges de polarisation, et \vec{n} est le vecteur normal sortant du matériau. Ces charges sont à l'origine d'un champ électrique dont la direction est opposée au vecteur polarisation, appelé **champ dépolarisant**, qui tend à supprimer la polarisation. Il est représenté sur la figure 2a.

Dans certains cas, la charge de polarisation est compensée par des charges libres provenant de l'extérieur du matériau (espèces polaires déposées sur la surface comme l'eau par exemple, ou électrode conductrice) ou de l'intérieur (charges libres contenues en volume). Dans d'autres cas, pour contre-balancer l'action du champ dépolarisant, le matériau peut s'organiser en domaines dans lesquels la polarisation est uniforme, de façon à trouver une configuration d'équilibre correspondant au minimum d'énergie potentielle électrostatique. La taille de ces domaines dépendra de la polarisation rémanente, mais aussi de la direction possible de la polarisation qui dépend elle-même de l'orientation cristalline du matériau. Dans un cristal de $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ de maille cristalline quadratique, par exemple, la polarisation ne peut exister que dans la direction [001] ou [00-1].

Dans un matériau ferroélectrique, une région de polarisation uniforme est appelée **domaine ferroélectrique**.

Les domaines ferroélectriques peuvent exister naturellement dans un cristal ou une couche mince car la configuration en domaines adoptée par la couche correspond à un minimum d'énergie libre, bien que l'état monodomaine soit également possible dans des conditions spécifiques de croissance (figure 2b). Les domaines peuvent également être créés artificiellement par l'application d'un champ électrique supérieur au champ coercitif à travers des électrodes de taille variable. On peut obtenir de cette façon des domaines de taille contrôlée (figure 2c).

1.2.2 Domaines « a » et domaines « c »

Dans le cas du matériau ferroélectrique BaTiO_3 , ou $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ dont la structure cristallographique est quadratique de type pérovskite à température ambiante, la polarisation est localisée

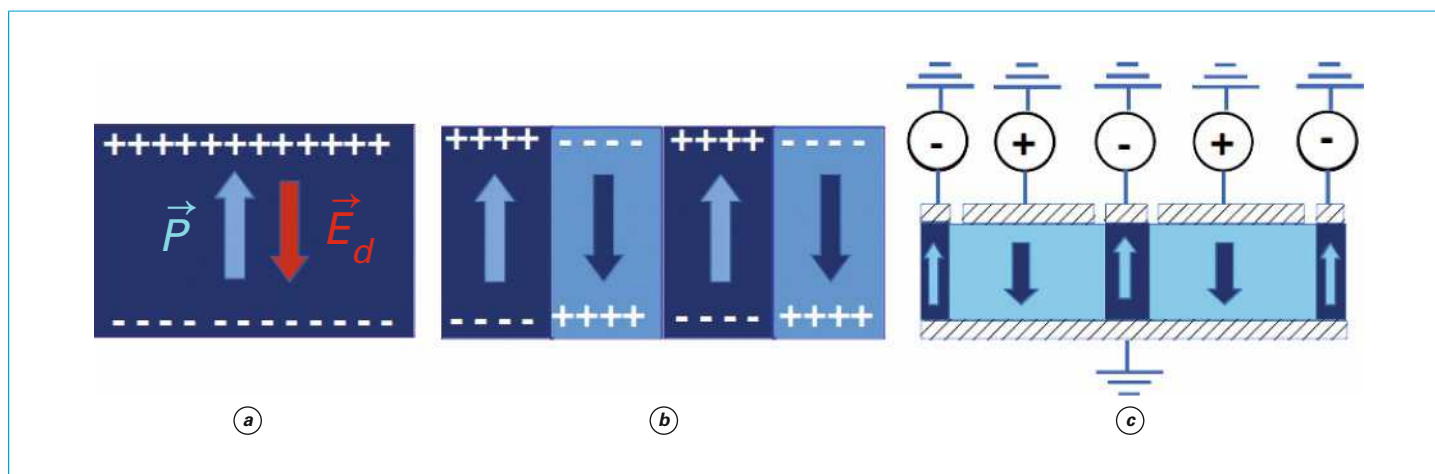


Figure 2 – a) Matériau monodomaine (le champ dépolarisant est indiqué par la flèche rouge), b) domaines ferroélectriques antiparallèles (les flèches indiquent le sens du vecteur polarisation \vec{P} et c) création de domaines ferroélectriques en appliquant un champ électrique grâce à des électrodes (parties hachurées sur la figure) déposées sur la surface

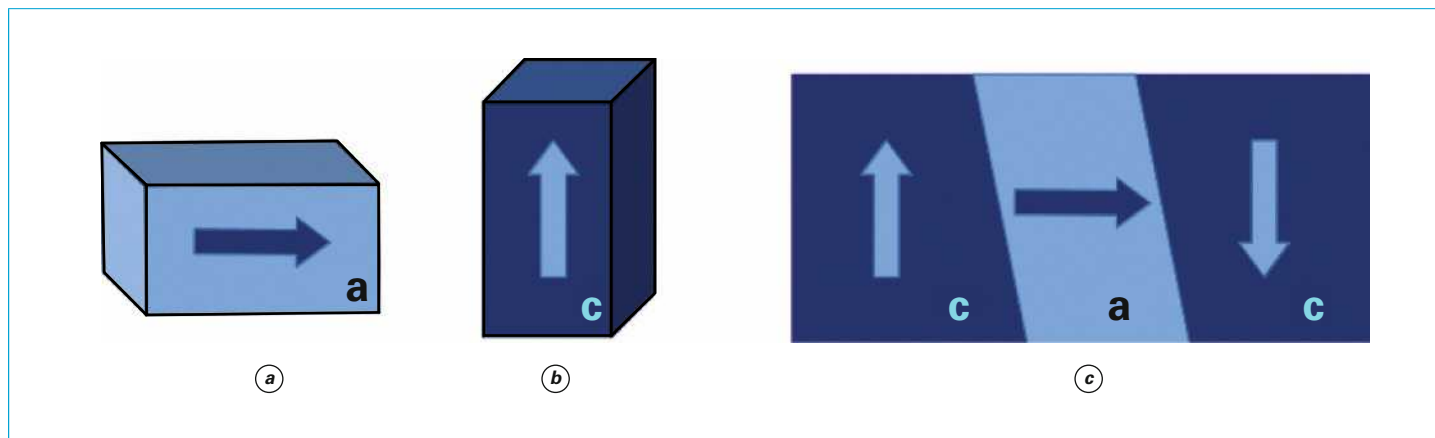


Figure 3 – Exemple de configuration des domaines dans une maille quadratique : a) domaine de type a : la polarisation est dans le plan de la surface, b) domaine de type c : la polarisation est perpendiculaire à la surface et c) exemple de combinaison de domaines de type a et c

dans des plans perpendiculaires entre eux [6]. La maille cristalline étant de forme rectangulaire à base carrée, la polarisation est toujours localisée le long de la direction perpendiculaire à cette base. Lorsqu'elle est dans le plan de la surface de l'échantillon on parlera de « domaine de type a », et de « domaine de type c » lorsque la polarisation sera dans un plan perpendiculaire à la surface (figure 3).

1.2.3 Frontières de domaines

Il existe plusieurs types de frontières de domaines en fonction de la manière dont le vecteur du paramètre d'état bascule entre deux zones d'état opposé : type Ising, Néel ou Bloch, voire un mélange entre deux de ces types. Ces différents types de frontières sont représentés sur la figure 4. Les frontières de domaines ferroélectriques, qui séparent deux domaines de polarisation opposée, sont très abruptes : le changement de sens de la polarisation peut s'opérer sur une distance très courte (quelques nanomètres) contrairement à ce qui se passe dans un matériau ferromagnétique, où la rotation de l'aimantation s'opère sur des distances plus longues, allant jusqu'à plusieurs microns [7]. Dans

un matériau ferroélectrique, la transition peut s'opérer sur un ou quelques plans atomiques. Il est généralement admis que les frontières de domaines ferroélectriques sont de type Ising, c'est-à-dire que le vecteur polarisation ne subit aucune rotation pendant l'inversion de sens caractéristique du passage d'un domaine à un autre : la norme du vecteur polarisation diminue jusqu'à être nulle à la frontière, puis elle change de sens et augmente à nouveau au fur et à mesure qu'on s'en éloigne. La topologie exacte de la polarisation aux frontières de domaines ferroélectriques est néanmoins encore discutée, par exemple dans la référence [8].

Les frontières de domaines ferroélectriques sont donc des objets intrinsèquement nanométriques et ne pourront être observées qu'avec une résolution spatiale correspondant à leur extrême petite taille. Elles peuvent avoir des propriétés très différentes du matériau lui-même, notamment de conduction électrique : dans certaines configurations, la frontière possède une conductivité de plusieurs décades plus élevée que les domaines eux-mêmes [9]. Les frontières de domaine font donc l'objet d'une activité de recherche intense pour leurs possibles applications dans les composants électroniques ou les capteurs.

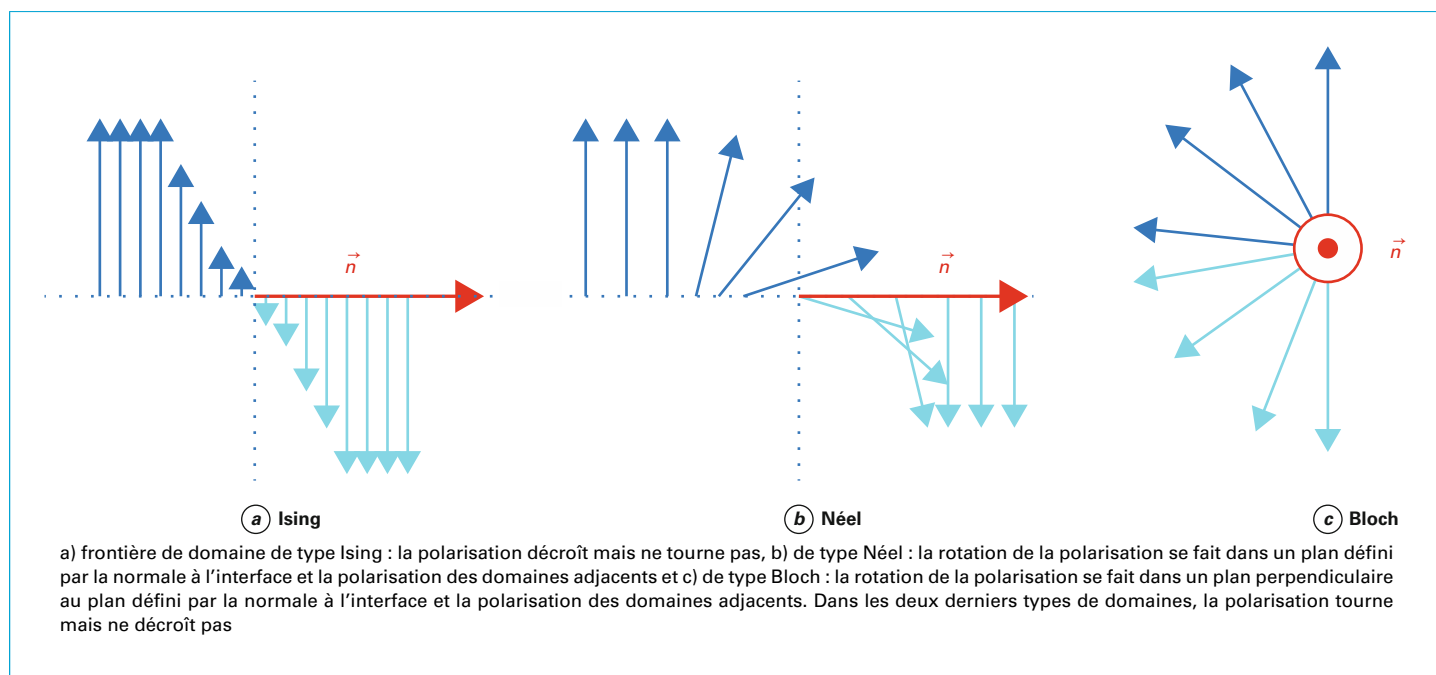


Figure 4 – Évolution du vecteur polarisation à une frontière de domaine

À retenir

- La ferroélectricité se caractérise par un cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique, sur lequel deux états stables de polarisation diélectrique sont présents à champ électrique appliqué nul.
- Les états de polarisation peuvent être renversés par l'application d'un champ électrique de sens opposé.
- La zone séparant deux domaines de polarisation différente est appelée « frontière de domaines ». Elle peut être extrêmement abrupte (épaisseur du nanomètre).

2. Aperçu des techniques de détection des domaines ferroélectriques

Nous citons ici les principales techniques utilisées pour déterminer la morphologie des domaines ferroélectriques. Cette partie ne prétend pas aller au fond de ces méthodes ni être exhaustive. Elle se propose simplement de positionner les techniques issues du champ proche face à leurs principales concurrentes.

2.1 Techniques optiques

2.1.1 Observation en lumière polarisée

Une des plus anciennes techniques permettant de visualiser les domaines ferroélectriques consiste à utiliser le caractère biréfringent de ces matériaux : leur indice optique n'est pas le même dans toutes les directions. Si on place les cristaux entre polariseur et analyseur, cette différence se traduira par une variation d'inten-

sité lumineuse. Ainsi, il est possible de faire une nette distinction entre les domaines de type a et les domaines de type c, les uns apparaissant sombres quand les autres sont clairs. Si l'échantillon ne comporte que des domaines de type a, leur orientation différente permettra de les différencier. La rotation de l'analyseur par rapport au polariseur permettra de déterminer les orientations des domaines. Il est plus difficile de différencier les domaines c anti-parallèles car leur indice optique est identique. Pour ce faire, il est nécessaire de contraindre le matériau en le plongeant dans un champ électrique perpendiculaire à l'axe des domaines [10].

2.1.2 Génération de seconde harmonique

Une conséquence de la biréfringence des matériaux ferroélectriques est leur capacité à interagir avec la lumière de manière non linéaire. Un cristal ferroélectrique illuminé par un rayonnement électromagnétique de pulsation ω donnera naissance à une polarisation \vec{P} oscillant à la fréquence 2ω et par conséquent à l'émission d'une onde électromagnétique au double de la fréquence incidente dont l'intensité est proportionnelle à $|\vec{P}|^2$. La propriété de ferroélectricité peut donc être détectée par un dispositif calé sur le double de la fréquence d'excitation car les frontières de domaines possèdent des propriétés différentes de génération de seconde harmonique par rapport au reste du matériau. Le lecteur souhaitant plus d'informations sur cette technique complexe pourra se reporter à la référence [11].

2.2 Techniques de décoration

Les techniques dites « de décoration » se basent sur le principe que, dans les monocristaux, les domaines ferroélectriques génèrent des charges de surface de densité surfacique σ_p , comme indiqué par l'équation (4). Le signe de la charge de surface dépend donc de l'orientation de la polarisation et change avec elle. Pour révéler les domaines, il faut donc utiliser des substances polaires qui

se fixeront différemment sur la surface selon qu'elle est chargée positivement ou négativement. L'observation se fait alors optiquement, éventuellement à l'aide d'un microscope optique. Cette technique ne peut donc pas prétendre à une résolution nanométrique. Le lecteur intéressé pourra se reporter par exemple à la référence [12].

2.3 Techniques de gravure

La vitesse de gravure d'un matériau ferroélectrique par un acide dépend de l'orientation de sa polarisation : si zz' est l'axe vertical, les faces orientées le long de $+z$ seront gravées à une vitesse différente des faces orientées le long de $-z$. Pour révéler les domaines on peut donc procéder à une opération de gravure différentielle par l'acide fluorhydrique (HF) ou par un mélange de HF et d'acide nitrique HNO_3 [13].

Les faces ainsi révélées génèrent une topographie qui peut être visualisée par microscopie électronique à balayage ou par microscopie à force atomique (voir la figure 5).

2.4 Techniques basées sur la microscopie électronique

Cet article étant focalisé sur les techniques issues de la microscopie en champ proche, l'objectif de cette section est de renvoyer le lecteur ou la lectrice à des références appropriées s'il ou elle souhaite obtenir une information moins superficielle.

Il n'est pas aisé d'obtenir une image des domaines ferroélectriques par microscopie électronique car les matériaux d'intérêt sont souvent très isolants électriques, ce qui impose des conditions d'imagerie particulières. Cependant, en mode « électrons secondaires » et à basse tension d'accélération, il est possible de visualiser un contraste entre des domaines c antiparallèles. Une revue très complète des mécanismes et des techniques envisageables peut être trouvée dans la référence [14].

Il est possible d'obtenir une information à l'échelle atomique en utilisant un mode particulier de la microscopie électronique en transmission : le mode STEM (*Scanning Transmission Electronic Microscopy*). Ces techniques demandent des préparations en lames minces assez longues et lourdes, et ne seront pas détaillées dans cet article. Le lecteur intéressé pourra se reporter par exemple à la référence [15].

À retenir

- Les domaines ferroélectriques peuvent être imagés grâce à de nombreuses techniques d'observation dont peu peuvent offrir une résolution spatiale nanométrique combinée à une certaine facilité de mise en œuvre.
- Les domaines ferroélectriques et surtout les frontières de domaine étant par nature de taille nanométrique, il est nécessaire de disposer d'un outil permettant leur détection à cette échelle.

3. Principe général de la microscopie à force atomique en mode contact

La microscopie à force atomique fait partie de la grande famille des microscopies en champ proche qui partagent la caractéristique d'être fondées sur un même principe : **l'approche d'une sonde de taille nanométrique au plus près de la surface à étudier**. La sonde est posée sur la surface dans le cas du mode appelé « mode contact », elle se tient en moyenne à quelques nanomètres (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) dans le cas des modes dits « non contact » ou « contact intermittent ». Il n'entre pas dans l'objectif de cet article de décrire en détails la microscopie à force atomique, aussi nous attacherons-nous à en donner uniquement les rudiments, notamment ceux qui concernent le **mode contact** sur lequel est basée la cartographie de la polarisation ferroélectrique. On trouvera plus d'informations dans l'article [R 1394].

La microscopie à force atomique (AFM) repose sur une sonde constituée d'un levier auquel est attachée une pointe (voir figure 6), généralement en silicium, éventuellement recouverte d'un matériau lui conférant des propriétés magnétiques ou de conduction électrique particulières. La pointe est le plus souvent de forme étirée, quelquefois pyramidale et se termine par une partie approximativement sphérique dont le rayon est compris entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres (typiquement 1 nm pour les meilleures pointes destinées à la topographie, 25 nm pour les pointes recouvertes de métal pour les mesures électriques et magnétiques, ou même plus de 100 nm pour les pointes recouvertes d'un revêtement en diamant).

La sonde est approchée de la surface à étudier au moyen de déplacements piézoélectriques qui permettent une précision de positionnement extrême. Notons que deux configurations sont possibles dans lesquelles le levier et la pointe sont solidaires des déplacements

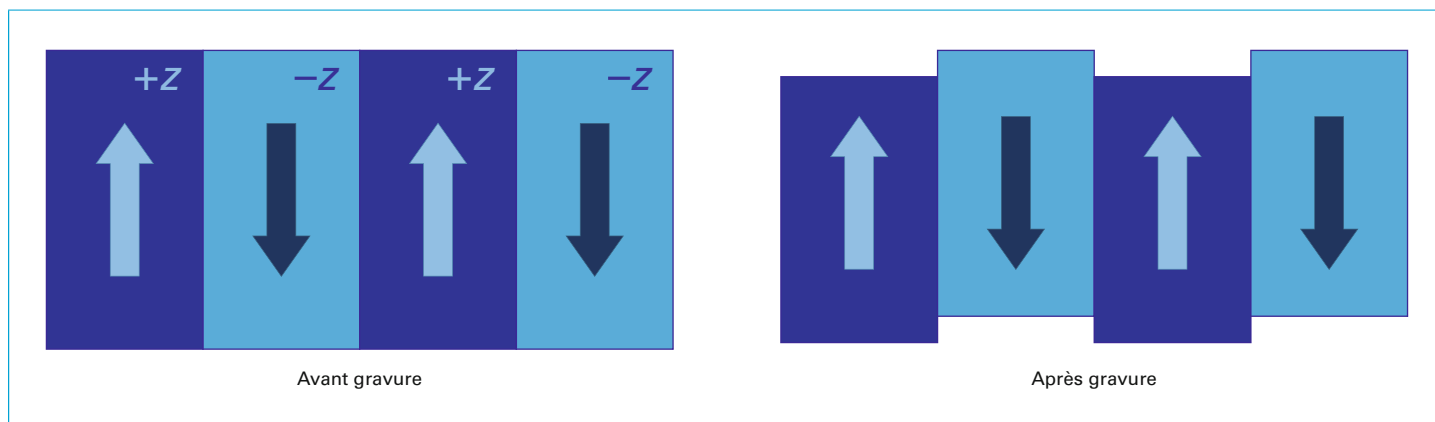


Figure 5 – Révélation des domaines ferroélectriques par gravure à l'acide

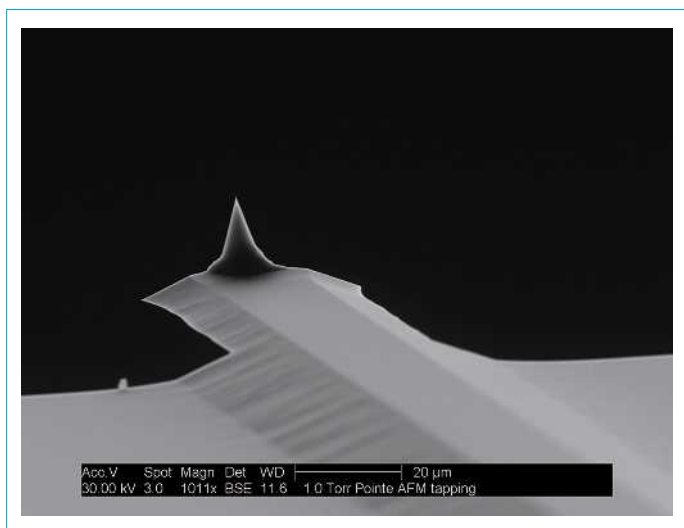


Figure 6 – Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un levier et d'une pointe standard pour AFM

piézoélectriques tandis que l'échantillon reste fixe ou le contraire : l'échantillon est posé sur les déplacements piézoélectriques qui assurent approche et balayage tandis que la pointe reste fixe.

En mode contact, la pointe touche la surface, ce qui se traduit par une déflexion du levier, et donc du laser focalisé sur la face arrière du levier (voir la figure 7). La déflexion du levier est mesurée par une photodiode à quatre quadrants sur laquelle le laser aboutit après s'être réfléchi sur l'arrière du levier. Les quatre parties de la photodiode permettent d'obtenir deux informations distinctes :

- la déflexion verticale d_v est obtenue en soustrayant l'intensité lumineuse détectée par les quadrants A et B de celle détectée par les quadrants C et D : $d_v = (A + B) - (C + D)$;

- la déflexion horizontale d_h = $(B + D) - (A + C)$.

Une fois la déflexion désirée atteinte (proportionnelle à la force d'appui), le balayage de la surface s'opère **en gardant en tout point la déflexion du levier constante** au moyen d'une boucle de régulation. Ce faisant, la force appliquée sur la surface reste également constante. Il est possible de changer la consigne de déflexion au cours du balayage, augmentant ou diminuant de ce fait la force appliquée sur l'échantillon. L'information de topographie est obtenue par l'intermédiaire de la tension électrique qu'il est nécessaire d'appliquer au tube piézoélectrique pour l'allonger ou le rétracter, et garder la déflexion constante en chaque point de l'image.

Ce mode opératoire très simple permet d'obtenir la topographie de la surface avec une résolution verticale de l'ordre de la fraction de nanomètre, et une résolution latérale à l'air de l'ordre du nanomètre dans le meilleur des cas. On voit également que la pointe peut être vue comme un capteur de taille nanométrique qu'il est possible de positionner sur une surface avec une précision également nanométrique. De là, imaginer la pointe comme une électrode nanométrique est le pas suivant à franchir pour ouvrir la porte à toutes les techniques de caractérisation électriques issues de la microscopie à force atomique.

La **microscopie à force atomique** permet d'obtenir la topographie d'une surface grâce à une pointe solidaire d'un levier dont on mesure la déflexion à chaque instant. Sa résolution verticale est de l'ordre d'une fraction de nanomètre, et sa résolution latérale de l'ordre du nanomètre.

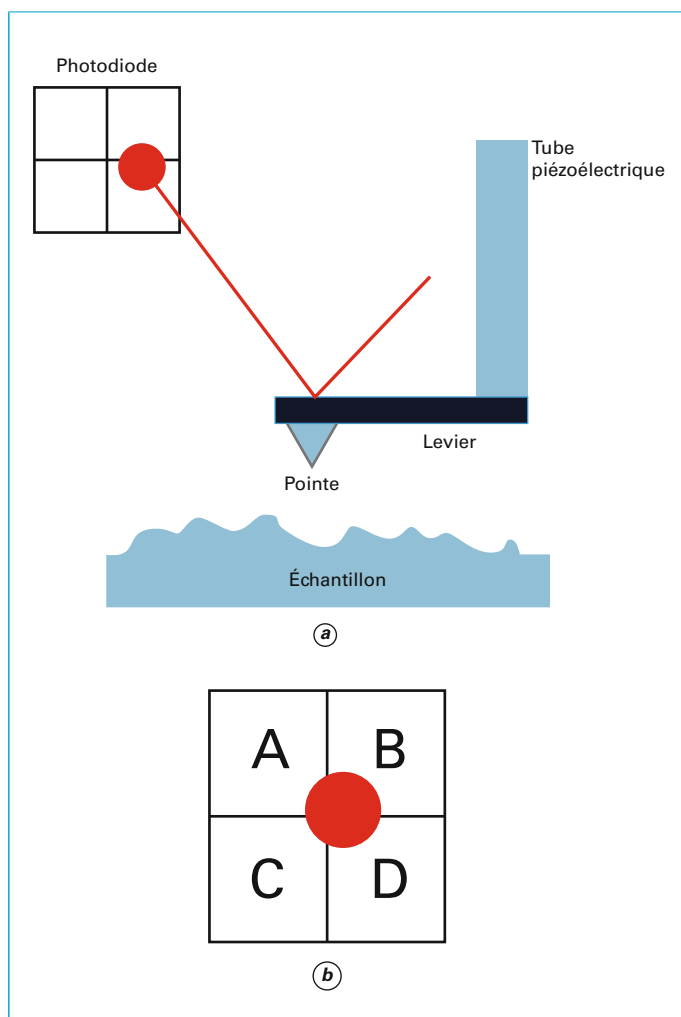


Figure 7 – a) Schéma de base d'un AFM où levier et pointe sont en mouvement tandis que l'échantillon reste fixe, b) photodiode à 4 quadrants permettant la mesure de la déflexion verticale et latérale

À retenir

- La microscopie à force atomique peut se décliner en plusieurs modes mais cet article se focalisera sur le mode contact dans lequel la pointe est posée sur la surface.
- Il est possible de mesurer la déflexion verticale du levier mais aussi le mouvement de tangage du levier grâce à la déflexion horizontale.

4. Cartographie de la polarisation ferroélectrique par PFM

La technique la plus utilisée pour cartographier l'état de polarisation ferroélectrique est appelée « *Piezoresponse Force Microscopy* » (PFM). Elle est entièrement fondée sur l'effet piézoélectrique inverse qui fera l'objet du paragraphe suivant. Cette technique est

apparue en 1992 [17], bien que sa dénomination actuelle fut donnée quelques années plus tard par A. Gruverman et son équipe [18]. Pour être bien compris, ce mode nécessite de détailler l'effet piézoélectrique sur lequel il est fondé.

4.1 Effet piézoélectrique

On parle d'« effet piézoélectrique **direct** » lorsque l'application d'une contrainte mécanique dans une direction quelconque de l'espace fait apparaître une polarisation diélectrique dans une autre direction de l'espace.

Plus formellement, si on rapporte l'espace à un repère cartésien comportant trois vecteurs de base indépendants \vec{u}_1 , \vec{u}_2 et \vec{u}_3 , la relation entre la contrainte appliquée σ_{ij} et les composantes de la polarisation \vec{P} pourra s'écrire :

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \tag{6}$$

i, j et k peuvent prendre la valeur 1, 2 ou 3. σ_{ij} est la contrainte résultant d'une force appliquée dans la direction i sur la face caractérisée par une normale d'indice j . (Ici la convention d'Einstein s'applique pour la sommation des termes d'indices communs.) Très souvent, la notation de Voigt est utilisée pour simplifier les relations dans laquelle les correspondances suivantes sont appliquées :

$$ij \rightarrow \alpha$$

$$i, j \in \{11, 22, 33, 23, 13, 12\} \quad \alpha \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$

Ainsi, la polarisation engendrée dans la direction de \vec{u}_3 (par exemple la direction verticale) par une contrainte appliquée uniaxialement dans la même direction sera décrite par la relation :

$$P_3 = d_{33} \sigma_{33} \tag{7}$$

L'effet piézoélectrique **inverse** relie la déformation **relative** du matériau sous l'effet d'un champ électrique appliqué. On peut écrire :

$$\epsilon_{ij} = d_{ijk}^t E_k \tag{8}$$

Le tenseur d_{ijk} étant symétrique, la notation d_{ijk}^t pour la transposée de d_{ijk} sera omise par la suite. En utilisant une nouvelle fois la notation de Voigt, on peut écrire la déformation dans la direction de \vec{u}_3 , due à un champ électrique appliqué dans la même direction :

$$\epsilon_3 = d_{33} E_3 \tag{9}$$

Le tenseur d_{ijk} n'étant pas forcément diagonal, il peut exister des effets transversaux. Si on imagine la surface d'un échantillon contenue dans le plan (\vec{u}_1, \vec{u}_2) , et un champ électrique appliqué dans la direction de \vec{u}_3 , alors la déformation dans la direction de \vec{u}_1 sera décrite par le coefficient d_{13} :

$$\epsilon_1 = d_{13} E_3 \tag{10}$$

Il existe également des mouvements de cisaillement de la surface décrits par les tenseurs d_{14} , d_{15} et d_{16} dans la notation de Voigt. La figure 8 en donne un exemple.

4.2 Principe de la Piezoresponse Force Microscopy (PFM)

4.2.1 Phase et amplitude PFM

On considérera que la surface de l'échantillon à étudier se trouve dans un plan \vec{u}_1, \vec{u}_2 , de normale \vec{u}_3 . Lors de la mesure par

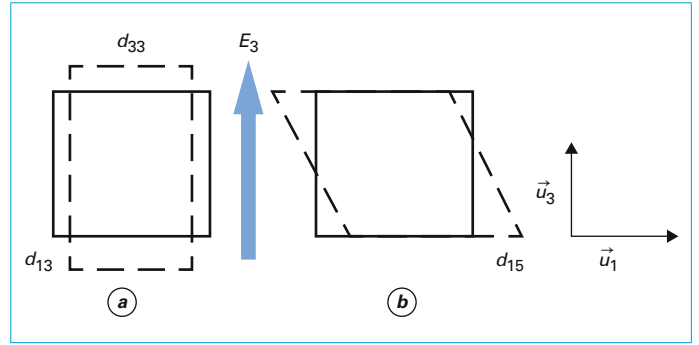


Figure 8 – Différentes déformations possibles lors de l'application d'un champ électrique dans la direction de \vec{u}_3 : a) déformations dues à d_{33} et d_{13} , b) déformation de cisaillement due à d_{15}

PFM, l'échantillon à étudier est soumis à une tension électrique alternative :

$$V_{AC}(t) = A \cos(\omega_0 t)$$

Si la couche étudiée est ferroélectrique alors elle est également piézoélectrique et sera soumise à des cycles de contraction/expansion à la même fréquence que la tension électrique appliquée. La pointe du microscope à force atomique, posée sur la surface, sera donc soumise également à la vibration piézoélectrique, laquelle sera transmise au levier puis au mouvement du laser se réfléchissant sur le levier. Le signal de la photodiode contiendra donc une composante alternative due à la vibration piézoélectrique $V_{PFM}(t) = A_{PFM} \cos(\omega_0 t + \varphi)$, laquelle correspondra à un déplacement très faible de l'ordre de quelques picomètres à quelques centaines de picomètres d'amplitude, dans une gamme de fréquence supérieure au signal de topographie (ce dernier point dépendant de la fréquence de travail choisie pour la PFM, donc de ω_0). Il sera donc possible de séparer la contribution de la vibration piézoélectrique de la topographie en utilisant une détection synchrone, capable de ne mesurer que la composante du signal de

photodiode à la fréquence d'excitation électrique $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$. En sortie de détection synchrone, deux informations sont disponibles :

- l'amplitude de la vibration A_{PFM} : si la seule source de signal PFM était la piézoélectricité, alors cette amplitude serait le reflet du coefficient piézoélectrique d_{33} (pour un mouvement vertical de la surface). On verra par la suite que ce n'est pas le cas à cause des sources parasites de vibration du levier ;
- la phase de la vibration φ : elle permettra, comme on le verra, de déterminer le **sens** de la polarisation par rapport à une référence qui pourra être la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon (pour la PFM verticale) ou la direction perpendiculaire au levier (pour la PFM horizontale).

Comme évoqué précédemment, la photodiode d'un AFM est composée de quatre quadrants qui permettent de décomposer le signal reçu en une composante verticale et une composante horizontale, cette dernière permettant par exemple d'avoir accès au mouvement de friction de la pointe sur la surface. De la même façon, le signal PFM peut être analysé par rapport à sa composante verticale (on parlera alors de *Vertical PFM* : VPFM) ou horizontale (*Lateral PFM* ou LPFM).

4.2.2 PFM verticale : VPFM

La VPFM (figure 9) est le mode qui est apparu historiquement le plus tôt. Il permet d'avoir accès à la composante verticale de la vibration de la surface. Lorsque la polarisation est perpendiculaire à la surface de l'échantillon, le champ électrique étant appliqué dans la même direction, alors le signal PFM sera directement relié

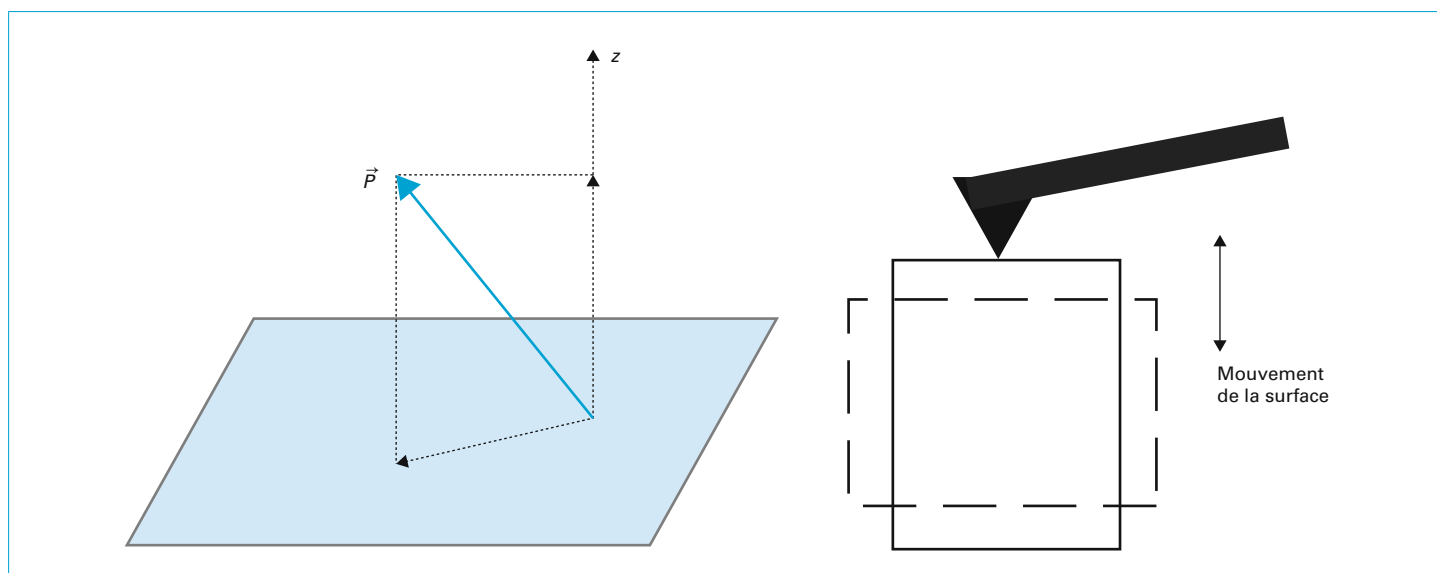


Figure 9 – Polarisation et signal VPFM : \vec{P} est le vecteur polarisation ferroélectrique

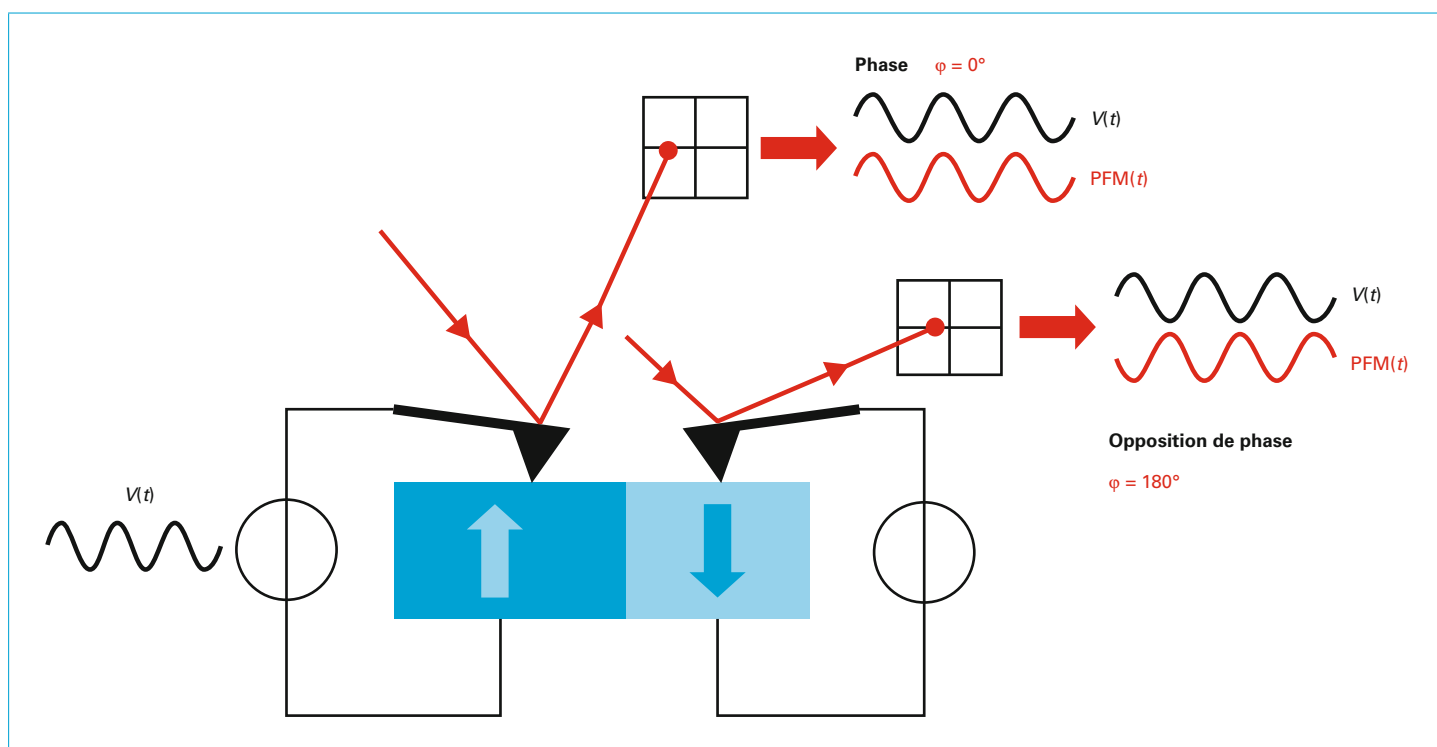


Figure 10 – Détermination du sens de la polarisation grâce à la phase du signal PFM

au coefficient d_{33} . La figure 10 permet de comprendre comment la phase du signal PFM permet de déterminer dans quel sens la polarisation se trouve verticalement.

On peut comprendre le signal PFM comme étant proportionnel à la projection de la polarisation sur l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon, bien qu'en fonction des caractéristiques cristallines de l'échantillon, la relation entre signal PFM et polarisation peut être plus complexe [19]. L'amplitude et la phase du signal

PFM vont donc évoluer différemment en fonction de l'inclinaison du vecteur polarisation \vec{P} par rapport à la direction perpendiculaire à la surface. Différents cas de figure sont représentés sur la figure 11 :

– pour ce qui est de la phase du signal PFM, et en ignorant pour l'instant toute considération relative au rapport signal sur bruit, toutes les zones dont la projection de la polarisation sur la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon sont de même

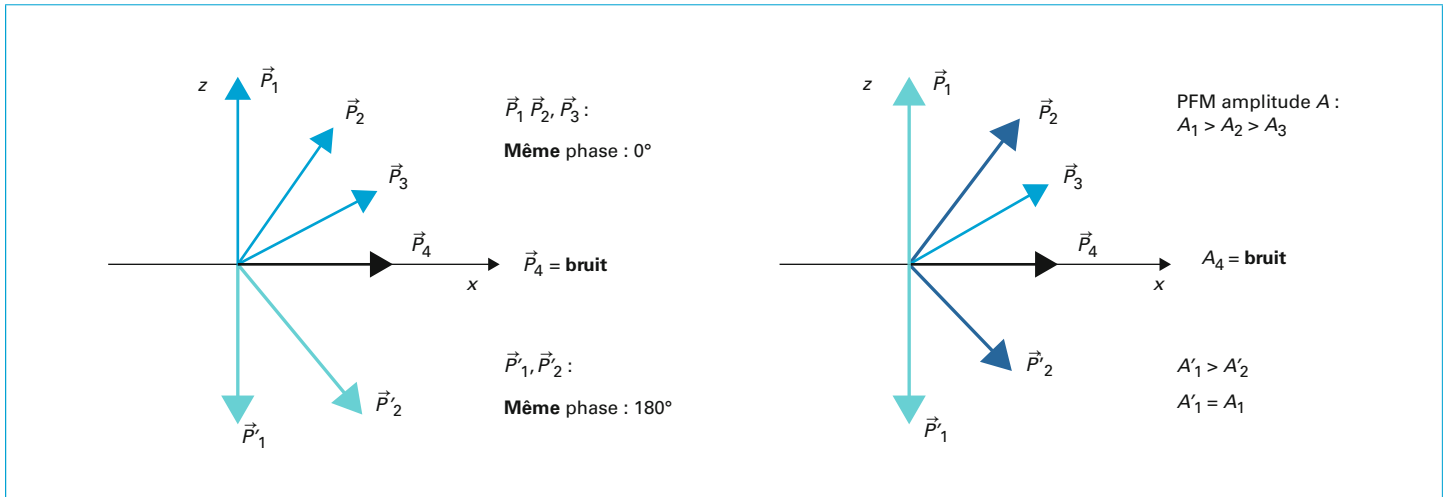


Figure 11 – Interprétation de l’amplitude et de la phase du signal VPFM

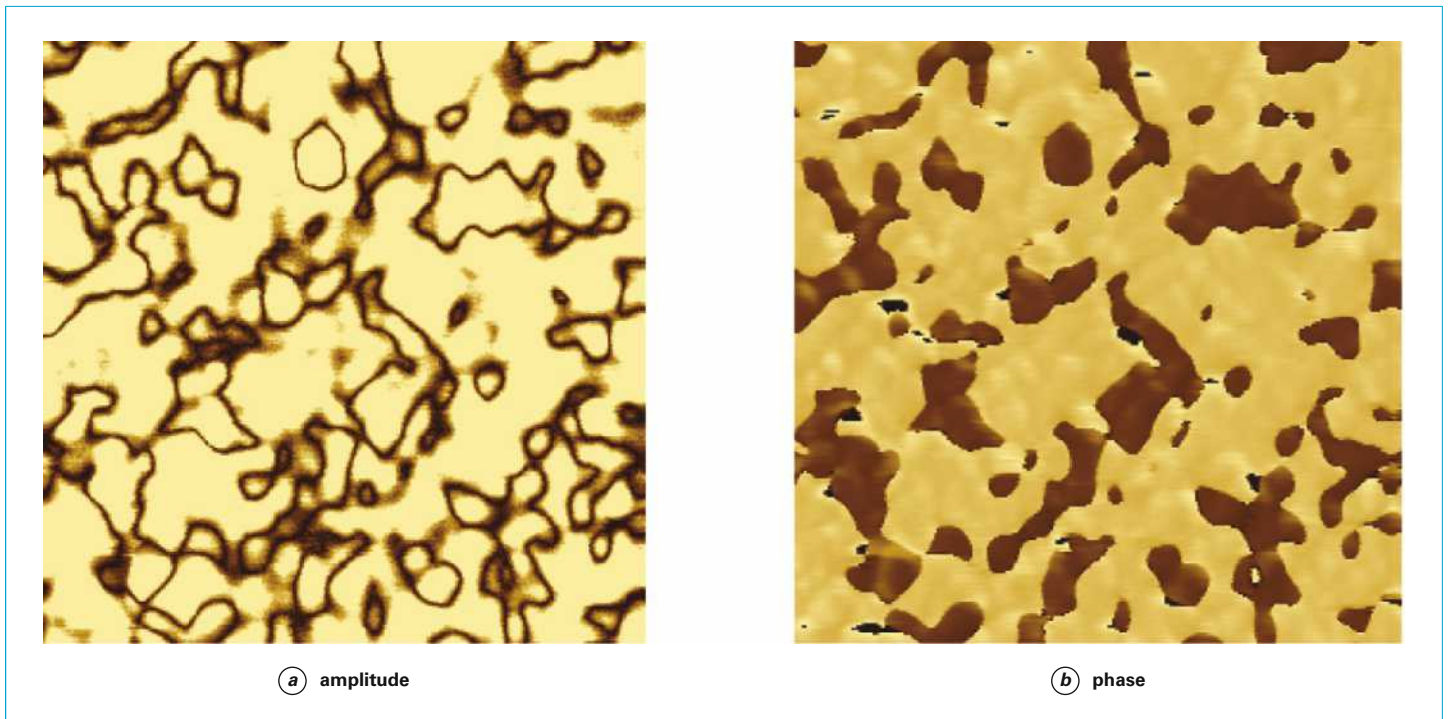


Figure 12 – Exemple d’images VPFM : a) amplitude, b) phase : la différence de phase entre les parties claires et les parties sombres de l’image de phase est de 180° (échantillon : couche mince de PbZrTiO₃ obtenue par dépôt sol-gel, épaisseur 100 nm (INL), taille de l’image : 1 µm x 1 µm)

signe partageront la même phase PFM, ce qui est le cas de \vec{P}_1, \vec{P}_2 et \vec{P}_3 d’une part, et d’autre part de \vec{P}'_1 et \vec{P}'_2 sur la figure 11. Si la polarisation n’a pas de composante verticale, le signal VPFM sera noyé dans le bruit ;

– l’amplitude du signal PFM sera par contre très sensible à la direction de la polarisation, et en première approximation d’autant plus faible que le vecteur polarisation aura une composante verticale faible. Elle sera toujours positive par définition. Sur la figure 11, l’amplitude correspondant aux polarisations \vec{P}_1, \vec{P}_2 et \vec{P}_3 sera décroissante, tandis que celle correspondant à \vec{P}'_1 , tout en étant égale à celle de \vec{P}_1 , sera supérieure à celle relative à \vec{P}'_2 . On voit ici que, dans le signal d’ampli-

tude, toute notion de sens de la polarisation est perdue et que deux domaines parfaitement antiparallèles (même direction de polarisation mais sens opposé) produiront exactement le même signal VPFM en amplitude (et un signal de phase différant de 180°) ;

– le résultat de la mesure PFM est quelquefois présenté sous la forme d’un signal S_{PFM} mélangeant la phase et l’amplitude : $S_{PFM} = A_{PFM} \cos(\phi)$, où A_{PFM} est l’amplitude et ϕ la phase du signal PFM. Ce type de présentation permet d’agréger en un seul paramètre les deux informations fournies par la détection synchrone. Ainsi, la phase donnera son signe à S_{PFM} .

La figure 12 donne un exemple de cartographie réalisée par VPFM. L’échantillon (une couche mince de PbZrTiO₃) est tel que la

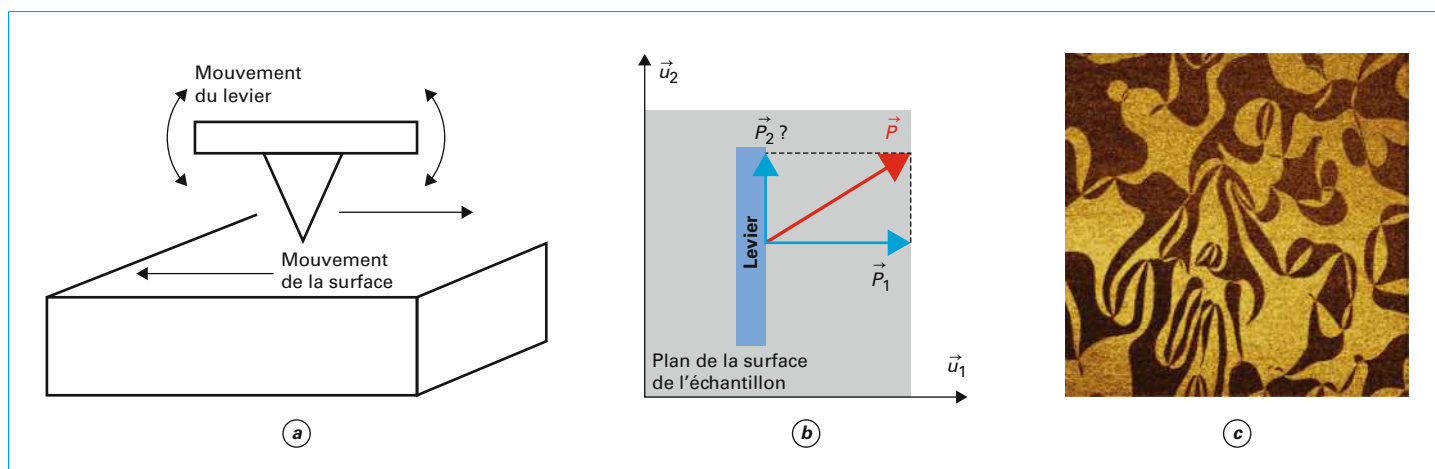


Figure 13 – a) Mouvement de cisaillement de la surface entraînant le mouvement de tangage du levier, b) position de la polarisation dans le plan de l'échantillon et par rapport au levier et c) exemple de cartographie LPFM (phase) obtenue sur un monocristal de ErMnO_3 . Les zones de contraste clair ont une polarisation dans le plan opposée aux zones de contraste sombre (taille : $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) (images INL)

polarisation est entièrement dirigée le long de l'axe vertical, perpendiculaire à la surface.

On constate dans l'image de phase (figure 12b) que deux types de zones sont détectées : zones claires et zones sombres, dont la phase diffère de 180° . D'après l'orientation cristalline de l'échantillon, ces deux types de zones correspondent à des polarisations antiparallèles perpendiculaires à la surface et pointant vers la surface pour l'une et vers le substrat pour l'autre.

L'image d'amplitude est, pour sa part, de contraste plutôt uniforme sauf aux frontières entre les domaines ferroélectriques de direction opposée qui se distinguent nettement par des lignes noires sur lesquelles la vibration détectée est nulle, comme on peut s'y attendre à la frontière entre deux domaines antiparallèles. L'amplitude mesurée dans les zones de polarisation antiparallèles est idéalement identique.

L'image permet donc de dresser une cartographie de la polarisation dans sa composante perpendiculaire à la surface. Complétée avec des données issues de la diffraction des rayons X, capable de fournir les orientations cristallographiques possibles de la couche, elle permet de remonter au sens et à la direction de la polarisation. Nous avons ici un cas relativement simple où il n'existe que deux possibilités, perpendiculaires à la surface et de sens différent. Quand ce n'est pas le cas, une analyse plus poussée est nécessaire incluant les résultats de la PFM latérale (voir section suivante).

Notons que la détermination absolue et fiable du sens de la polarisation passe par une opération de retournement de la polarisation : le signe de la tension électrique appliquée sur la pointe combiné au type de contraste du domaine ainsi créé permettra d'identifier sans ambiguïté les domaines dont la polarisation pointe vers la surface et ceux dont elle pointe vers le substrat.

Il faut remarquer que l'image PFM confirme que les frontières de domaine sont **extrêmement abruptes**, contrairement aux domaines ferromagnétiques : la transition entre deux zones de polarisation différente peut se faire d'un plan atomique sur l'autre [7].

4.2.3 PFM latérale : LPFM

Si le signal analysé n'est plus la déflexion verticale mais horizontale, alors c'est le mouvement de la surface dans le plan de l'échantillon qui est analysé. Ce dernier est permis par l'existence d'un coefficient d_{14} non nul (si le levier est dans la direction de \vec{u}_2), provoquant un mouvement de cisaillement de la surface sur laquelle est posé le levier, lequel est entraîné dans un mouvement de tangage.

De ce fait, si on se rapporte au schéma de la figure 13, le levier sera sensible au mouvement de la surface quand il se produit dans la direction perpendiculaire à son axe, c'est-à-dire la direction de \vec{u}_1 sur cette figure. On pourra donc mesurer la composante de \vec{P} dans cette direction (\vec{P}_1 sur la figure 13). Par opposition, si le mouvement se produit dans la direction parallèle à l'axe du levier (\vec{u}_2), alors il ne sera pas visible dans le signal LPFM (\vec{P}_2 sur la figure 13, restera donc inaccessible). En mesurant le signal vertical et latéral de la photodiode, on peut donc déterminer deux composantes de la polarisation, dont la composante verticale et une des deux composantes horizontales, mais la troisième ne sera accessible que par une rotation physique de l'échantillon (typiquement de 90°) pour modifier les directions respectives de l'axe du levier et du mouvement de la surface et aligner \vec{u}_1 avec l'axe du levier.

La figure 13c montre un exemple de cartographie de la phase LPFM sur un cristal de manganite d'erbium ErMnO_3 , sur laquelle une topologie complexe des domaines est révélée. On peut noter au passage que la manganite d'erbium fait partie des matériaux pour lesquels une conduction aux frontières de domaines a été mise en évidence [20][21].

4.3 Exemples de cartographies de la polarisation en VPFM et LPFM

La figure 14 montre un exemple de cartographie fournie par les modes VPFM et LPFM combinés. Le signal représenté sur la figure est le signal $S_{PFM} = A_{PFM} \cos(\varphi)$. L'échantillon est une couche mince de niobate de lithium (LiNbO_3) dont les détails de la croissance peuvent être trouvés dans la référence [22].

Cette figure permet d'illustrer les capacités de la technique. La comparaison des deux images LPFM et VPFM permet non pas de déterminer l'orientation absolue de la polarisation mais la position relative de la polarisation dans certains grains de matière. Ainsi, si on considère les grains marqués respectivement d'une croix rouge et bleue sur la figure 14, on constate que leur signal VPFM est identique, laissant penser que la polarisation dans chacun de ces grains est parallèle. Cependant, la comparaison avec l'image LPFM invalide cette conclusion car le contraste opposé constaté sur ces deux grains indique que la projection de la polarisation le long de la direction de \vec{u}_1 est opposée. Leur polarisation respective est donc disposée de la manière représentée sur la partie droite de la figure 14 sur laquelle les angles sont purement qualitatifs.

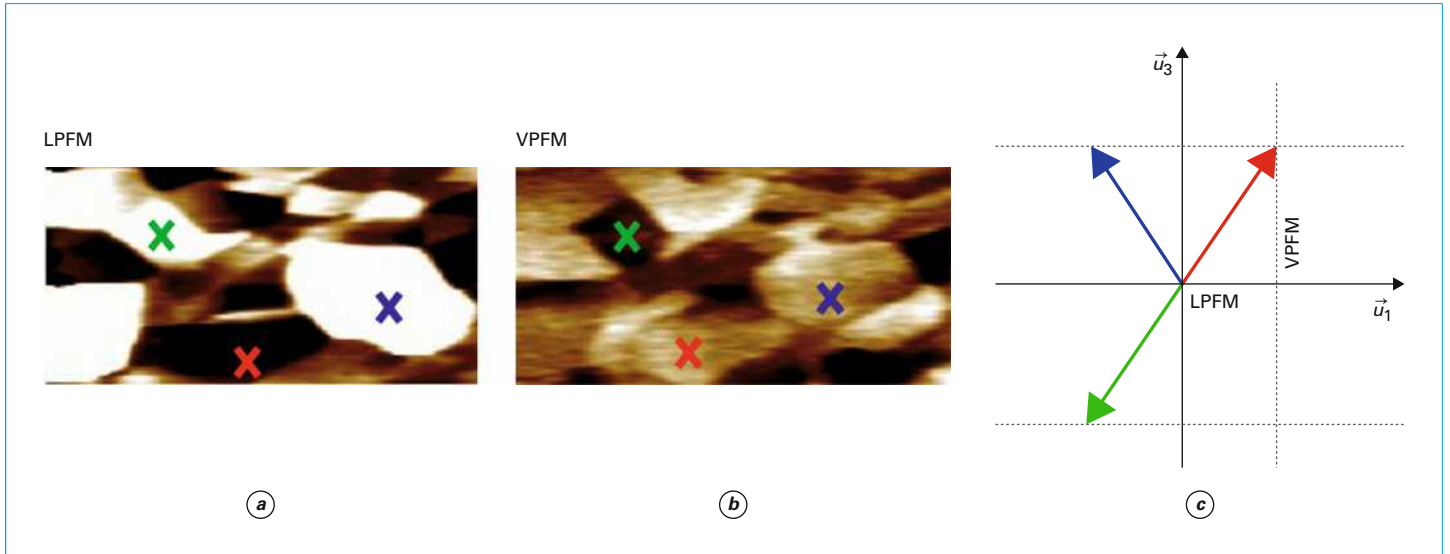


Figure 14 – Exemple de cartographie des domaines ferroélectriques sur une couche mince de niobate de lithium (signal « PFM » combinant phase et amplitude) : a) LPFM, b) VPFM et c) orientation schématique de la polarisation (taille : $0,9 \mu\text{m} \times 0,4 \mu\text{m}$). Le signal représenté sur cette figure est S_{PFM} incluant à la fois la phase et l'amplitude du signal

Si on compare de la même manière les grains marqués respectivement d'une croix bleue et verte, dont le contraste en VPFM est opposé mais le contraste en LPFM identique, on peut également les disposer l'un par rapport à l'autre comme sur la figure 14c.

La combinaison d'une mesure VPFM et de deux mesures LPFM entre lesquelles l'échantillon est tourné de 90° permet donc théoriquement d'accéder aux trois composantes du vecteur polarisation. Cette technique est quelquefois appelée « vector PFM » [23].

Les deux modes VPFM et LPFM de la PFM permettent d'obtenir deux composantes de la polarisation ferroélectrique. La troisième composante n'est accessible qu'après une rotation physique de l'échantillon. Le signal de phase donne l'information sur le sens de la polarisation tandis que l'amplitude est liée au coefficient piézoélectrique et à l'inclinaison de la polarisation par rapport à la verticale de l'échantillon.

4.4 Cycles d'hystérésis dans différents modes d'acquisition

La pointe du microscope peut être arrêtée sur un point précis de la surface et une spectroscopie du signal PFM peut être réalisée en faisant varier une tension continue appliquée sur l'échantillon sous forme de rampe ou d'impulsions, en même temps que la tension alternative de lecture (chargée de créer le mouvement périodique de la surface à une fréquence déterminée). Le résultat ressemble énormément à un cycle d'hystérésis à ceci près que le signal mesuré n'est pas la polarisation ferroélectrique de l'échantillon, mais bien l'amplitude de vibration de la surface ou la phase de cette vibration par rapport à la tension appliquée. On aboutit donc à des cycles piézoélectriques plutôt que ferroélectriques.

4.4.1 Cycles d'hystérésis « in-field »

Dans ce mode, la tension électrique appliquée est de forme triangulaire, composée de paliers de tension de durée t_p espacés de la valeur du pas de tension V_S (voir figure 15). La mesure PFM est effectuée à la fin de chaque palier de tension, alors que la tension appliquée n'est pas nulle, et juste avant le changement de la

valeur de la tension. Le choix d'opérer la mesure à la fin du palier permet de laisser le temps aux courants transitoires de se dissiper. Pour parcourir un cycle, la tension est augmentée jusqu'à une valeur déterminée, puis la tension décroît, change de signe, atteint une valeur négative limite prédéterminée, puis revient à zéro.

Ce mode de réalisation des cycles d'hystérésis est historiquement proche de la manière de mesurer les propriétés ferroélectriques à l'échelle macroscopique, notamment au moyen d'un montage de type Sawyer-Tower [24]. Il présente l'avantage d'être relativement rapide, bien que sur un AFM il soit malaisé de réaliser ces cycles aussi rapidement que dans le cas des montages macroscopiques qui peuvent être opérés à plusieurs kilohertz là où chaque cycle d'hystérésis effectué par un AFM durera typiquement plusieurs centaines de millisecondes, voire plusieurs secondes. Ce mode permet également de parcourir tout le cycle d'hystérésis jusqu'aux valeurs de saturation de la polarisation.

4.4.2 Cycle d'hystérésis « off-field »

Dans ce mode, la mesure PFM est effectuée à un moment où le champ électrique appliqué est nul pour tenter de minimiser la contribution de la force électrostatique qui, on le verra, peut compliquer l'interprétation du signal. La séquence de tensions appliquées est donc différente et se compose d'impulsions de durée t_p et d'amplitude variable, espacées d'un temps de repos t_a . Les amplitudes successives des impulsions sont espacées d'un pas de tension V_S et décrivent le schéma classique d'un cycle d'hystérésis : amplitudes croissantes jusqu'à une valeur maximale, puis décroissantes jusqu'à une valeur minimale, puis retour à zéro. La mesure est effectuée à la toute fin du temps de repos (voir la figure 16). La figure 17 donne un exemple presque parfait de ce type de cycle opéré sur une couche de PbZrTiO_3 . Le cycle en amplitude présente deux minima (idéalement d'amplitude nulle) pour les valeurs de tension correspondant au champ coercitif, et les valeurs d'amplitude mesurées pour les tensions maximale et minimale sont identiques.

4.4.3 Pourquoi deux types de cycles d'hystérésis

Sans rentrer tout de suite dans les détails des artefacts qui entachent la mesure PFM, et qui feront l'objet d'une section à part, mesurer le signal PFM alors que le champ électrique n'est

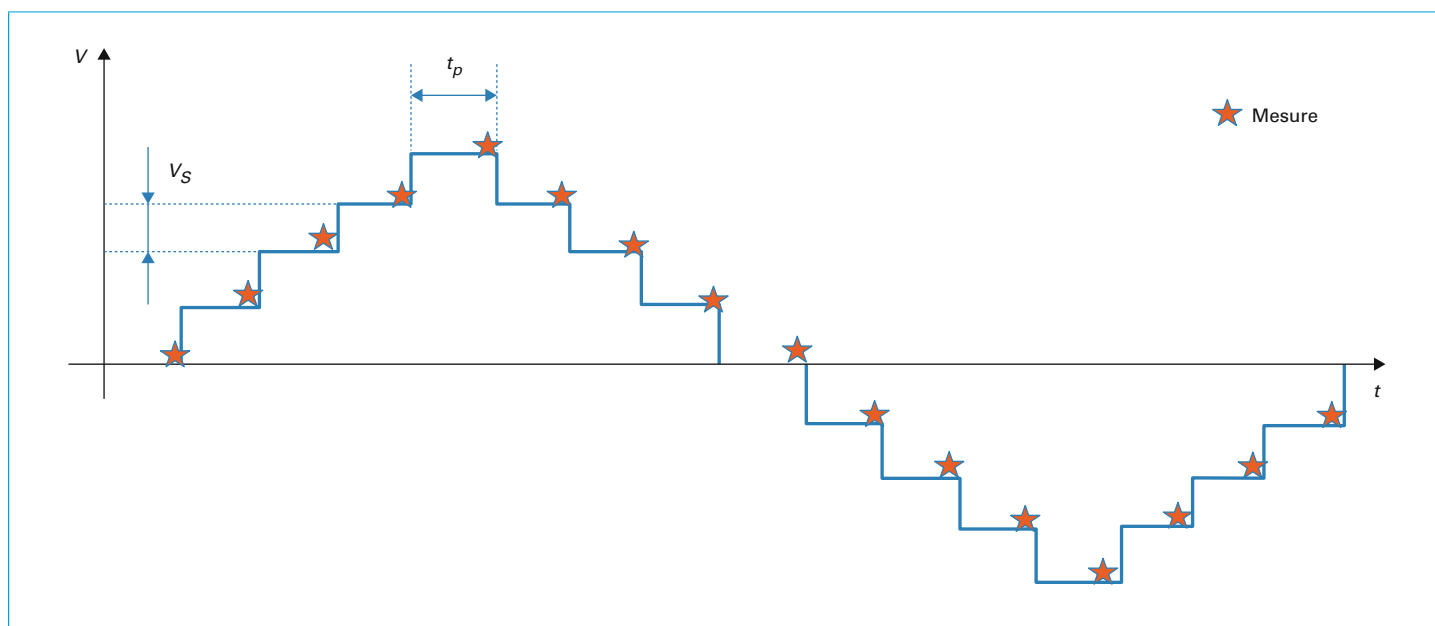


Figure 15 – Séquence de tensions appliquées pendant un cycle d'hystérésis « in-field » (t_p est la durée du pas de tension, V_S est le pas de tension entre deux impulsions)

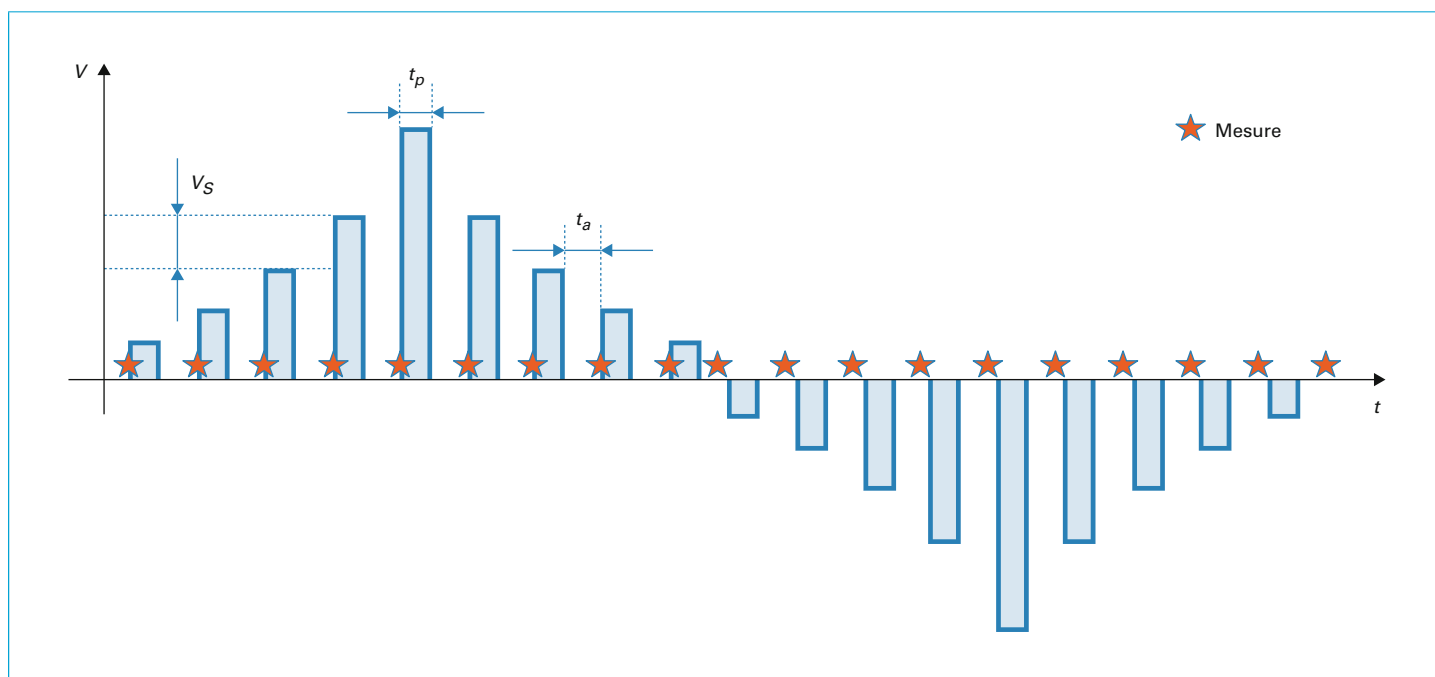


Figure 16 – Séquence de tensions appliquées pendant un cycle d'hystérésis « off-field » (t_p est la durée pendant laquelle l'impulsion de tension est appliquée, t_a est le temps d'attente avant de faire la mesure, V_S est le pas de tension entre deux impulsions)

pas nul est à l'origine de certains inconvénients que le mode *off-field* vient corriger :

- en cas de courants de fuite importants, et si la couche étudiée capture des charges électriques durant l'injection de courant, comme dans le cas des mesures sur des couches très minces, le mode *off-field* permet de limiter le stress électrique de la couche et donc sa dégradation ;

- la forme du cycle d'hystérésis risque d'être altérée par l'action de la force électrostatique d'origine capacitive. Nous développerons ce point dans la section consacrée aux artefacts, mais il faut noter à ce stade que le *sens* du cycle peut aussi s'en trouver changé, et qu'un cycle peut apparaître pour de mauvaises raisons, c'est-à-dire sans représenter la signature de la ferroélectricité [26].

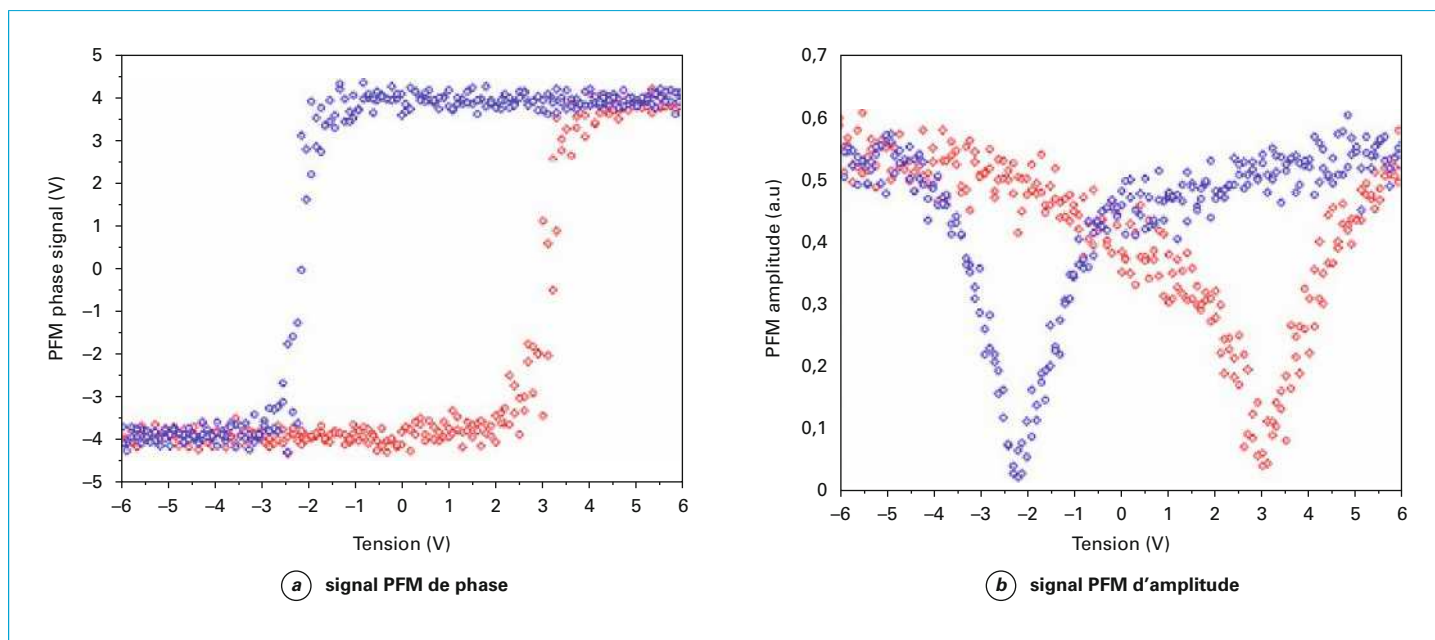


Figure 17 – Exemple de cycle d’hystérésis « off-field » obtenu sur une couche mince de $PbZrTiO_3$ [25]

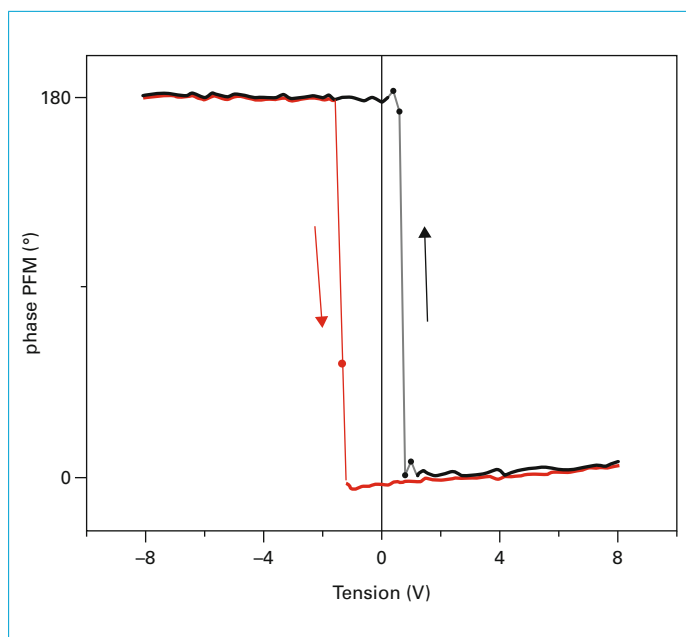


Figure 18 – Cycle d’hystérésis *in-field* sur échantillon très mince de $LaAlO_3$ non ferroélectrique : le cycle tourne à l’envers et le caractère hystérétique est dû à la capture de charges dans l’oxyde (image INL)

Les deux types de cycles peuvent dans certains cas donner des résultats très différents selon les mécanismes à l’œuvre durant l’application de la tension électrique.

La figure 18 montre un cycle *in-field* réalisé sur une couche très mince de $LaAlO_3$ amorphe présentant des courants de fuite très importants. Bien que la couche ne soit pas ferroélectrique, on voit qu’un cycle est très clairement mesuré, même s’il tourne à l’envers. Le stress électrique provoqué par l’application des tensions est à l’origine de la capture de charge dans la structure. Le

piégeage/dépiégeage de ces charges est probablement à l’origine de la forme hystérétique de la courbe.

Il existe deux modes pour réaliser des cycles d’hystérésis avec le mode PFM : le mode *in-field* et le mode *off-field*. Si le second permet d’éviter les artefacts dus à l’application de la tension électrique pendant la mesure, il ne donne accès qu’à l’état rémanent de la polarisation.

4.5 Ingénierie des domaines ferroélectriques

Un des immenses avantages de l’utilisation d’un microscope à force atomique pour cartographier les domaines ferroélectriques est que le même appareil peut être utilisé pour modifier l’état de polarisation du matériau. Dans le cas de l’étude de couches minces (quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres d’épaisseur), il est relativement facile d’appliquer entre la pointe et l’électrode inférieure des tensions correspondant à des champs électriques supérieurs au champ coercitif et, ainsi, d’aligner localement la polarisation avec le champ électrique appliqué. C’est une possibilité d’autant plus intéressante que la pointe d’un AFM, dont le rayon est de l’ordre d’une vingtaine de nanomètres (quand la pointe est recouverte d’un revêtement conducteur), peut être positionnée avec une précision elle-même nanométrique. Ce contrôle de la position de la pointe permet le contrôle de la polarisation à une échelle extrême (figure 19).

La taille minimale que peuvent atteindre les domaines ainsi créés dépend de l’épaisseur de la couche (ils seront d’autant plus petits que la couche est mince), de la durée d’application du champ électrique et de l’intensité du champ [27]. Elle peut atteindre quelques dizaines de nanomètres de diamètre dans les conditions les plus favorables [28]. S’il est hors du champ de cet article d’explorer les conditions dans lesquelles la taille des domaines peut être contrôlée, on pourra tout de même considérer le potentiel que représente à la fois la taille des domaines (quelques nanomètres) et le caractère extrêmement abrupt de la transition entre

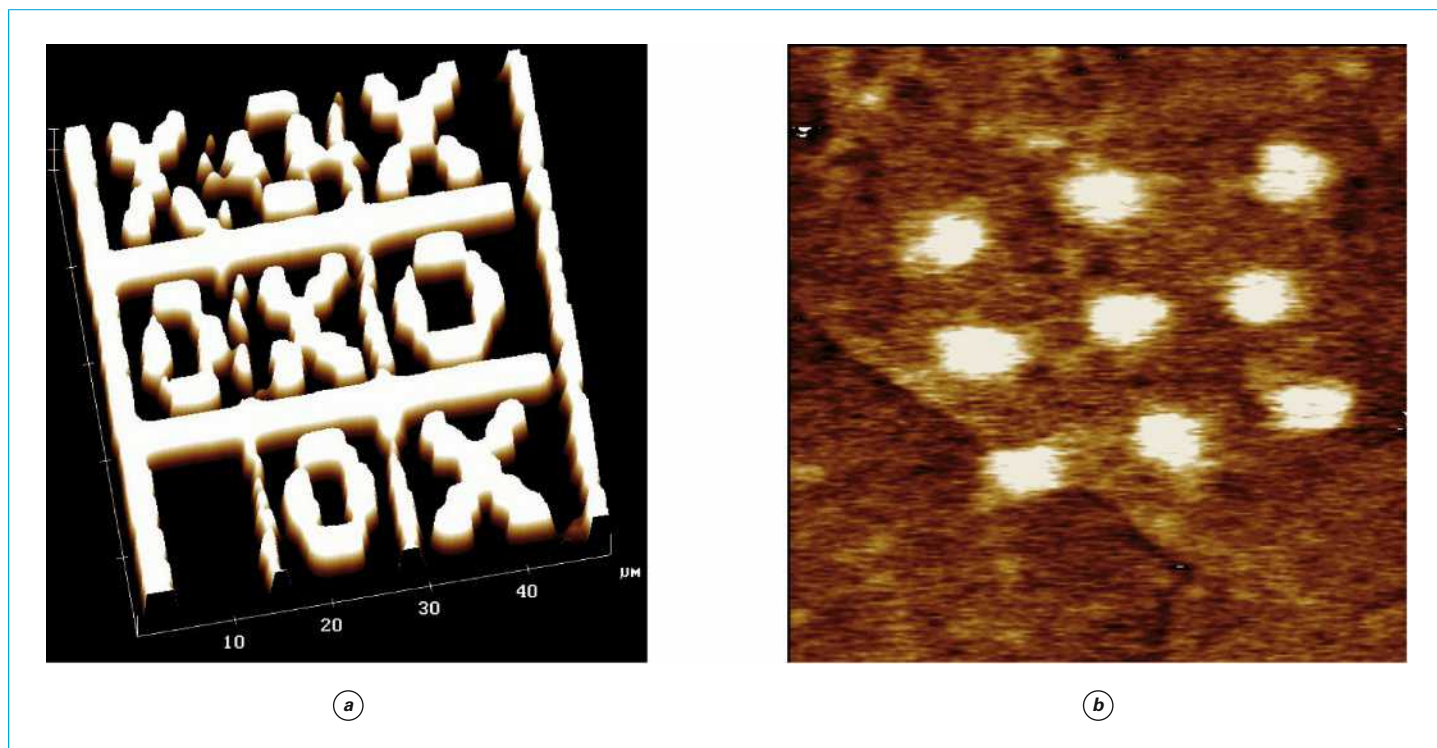


Figure 19 – a) Exemple d'écriture d'un motif de polarisation quelconque sur couche mince de PbZrTiO_3 (le motif est écrit et lu avec un AFM, la taille du motif entier est de quelques dizaines de micromètres), b) écriture de domaines de 100 nm de diamètre environ dans une couche mince PbZrTiO_3 (image $800 \times 800 \text{ nm}$) (image INL)

deux domaines (un plan atomique) en termes de densité d'intégration de dispositifs de stockage d'information basés sur la lecture/écriture de domaines ferroélectriques : on conçoit aisément que ces matériaux possèdent toutes les qualités intrinsèques pour atteindre des densités d'information très élevées.

4.6 Création de domaines pour tester la ferroélectricité

La ferroélectricité ne peut pas se concevoir sans la possibilité de faire basculer la polarisation entre les deux états possibles. Une procédure pour tester le caractère ferroélectrique d'échantillons inconnus consiste donc à créer artificiellement les domaines en appliquant une tension entre la pointe de l'AFM et l'électrode inférieure de l'échantillon, comme évoqué précédemment. Pour une même tension appliquée, le champ électrique correspondant sera d'autant plus faible que l'épaisseur de la couche est importante. On comprend donc que cette opération sera plus difficile, voire impossible pour les échantillons très épais, les tensions possiblement applicables avec un AFM standard étant de l'ordre d'une dizaine de volts ou une centaine de volts pour ceux d'entre eux qui sont pourvus d'un module spécifique de haute tension. Au vu des champs coercitifs courants, les échantillons se présentant classiquement sous la forme de monocristaux d'épaisseur comprise entre $300 \mu\text{m}$ et $500 \mu\text{m}$ ne pourront pas être testés de cette façon.

La figure 20 montre un exemple sur un échantillon constitué d'une couche mince de PbZrTiO_3 d'épaisseur 100 nm. La pointe est balayée sur une zone carrée de $5 \mu\text{m}$ de côté tandis qu'une tension de +4 V est maintenue entre la pointe et l'électrode inférieure. Une zone plus petite est ensuite balayée avec la tension opposée de -4 V, puis une zone légèrement plus grande que la plus grande des carrés est ensuite imagée par PFM. On voit que sur l'image de phase (figure 20b et d), les zones correspondant à des

domaines antiparallèles se traduisent par une différence de phase de 180° entre la zone claire et la zone sombre. Sur l'image d'amplitude (figure 20a et c), on constate un signal uniforme : les zones antiparallèles possèdent une polarisation orientée dans la même direction mais dans un sens opposé : l'amplitude de la vibration piézoélectrique sera donc identique et seule la frontière entre les deux types de domaines sera marquée par une zone de vibration très faible (idéalement nulle), ce qui se traduit sur l'image par la ligne carrée sombre délimitant les domaines de polarisation opposée dans l'image d'amplitude.

Ce type de test, conjugué à la réalisation de cycles d'hystérésis, peut permettre de tester une couche mince dont on veut prouver le caractère ferroélectrique, à condition toutefois de prendre garde aux artefacts dont il sera question plus loin.

Un AFM permet non seulement de lire l'état de polarisation mais aussi de le modifier avec la même résolution spatiale. Le contrôle du mouvement de la pointe permet donc de créer artificiellement des domaines jusqu'à des tailles de quelques nanomètres.

4.7 Modes opératoires avancés

Le mode PFM a été développé historiquement en utilisant pour la tension alternative appliquée des fréquences choisies délibérément en dehors de toute résonance mécanique du système levier/pointe/échantillon. C'est précisément ce mode que nous avons décrit jusqu'à maintenant qu'on désigne assez souvent sous l'appellation « PFM simple fréquence ». La PFM se développant largement, il est apparu assez vite un besoin d'augmenter le rapport signal sur bruit de certaines mesures opérées sur des matériaux à faible coefficient piézoélectrique, par exemple. Certains

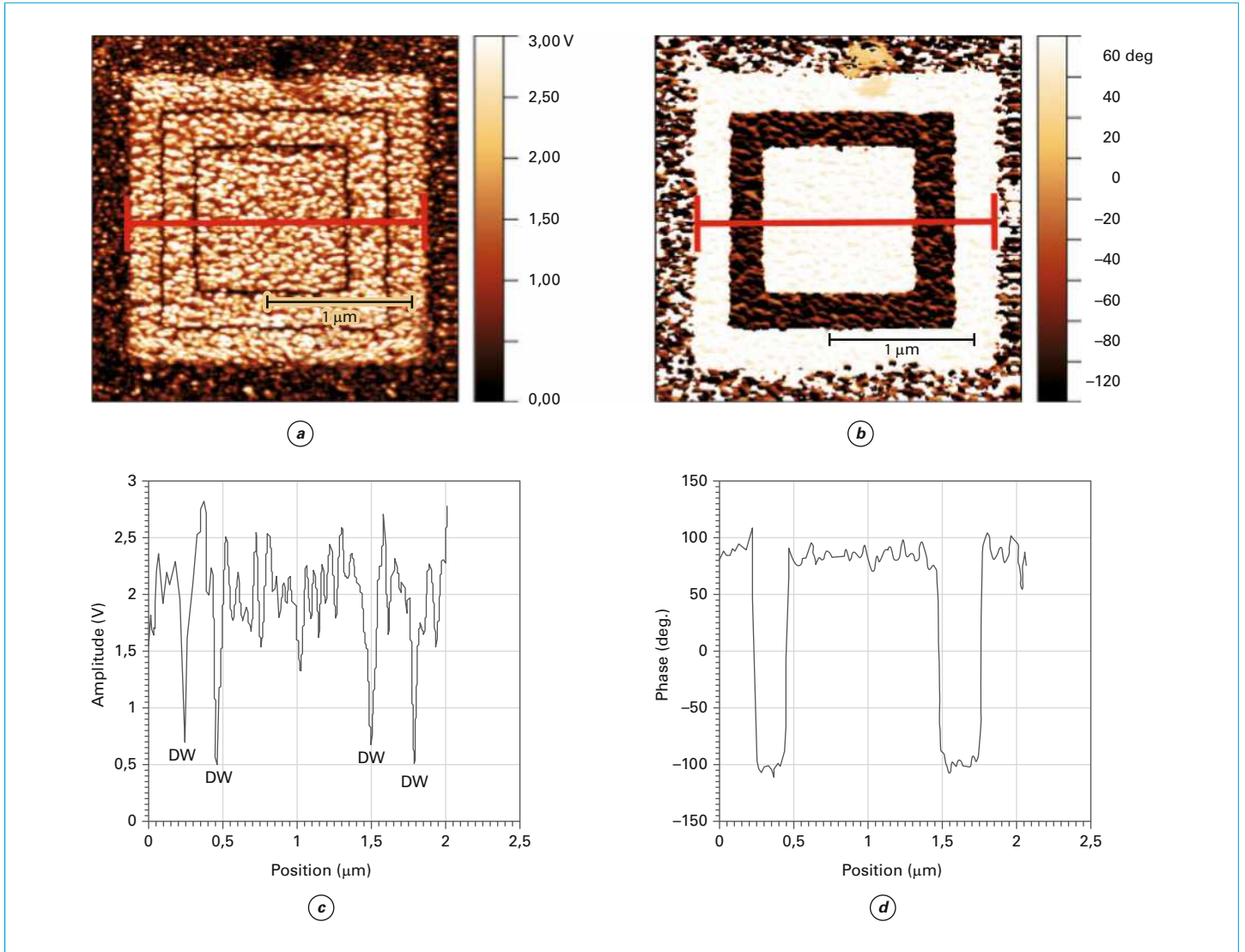


Figure 20 – Test de la ferroélectricité sur un échantillon de PbZrTiO_3 de 33 nm d'épaisseur : a) amplitude, b) phase, c) coupe du signal de phase (les zones d'amplitude nulle repérées par les lettres « DW » (comme *domain wall*) correspondent aux frontières de domaine), d) coupe du signal de phase mettant en évidence la différence de 180° entre les domaines de polarisation opposée (la taille du carré extérieur est de $2 \mu\text{m}$) [29]

modes spécifiques ont été développés dans ce but, qui utilisent une excitation à deux fréquences différentes.

4.7.1 Influence du bruit de mesure sur le signal PFM

Comme toute mesure, la PFM n'est pas exempte de bruit, lequel peut provenir de l'électronique de mesure ou de toute forme de mouvement parasite de la surface qui se superposerait au mouvement dû à l'effet piézoélectrique inverse (nous en verrons des exemples un peu plus loin). Suivant la description proposée par Jungk *et al.* [30], ce bruit de mesure comporte nécessairement une composante sinusoïdale correspondant à la fréquence de référence de la détection synchrone et donc mesurée par celle-ci, d'amplitude B et de phase φ par rapport à la référence. On peut représenter schématiquement ce bruit à cette fréquence par un vecteur \vec{B} dont la norme serait représentative de son amplitude et sa phase par un angle que ferait ce vecteur par rapport à un axe

horizontal pris comme référence (figure 21a). En adoptant le même formalisme, le signal PFM « parfait », obtenu sur deux domaines perpendiculaires à la surface et antiparallèles, peut être représenté par deux vecteurs horizontaux de même norme, l'un faisant un angle de 0° avec la référence, et l'autre un angle de 180° . Sur la figure 21, les signaux PFM d'amplitude et de phase obtenus sur un échantillon composé de domaines antiparallèles sont également représentés dans le cas parfait où aucun bruit n'est présent (on note l'absence de signal d'amplitude aux frontières de domaine).

Quand on ajoute vectoriellement le bruit au signal PFM (figure 21b, flèches noires), on voit que les domaines antiparallèles mesurés par PFM en présence de bruit n'aboutissent plus à la même amplitude ni à une différence de phase de 180° . Par conséquent, quand le rapport signal sur bruit devient faible, le signal PFM est dénaturé et en particulier les frontières de domaines n'apparaissent plus, comme décrit dans les sections précédentes. Plus gênant, il a été montré par Jungk *et al.* [30]

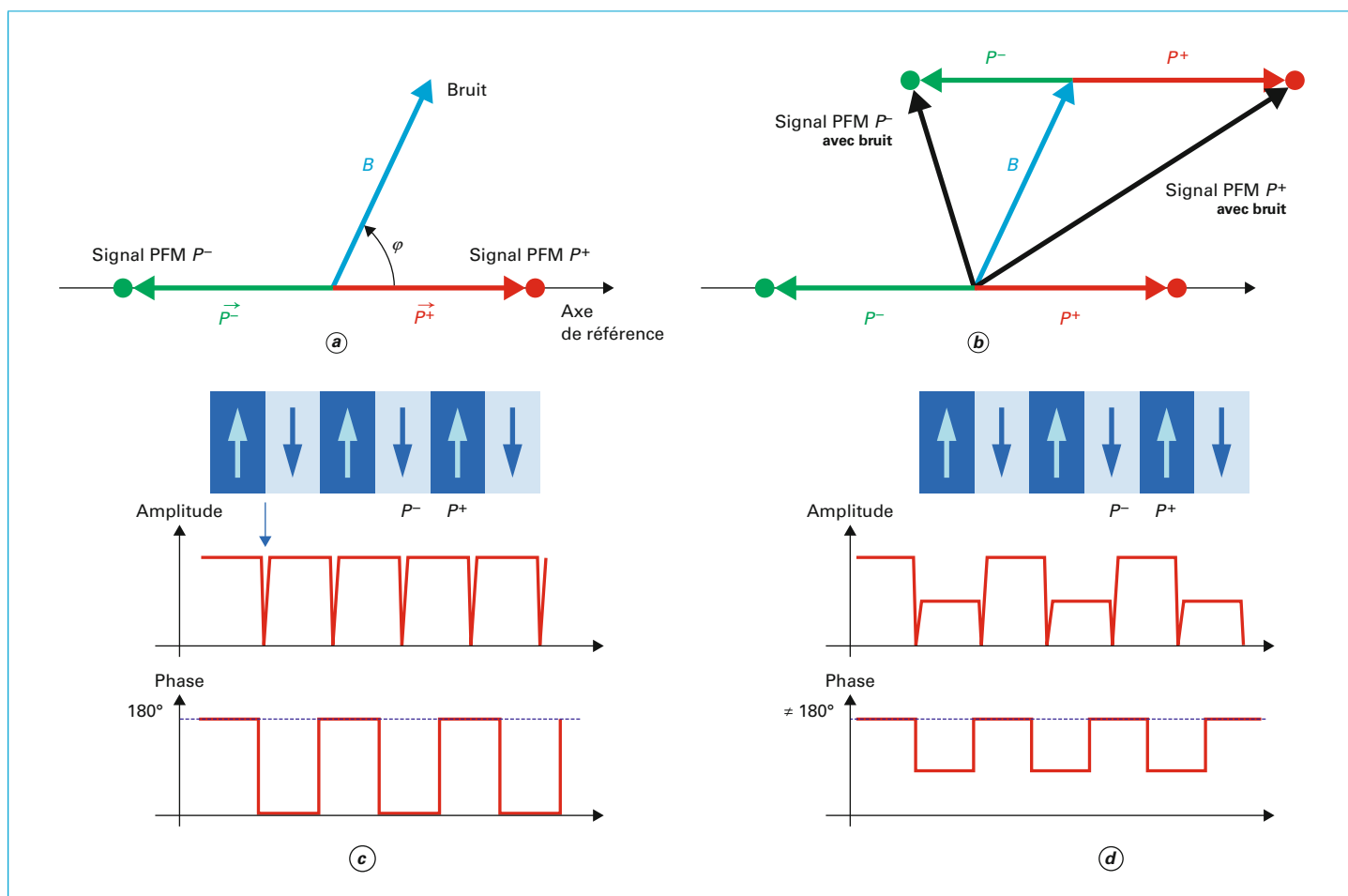


Figure 21 – a) Représentation vectorielle du signal PFM obtenu sur deux domaines verticaux antiparallèles, notés \vec{P}^+ et \vec{P}^- , et du bruit de mesure \vec{B} , b) bruit superposé au signal PFM : les flèches noires indiquent le signal obtenu pour chacun des domaines antiparallèles, c) et d) signal PFM correspondant (phase et amplitude) en l'absence et en présence de bruit (d'après [31])

qu'un faible rapport signal sur bruit rendait le résultat de la mesure PFM totalement dépendant dans la fréquence utilisée pour la mesure, à tel point qu'une procédure fastidieuse de recherche de la fréquence optimale de travail pouvait être rendue nécessaire.

4.7.2 Suivi de la fréquence de résonance et excitation à double fréquence : DFRT-PFM

Pour augmenter le rapport signal sur bruit, il est possible de modifier la fréquence de travail. Nous avons vu dans la section précédente que le bruit pouvait dégrader et dénaturer le signal PFM. Il se trouve que le système levier/pointe/échantillon est un système résonnant caractérisé par une fréquence de résonance f_0 et un facteur de qualité Q . Il peut donc être tentant de travailler à une fréquence égale ou proche de f_0 de manière à profiter de l'amplification offerte par la résonance. Nous allons voir que cela ne va pas sans inconvénients.

Le système pointe/levier peut être décrit comme un oscillateur harmonique qui, lorsqu'il est sollicité par une excitation de fréquence f , va répondre par une oscillation dont l'amplitude A dépendra de f . Le système est résonant, c'est-à-dire que la courbe $A(f)$ est

une lorentzienne sur laquelle on peut identifier une fréquence de résonance f_0 pour laquelle A est maximale (voir figure 22).

Toute modification de la rigidité du système levier/pointe/échantillon provoque la modification de la fréquence de résonance [32], ce qui peut être induit par une modification des conditions de contact, donc par exemple par un changement de la rugosité, des propriétés mécaniques (mais aussi tribologiques) de la surface, ou par l'existence de forces locales (électrostatiques, magnétiques, changement du caractère hydrophyle/hydrophobe de la surface, etc.) [33]. Il faut noter également que toute modification des conditions d'amortissement du système se traduira par une variation du facteur de qualité Q .

Dans ces conditions, il paraît déraisonnable de travailler à une fréquence fixe proche de la fréquence de résonance pour faire de la PFM. En effet, une variation d'amplitude de signal constatée dans ces conditions ne serait pas forcément synonyme de changement de propriétés (coefficients) piézoélectriques de l'échantillon, mais serait possiblement due à un décalage de la fréquence de résonance comme on peut le voir sur la figure 22 : tout décalage de la fréquence de résonance se traduit par une variation d'amplitude et de phase lorsqu'on mesure le signal PFM à fréquence f_c fixe.

Pour profiter de la résonance dans le contexte de la PFM, il est donc nécessaire de maîtriser les variations inopinées de la fréquence de résonance, c'est-à-dire de suivre la résonance si elle se décale de manière à **toujours mesurer le signal PFM à une fréquence f_c située à la même distance Δf de la fréquence de résonance**. Pour ce faire, une solution consisterait à verrouiller la phase de la réponse à l'aide d'une boucle à verrouillage de phase (*Phase Lock Loop*: PLL), c'est-à-dire d'imposer que cette phase reste constante tout au long de l'image. En cas de décalage de f_0 , la phase mesurée à la fréquence f_c varie (figure 22b) et une boucle de régulation se charge de faire disparaître l'écart en modifiant la fréquence d'excitation f_c . La figure 23 montre l'évolution de la phase du signal PFM aux fréquences proches de la résonance, pour deux domaines de polarisation opposée. On voit que la différence de phase est nulle à la fréquence de résonance f_0 , et tend vers 180° quand la fréquence d'excitation s'en éloigne. Ceci appelle une première remarque : travailler à la fréquence de résonance n'est finalement pas une bonne idée car aucun contraste ne sera visible entre les domaines de polarisation opposée dans l'image de phase. D'autre part, si on choisit de faire une image à une fréquence fixe de conduite f_c , on voit que, lorsque la pointe passera d'un domaine à un autre, la phase subira un décalage de 180° dans un intervalle de temps très court puisque la largeur des

domaines peut être aussi petite qu'un seul plan atomique (figure 23). Il est impossible dans ce cas de réguler la phase suffisamment rapidement pour la maintenir constante. Donc, dans le cas de la PFM, maintenir la phase constante pour suivre la fréquence de résonance est donc très difficile.

En mode *Dual Frequency Resonance Tracking* (DFRT), le levier est excité non pas à une fréquence fixe mais à deux fréquences distinctes, choisies symétriquement par rapport à la fréquence de résonance de contact [33]. Techniquement, on utilise une modulation d'amplitude avec une porteuse de fréquence f_p modulée par une basse fréquence f_m , ce qui donne lieu à la génération de deux signaux de fréquences satellites $f_p - f_m$ et $f_p + f_m$. Ce système permet de garantir la symétrie des signaux d'excitation par rapport à f_p . La plupart du temps, la porteuse est filtrée et l'échantillon n'est excité que par les fréquences satellites. Le signal à la fréquence $f_p - f_m$ donne lieu à une réponse d'amplitude A^- , celui à la fréquence $f_p + f_m$ une amplitude A^+ .

Pendant le balayage, l'amplitude de vibration mesurée pour les deux fréquences situées de part et d'autre de la fréquence de résonance de contact est maintenue nulle : $A^+ - A^- = 0$. De cette façon, si la fréquence de résonance se décale pour une raison ou pour une autre, alors la différence ne sera plus nulle (points verts

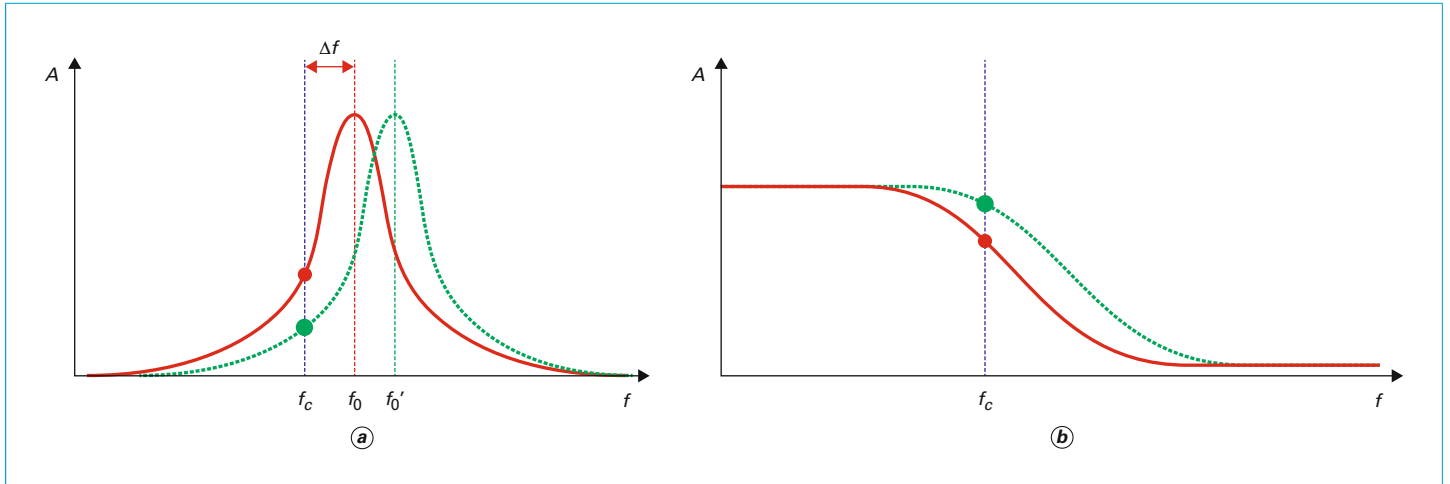


Figure 22 – Évolution a) de l'amplitude et b) de la phase de la réponse PFM quand on travaille à une fréquence f_c fixe proche de la fréquence de résonance, qui passe de f_0 à f_0' (f_c est la fréquence de la tension utilisée pour obtenir le signal PFM, Δf est l'écart de fréquence f_c et f_0)

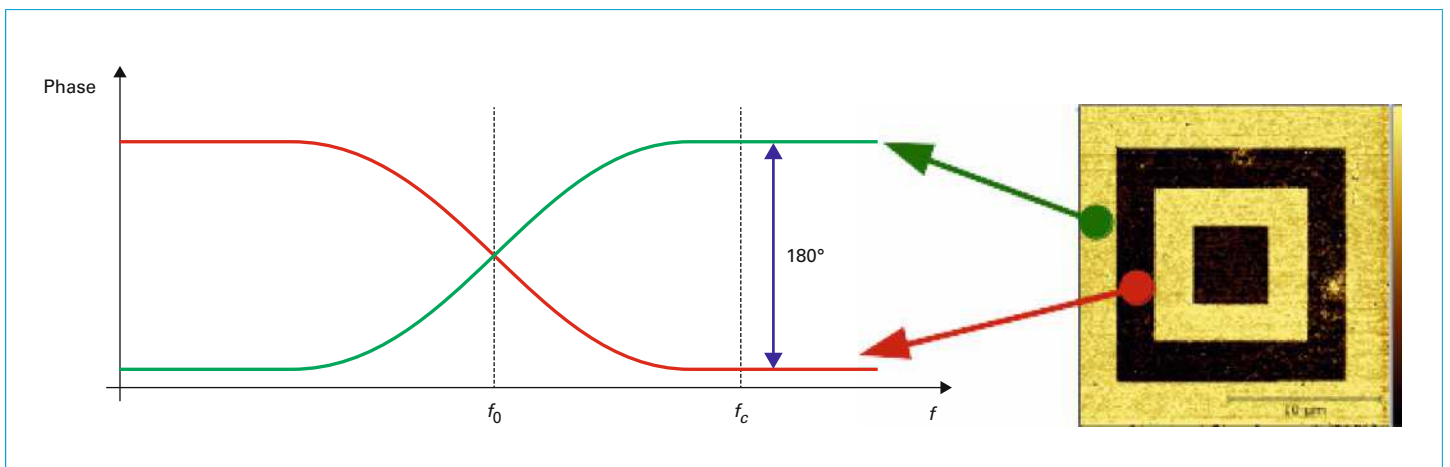


Figure 23 – Évolution de la phase du signal PFM en fonction de la fréquence pour deux domaines de polarisation opposée

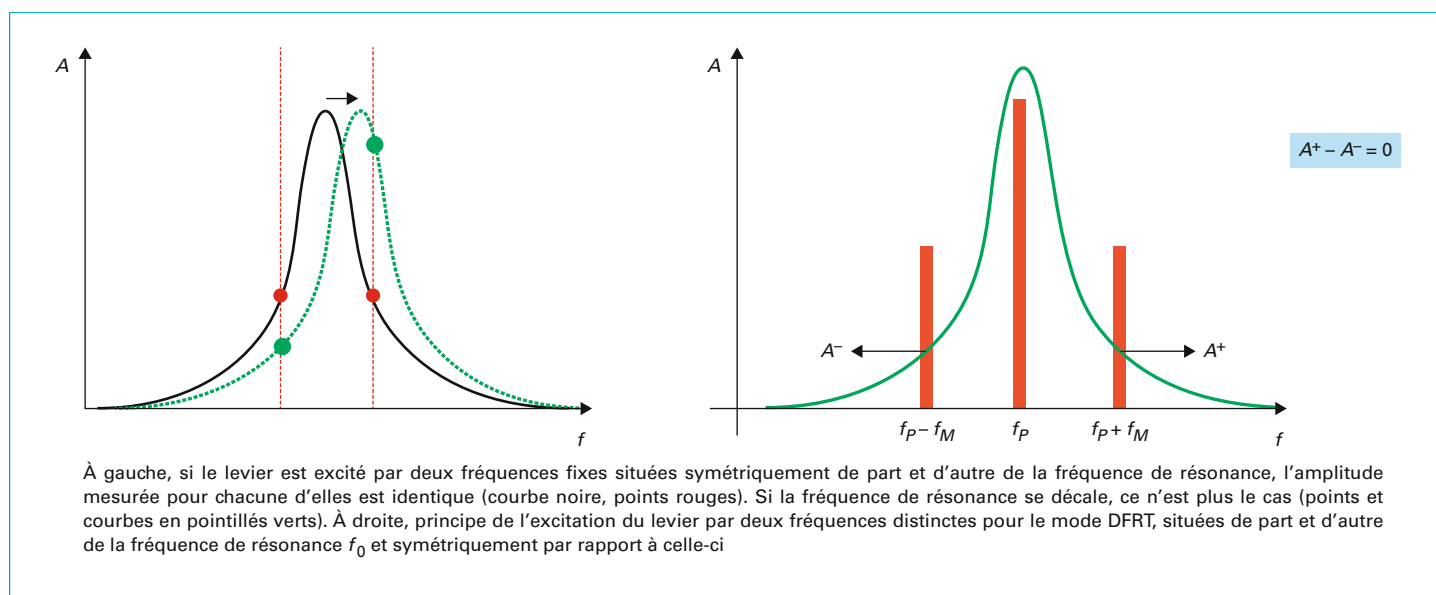


Figure 24 – Amplitude A de la réponse du système levier/pointe/échantillon soumis à une excitation de fréquence f

sur la figure 24a) et le système modifiera la fréquence de la porteuse f_P de telle sorte que la consigne soit à nouveau respectée, par le biais d'un oscillateur commandé en tension (*Voltage Controlled Oscillator* : VCO).

Cette méthode s'est largement répandue car elle affranchit l'expérimentateur de la tâche de la détermination de la fréquence de travail en PFM simple fréquence, qui peut dans certains cas se révéler problématique pour des raisons liées au rapport signal sur bruit déjà rapidement évoquées [30]. Il reste important de ne pas oublier comment il est construit, et les possibles artefacts dus à la boucle de régulation nécessaire au suivi de la fréquence.

4.7.3 Excitation du levier par une bande de fréquence : BE-PFM

Le suivi de la fréquence de résonance est donc un moyen de parer les artefacts liés au fait que les propriétés de l'oscillateur harmonique qui décrit le système levier/pointe/échantillon changent possiblement pixel par pixel. Un moyen de s'affranchir de ce phénomène sans faire aucune hypothèse est de mesurer en chaque pixel la courbe de résonance complète. De cette manière, il sera possible de faire une mesure *a posteriori* en choisissant sur la courbe de résonance ainsi mesurée la (ou les) fréquence(s) à laquelle (auxquelles) on souhaite avoir des informations. On peut comprendre facilement que cette manière de faire implique un volume de données très important dont peu sont finalement utiles à l'analyse, mais on peut également prendre le parti d'enregistrer avec cette méthode la totalité de l'information disponible pour avoir la liberté de sélectionner après coup l'information qu'on juge utile.

Il est possible d'obtenir la courbe de résonance sans avoir à balayer toutes les fréquences d'excitation possibles entre deux bornes fréquentielles. Pour cela, il faut exploiter la théorie de Fourier et envoyer sur le levier un signal d'excitation dont le spectre en fréquence est particulièrement riche, et dans l'idéal composé de toutes les fréquences d'intérêt. Un bon candidat est le sinus cardinal dont la transformée de Fourier, c'est-à-dire la représentation fréquentielle, est une fonction « porte ». On appliquera donc un signal de tension $V(t)$ de type sinus cardinal pour obtenir une excitation du levier dans une gamme de fréquence définie par les

caractéristiques de cette fonction [34]. La figure 25 résume le mode opératoire de cette technique.

L'implémentation de cette méthode va au-delà des objectifs de cet article. Elle reste actuellement assez lente à mettre en œuvre et lourde à interpréter, de par la quantité très importante de données qu'elle génère. Le lecteur ou la lectrice intéressé(e) pourra se reporter à la référence [34].

Une autre technique pour reconstituer la courbe de résonance du levier en chaque pixel de l'image est d'utiliser en parallèle une série de détecteurs synchrones dont chacune extrait une harmonique différente du signal de photodiode. La reconstruction se fait alors par synthèse harmonique [3].

4.8 Limitations et artefacts de la PFM

La PFM ne mesure pas directement la polarisation ferroélectrique, mais la vibration du levier sous l'effet de la conversion électromécanique due à l'effet piézoélectrique. Une fois cela rappelé, il est facile de comprendre que toute interaction capable de faire vibrer le levier à la même fréquence que la tension appliquée sera perçue comme un signal de même nature que celui qui est enregistré lors de la mesure par PFM. Nous allons maintenant passer en revue les deux principales sources d'interférences avec le signal PFM qui peuvent compliquer son interprétation.

4.8.1 Interaction électrostatique

La microscopie à force électrique (EFM) et la microscopie à force de Kelvin (KFM) reposent toutes les deux sur le fait que, lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre la pointe du microscope à force atomique et la surface, une force de Coulomb apparaît, qui provoque le mouvement du levier à la même fréquence que la tension appliquée. Si cette dernière est de type : $V(t) = V_{DC} + V_{AC} \cos(\omega t)$, alors la force prendra la forme :

$$F(\omega) = \frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} - V_0) V_{AC} \cos(\omega t + \phi) \quad (11)$$

où V_{DC} est une tension continue appliquée à la pointe, V_{AC} l'amplitude de la tension alternative appliquée à la pointe, V_0 le potentiel de la surface, C la capacité de la structure dont l'axe Oz

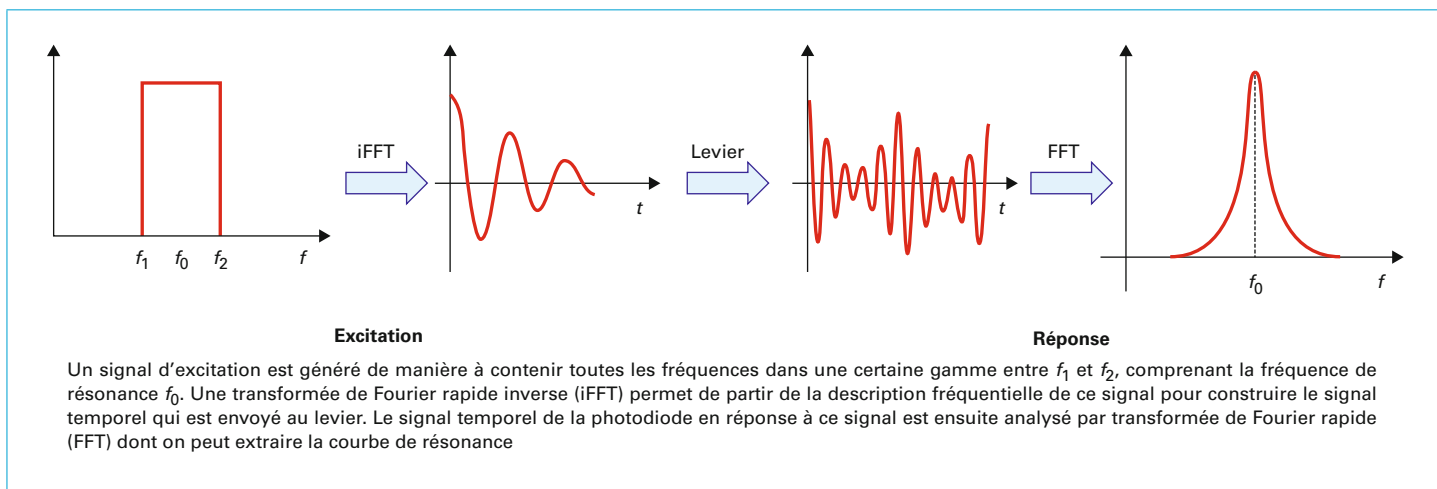


Figure 25 – Schéma de principe de la BE-PFM (d'après S. Jesse *et al.* [34])

est l'axe perpendiculaire à la surface, et ϕ le déphasage entre l'excitation électrique et la réponse du levier.

La figure 26 est un exemple de cycle d'hystérésis obtenu dans des conditions où la composante électrostatique de l'interaction surface/levier est très présente. Sur ce cycle *in-field* en amplitude, on constate une composante linéaire très marquée. L'équation (11) permet de comprendre ce comportement : la force étant proportionnelle à $(V_{DC} - V_0)$, où V_{DC} est la tension appliquée à la pointe et V_0 le potentiel de la surface, l'amplitude de la vibration doit également être proportionnelle à la tension appliquée, ce qui est à l'origine de la composante linéaire observée. Le comportement hystérétique peut, dans ce cas, être dû à la ferroélectricité de l'échantillon (dans l'exemple proposé, il s'agit d'une couche de BaTiO₃ qui fait partie des ferroélectriques connus), ou alors à une variation de V_0 due à la capture de charge dans ou sur l'oxyde, comme évoqué précédemment. À ce stade de l'analyse, il est dif-

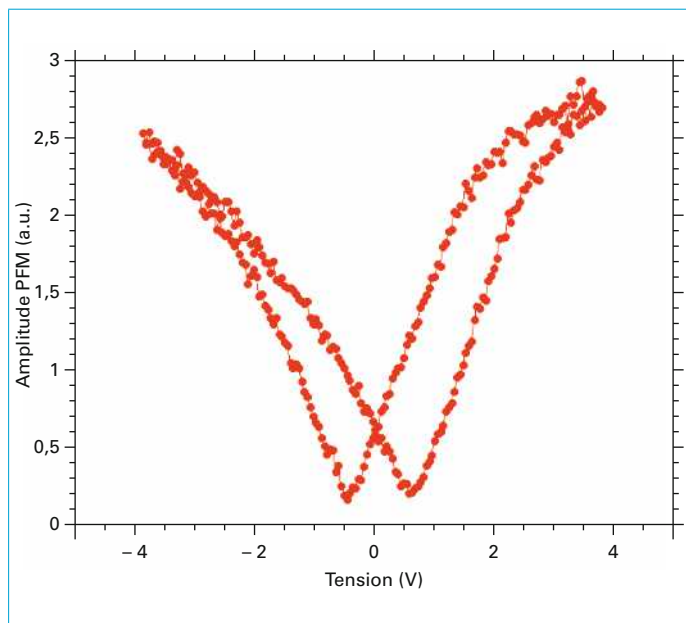


Figure 26 – Exemple de cycle d'hystérésis sur lequel la contribution électrostatique est très présente (échantillon : couche mince de BaTiO₃) (image INL)

ficile de trancher entre les deux hypothèses, même si l'influence électrostatique est avérée.

L'influence de la composante électrostatique peut être minimisée en choisissant des leviers dont la constante de raideur est très élevée [35]. En effet, le comportement du levier sous l'action de la force électrostatique peut être modélisé par une loi de Hooke, c'est-à-dire que déplacement du levier et force sont proportionnels l'un à l'autre *via* la constante de raideur :

$$F(\omega) = k\Delta z \tag{12}$$

L'équation (12) montre que pour une constante de raideur importante, on peut faire diminuer le déplacement Δz pour une force électrostatique $F(\omega)$ donnée en choisissant une constante de raideur plus importante. C'est pour cette raison qu'on utilise souvent pour le mode PFM des pointes assez raides (constante de raideur $k \approx 1$ à 10 N.m^{-1}), normalement non utilisées en mode contact, de manière à minimiser l'influence de la force électrostatique sur le levier.

On le voit, la force électrostatique combinée à la capture ou au dépôt de charges peut créer de toutes pièces des cycles qui ressemblent beaucoup à des cycles d'hystérésis ferroélectriques mais dont l'origine n'est pas liée à la ferroélectricité. Il en est de même pour les images, dans le cas où on cherche à tester la ferroélectricité en créant des domaines de polarisation inversée en imposant un champ électrique avec la pointe de l'AFM. En effet, le stress électrique imposé lors de cette opération combiné à la capture de charge peut générer des images dont l'aspect est très proche de ce qui est obtenu avec un échantillon ferroélectrique tout en ne relevant que de l'artefact électrostatique.

La figure 27a montre un exemple de ce type d'artefact à propos d'une couche diélectrique amorphe, donc peu soupçonnée de posséder un caractère ferroélectrique. L'échantillon est une couche très mince (quelques nanomètres d'épaisseur) d'oxyde de silicium SiO₂ déposé sur silicium. Dans un premier temps un balayage de la surface a été effectué alors qu'une tension de +5 V était maintenue entre la pointe et l'échantillon. Dans un second temps, une tension de -5 V a été appliquée sur une surface plus petite. Cela correspond exactement au protocole précédemment décrit, utilisé pour créer des domaines ferroélectriques par la pointe AFM. On voit sur l'image PFM en phase de la figure 27a que le résultat est très similaire à ce qu'on observe avec des échantillons ferroélectriques, à savoir deux zones de polarisation apparente opposée, séparée sur l'image de phase de presque 180°.

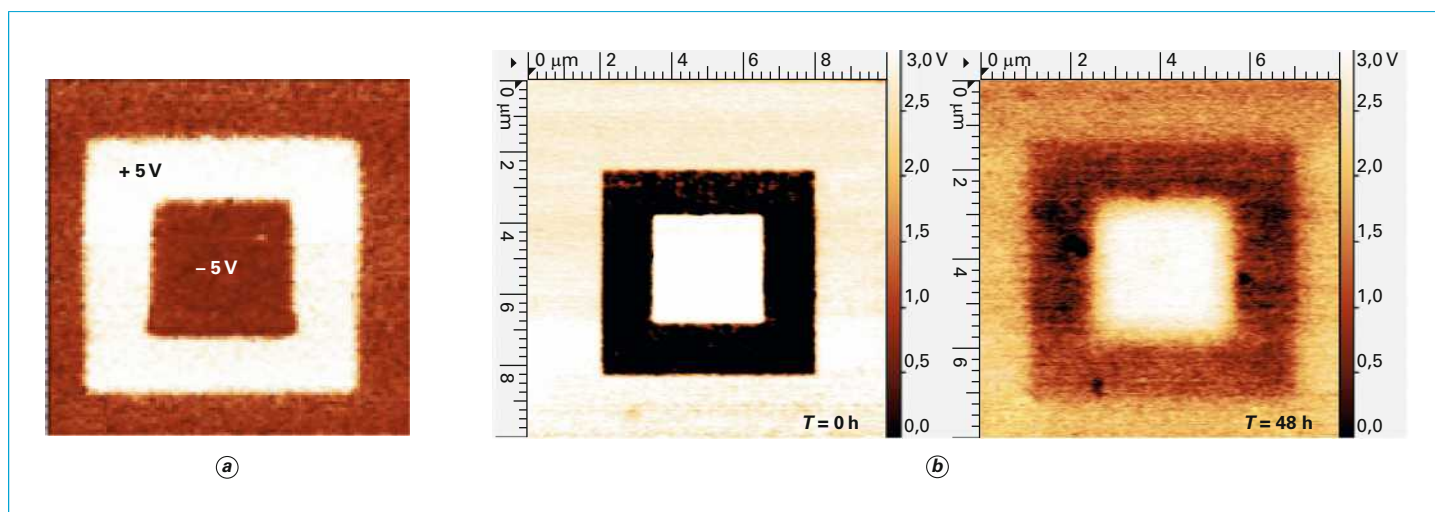


Figure 27 – Exemple a) d’image PFM (phase) artefactuelle due à l’action de l’interaction électrostatique sur le levier lors de la mesure PFM (image $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$), b) d’images PFM sur un échantillon amorphe (couche mince de Gd_2O_3) pour laquelle le contraste peut avoir été provoqué par le déplacement de lacunes d’oxygène. Le signal est de plus en plus bruité avec le temps mais persiste après quelques dizaines d’heures [36]

4.8.2 Conduction ionique

La conduction ionique se caractérise par la mobilité de certaines espèces ioniques constituant un matériau sous l’action d’un champ électrique. Il peut s’agir par exemple des lacunes d’oxygène : ce sont des défauts ponctuels très souvent présents dans les oxydes, et qui jouent un rôle de donneurs d’électrons [37]. Certaines autres espèces ioniques, comme le lithium dans certaines configurations, peuvent également se mouvoir sous champ électrique [38]. Lorsque c’est le cas, le mouvement collectif des ions suivant les lignes de champ électrique imposé par la différence de potentiel appliquée entre la pointe et l’électrode inférieure aboutit à une concentration inhabituelle de ces espèces sous la pointe (déplétion ou accumulation), ce qui se traduit concrètement par une variation du volume molaire de la portion de matériau située exactement sous la pointe AFM. Ces modifications des propriétés physiques du matériau étudié provoquent le mouvement du levier (solidaire de la pointe posée sur la portion de matériau dont le volume molaire varie) à la même fréquence que la tension appliquée, donnant naissance à un signal très similaire à celui qui est issu de la conversion électromécanique dans le cas de matériaux piézoélectriques. Les ions mis en mouvement par le champ électrique ont besoin ensuite d’un temps relativement long pour reprendre leur place lorsque le champ est supprimé.

Ainsi, quand la conduction ionique est très marquée, il est possible d’obtenir des images PFM très similaires à celles qu’on génère lors d’un test de ferroélectricité tel que celui qui a été décrit précédemment, où des régions de polarisation opposée sont créées par application d’une tension entre pointe et échantillon. La figure 27b donne un exemple où ce mécanisme pourrait être à l’œuvre lors du test d’une couche amorphe très mince (quelques nanomètres d’épaisseur) de Gd_2O_3 à laquelle on a fait subir un test d’écriture de domaines comme pour un matériau ferroélectrique : sur l’image de phase obtenue, on distingue des zones parfaitement délimitées dont l’écart de phase est bien de 180° comme pour un ferroélectrique. Si on refait une image quelques dizaines d’heures plus tard, on constate que les « domaines » sont toujours présents avec un rapport signal sur bruit plus faible. Les ions déplacés par le champ électrique reprennent lentement leur place initiale [38]. Il faudra dans le cas de cet échantillon comme pour d’autres [26] plusieurs heures pour que le contraste disparaisse totalement. Dans d’autres cas la disparition est beaucoup plus rapide. Cette variation temporelle du signal PFM (présente égale-

ment en amplitude) est ici une indication de l’origine ionique du signal.

L’origine ionique du signal PFM est difficile à discriminer de l’effet piézoélectrique inverse. Il est pourtant possible de se douter de sa présence en augmentant l’amplitude de la tension électrique alternative appliquée lors de la mesure PFM au-delà de la valeur de la tension coercitive constatée sur les cycles d’hystérésis réalisés sur un échantillon donné. En effet, si l’origine du signal est bien piézoélectrique et si la couche est bien ferroélectrique, alors dans ce cas le signal PFM doit s’effondrer car la polarisation ferroélectrique bascule à chaque demi-période du signal appliqué, ce qui a pour effet de faire baisser fortement l’amplitude détectée [39]. Ce phénomène ne se produira pas en cas de conduction ionique et l’amplitude du signal PFM continuera d’augmenter avec l’amplitude de la tension électrique. Une étude spectroscopique du signal PFM permettant de distinguer les effets linéaires des effets quadratiques a été également proposée pour discriminer conduction ionique et effet piézoélectrique (pour plus d’informations, voir la référence [40]).

4.8.3 Phénomènes d’oxydation et de claquage

L’application de tensions de l’ordre de quelques volts entre deux électrodes potentiellement très proches engendre des champs électriques très intenses (exacerbés encore par la forme de la pointe au rayon de courbure très faible) qui peuvent être à l’origine de phénomènes physiques intempestifs.

4.8.3.1 Oxydation

Quand on travaille à l’air, la surface de l’échantillon est recouverte d’une couche d’eau, laquelle forme un ménisque attaché à la pointe [41]. Le fort champ électrique est capable de dissocier les molécules d’eau et, dans certains cas, de fournir l’énergie nécessaire pour oxyder le matériau en cours d’étude [42]. Ce phénomène peut être utilisé sciemment pour créer des motifs d’oxydes avec une épaisseur de trait très fine, jusqu’à une dizaine de nanomètres de largeur pour quelques nanomètres de hauteur [43]. Le phénomène ne se produit que pour une seule polarité de la tension appliquée, et impose une limite de tension au-dessus de laquelle il sera nécessaire de travailler en atmosphère sèche pour limiter le phénomène.

4.8.3.2 Stress électrique et claquage

Les champs électriques très intenses appliqués à des couches diélectriques peuvent également provoquer le phénomène de claquage diélectrique, qui se définit comme une dégradation permanente de la couche au sein de laquelle apparaissent des chemins de conduction dus au fort champ électrique [44]. La zone concernée par le claquage devient conductrice après le passage du courant au point de ne plus pouvoir être considérée comme un isolant électrique. Le claquage peut intervenir lors d'une augmentation de la tension appliquée, permettant de définir une tension de claquage à partir de laquelle un courant traverse l'oxyde et varie exponentiellement avec la tension appliquée au-delà de cette limite. Le claquage peut également être une question de temps : une tension appliquée pendant un temps suffisamment important provoque le claquage de la couche. Plus la tension appliquée est importante, plus ce temps est court.

Dans certaines situations, claquage diélectrique et oxydation se combinent pour faire apparaître sur la surface de petits monticules (*hillocks*, voir la figure 28) dus à la fragilisation de la couche d'oxyde par l'injection d'espèces ioniques sous fort champ électrique, puis oxydation de la partie interfaciale entre l'oxyde et le substrat [45].

Ces phénomènes seront présents lorsqu'on essaiera de retourner la polarisation ferroélectrique en appliquant la tension entre la pointe et l'échantillon, et ce d'autant plus que la couche à l'étude est mince, provoquant la dégradation de la surface étudiée [46]. Il faudra donc toujours veiller à ce que les tensions appliquées pendant la lecture et pendant l'écriture de domaines soit toujours en dessous des seuils d'injection de courant et/ou d'oxydation de la surface pour éviter toute dégradation de l'échantillon.

Pour éviter l'injection de charges, la réalisation d'une courbe intensité-tension (I-V) est conseillée avant de commencer à tenter de retourner la polarisation, sur laquelle on vérifiera que la couche est bien diélectrique et ne laisse pas passer de courant. Si ce n'est pas le cas, la caractéristique permettra de repérer les tensions (positive et négative) de seuil d'injection de courant à ne pas dépasser pour ne pas risquer de dégrader la couche.

4.8.4 Profondeur sondée par la technique

La configuration géométrique particulière inhérente à l'imagerie par AFM rend légitime de se poser la question de la profondeur d'information de la PFM : est-ce que toute l'épaisseur de l'échan-

tillon contribue de manière égale à la construction du signal ou est-ce que certaines parties sont prépondérantes ?

Pour donner des éléments de réponse à cette question, il faut revenir à la définition du signal PFM vertical tel qu'il est exprimé par l'équation (9). ϵ_3 est une déformation *relative*, c'est-à-dire un nombre sans unité qu'il faut intégrer sur toute l'épaisseur e de l'échantillon pour obtenir la déformation **totale** dans la direction verticale, telle qu'elle est mesurée par PFM. Par ailleurs, la déformation dans la direction verticale est reliée au coefficient piézoélectrique comme indiqué par l'équation (9). En combinant ces deux données, il vient :

$$\int_0^e \epsilon_3 dz = \int_0^e d_{33} E_3 dz = d_{33} V \tag{13}$$

où V est la différence de potentiel appliquée entre la pointe et l'échantillon. La déformation mesurée, due à l'effet piézoélectrique, si elle dépend bien **en chaque point** du champ électrique (qui peut être faible dans le cas d'échantillons épais), sera fixée par la différence de potentiel appliquée. Ceci rend possible l'obtention d'un signal dans le cas de monocristaux, par exemple, d'épaisseur assez importante, malgré de relativement faibles tensions appliquées et donc de très faibles champs électriques dans le matériau.

Or, la simulation du champ électrique dans le système pointe/échantillon montre que le champ est très fort juste sous la pointe et diminue ensuite de manière très rapide (figure 29). La déformation relative (donc locale) étant proportionnelle au champ électrique, ce résultat indique que ce sont les zones situées à la périphérie de la pointe, donc celles qui se trouvent à faible profondeur, qui contribuent le plus en proportion à la déformation totale. Par conséquent, bien qu'il soit très difficile d'évaluer jusqu'à quelle profondeur les contributions sont encore significatives (cela dépend de la forme de la pointe), il ne faudra pas perdre de vue que **ce sont les couches proches de la surface**, typiquement située dans la première centaine de nanomètres sous la pointe, **qui fournissent la majeure partie du signal PFM**.

Les artefacts les plus sévères de la PFM sont l'**interaction électrostatique** et la **conduction ionique** qui peuvent dans certains cas faire apparaître des signaux PFM qui ne sont pas dus à la ferroélectricité. Le sens des cycles d'hystérésis et la rémanence des images permettent dans beaucoup de cas de repérer les artefacts. La technique est essentiellement une technique de surface : ce sont les couches situées à moins de 100 nm de la surface environ qui contribuent le plus au signal PFM.

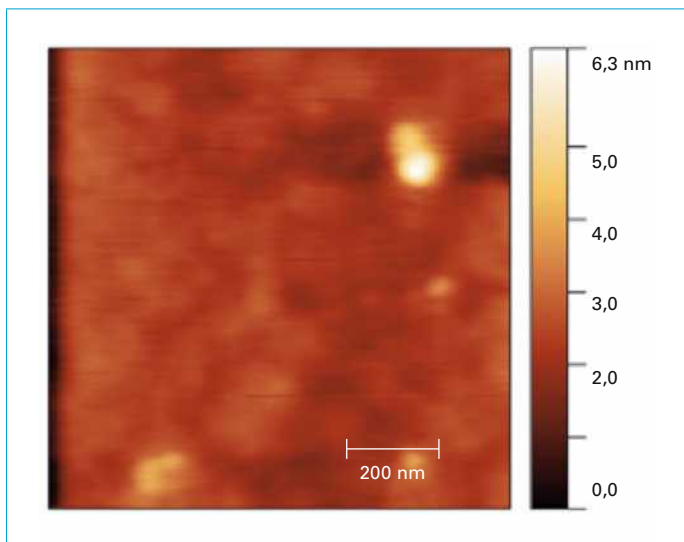


Figure 28 - Protubérance (en haut à droite) apparaissant lors de l'application d'une tension électrique de quelques volts sur une couche mince de $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ de 40 nm d'épaisseur [29]

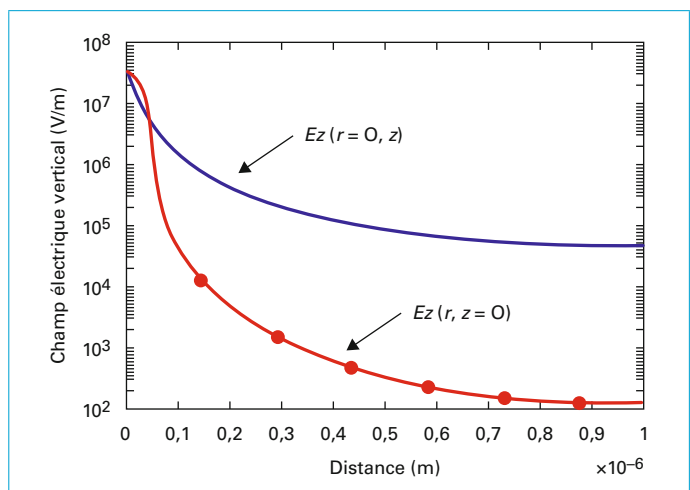


Figure 29 - Évolution de la composante verticale du champ électrique en fonction de la profondeur (en bleu) et de la distance radiale à la pointe (en rouge) [47]

4.8.5 Conclusion sur la fiabilité de la technique PFM

Bien que la PFM reste une technique largement utilisée et démocratisée (la plupart des constructeurs de microscopes proposent à présent des modes PFM intégrés dans leurs machines), nous avons montré qu'elle n'était pas exempte d'artefacts qui conduisent pour certains à une interprétation erronée du signal obtenu et à une mauvaise estimation des propriétés ferroélectriques des échantillons à étudier, voire à déclarer « ferroélectriques » des échantillons qui ne le sont pas car ils sont capables de produire du signal PFM à partir d'effets électrostatiques ou électrochimiques. Il est donc absolument nécessaire, comme pour beaucoup de techniques de caractérisation, de collecter le maximum d'informations sur les échantillons à étudier pour les corrélater aux images et spectroscopies obtenues par PFM. Nous avons déjà présenté le cas d'échantillons amorphes qui peuvent se comporter comme des électrets (c'est-à-dire produire une polarisation diélectrique temporaire similaire à la ferroélectricité mais disparaissant plus ou moins rapidement avec le temps), ou produire du signal PFM à partir du mouvement des lacunes d'oxygène [26] [48]. Dans certains cas limites, où conduction ionique, effets électrostatiques et piézoélectricité sont présents en même temps, il ne sera pas facile ni même possible de trancher par la seule technique PFM.

À retenir

- La technique PFM se décline en plusieurs modes, dont la PFM « verticale » donnant accès à la composante verticale de la polarisation diélectrique, et la composante « latérale » qui donne accès à la composante de la polarisation dans le plan de l'échantillon dans une direction perpendiculaire à celle de l'axe du levier.
- La technique PFM donne accès à une amplitude et à une phase de vibration. Les deux signaux combinés permettent de reconstituer dans une certaine mesure la direction de la polarisation en trois dimensions (à condition d'opérer une rotation physique de l'échantillon de 90°).
- Il est possible de renverser le sens de la polarisation à l'échelle locale en appliquant une tension suffisante entre pointe et échantillon.
- Il est possible d'opérer des cycles d'hystérésis locaux en utilisant plusieurs modes opératoires permettant de s'affranchir de certains artefacts, notamment électrostatiques.
- Le mode PFM possède de nombreux artefacts dont il faut être conscient(e) afin de ne pas interpréter les résultats de manière erronée.

5. Conclusion

Le mode *Piezoresponse Force Microscopy* de la microscopie à force atomique reste un outil formidable de détection et de contrôle de la polarisation ferroélectrique. Comme pour toute mesure obtenue par un instrument complexe, les artefacts qui peuvent en altérer l'interprétation doivent être gardés en tête pour éviter toute surinterprétation. Il reste que la PFM représente probablement le moyen le plus rapide et le mieux résolu spatialement pour obtenir une cartographie de la polarisation en comparaison des autres techniques évoquées dans cet article. Les différentes évolutions des modes liés à la microscopie à force atomique, par exemple la possibilité de faire des mesures de

courants locales (mode *Conductive AFM*) ou celles qui rendent possible l'enregistrement d'une courbe de résonance ou d'un cycle d'hystérésis en chaque pixel de l'image la rendent d'autant plus précieuse qu'elle peut être facilement couplée à des mesures mécaniques ou électriques qui viendront compléter la description du matériau avec la même résolution spatiale. Ceci rend une plateforme de mesure construite autour d'un AFM particulièrement attractive malgré les problèmes de quantification récurrents. C'est pour cela que la PFM s'est largement démocratisée au sein des groupes impliqués dans la croissance des ferroélectriques, leur caractérisation et leur intégration dans différents dispositifs.

Remerciements

Les auteurs voudraient remercier les personnes qui ont contribué à acquérir certaines des images et cycles présentés dans cet article, ou qui ont fourni les échantillons sur lesquels ces images et cycles ont été réalisés (par ordre alphabétique) : Véronique Bornand, Alexis Borowiak, Antoine Brugère, Ingrid Canero Infante, Benoît Giupponi, Sergio Gonzalez Casal, Antonin Grandfond, Wael Hourani, Thomas Maroussian, Simon Martin, Guillaume Nataf, Sylvain Pelloquin, Leonard Van Helden, Bertrand Vilquin.

6. Glossaire

AFM (*Atomic Force Microscopy*)

La microscopie à force atomique est une technique de microscopie basée sur l'utilisation d'une pointe solidaire d'un levier, approchée au contact ou à une très faible distance (quelques nanomètres) de la surface à étudier. Le contrôle de la déflexion du levier permet de réaliser une cartographie de la topographie avec une résolution spatiale nanométrique.

DFRT (*Dual Frequency Resonance Tracking*)

Le mode DFRT permet de décaler la fréquence d'excitation électrique de l'échantillon piézoélectrique de manière que la distance entre la fréquence d'excitation et la fréquence de résonance du système reste constante.

C-AFM (*Conductive AFM*)

Le mode C-AFM permet d'opérer une mesure de courant en appliquant une tension entre la pointe de l'AFM et l'échantillon. Plusieurs gammes de mesure sont possibles jusqu'à des valeurs aussi basses que quelques dizaines de femtoampères.

Détection synchrone ; *Lock-in amplifier*

Une détection synchrone permet de détecter un signal périodique même lorsqu'il est très faible ou noyé dans un bruit important. La détection synchrone fonctionne donc comme un filtre passe-bande très puissant. Elle est particulièrement performante quand le signal à détecter est de fréquence connue, par exemple le signal piézoélectrique généré par une tension de fréquence déterminée par un générateur de tension.

Cycle d'hystérésis ; *Hysteresis loop*

Un cycle d'hystérésis est caractéristique des matériaux ferroïques dans lesquels un stimulus *S* provoque le changement d'une variable d'état *P*. La courbe *P(S)* est fortement non linéaire et ne passe pas par le même chemin pour des valeurs de *S* croissantes ou décroissantes : *P(S)* décrit un cycle d'hystérésis.

Détection et contrôle de la ferroélectricité à l'échelle nanométrique

par **Brice GAUTIER**

Professeure des universités
Institut des nanotechnologies de Lyon

et **David ALBERTINI**

Ingénieur de recherche CNRS
Institut des nanotechnologies de Lyon

Sources bibliographiques

- [1] VALASEK (J.). – *Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt*. In: Phys. Rev., 17, p. 475-481, DOI : 10.1103/PhysRev.17.475 (4 avr. 1921).
- [2] WHATMORE (W.R.) et al. – *Rapid reconstruction of a strong nonlinear property by a multiple lock-in technique*. In: Physical Review B, 85, p. 165426, DOI : 10.1063/1.589143 (2012).
- [3] KAWAI (S.) et al. – *100 years of ferroelectricity: a celebration*. In: Appl. Phys. Lett. Materials, 9, p. 070401, DOI : 10.1103/PhysRevB.85.165426 (2021).
- [4] SCOTT (J.) et PAZ DE ARAUJO (C.A.). – *Ferroelectric memories*. In: Science, 246.4936, p. 1400-1405, DOI : {10.1116/1.589143} (1989).
- [5] BALLANDRAS (S.) et al. – *A novel surface wave transducer based on periodically poled piezoelectric domain*. In: IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition Jointly with the 17th European Frequency and Time Forum, 2003. Proceedings of the 2003, p. 893-896, DOI : 10.1109/FREQ.2003.1275208 (2003).
- [6] KWELI (G.H.) et al. – *Structures of the ferroelectric phases of barium titanate*. In: The Journal of Physical Chemistry, 97.10, p. 2368-2377, DOI : 10.1021/j100112a043 (1993).
- [7] LEE (D.) et al. – *Mixed Bloch-Néel-Ising character of 180° ferroelectric domain walls*. In: Phys. Rev. B, 80, p. 060102, DOI : 10.1103/PhysRevB.80.060102 (2009).
- [8] CHERIFI-HERTEL (S.) et al. – *Non-Ising and chiral ferroelectric domain walls revealed by nonlinear optical microscopy*. In: Nature Communications, 8.1, p. 15768, ISSN : 2041-1723, DOI : 10.1038/ncomms15768 (2017).
- [9] SEIDEL (J.) et al. – *Conduction at domain walls in oxide multiferroics*. In: Nature Materials, 8.3, p. 229-234, ISSN : 1476-4660, DOI : 10.1038/nmat2373 (2009).
- [10] MERZ (W.J.). – *Domain Properties in BaTiO₃*. In: Phys. Rev., 88, p. 421-422, DOI : 10.1103/PhysRev.88.421 (2 oct. 1952).
- [11] FIEBIG (M.) et al. – *Probing of ferroelectric surface and bulk domains in RMnO₃ (R = Y, Ho) by second harmonic generation*. In: Phys. Rev. B, 66, p. 144102, DOI : 10.1103/PhysRevB.66.144102 (14 oct. 2002).
- [12] OZAKI (T.), FUJII (K.) et AOYAGI (S.). – *Polarities of ferroelectric 180° domains observed using scanning electron microscopy and a liquid toner method in an uncoated triglycine sulfate crystal*. In: Journal of Applied Physics, 80.3, p. 1697-1703, DOI : 10.1063/1.362980 (1996).
- [13] BARRY (I.E.) et al. – *Microstructuring of lithium niobate using differential etch-rate between inverted and non-inverted ferroelectric domains*. In: Materials Letters, 37.4, p. 246-254, DOI : https://www.doi.org/10.1016/S0167-577X(98)00100-1 (1998).
- [14] HUNNESTAD (K.A.) et al. – *Characterization of ferroelectric domain walls by scanning electron microscopy*. In: Journal of Applied Physics, 128.19, p. 191102, DOI : 10.1063/5.0029284 (2020).
- [15] CAMPANINI (M.) et al. – *Buried In-Plane Ferroelectric Domains in Fe-Doped Single-Crystalline Aurivillius Thin Films*. In: ACS Applied Electronic Materials, 1.6, p. 1019-1028, DOI : 10.1021/acsaem.9b00180 (2019).
- [16] RIVOAL (J.-C.) et FRETIGNY (C.). – *Microscopie à force atomique*. In : Les Techniques de l'Ingénieur [R 1 394], DOI : 10.51257/a-v-1-r1394 (2005).
- [17] GUTHNER (P.) et DRANSFELD (K.). – *Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy*. In: Applied Physics Letters, 61.9, p. 1137-1139, DOI : 10.1063/1.107693 (1992).
- [18] GRUVERMAN (A.), AUCIELLO (O.) et TOKUMOTO (H.). – *Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films*. In: Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 14.2, p. 602-605, DOI : 10.1116/1.589143 (1996).
- [19] HARNAGEA (C.). – *Local piezoelectric response and domain structures in ferroelectric thin films investigated by voltage-modulated force microscopy*. Thèse de doctorat Halle, Germany : Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg (2001).
- [20] YAN (Z.) et al. – *Growth of high-quality hexagonal ErMnO₃ single crystals by the pressurized floating-zone method*. In: Journal of Crystal Growth, 409, p. 75-79, ISSN : 0022-0248, DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2014.10.006 (2015).
- [21] MEIER (D.) et al. – *Anisotropic conductance at improper ferroelectric domain walls*. In: Nature Materials, 11.4, p. 284-288, ISSN : 1476-4660, DOI : 10.1038/nmat3249 (avr. 2012).
- [22] GAUTIER (B.) et BORNAND (V.). – *Nanoscale observation of the distribution of the polarization orientation of ferroelectric domains in lithium niobate thin films*. In: Thin Solid Films, 515, p. 1592-1596, DOI : 10.1016/j.tsf.2006.05.051 (2006).
- [23] KALININ (S.V.) et al. – *Vector Piezoresponse Force Microscopy*. In: Microscopy and Microanalysis, 12.3, p. 206-220, DOI : 10.1017/S1431927606060156 (2006).
- [24] SAWYER (C.B.) et TOWER (C.H.). – *Rochelle Salt as a Dielectric*. In: Phys. Rev., 35, p. 269-273, DOI : 10.1103/PhysRev.35.269 (1930).
- [25] MARTIN (S.). – *Caractérisation électrique multi-échelle d'oxydes minces ferroélectriques*. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2016).
- [26] BOROWIAK (A.) et al. – *Electromechanical response of amorphous LaAlO₃ thin film probed by scanning probe microscopies*. In:

- Applied Physics Letters, 105.1, DOI : 10.1063/1.4889853 (juill. 2014).
- [27] BRUGERE (A.), GIDON (S.) et GAUTIER (B.). – *Abnormal switching of ferroelectric domains created by the tip of an atomic force microscope in a congruent LiTaO₃ single-crystal thin film*. In: Journal of Applied Physics, 110.2, p. 024102, DOI : 10.1063/1.3607302 (2011).
- [28] PARUCH (P.), TYBELL (T.) et TRISCONE (J.-M.). – *Nanoscale control of ferroelectric polarization and domain size in epitaxial Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films*. In: Applied Physics Letters, 79.4, p. 530-532, DOI : 10.1063/1.1388024 (2001).
- [29] GONZALEZ CASAL (S.). – *Electromechanical control of ferroelectric domains in Pb(Zr, Ti)O₃ and BiFeO₃ thin films*. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2021).
- [30] JUNGK (T.), HOFFMANN (A.) et SOERGL (E.). – *Consequences of the background in piezoresponse force microscopy on the imaging of ferroelectric domain structures*. In: Journal of Microscopy, 227.1, p. 72-78, DOI : 10.1111/j.1365-2818.2007.01783.x (2007).
- [31] JUNGK (T.), HOFFMANN (A.) et SOERGL (E.). – *Quantitative analysis of ferroelectric domain imaging with piezoresponse force microscopy*. In: Applied Physics Letters, 89.16, p. 163507, DOI : 10.1063/1.2362984 (2006).
- [32] CARON (A.) et al. – *Imaging using lateral bending modes of atomic force microscope cantilevers*. In: Applied Physics Letters, 85.26, p. 6398-6400, DOI : 10.1063/1.1833553 (2004).
- [33] RODRIGUEZ (B.J.) et al. – *Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy*. In: Nanotechnology, 18.47, p. 475504, DOI : 10.1088/0957-4484/18/47/475504 (oct. 2007).
- [34] JESSE (S.) et al. – *The band excitation method in scanning probe microscopy for rapid mapping of energy dissipation on the nanoscale*. In: Nanotechnology, 18.43, p. 435503, DOI : 10.1088/0957-4484/18/43/435503 (sept. 2007).
- [35] JESSE (S.). – *Dynamic behaviour in piezoresponse force microscopy*. In: Nanotechnology, 17.6, p. 1615-1628, DOI : 10.1088/0957-4484/17/6/014 (2006).
- [36] BOROWIAK (A.). – *Contribution à la compréhension du contraste lors de la caractérisation à l'échelle nanométrique des couches minces ferroélectriques par Piezoresponse Force Microscopy*. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2013).
- [37] DAS (S.) et al. – *Controlled manipulation of oxygen vacancies using nanoscale flexoelectricity*. In: Nature Communications, 8.1, p. 615, DOI : 10.1038/s41467-017-00710-5 (2017).
- [38] MOROZOVSKA (A.N.), ELISEEV (E.A.) et KALININ (S.V.). – *Electrochemical strain microscopy with blocking electrodes: The role of electromigration and diffusion*. In: Journal of Applied Physics, 111.1, p. 014114, DOI : 10.1063/1.3675508 (2012).
- [39] STRELCOV (E.) et al. – *Role of measurement voltage on hysteresis loop shape in Piezoresponse Force Microscopy*. In: Applied Physics Letters, 101.19, p. 192902, DOI : 10.1063/1.4764939 (2012).
- [40] CHEN (Q.N.) et al. – *Mechanisms of electromechanical coupling in strain based scanning probe microscopy*. In: Applied Physics Letters, 104.24, p. 242907, DOI : 10.1063/1.4884422 (2014).
- [41] WEEKS (B.L.) et DEYOREO (J.). – *Dynamic meniscus growth at a scanning probe tip in contact with a gold substrate*. In: The Journal of Physical Chemistry. B, 110.21, p. 10231-10233, DOI : 10.1021/jp0615914 (2006).
- [42] TELLO (M.) et GARCIA (R.). – *Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact atomic-force microscopy methods*. In: Applied Physics Letters, 79.3, p. 424-426, DOI : 10.1063/1.1385582 (2001).
- [43] RYU (Y.K.) et GARCIA (R.). – *Advanced oxidation scanning probe lithography*. In: Nanotechnology, 28.14, p. 142003, DOI : 10.1088/1361-6528/aa5651, URL : <https://www.doi.org/10.1088/1361-6528/aa5651> (mar. 2017).
- [44] SUNE (J.). – *New physics-based analytic approach to the thin-oxide breakdown statistics*. In: IEEE Electron Device Letters, 22.6, p. 296-298, DOI : 10.1109/55.924847 (2001).
- [45] GRANDFOND (A.) et al. – *Spurious phenomena occurring during current measurement on ultra-thin dielectric layers: from electrothermal effects to surface damage*. In: Journal of Applied Physics, 115(13), p. 134103, URL : <https://www.hal.archives-ouvertes.fr/hal-01489890> (2014).
- [46] KALININ (S.V.) et al. – *The Role of Electrochemical Phenomena in Scanning Probe Microscopy of Ferroelectric Thin Films*. In: ACS Nano, 5.7, p. 5683-5691, ISSN : 1936-0851, DOI : 10.1021/nn2013518 (juil. 2011).
- [47] BRUGÈRE (A.). – *Cinétique de formation et stabilité des domaines ferroélectriques créés par un Microscope à Force Atomique : étude de films minces monocristallins de LiTaO₃ en vue d'applications mémoires*. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2011).
- [48] MORENO VILLAVICENCIO (M.) et al. – *Ionic migrations during electric field application in Lanthanum Aluminate investigated by Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry and Piezoresponse Force Microscopy combined methodology*. In: J. Vac. Sci. Technol., B 38, DOI : 10.1116/6.0000114 (2020).

À lire également dans nos bases

RIVOAL (J.C.) et FRETIGNY (C.). – *Microscopie à force atomique (AFM) [R 1 394]*, base mécanique (2005).

Gagnez du temps et sécurisez vos projets en utilisant une source actualisée et fiable



RÉDIGÉE ET VALIDÉE
PAR DES EXPERTS




MISE À JOUR
PERMANENTE



100 % COMPATIBLE
SUR TOUS SUPPORTS
NUMÉRIQUES



SERVICES INCLUS
DANS CHAQUE OFFRE

- > + de 340 000 utilisateurs chaque mois
- > + de 10 000 articles de référence et fiches pratiques
- > Des Quiz interactifs pour valider la compréhension 

SERVICES ET OUTILS PRATIQUES



Questions aux experts*

Les meilleurs experts techniques et scientifiques vous répondent



Articles Découverte

La possibilité de consulter des articles en dehors de votre offre



Dictionnaire technique multilingue

45 000 termes en français, anglais, espagnol et allemand



Archives

Technologies anciennes et versions antérieures des articles



Info parution

Recevez par email toutes les nouveautés de vos ressources documentaires

*Questions aux experts est un service réservé aux entreprises, non proposé dans les offres écoles, universités ou pour tout autre organisme de formation.

Les offres Techniques de l'Ingénieur

INNOVATION

- Éco-conception et innovation responsable
- Nanosciences et nanotechnologies
- Innovations technologiques
- Management et ingénierie de l'innovation
- Smart city – Ville intelligente

MATÉRIAUX

- Bois et papiers
- Verres et céramiques
- Textiles
- Corrosion – Vieillessement
- Études et propriétés des métaux
- Mise en forme des métaux et fonderie
- Matériaux fonctionnels. Matériaux biosourcés
- Traitements des métaux
- Élaboration et recyclage des métaux
- Plastiques et composites

MÉCANIQUE

- Frottement, usure et lubrification
- Fonctions et composants mécaniques
- Travail des matériaux – Assemblage
- Machines hydrauliques, aérodynamiques et thermiques
- Fabrication additive – Impression 3D

ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ

- Sécurité et gestion des risques
- Environnement
- Génie écologique
- Technologies de l'eau
- Bruit et vibrations
- Métier : Responsable risque chimique
- Métier : Responsable environnement

ÉNERGIES

- Hydrogène
- Ressources énergétiques et stockage
- Froid industriel
- Physique énergétique
- Thermique industrielle
- Génie nucléaire
- Conversion de l'énergie électrique
- Réseaux électriques et applications

GÉNIE INDUSTRIEL

- Industrie du futur
- Management industriel
- Conception et production
- Logistique
- Métier : Responsable qualité
- Emballages
- Maintenance
- Traçabilité
- Métier : Responsable bureau d'étude / conception

ÉLECTRONIQUE – PHOTONIQUE

- Électronique
- Technologies radars et applications
- Optique – Photonique

TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION

- Sécurité des systèmes d'information
- Réseaux Télécommunications
- Le traitement du signal et ses applications
- Technologies logicielles – Architectures des systèmes
- Sécurité des systèmes d'information

AUTOMATIQUE – ROBOTIQUE

- Automatique et ingénierie système
- Robotique

INGÉNIERIE DES TRANSPORTS

- Véhicule et mobilité du futur
- Systèmes aéronautiques et spatiaux
- Systèmes ferroviaires
- Transport fluvial et maritime

MESURES – ANALYSES

- Instrumentation et méthodes de mesure
- Mesures et tests électroniques
- Mesures mécaniques et dimensionnelles
- Qualité et sécurité au laboratoire
- Mesures physiques
- Techniques d'analyse
- Contrôle non destructif

PROCÉDÉS CHIMIE – BIO – AGRO

- Formulation
- Bioprocédés et bioproductions
- Chimie verte
- Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique
- Agroalimentaire

SCIENCES FONDAMENTALES

- Mathématiques
- Physique Chimie
- Constantes physico-chimiques
- Caractérisation et propriétés de la matière

BIOMÉDICAL – PHARMA

- Technologies biomédicales
- Médicaments et produits pharmaceutiques

CONSTRUCTION ET TRAVAUX PUBLICS

- Droit et organisation générale de la construction
- La construction responsable
- Les superstructures du bâtiment
- Le second œuvre et l'équipement du bâtiment
- Vieillessement, pathologies et réhabilitation du bâtiment
- Travaux publics et infrastructures
- Mécanique des sols et géotechnique
- Préparer la construction
- L'enveloppe du bâtiment
- Le second œuvre et les lots techniques

OFFRE



Mesures mécaniques et dimensionnelles

Mesures dimensionnelles, optiques ou mécaniques : trois domaines de la métrologie au service de la qualité.
Ref : TIP673WEB

PRÉSENTATION

L'étude détaillée des différents types de capteurs, pour les mesures dimensionnelles sans contact (optiques) ou avec contact,
L'explication des normes,
Les mesures effectuées dans le domaine de l'acoustique et des vibrations,
Toutes les mesures dans le domaine optique, avec leurs applications.

VOTRE COMMANDE :

Référence	Titre de l'ouvrage	Prix unitaire H.T	Qté	Prix total H.T
TIP673WEB	Mesures mécaniques et dimensionnelles	1 355 €	1	1 355 €
Total H.T en €				1 355 €
T.V.A : 5,5%				74,53 €
Total TTC en €				1 429,53 €

VOS COORDONNÉES :

Civilité M. Mme

Prénom _____

Nom _____

Fonction _____

E-mail _____

Raison sociale _____

Adresse _____

Code postal _____

Ville _____

Pays _____

Date :

Signature et cachet obligatoire

CONDITIONS GÉNÉRALES DE VENTE

Conditions générales de vente détaillées sur simple demande ou sur www.technique-ingenieur.fr

Si vous n'êtes pas totalement satisfait, vous disposeriez d'un délai de 15 jours à compter de la réception de l'ouvrage pour le retourner à vos frais par voie postale. Livraison sous 30 jours maximum.