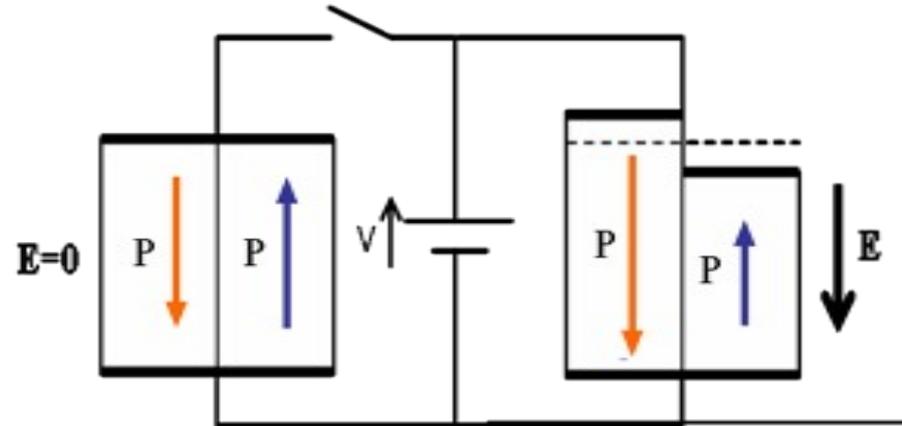
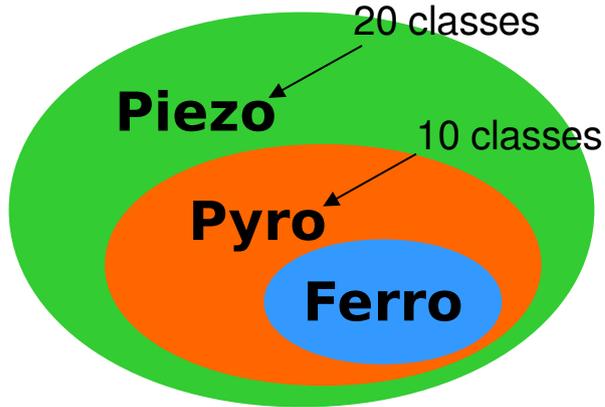


Piezoresponse Force Microscopy (PFM)

et

Dual Frequency Resonance Tracking PFM

32 classes cristallines



Effet piézoélectrique :

Direct : Contrainte mécanique = apparition d'une charge (polarisation)

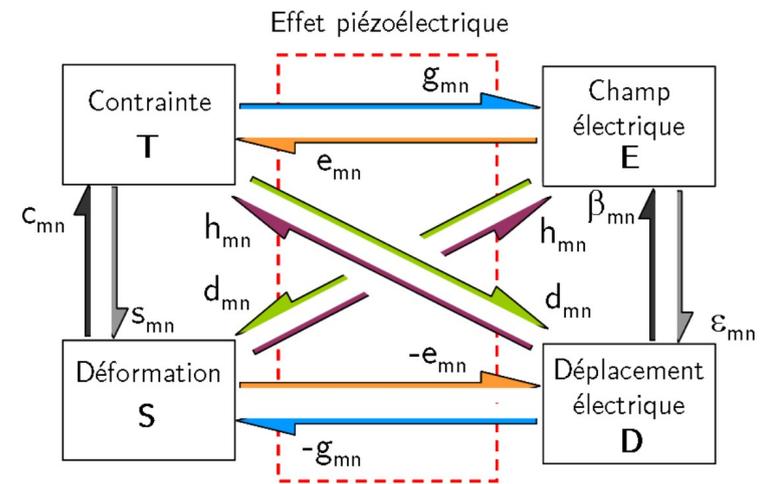
$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}$$

polarisation
contrainte

Inverse : Application d'une tension (d'un champ électrique) et apparition d'une déformation => contraction ou allongement du matériau

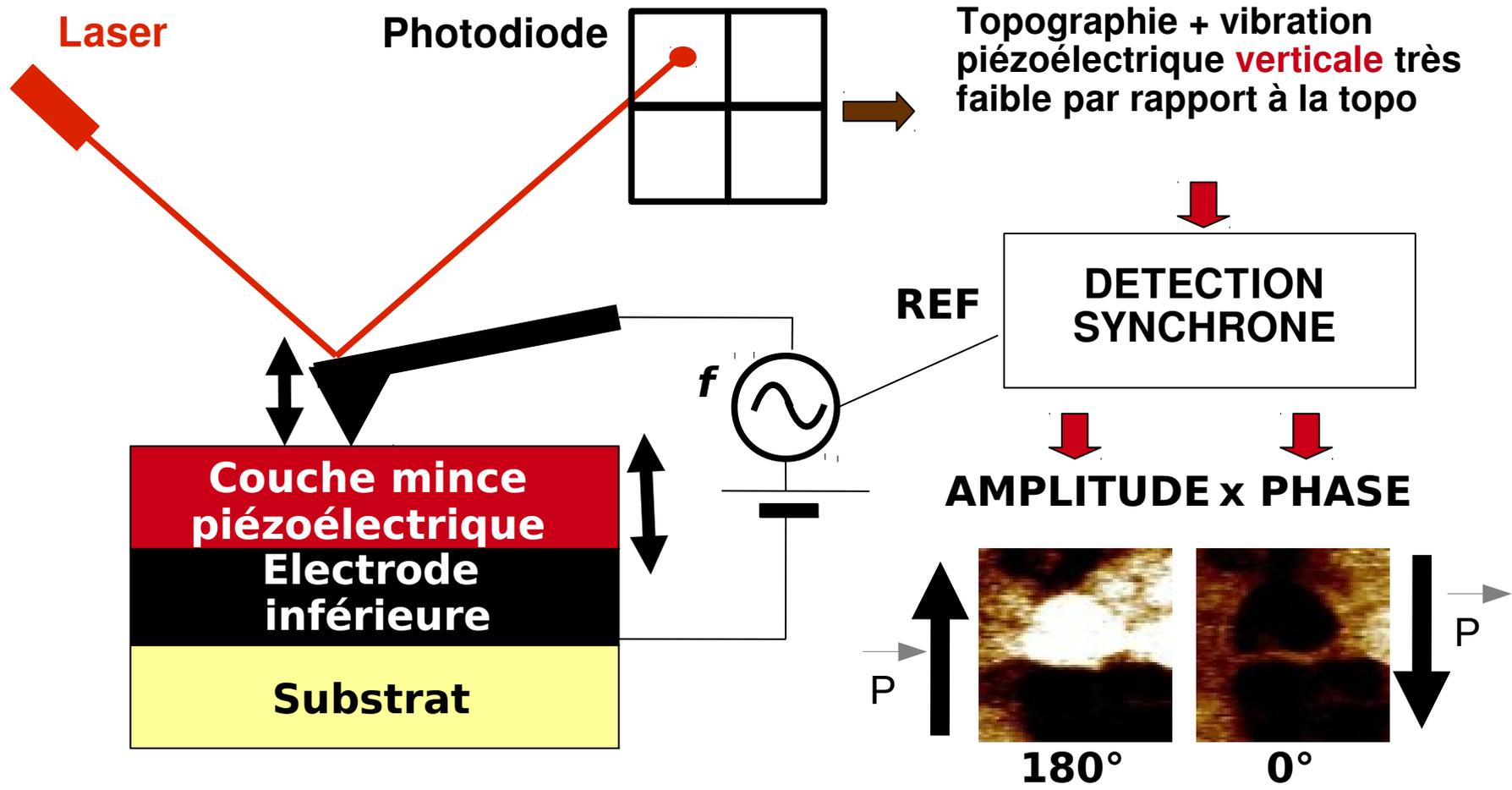
$$\epsilon_i = d_{ijk} E_{jk}$$

déformation
champ électrique

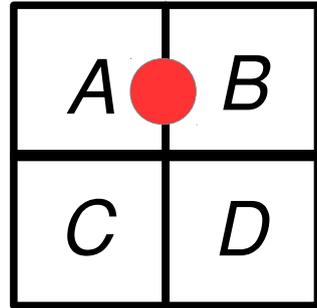


Piezoresponse Force Microscopy

Mesure de la ferroélectricité par l'effet piézo-électrique inverse => vibration de la couche sous l'effet d'une tension alternative



Les domaines anti-parallèles vibrent en opposition de phase

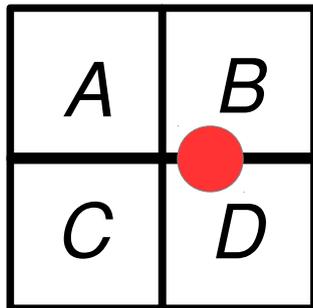
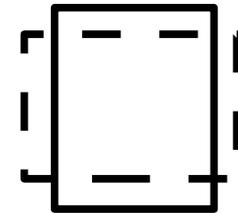
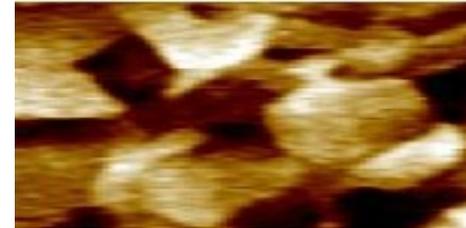


$$(A+B) - (C+D)$$

Déflexion verticale

Mouvement vertical dans le sens du champ appliqué
Le signal est dû au coefficient d_{33}

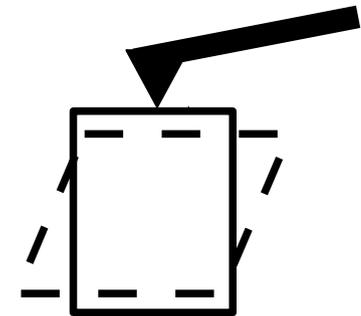
out of-plane



$$(B+D) - (A+C)$$

Déflexion latérale (tangage)

Mouvement de cisaillement
Le signal est dû au coefficient d_{15}

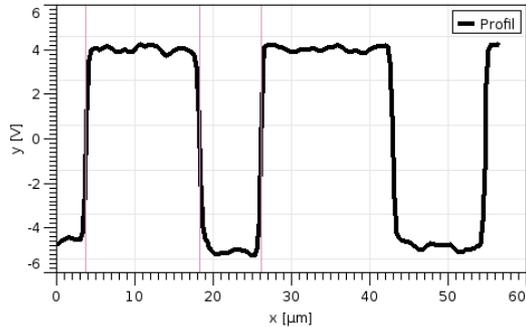


in-plane



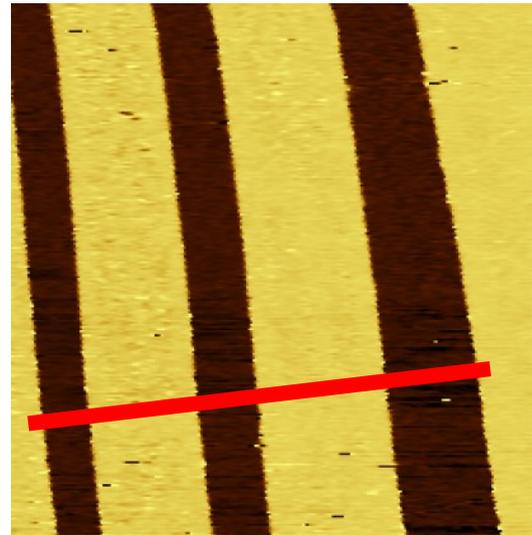
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Tenseur piézoélectrique pour un matériau tetragonal 4mm



PFM phase : ϕ

Echantillon : PPLN, S. Ballandras, Besançon



Idéalement : 180° entre les domaines anti-parallèles



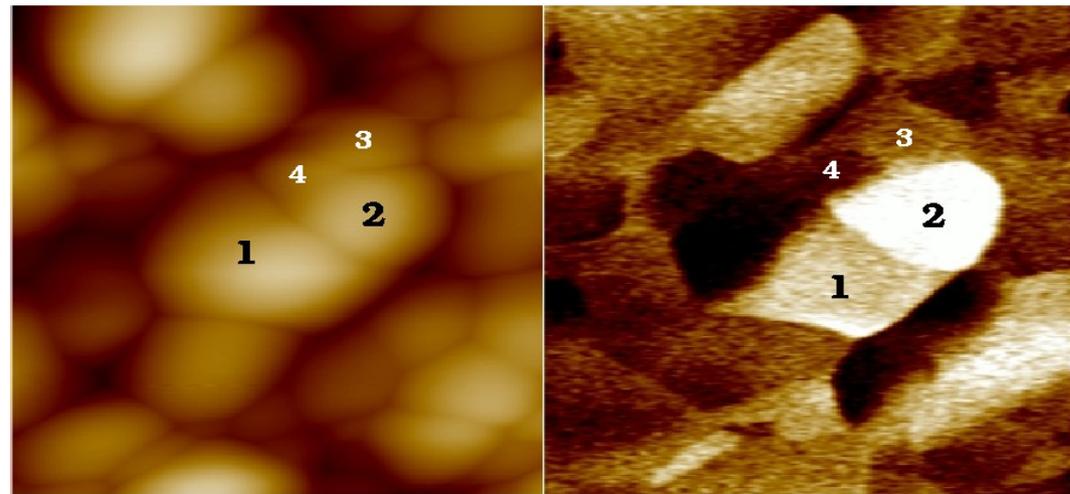
PFM amplitude A_{PFM}

Echantillon : A. Waroquet, M. Guilloux-Viry, Rennes

Echantillon : LiNbO_3 , V. Bornand, Montpellier

Signal PFM « mixte »

$$S_{PFM} = A_{PFM} \times \cos(\varphi)$$

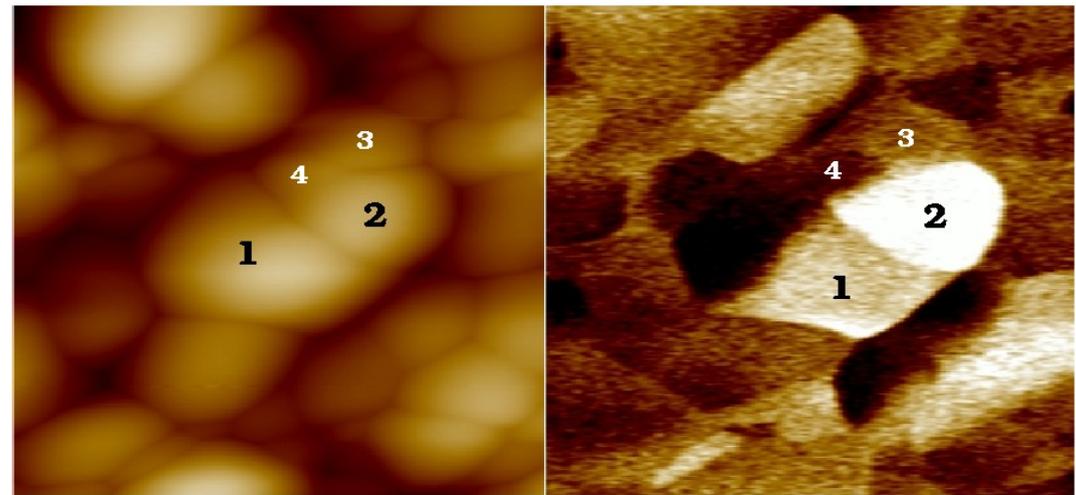
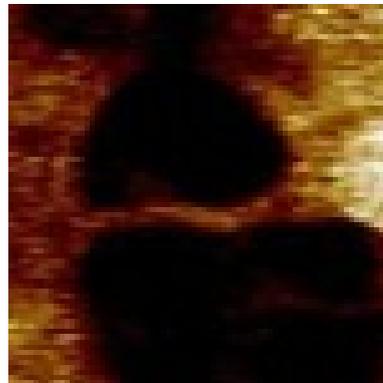
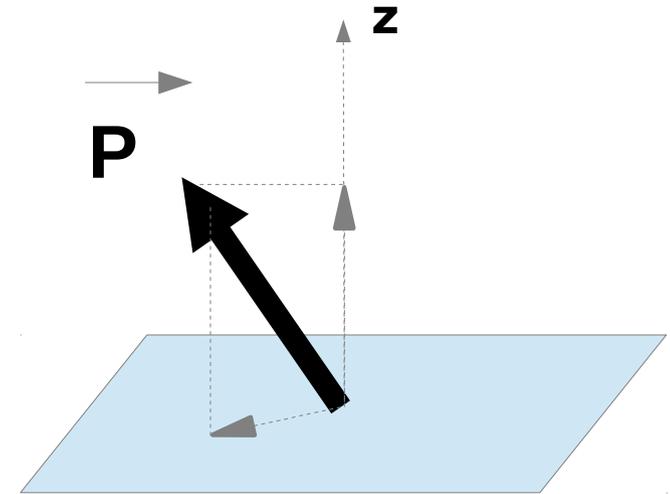


Mode PFM vertical ("out of plane") ou VPFM

On a accès à la **projection** du vecteur polarisation le long de l'axe z.

Pas de signal si :

- La polarisation est dans le plan de la surface
- La surface n'est pas piézo-électrique (donc pas ferroélectrique)

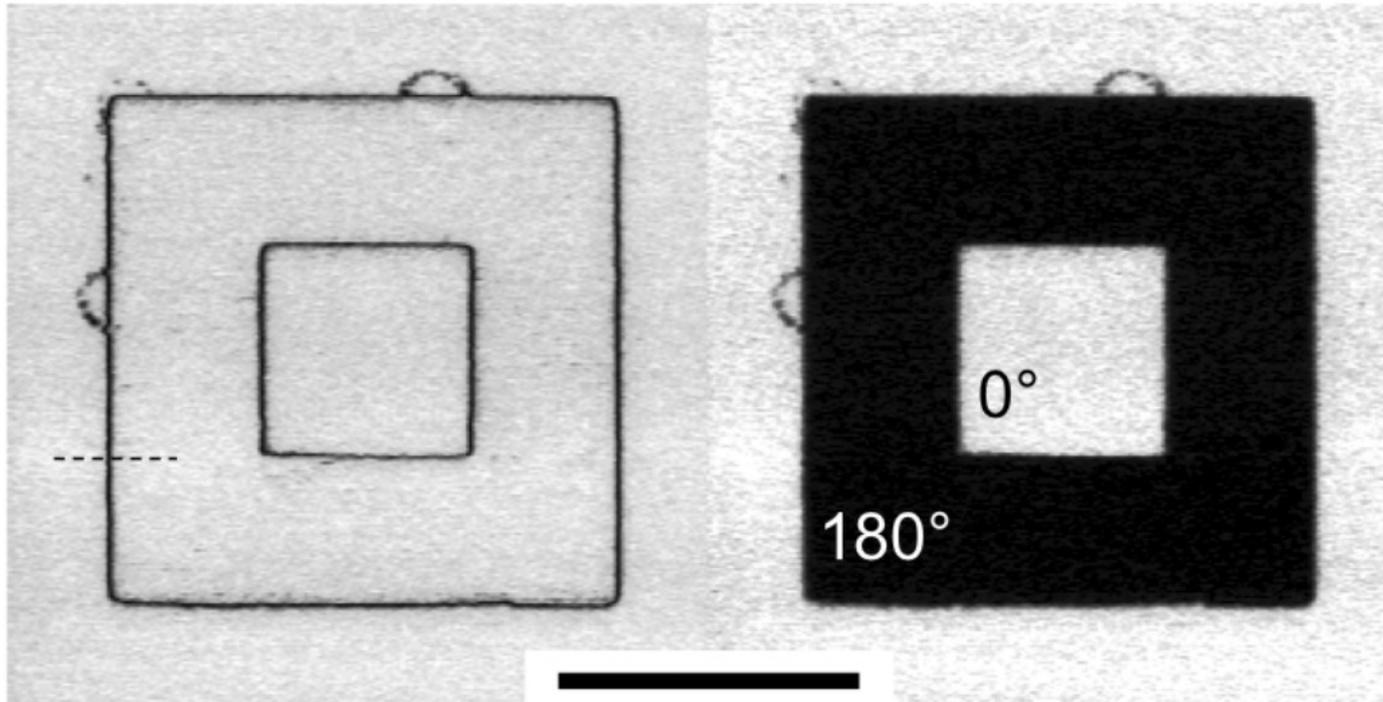


Cartographie des domaines ferroélectriques

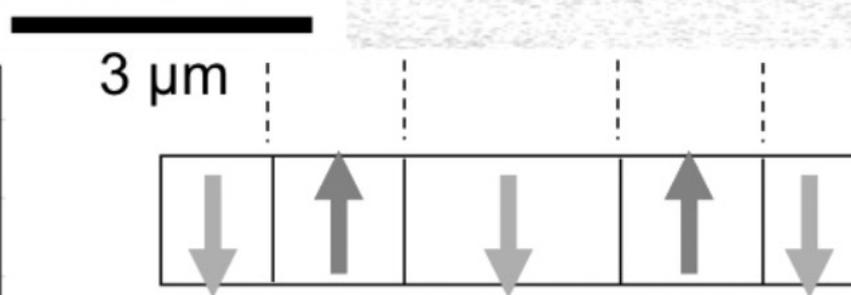
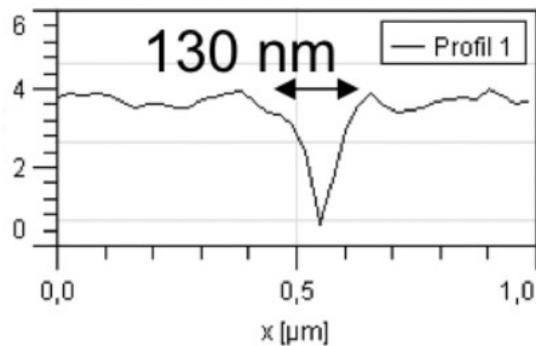
(composante perpendiculaire à la surface) :
LiNbO₃. On note l'excellente résolution spatiale

Norme

Phase

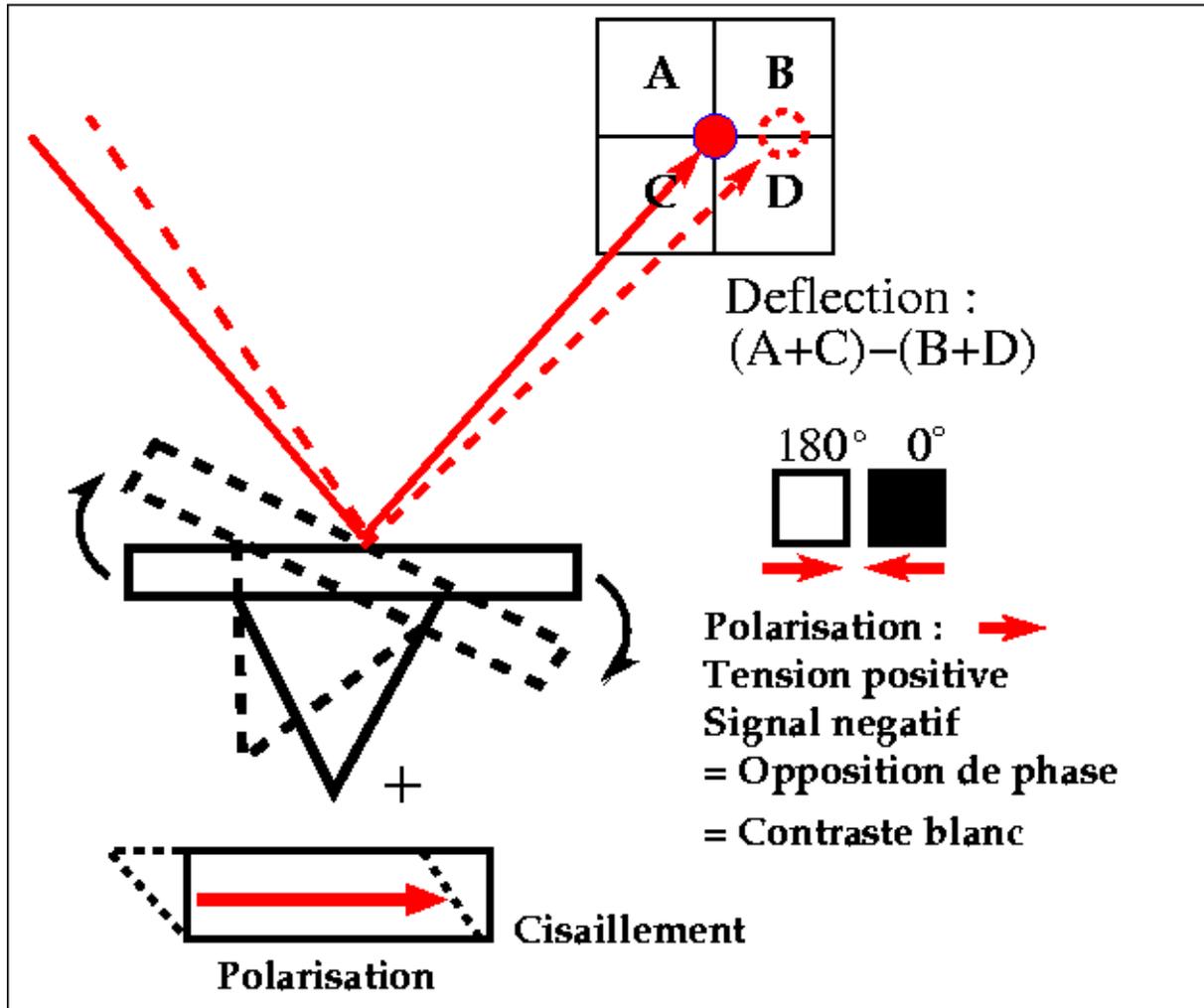


Les domaines anti-parallèles vibrent en opposition de phase (180°) et les amplitudes de vibration sont identiques

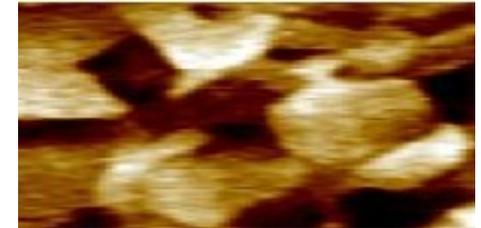


Images : thèse d'Antoine Brugère, INSA de Lyon

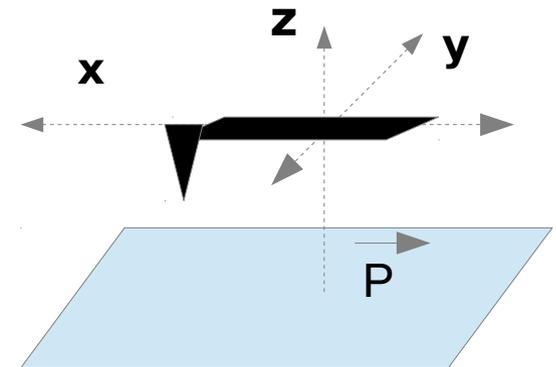
possibilité de mesurer la composante dans le plan de la surface (in-plane) **perpendiculaire** au levier



out of-plane

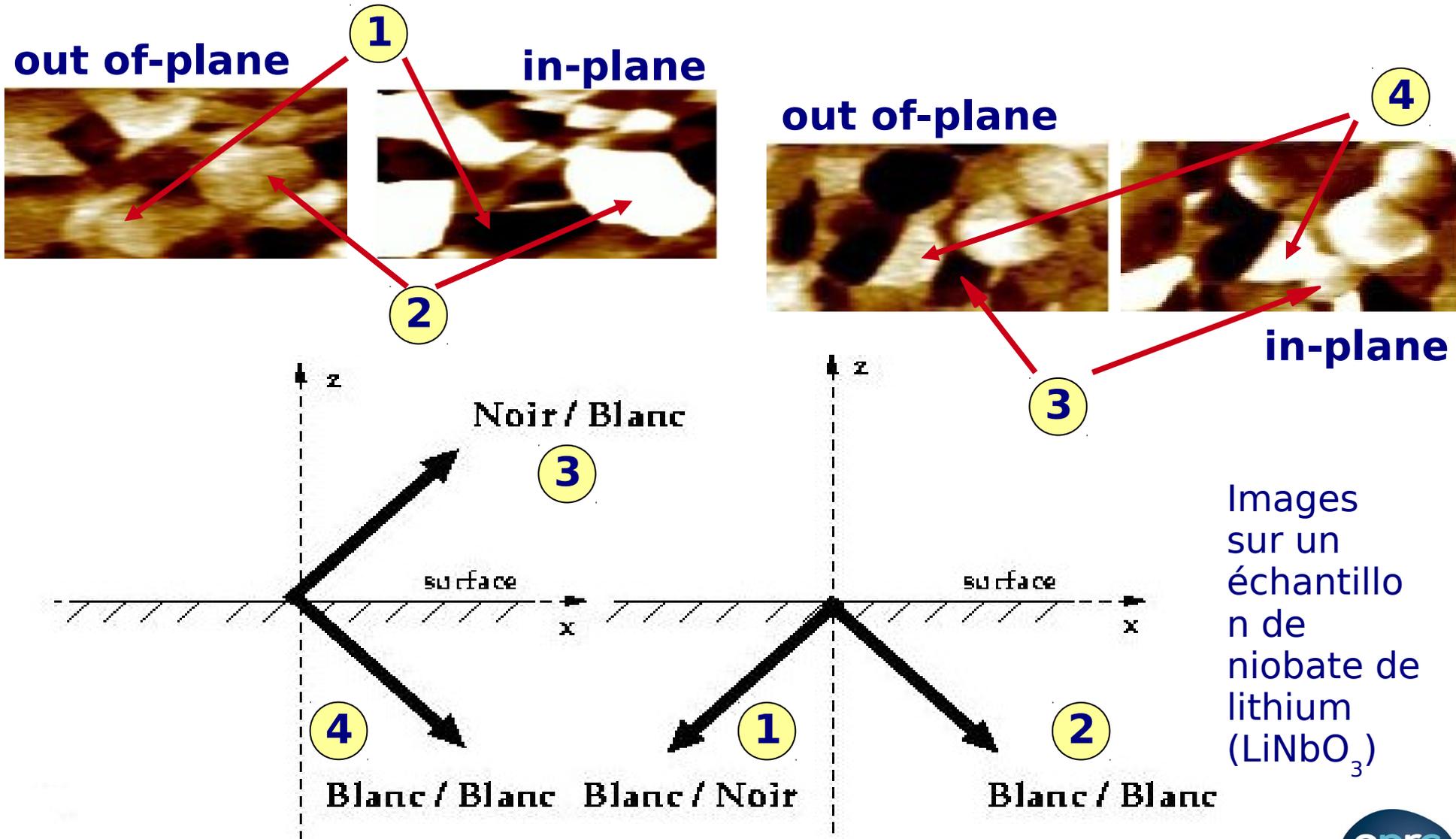


in-plane

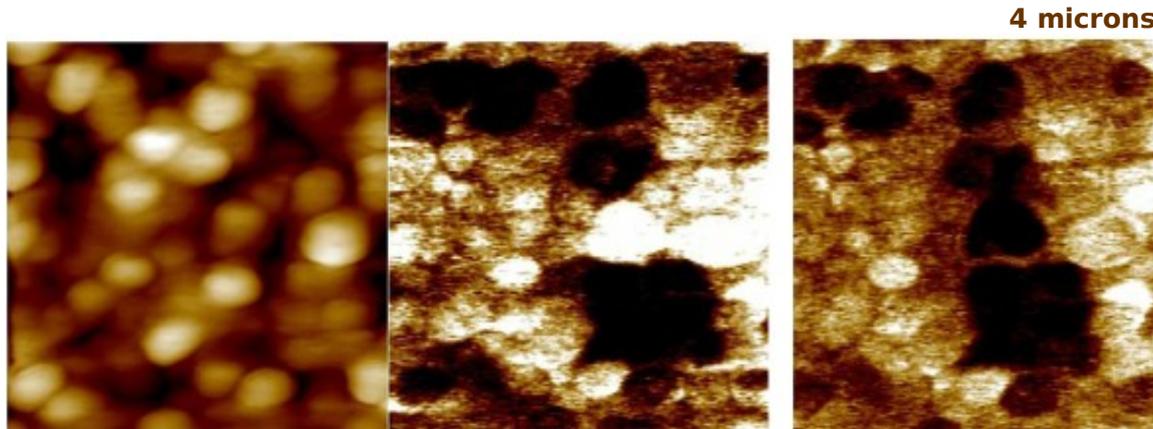


La composante in-plane **parallèle** au levier (direction x) reste inaccessible

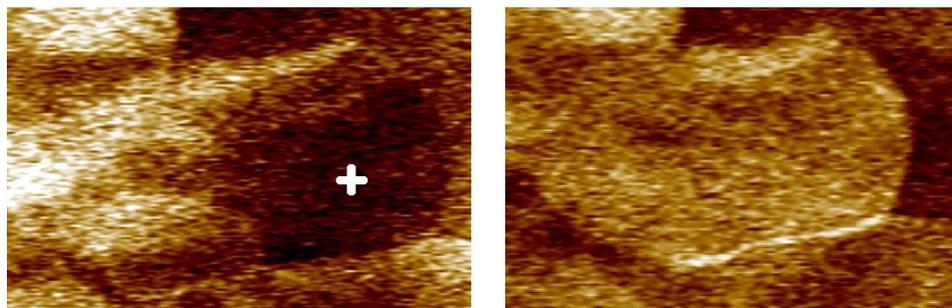
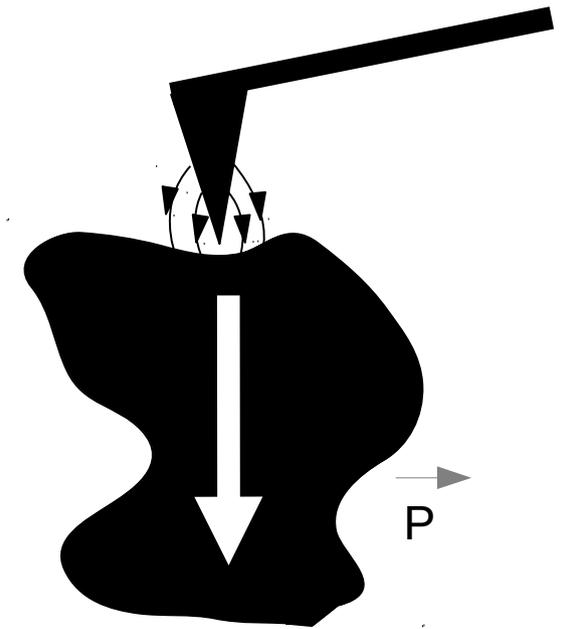
Composer les images dans et hors du plan permet de mieux connaître l'orientation de la polarisation : certains domaines apparaissent anti-parallèles sur l'image PFM hors du plan de surface mais ne le sont pas.



On peut forcer la polarisation à adopter une orientation précise par application d'une tension suffisante ($> E_c$) entre pointe et échantillon

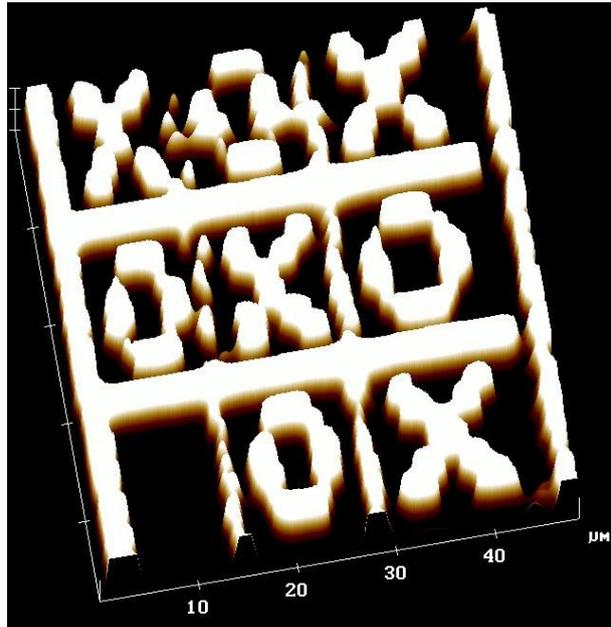


Retournement local de la polarisation
(ici sur PbZrTiO_3 : PZT)

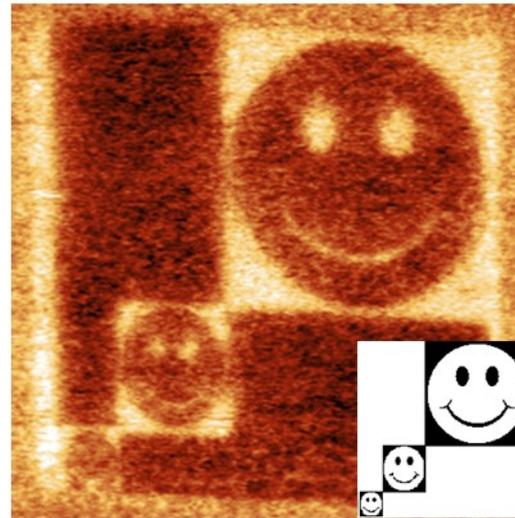


ici sur $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$:
SBN)

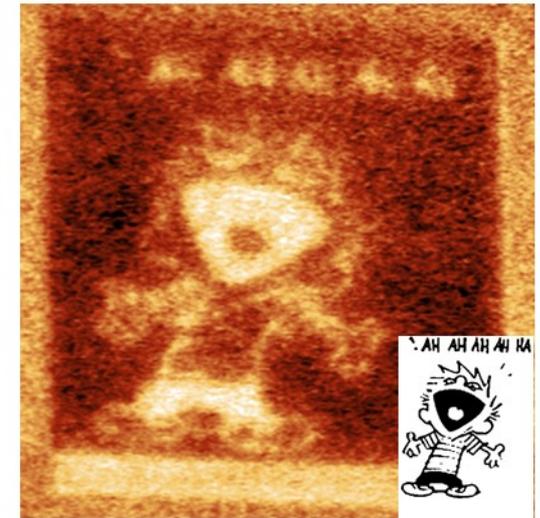
Possibilité de réaliser n'importe quel motif de polarisation



Réalisation : Antoine Brugère, CEA/LETI

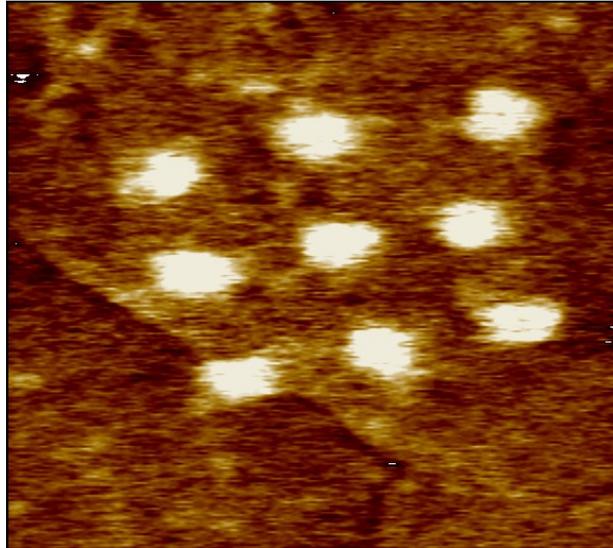


— $2 \mu\text{m}$



— $2 \mu\text{m}$

image 800 nm x 800 nm sur PZT



Ici : taille des domaines ~ 100 nm

Densité : ~ 2,5 Gbits / cm²

Avec 10 nm de diamètre : ~250 Gb / cm²)

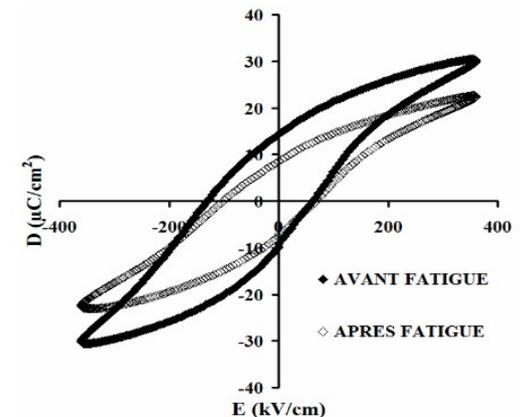
Mémoires RAM no volatiles
"SmartCards" : cartes d'accès à mémoire ré-inscriptibles...

Ce qui importe dans ces applications :

- La densité d'intégration
- La durée de vie (rémanence)
- La fatigue (nombre de cycles possibles d'écriture lecture sans perte de rémanence)

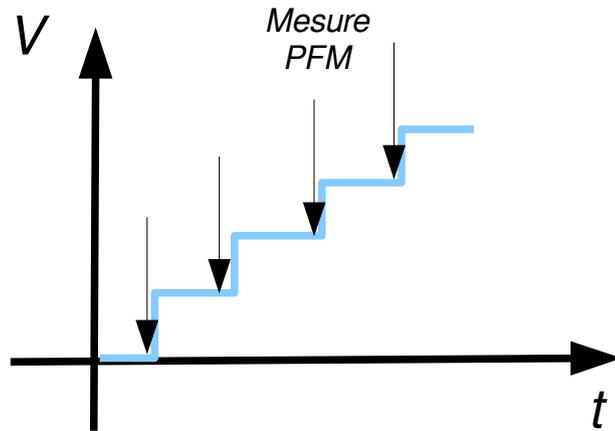
La **taille** des bits et leur stabilité dépend de :

- L'amplitude de la tension appliquée
- La durée de l'impulsion
- La **morphologie** de la surface
- L'orientation cristalline
- ...

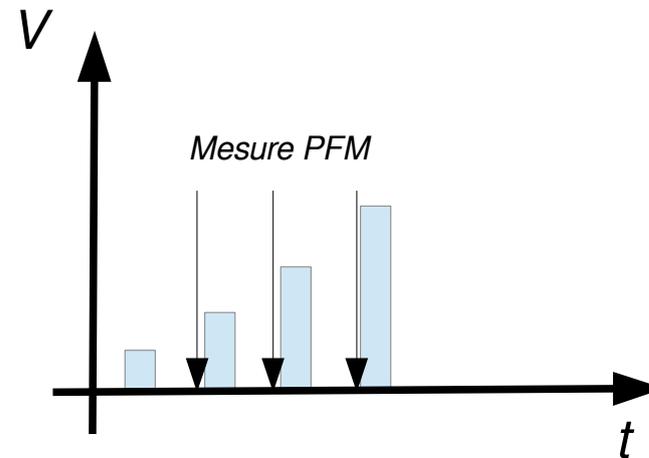


N. Sama, thèse de doctorat,
Université de Lille

In field



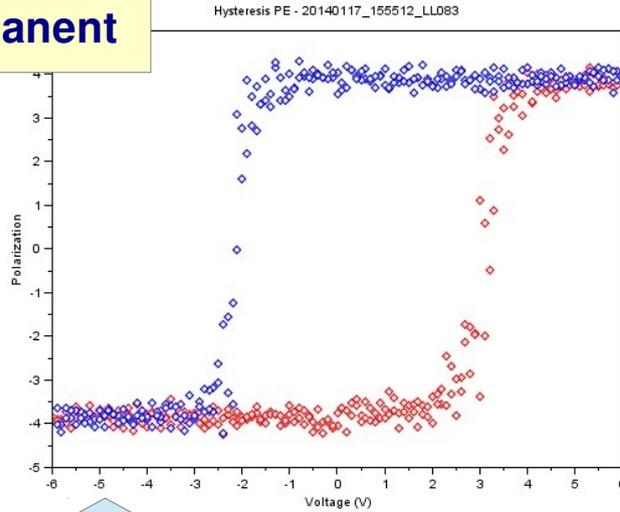
Rémanent



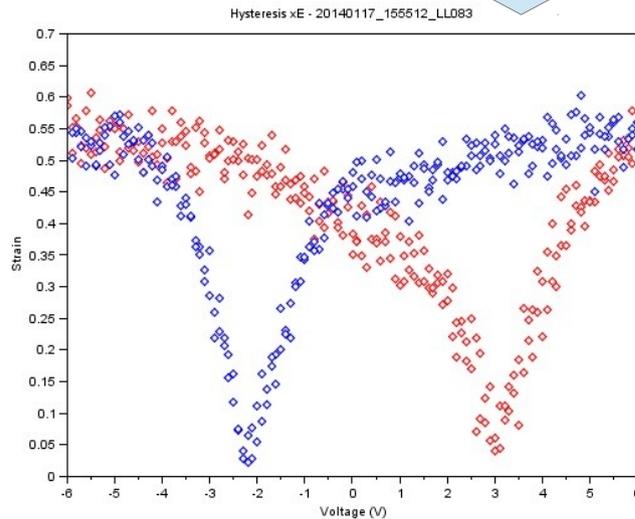
- Plus proche des conditions macroscopiques
- Durée des paliers ajustable
- **Mais** influence de la composante électrostatique potentiellement importante si des pointes « molles » sont utilisées.

- Durée des paliers et des temps d'attente ajustables
- Pas de composante électrostatique due à l'application de la tension
- Seulement la composante **rémanente** de la réponse PFM est enregistrée.
- Le domaine peut éventuellement relaxer pendant le temps d'attente

Rémanent



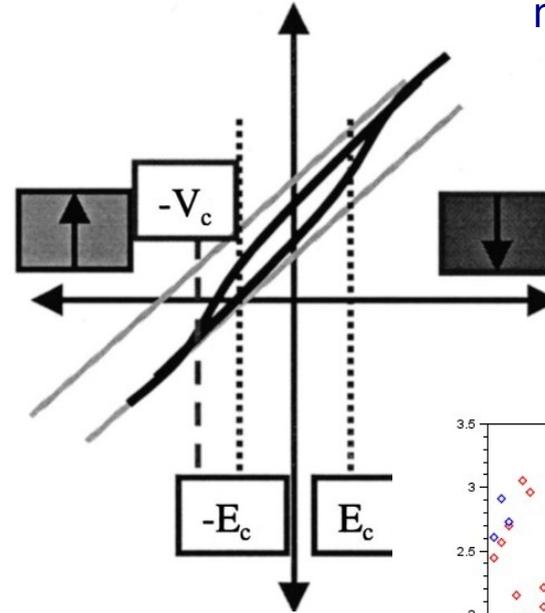
Phase



Amplitude

In field

Continuous DC mode

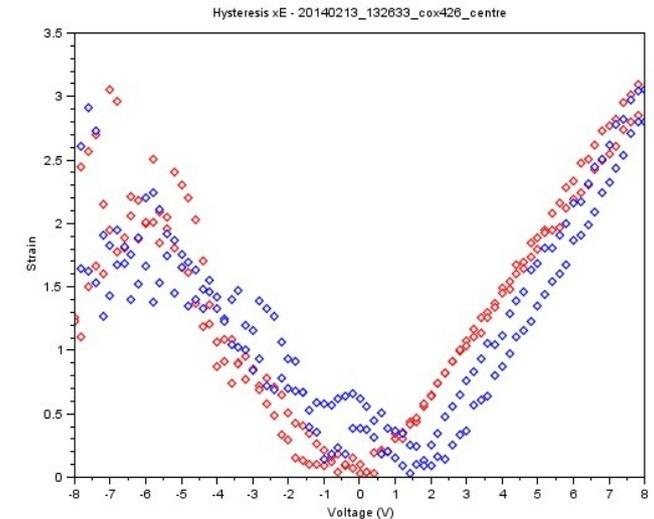


J. Appl. Phys., Vol. 89, No. 2, 15 January 2001

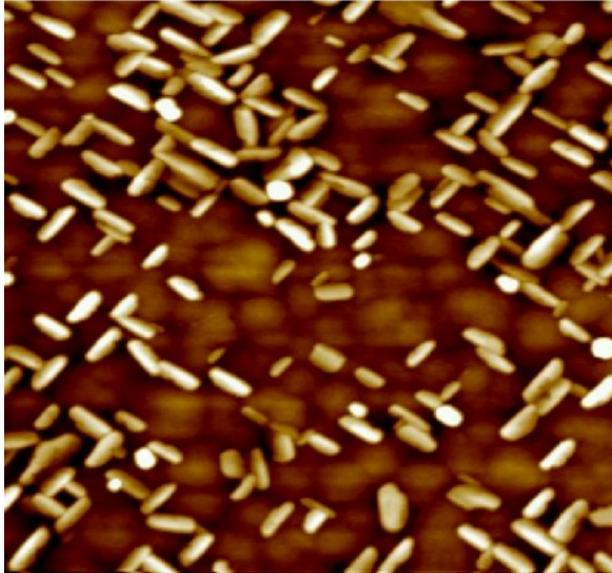
Hong *et al.*

Présence d'une forte composante électrostatique dans le cycle in field (DC mode)

Cycles : S. Martin, INL



Courbes : Simon Martin

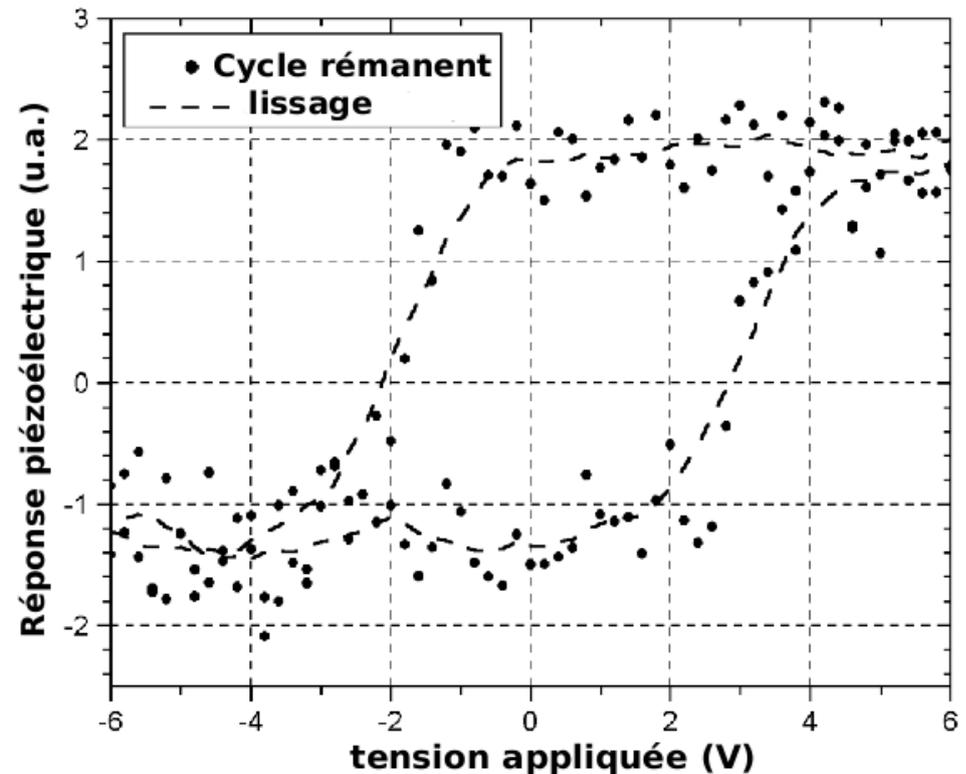
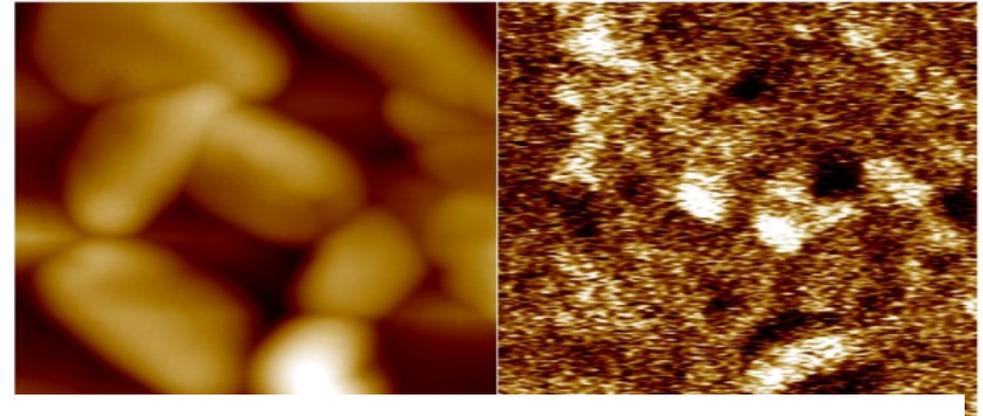


Sr₂Bi₂Nb₂O₉ (SBN)

Deux orientations cristallines :
(001) : orientation de la polarisation dans le plan de la surface

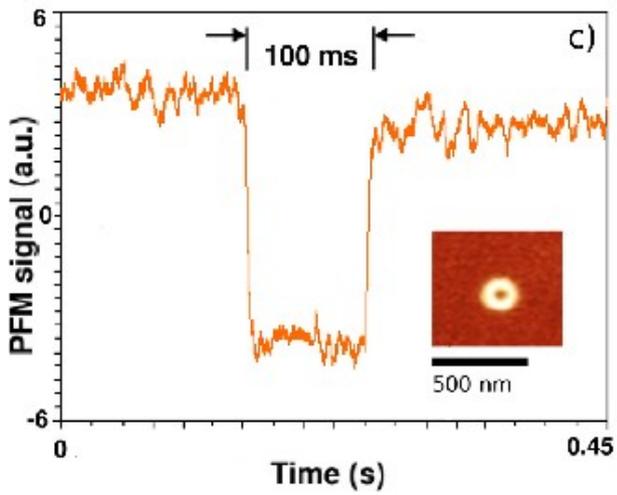
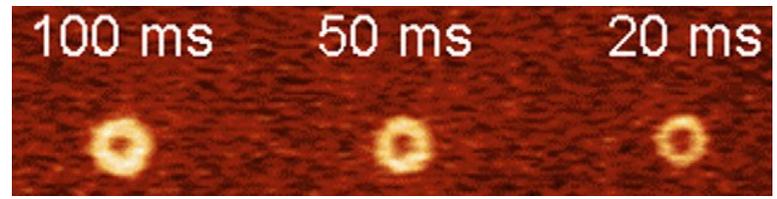
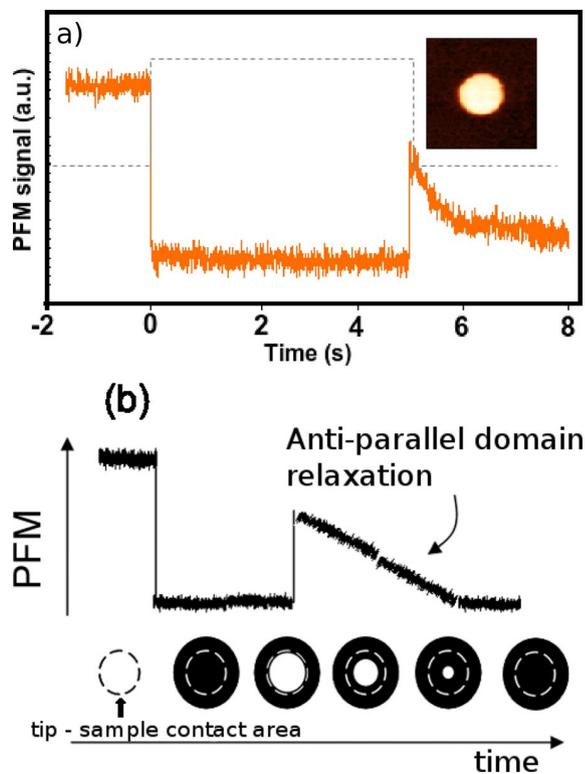
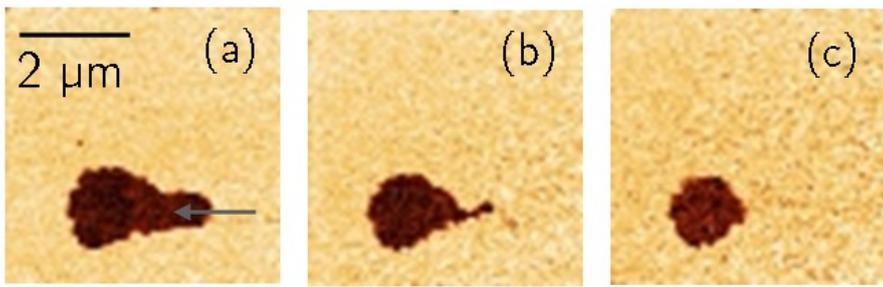
(115) : orientation à 34° par rapport à la surface

B. Gautier et al. Appl. Surf. Sci.
217, 107, 2003



Relaxation des domaines :

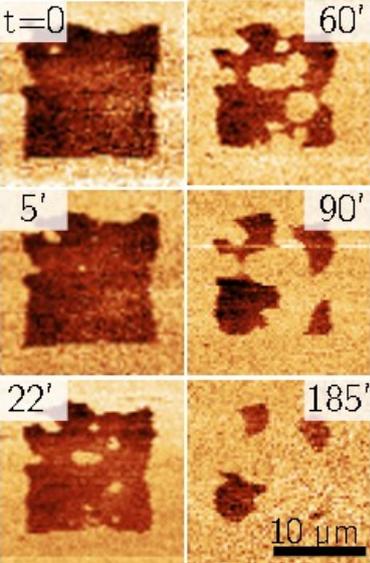
- En faisant l'acquisition d'images successives (lent!)
- Via un mode PFM (t) sur un point unique (pointe arrêtée)



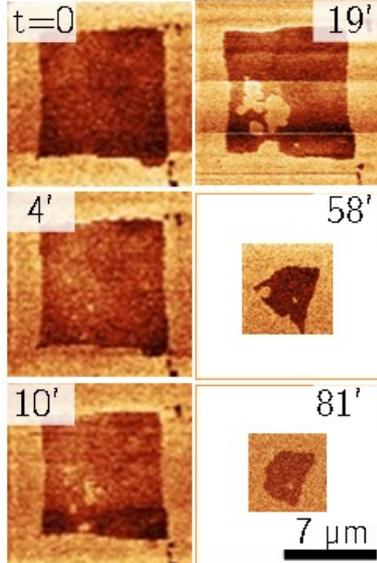
Basculément anti-parallèle sur LiTaO_3
Se manifeste quand on arrête la tension d'écriture

A. Brugère, B. Gautier, S. Gidon, *J. Appl. Phys.* 110 (024102), 2011

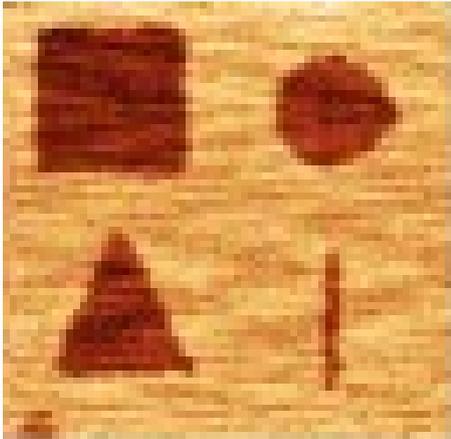
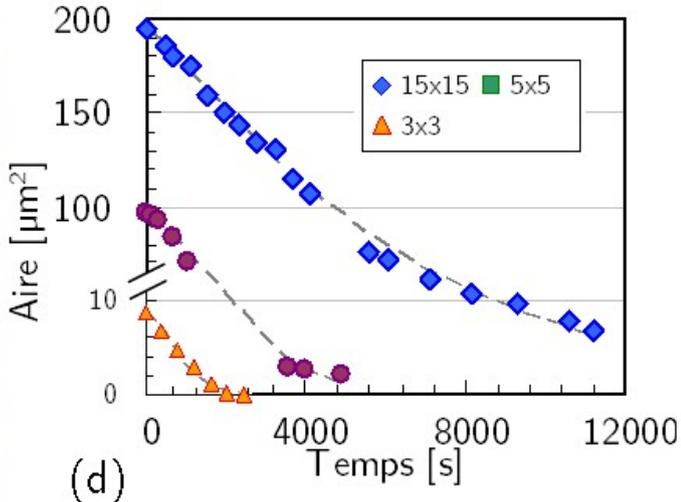
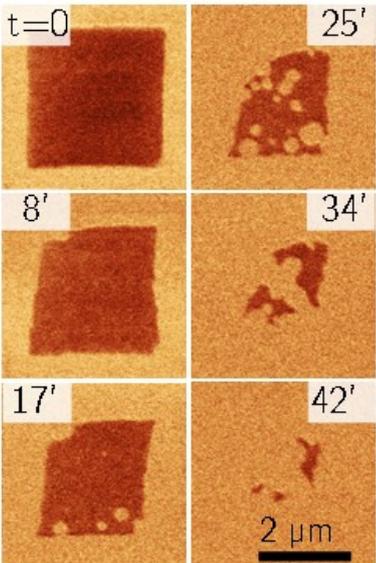
(a) 15x15 μm^2



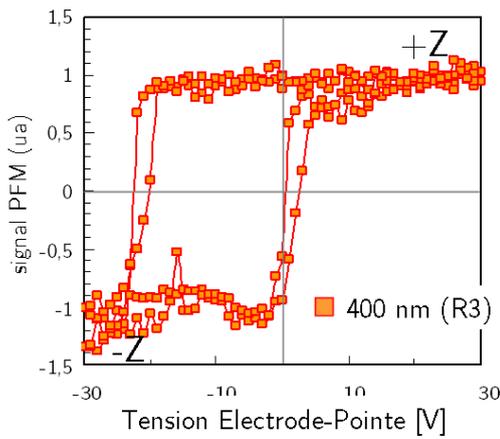
(b) 10x10 μm^2



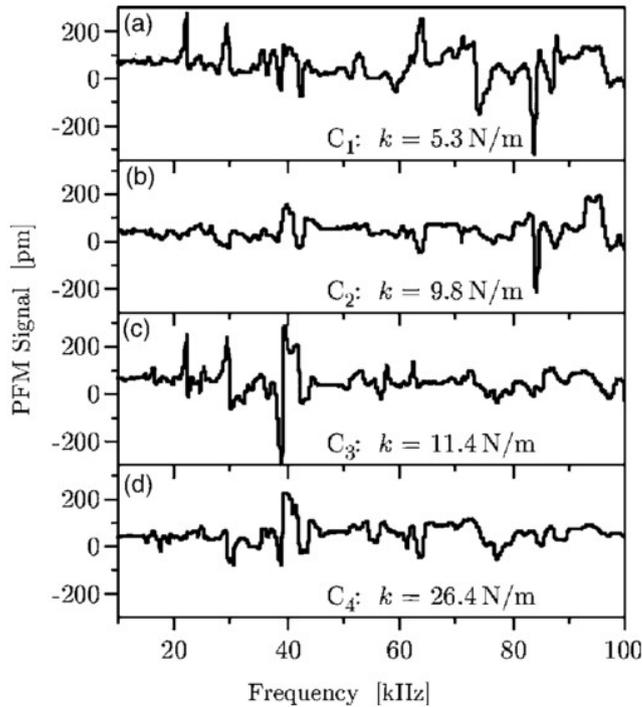
(c) 3x3 μm^2



Relaxation des domaines à cause d'un cycle d'hysteresis décalé sur l'axe des champs (Antoine Brugère, CEA/LETI).



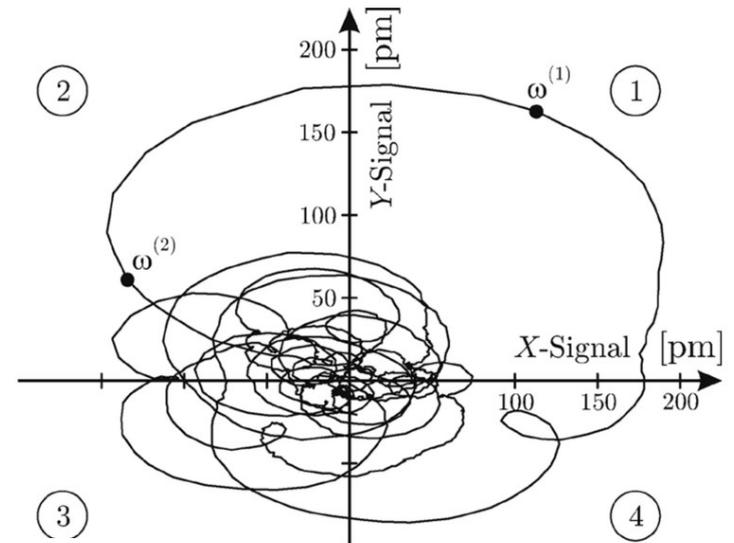
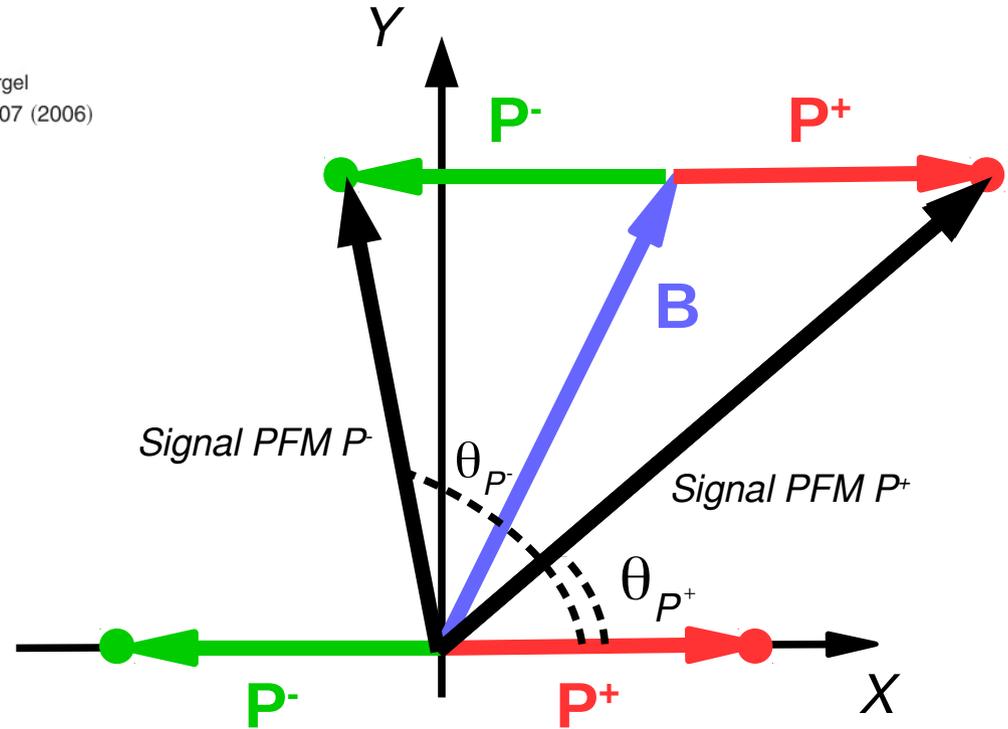
Quelques difficultés expérimentales



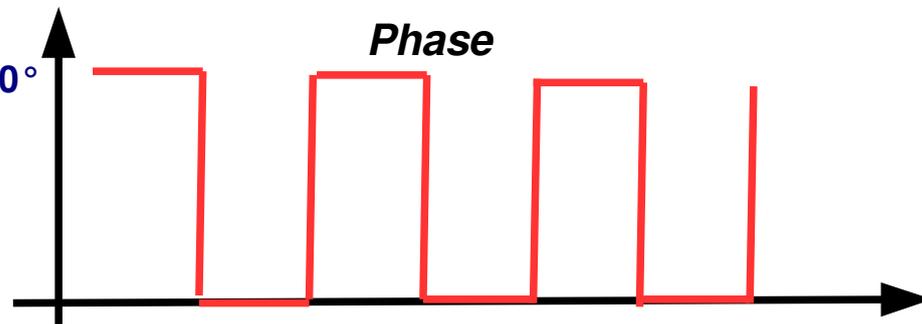
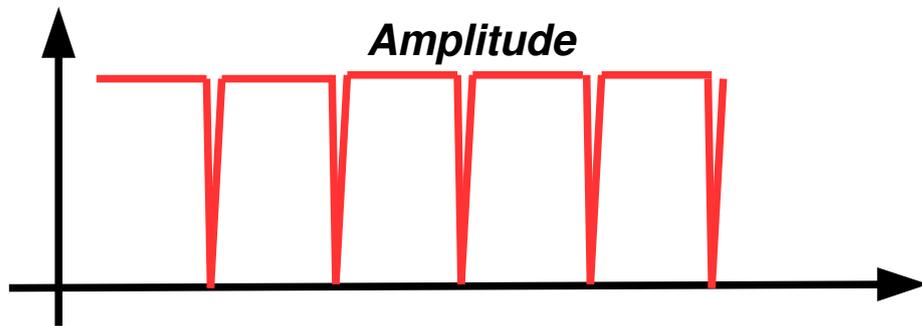
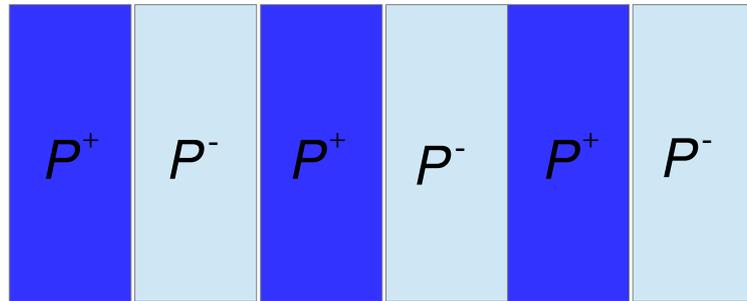
Jungk, Hoffmann, and Soergel
Appl. Phys. Lett. **89**, 163507 (2006)

FIG. 1. Frequency dependence of the in-phase PFM signal on $a-z$ domain face of PPLN for four different cantilevers C_1-C_4 . k : spring constant.

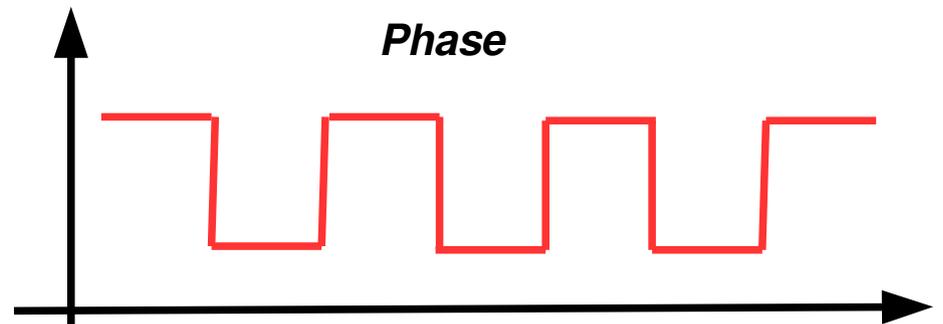
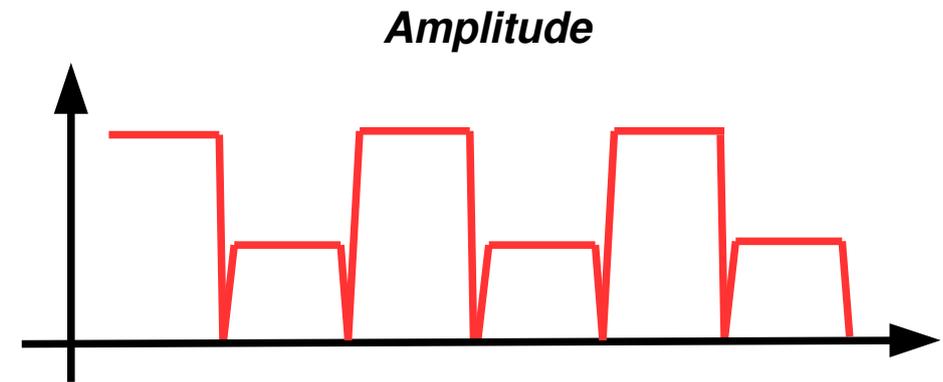
- Le signal PFM parfait est en **phase** ou en **opposition de phase** avec l'excitation
- La composante Y de la détection synchrone devrait toujours être nulle
- ... Ce n'est presque jamais le cas !
- Il existe un bruit inhérent à la mesure (couplages capacitifs, vibrations, électronique...)
- => Amplitude différente pour les domaines opposés
- => Différence de phase différente de 180°



Jungk, Hoffmann, and Soergel
Journal of Microscopy, Vol. 227, Pt 1 2007, pp. 72-78



Bruit faible



Bruit sensible

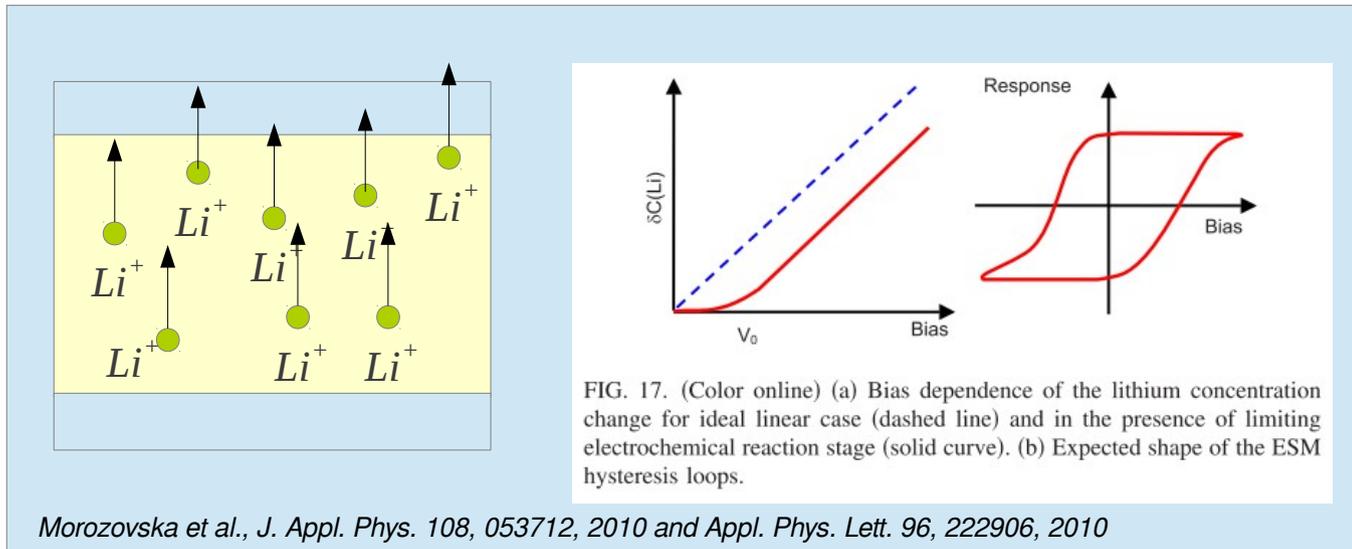
$$\epsilon_i = d_{ijk} E_{jk}$$

↓
↓
 déformation champ électrique

Effet piézoélectrique inverse

$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} - V_0) V_{AC} \sin(\omega t)$$

Force électrostatique



Variation de volume molaire sous la pointe due à la mobilité ionique

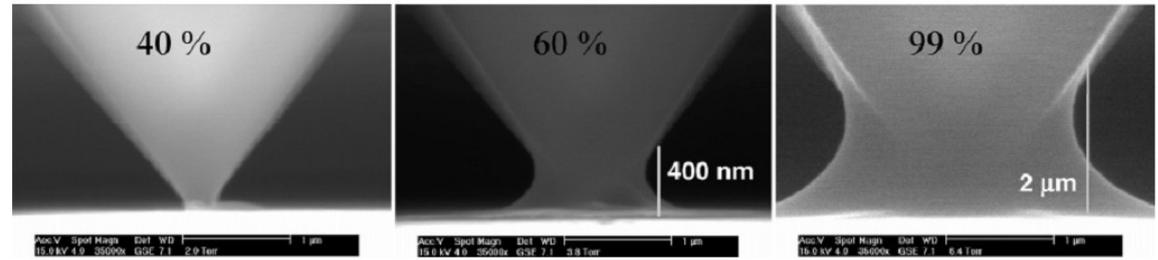
Conduction ionique

Lacunes d'oxygène

Une couche d'eau est toujours présente sur la surface et forme un ménisque sur la pointe

On peut utiliser cette couche d'eau intentionnellement pour faire de la nano-oxydation

Exemple : le silicium s'oxyde très bien si on applique une tension positive sur le substrat.



Weeks et al., Langmuir 21, 8096 (2005)

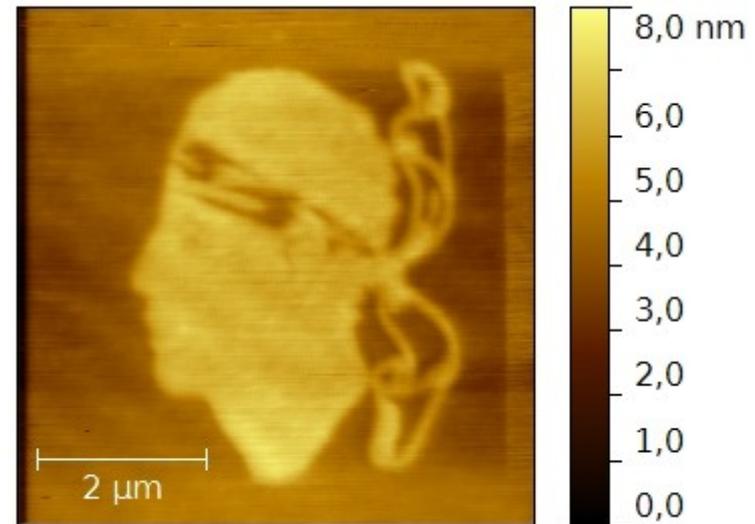
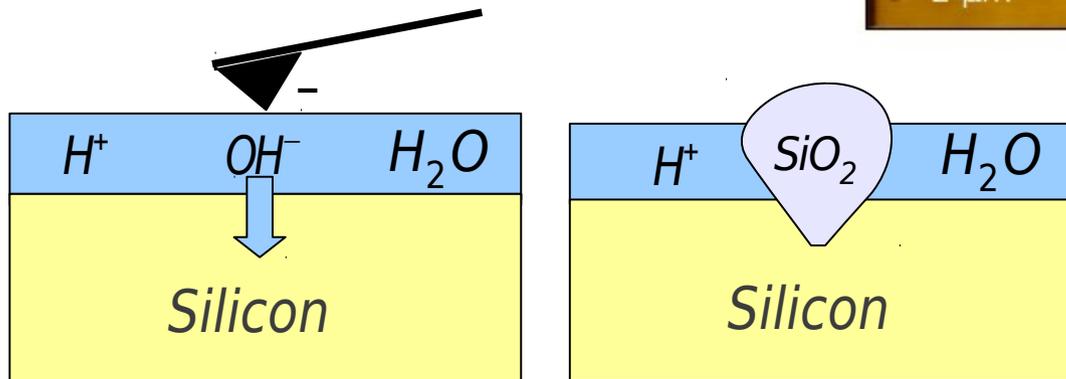
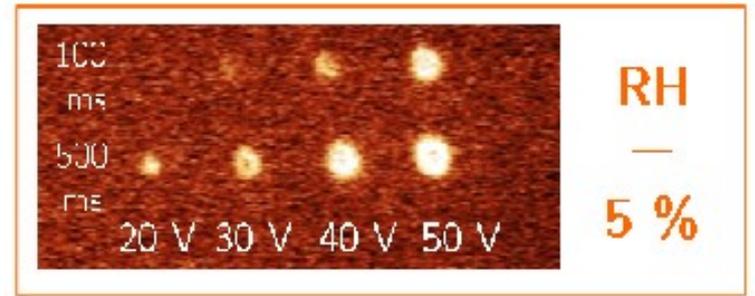
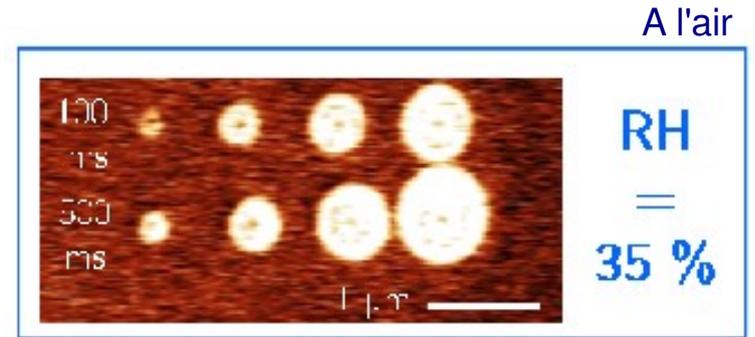
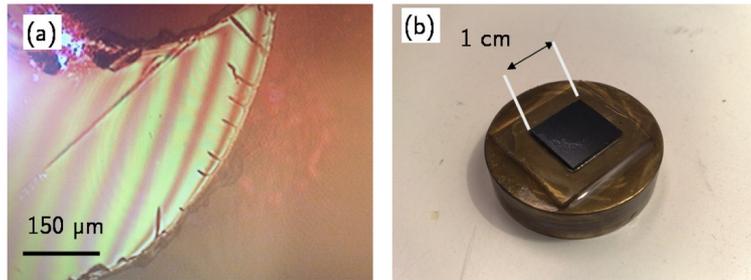
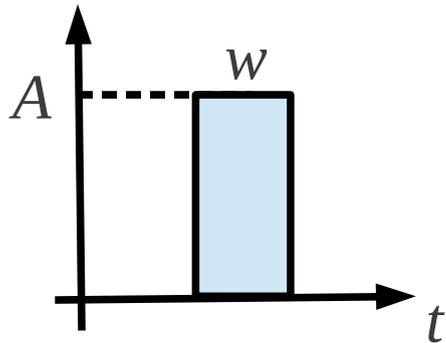
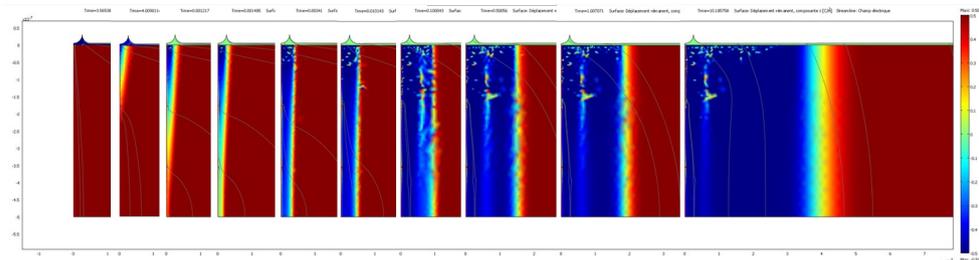
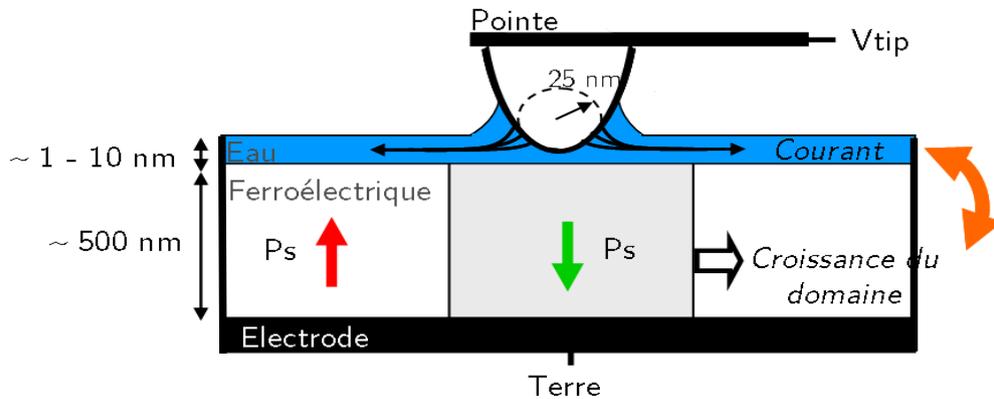


Image : Etienne PUYOO, Simon Martin 2014





En atmosphère contrôlée (Dimension 3100 : A. Nowodzinski, CEA Grenoble)



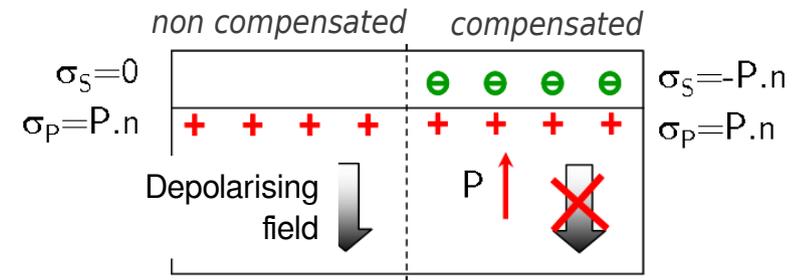
Simulation entièrement électrique de la propagation des domaines sur LiTaO_3

La présence de l'eau change les conditions de compensation de la charge de polarisation. Il n'est pas étonnant qu'elle ait un rôle sur leur stabilité

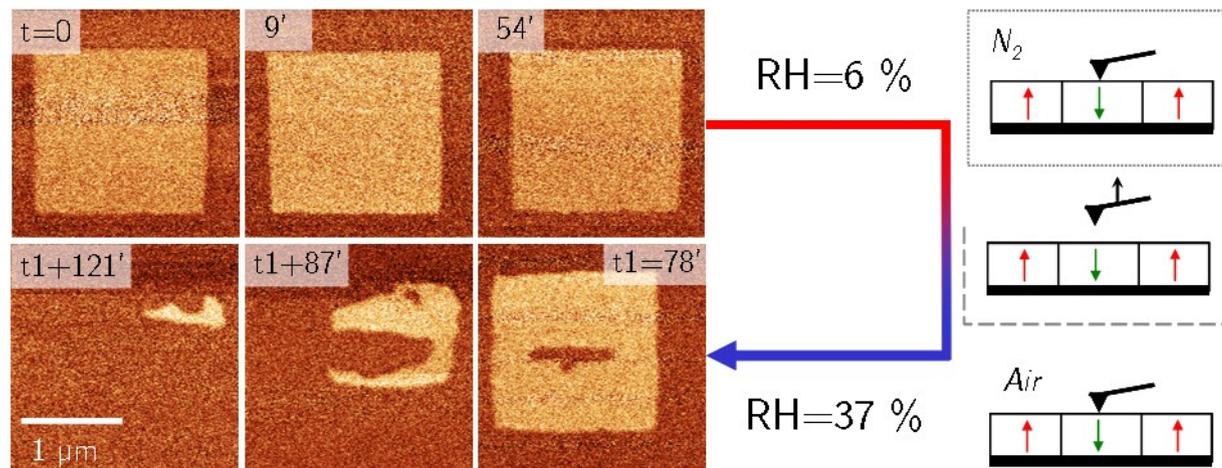
Domaine de 1.5 μm de côté sur LiTaO_3

Image PFM sur une heure de temps : le domaine est très stable

Introduction de l'eau dans l'enceinte : le domaine retourne à sa polarisation initiale

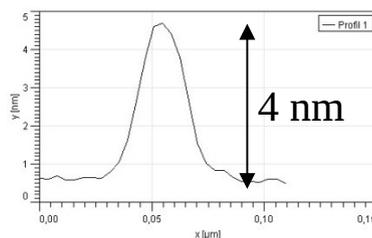
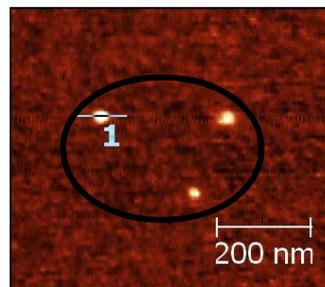
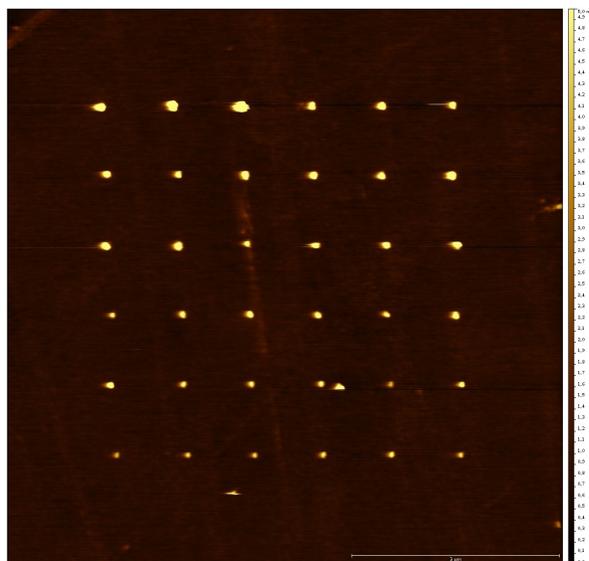


Kalinin *et al.*, J. Appl. Phys. **91**, 3816 (2002),
 Kim *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 032907 (2009)
 Liu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 132905 (2006)

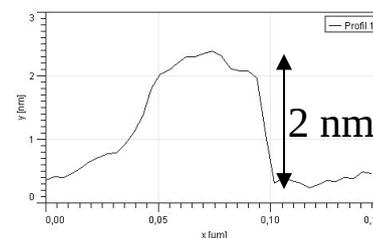
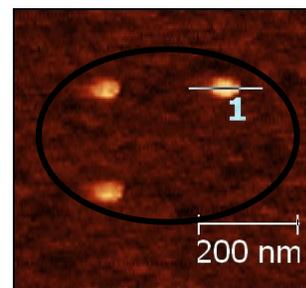


A. Brugère,
non publié

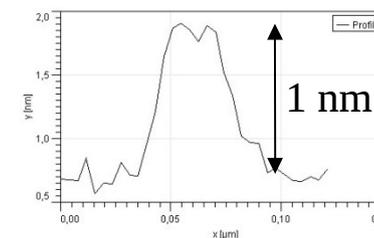
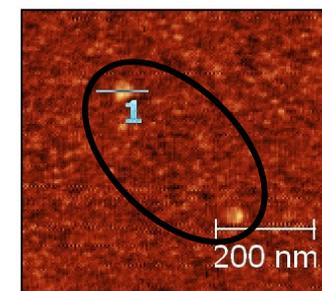
SiO_2	3.5 nm
Silicon	



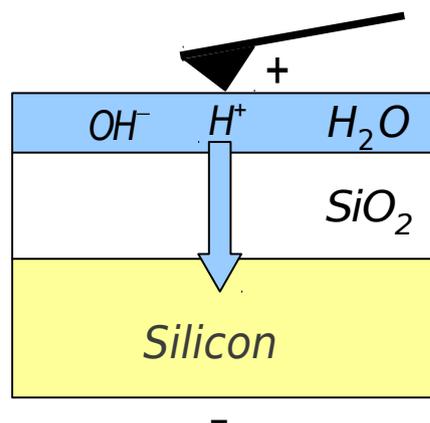
In air



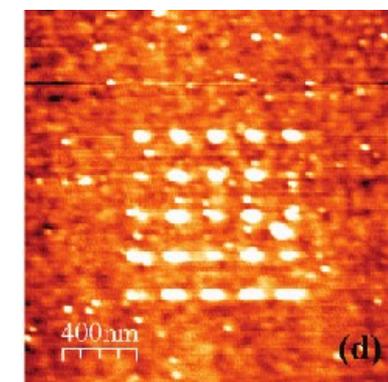
Vacuum ($\sim 10^{-6}$ mBar)



Vacuum + heating stage



Non spécifique au silicium



Surface degradation after poling of a PZT surface

(from : Kalinin et al., ACS Nano 5(7):5683, 2011)

R. Arinero et al. J. Appl. Phys. 110 (014304), 2011,

W. Hourani et al, J. Vac. Sci. Technol. B 29, 01AA06, 2011

A. Grandfond et al. J. Appl. Phys. 115, 134103 (2014)

Pourquoi changer de fréquence ?

Piezoresponse Force Microscopy (PFM)

Le levier vu comme un oscillateur harmonique

Fréquence de résonance de contact $f_0 \sim 4.4 f_{\text{libre}}$

U. Rabe, Acoustic Force Acoustic Microscopy. In B. Bhushan & H. Fuchs (Eds.), Applied Scanning Probe Methods II (Vol. 2, pp. 65). Germany: Springer

Levier EFM classique, $f_{\text{libre}} \sim 75 \text{ kHz} \Rightarrow f_0 \sim 330 \text{ kHz}$

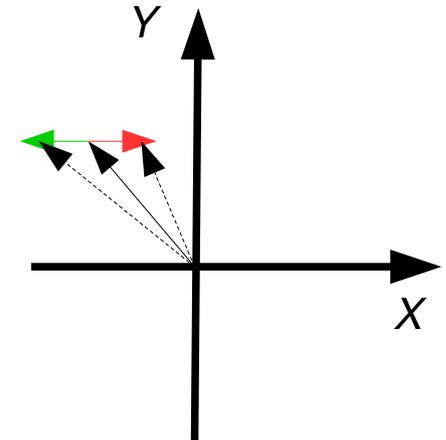
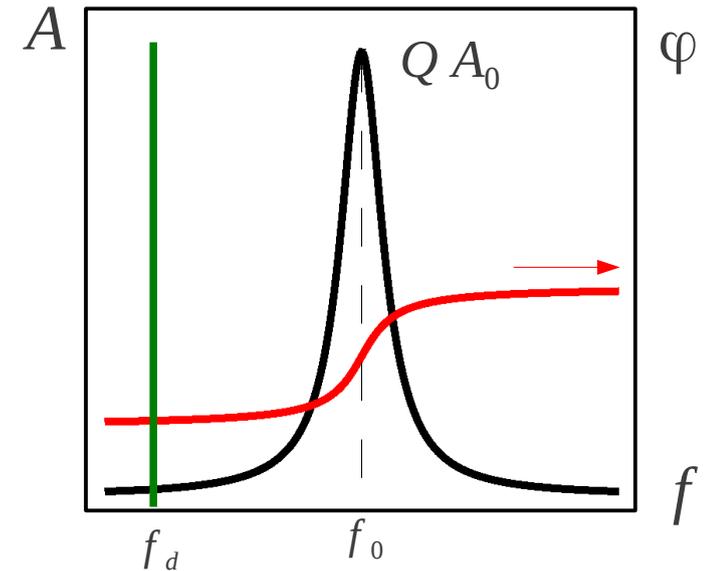
Fréquence de travail loin de la fréquence de résonance :

- Réduit l'influence de la topographie sur le signal PFM

MAIS si le coefficient piézoélectrique est trop faible :

- Le rapport signal sur bruit peut être très faible (surtout si le coefficient piézoélectrique est faible) et le bruit gêner les interprétations des signaux PFM (voir l'influence du bruit décrite précédemment)
- Les tensions appliquées pour avoir du signal peuvent être très (trop) fortes : dommages dans le matériau, déformation du cycle d'hysteresis

Néanmoins, travailler à basse fréquence est une méthode fiable. C'est probablement la meilleure façon de procéder si le coefficient piézoélectrique est suffisamment fort.



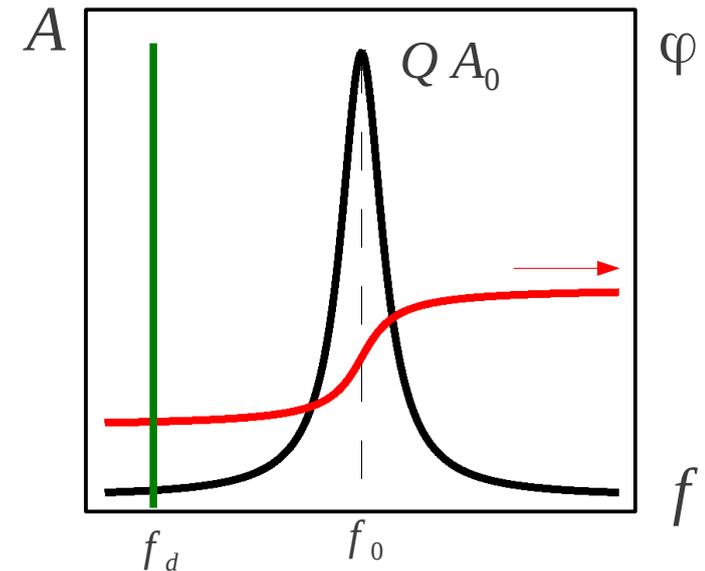
Pourquoi faire de la DART / DFRT ?

Travailler proche de la fréquence de résonance

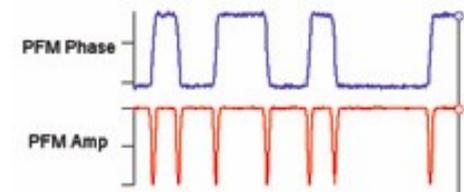
- Rapport signal sur bruit meilleur (multiplié par le coefficient de qualité)
- Permet d'imager des échantillons qui resteraient dans le bruit en PFM basse fréquence

MAIS :

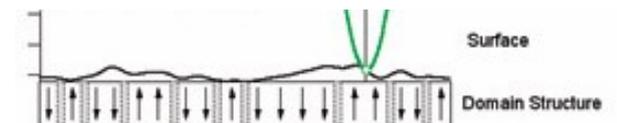
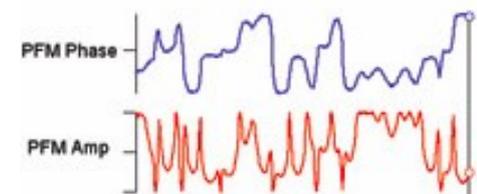
- Le coefficient de qualité est inconnu et change d'un point à l'autre (il faut dire adieu à toute possibilité de quantification du signal PFM)
- La fréquence de résonance de contact est très dépendante des conditions de contact : rugosité, frottement, manière dont la pointe est « attachée » à la surface, etc
- **La fréquence de résonance peut se décaler pour tout un tas de raison dont certaines sont peu maîtrisables**
- => Grande influence de la topographie sur le signal PFM.
- Attention à l'interprétation des images PFM !



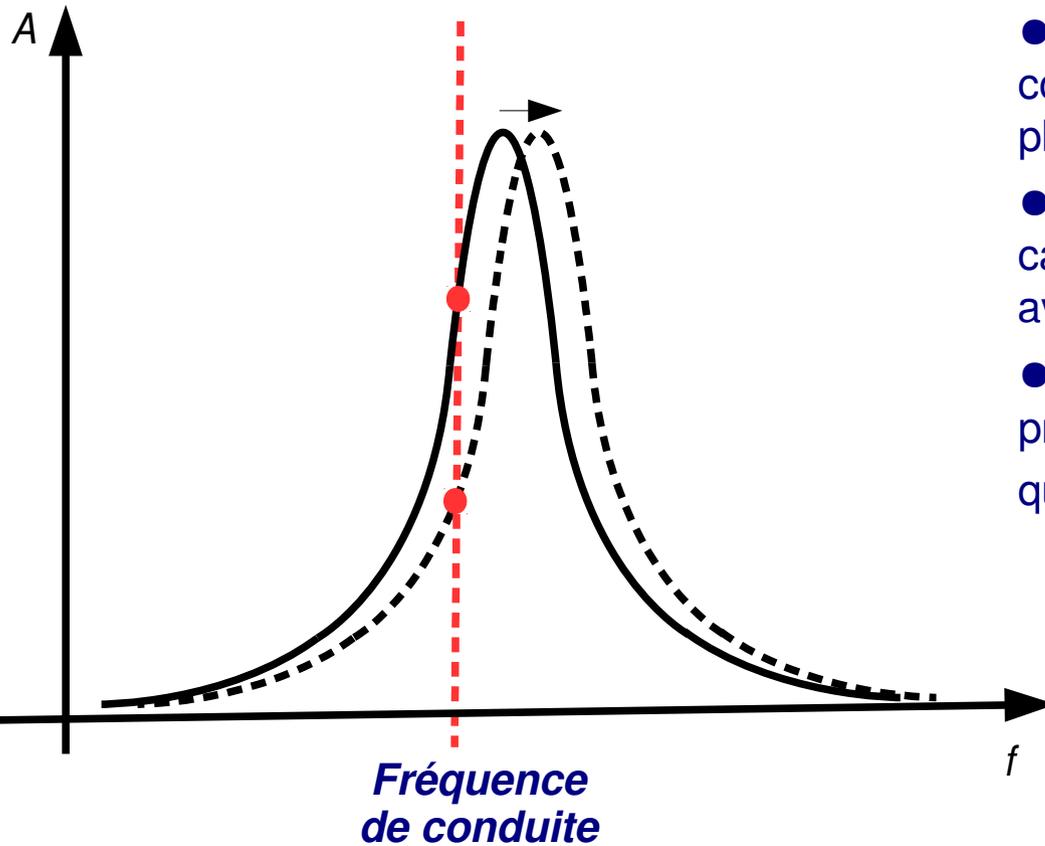
Driving At the Contact Resonance
- Smooth surface



Driving At the Contact Resonance
- Rough surface

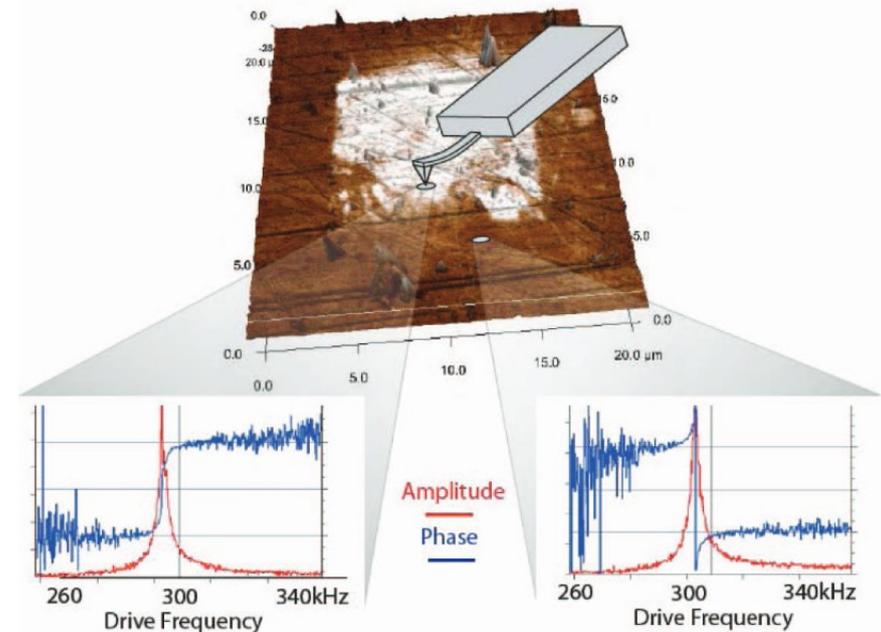


Source : Asylum Research
[http://www.asylumresearch.com/
Applications/PFMAppNote/PFMAppNote.shtml](http://www.asylumresearch.com/Applications/PFMAppNote/PFMAppNote.shtml)



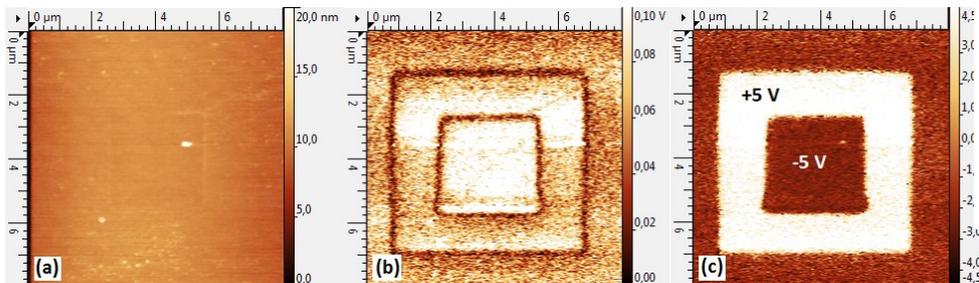
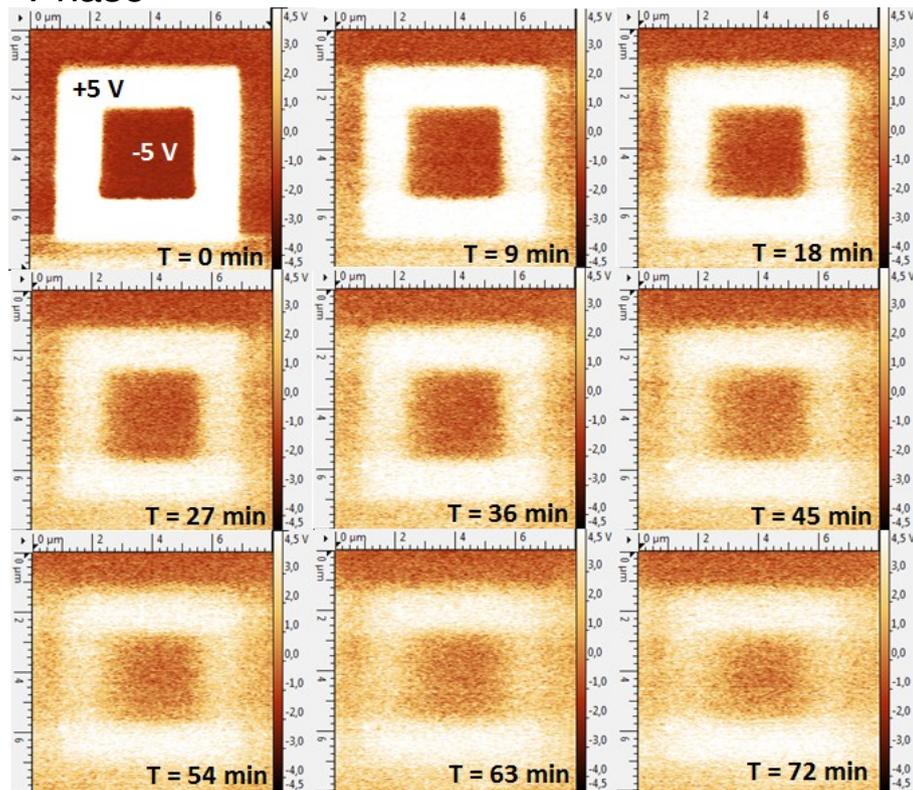
- Le signal PFM est amplifié par la résonance de contact du levier : même excitation, réponse Q fois plus forte en comparaison du mode basse fréquence
- Si la fréquence de résonance shift, alors le cantilever excité à une fréquence fixe ne répond plus avec la même sensibilité
- => Le signal PFM varie mais pas parce que les propriétés piézoélectriques d_{zz} ont varié, mais parce que les propriétés de contact de la surface ont varié

● Gênant aussi : la phase peut tourner de 180° sur une plage de fréquence assez faible => souci potentiel pour les cycles d'hysteresis



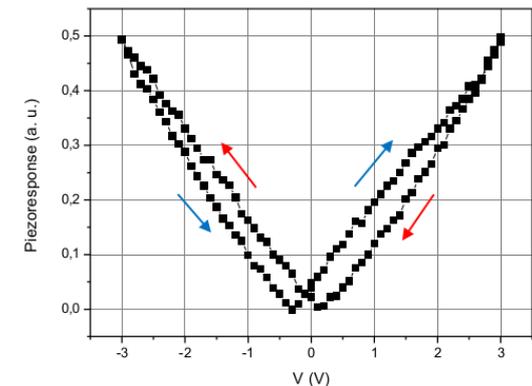
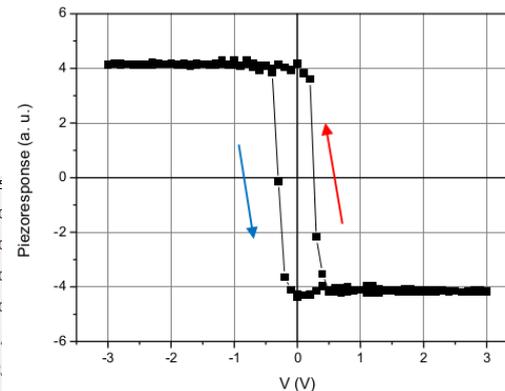
B. J. Rodriguez, C. Callahan, S. Kalinin, and R. Proksch, Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy. *Nanotechnology* **18**, 475504 (2007).

Phase



PFM sur SiO₂ 3 nm d'épaisseur sur Si

- Image PFM proche de la fréquence de résonance (resonance enhanced PFM)
- Légère modification topographique sur la surface
- => Effet des charges déposées sur la surface et déplacement de la fréquence de résonance sous l'action de la force de Coulomb ?
- => Injection de charges dans le volume et effet de la force coulombienne sur la fréquence de résonance de contact ?
- => Phénomène électrochimique ?



Cycle d'hysteresis in field inversé, forte influence probable de la composante électrostatique

Topo

Amplitude

Phase

Signal très faible en basse fréquence

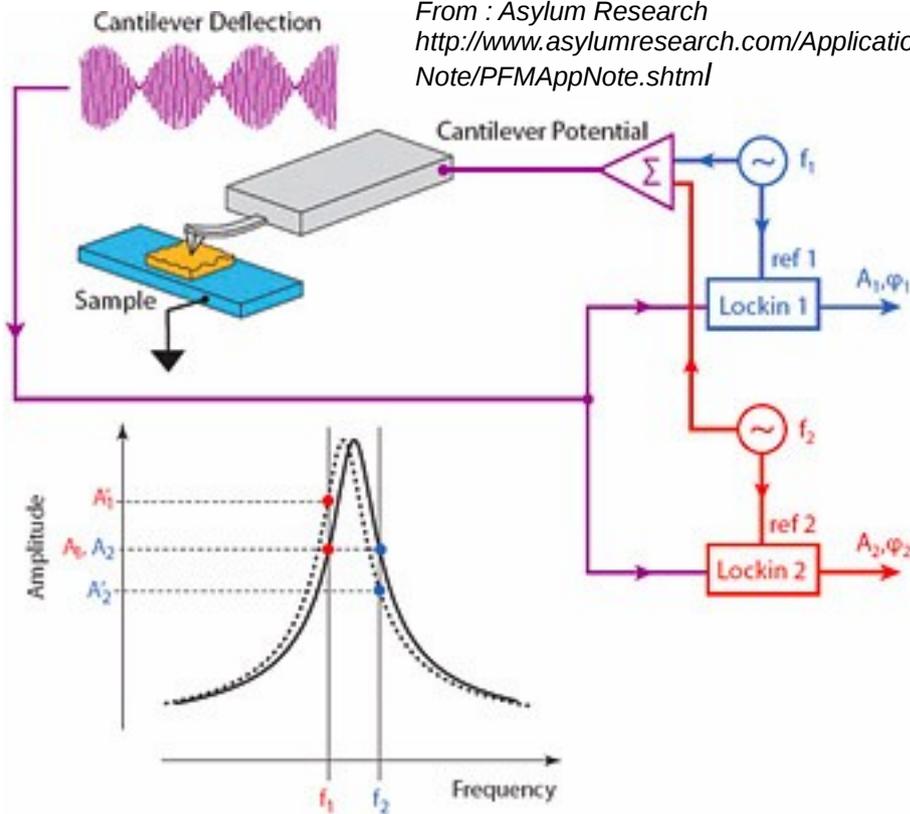
Manips : A. Borowiak

DFRT PFM :

maîtriser les artefacts dus à la mobilité de la fréquence de résonance

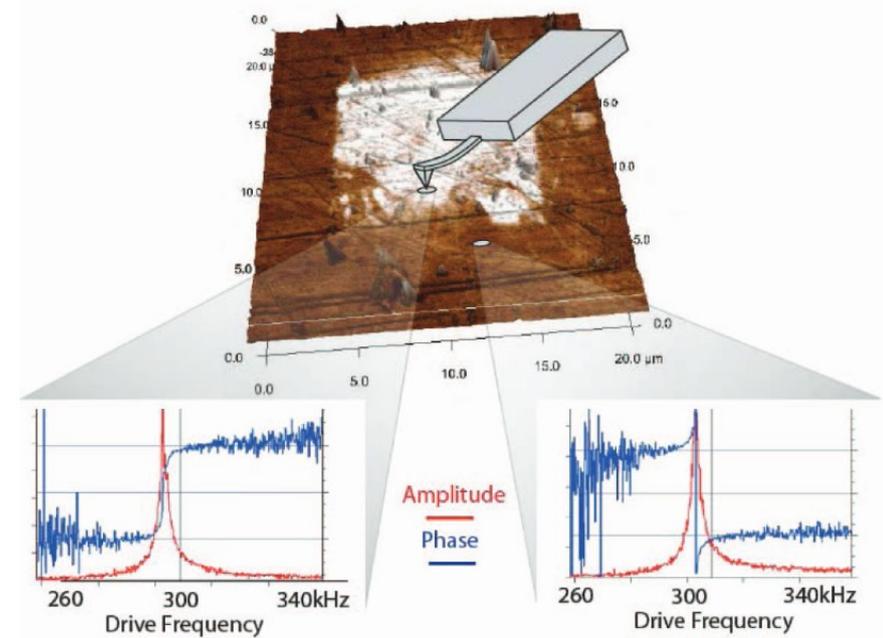
DFRT PFM : principe

From : Asylum Research
[http://www.asylumresearch.com/Applications/PFMAppNote.shtml](http://www.asylumresearch.com/Applications/PFMAppNote/PFMAppNote.shtml)



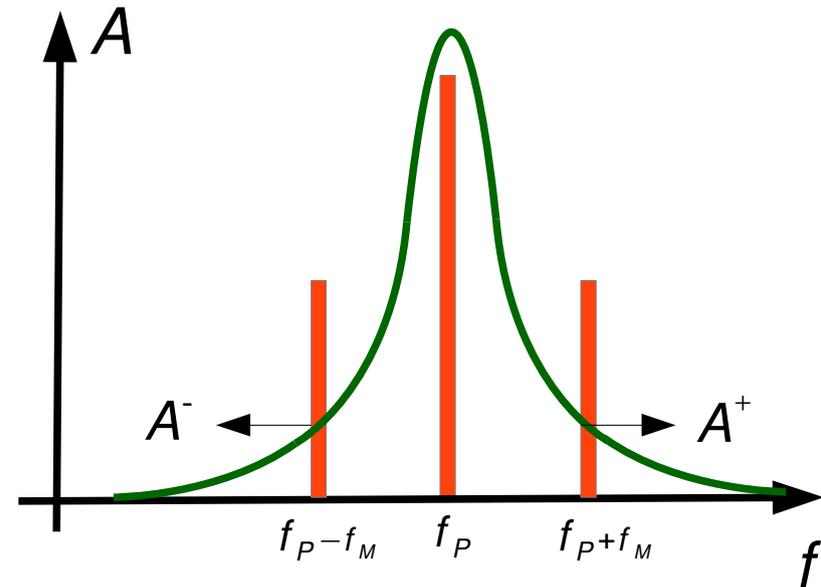
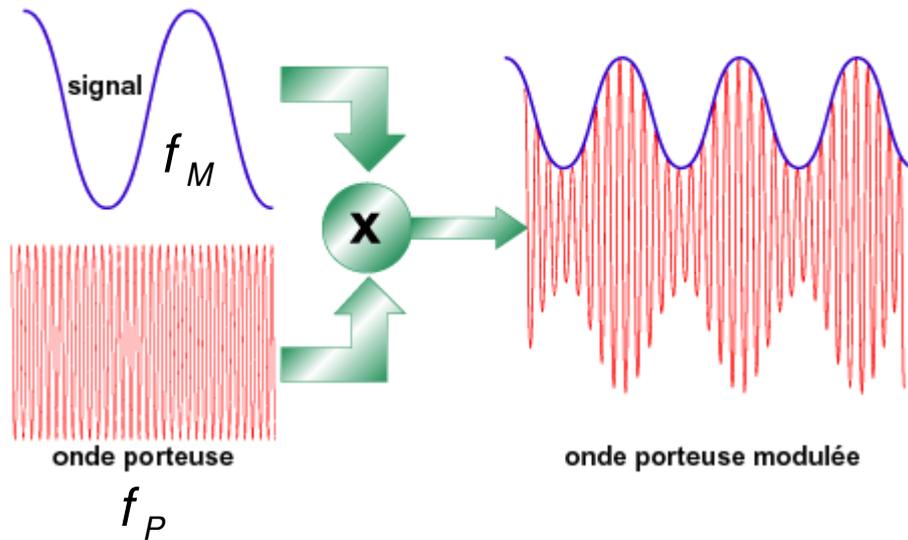
- Pour éviter les artefacts, il faut suivre la fréquence de résonance quand elle varie, donc changer la fréquence d'excitation
- On ne peut pas le faire en réglant **la phase** de la réponse du levier (avec une PLL) à cause du brusque changement de 180° entre deux domaines, impossible à régler. Donc on ne peut pas utiliser une seule fréquence

- Le cantilever est excité à **deux fréquences distinctes de part et d'autre** de la fréquence de résonance
- La détection synchrone mesure les deux amplitudes en même temps
- La différence entre les deux amplitudes est gardée **constante** en déplaçant les fréquences d'excitation.



- Nécessite une détection synchrone double entrée (mesure indépendante de deux signaux en même temps), « haute fréquence » (mesure à 300-500 kHz, alors que beaucoup de DS standards coupent à 100 kHz).
- On génère une porteuse de fréquence égale à la fréquence de résonance : f_P
- La porteuse est modulée par un signal basse fréquence $\Rightarrow f_M$
- On applique la tension résultante entre la pointe et l'échantillon : on a donc bien une excitation symétrique par rapport à la fréquence de résonance
- On mesure les amplitudes à $f_P + f_M$ et $f_P - f_M \Rightarrow A^+$ et A^-
- On règle sur la différence entre les deux amplitudes A^+ et A^-

modulation d'amplitude (MA)



Note : la moitié de l'énergie du signal modulé se trouve dans le satellite de gauche, l'autre moitié dans le satellite de droite

