



**HAL**  
open science

# Elaboration de capacités variables ferroélectriques à base de (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> pour applications radiofréquences

Benoit Guigues

► **To cite this version:**

Benoit Guigues. Elaboration de capacités variables ferroélectriques à base de (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> pour applications radiofréquences. Physique [physics]. Ecole Centrale Paris, 2008. Français. NNT : . tel-00373537

**HAL Id: tel-00373537**

**<https://theses.hal.science/tel-00373537v1>**

Submitted on 6 Apr 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**ECOLE CENTRALE DES ARTS  
ET MANUFACTURES  
« ECOLE CENTRALE PARIS »**

THÈSE  
présentée par

**Benoit GUIGUES**

pour l'obtention du

**Grade de Docteur de l'École Centrale Paris**

Spécialité : Science des matériaux

Laboratoire d'accueil : Structures, Propriétés et Modélisation des Solides

Sujet :

**Elaboration de Capacités Variables Ferroélectriques  
à base de  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  pour Applications RadioFréquences**

Soutenue le 16 décembre 2008 devant un jury composé de :

<b>P. ANCEY</b>	<b>Responsable d'équipe à STMicroelectronics</b>	<b>Examineur</b>
<b>E. DEFAY</b>	<b>Ingénieur de recherche au CEA-LETI</b>	<b>Examineur</b>
<b>B. DKHIL</b>	<b>Maître de conférence à l'E.C.P.</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>X. GAGNARD</b>	<b>Ingénieur à STMicroelectronics</b>	<b>Invité</b>
<b>M. MAGLIONE</b>	<b>Directeur de Recherche à l'ICMC-Bordeaux</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>R. PLANA</b>	<b>Professeur à l'U.P.S.</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>A. TAGANTSEV</b>	<b>Professeur à l'E.P.F.L.</b>	<b>Examineur</b>

2008 - 58

École Centrale Paris  
Grande Voie des Vignes  
92295 CHATENAY-MALABRY

STMicroelectronics  
850 avenue Jean Monnet  
38926 CROLLES Cedex

CEA-LETI  
17, rue des martyrs  
38054 GRENOBLE Cedex 9



Elaboration de capacités variables ferroélectriques  
à base de  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  pour applications RadioFréquences



*Science sans conscience n'est que ruine de l'âme.*  
Rabelais



# Remerciements

Avant tout, je souhaiterais remercier Mario Maglione et Robert Plana pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail de thèse. Merci également à Alexander Tagantsev pour avoir accepté d'être examinateur lors de la soutenance et pour les discussions que nous avons eues ensemble sur le manuscrit. C'est un réel honneur de les avoir comptés tous les trois parmi mon jury de thèse.

Cette thèse a été préparée au sein de trois laboratoires : le groupe **Derivative / 3D Integration** de STMicroelectronics, le laboratoire **Structure, Propriétés et Modélisation des Solides** à l'Ecole Centrale Paris, et le laboratoire de **Composants Radio Fréquences** au CEA/LETI. Je tiens à en remercier les responsables respectifs, Pascal Ancey, Jean-Michel Kiat et Marc Aid, pour m'avoir accueilli et fourni les moyens nécessaires pour mener à bien mes travaux.

Au premier abord, dépendre de trois laboratoires différents peut sembler difficile. Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance envers mes encadrants Xavier Gagnard, Brahim Dkhil et Emmanuel Defaÿ, pour m'avoir facilité la tâche.

Merci Xavier pour m'avoir mis le pied à l'étrier les premiers mois, et pour avoir été présent jusqu'au bout ! Travailler avec toi a toujours été très agréable, je n'oublierai pas nos missions (surtout à Lille !), ainsi que nos discussions musicales. Brahim, si tu m'as transmis ton addiction au café (mes collègues de bureau pourront en témoigner), tu m'as également communiqué ton optimisme scientifique, et prouvé que tout était envisageable, à condition de se donner les moyens. J'ai particulièrement apprécié les moments passés en ta compagnie, pour leur simplicité et leur convivialité ! Manu, je te remercie pour m'avoir fait confiance depuis le début, pour ton soutien à certains moments délicats, et pour tes conseils avisés. Merci aussi d'avoir su aiguïser mon sens critique avec ton scepticisme, pour avoir contenu certaines ardeurs avec ton sens des réalités, et en avoir encouragées bien d'autres avec ton enthousiasme ! J'ai énormément appris à ton contact.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers les personnes qui m'ont permis de mener à bien mon projet. Je pense notamment à Alexandre Giry, qui m'a fourni la matière nécessaire pour bien débiter mon étude. Merci à Christophe Dubarry, Pierre Garrec et Nicolas Charat, pour avoir réalisé les (nombreux) dépôts de BST au cours de ma thèse. Merci à Stephan Aubert avec qui j'ai travaillé durant la première année, toujours dans la bonne humeur malgré les embûches technologiques !

Un grand merci également à l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu travailler en salle blanche, pour leur disponibilité, leur gentillesse, et pour m'avoir sorti de certaines situations difficiles (merci notamment à Marie-Laure Villani pour les photos MEB chrono en fin de thèse !). J'adresse également mes remerciements les plus sincères à Yveline Gobil, qui a assuré l'interface avec la salle blanche, ainsi que pour ses récits de voyage et de montagne.

Merci aux collègues du LCFM : Patrick Brunet-Manquat pour son aide sur les mesures diélectriques, Frédéric Souchon pour ses conseils sur l'AFM, Denis Mercier pour les mesures RF de dernière minute.

Je tiens à remercier aussi toutes les personnes du laboratoire IMEP/LAHC pour l'intérêt qu'elles ont porté à mon travail, ainsi que l'aide et les moyens qu'ils ont mis à ma disposition. Merci à Jean-Daniel Arnould et Philippe Ferrari pour nos discussions toujours très enrichissantes et pour m'avoir laissé ac-

céder à leurs outils de simulation. Merci à Bernard Fléchet et Thierry Lacrevez pour m'avoir permis de caractériser mes composants, pour les précieux coups de main, et pour avoir répondu à nombreuses de mes questions sur les Radio Fréquences. C'est un plaisir de pouvoir continuer à travailler avec vous.

Trois années de thèse dans trois laboratoires... Une période riche en rencontres :

Je commencerai par évoquer mes anciens collègues de STMicroelectronics : Cédric et Siegfried, nos débuts communs à Crolles et un Noël 2005 fêté autour d'une boîte de chocolat dans notre openspace ; Perceval, un enthousiasme sans limites et une bonne humeur constante ; Pierre, en souvenir de certaines discussions hautement philosophiques... De manière plus générale, merci à David, Loïc, Yacine et Fabrice pour les bons moments passés autour d'un café.

Du côté de Châtenay Malabry, je souhaiterais remercier Michel Gramond pour son aide plus que précieuse au niveau des mesures diélectriques, Jacques (Gyver) Chevreul pour ses coups de main irremplaçables, que ce soit en diffraction ou en mesures diélectriques, Fabienne Karolak et Christine Bogicevic pour m'avoir initié aux joies de la lyophilisation et du pressage isostatique (dans la bonne humeur, il en faut pour descendre à la presse isostatique!), Johane Sobotka pour le temps passé à l'AFM (et sur les courts de tennis!), Agnès Bénard pour avoir résolu les petits soucis informatiques ponctuant mes venues. Petit clin d'œil également à Géraldine Carbonel et Catherine Lhôpital, sans qui je n'en serais pas là (au niveau capillaire, évidemment...).

Je voudrais également remercier toutes les personnes participant à l'animation du laboratoire, autour d'un café, d'un pique-nique ou d'un repas de Noël (qui par un heureux hasard avaient lieu lors de mes passages...) : Maud, Gregory, Emile, Marc-David, Pascale, Gilles, Thierry, Guilhem, Yanzhong entre autres...

Je finirai mon excursion parisienne par la PhD Dream Team du SPMS : David, le thésard le plus passionné que je connaisse (et probablement le plus fou aussi), Maël avec qui je partage un certain sens de l'humour sauf que lui est meilleur comédien (cf. la thèse de l'intéressé), et Julienne, alias Juju ou Piglette, pour les ratages de trains, les leçons de natation, les fou-rires, bref pour tous ces souvenirs qui comptent parmi les meilleurs de ma thèse.

Viennent enfin mes collègues grenoblois du LETI, à commencer par Amy, une des jolies rencontres de ces trois dernières années, que je voudrais remercier simplement pour sa gentillesse et ses précieux conseils. Merci aussi à Nicolas, mon premier voisin de bureau, pour les discussions musicales et syndicales, Pierre-Patrick pour son humour, ses qualités d'écoute et nos conversations astronomiques, Robert pour m'avoir appris tout un tas de trucs utiles, comme le nombre de fois où je dois mâcher un aliment avant de l'avalier (désolé par contre d'être si difficile à convaincre), Guy pour nos discussions techniques très instructives, et pour m'avoir permis de mener mon projet à terme en toute sérénité.

Je suis également très reconnaissant envers Michel pour ses coups de main en salle blanche (notamment au MEB) et pour ses conseils en matière de course à pieds. Merci à Eric pour m'avoir aidé (voire plus) sur les mesures RF, ainsi que pour avoir accepté gentiment de relire mon manuscrit. Je n'oublierai pas non plus les magnifiques photos de voyage de Pierre-Louis, ainsi que nos pauses musicales. Quant à Angélique et Frédéric, je vous ai peu vus durant cette dernière année, juste assez pour regretter de ne pas être resté plus longtemps au LCRF.

Petit passage par le "bureau ST", où logeaient mes collègues sportifs, Sylvain pour la course et Rémi pour la natation. Une bonne bouffée d'oxygène pour s'aérer l'esprit de temps en temps ! Un très grand merci au grand Denis pour son aide sur l'avancement de mes lots en salle, et pour avoir attendu patiemment trois années de thèse pour voir revenir ses CD de jazz.

Il y a enfin les personnes que j'ai autant cotoyées dans l'enceinte du CEA qu'à l'extérieur. Merci à Gwen pour ses étalements (Sol-Gel et pâte à crêpes) et pour m'avoir montré comment travailler dans le calme et la sérénité. Merci à Alex pour sa disponibilité, sa patience et sa pédagogie devant mes questions

existentielles sur L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X. Merci à Brice et Xiaohong, les deux post-doc BST-philes du labo, sans l'aide de qui je n'aurais probablement jamais autant avancé dans mon travail. Merci à l'ensemble des thésards pour les bons moments passés ensemble : Issiaka pour m'avoir autant fait rire, Matthieu (QF), champion de snowboard en devenir (tu as déjà le bon prénom), Mathieu (Pij) mon co-bureau stéphanois (eh oui...) pour tous les bons moments que je ne saurais lister brièvement, et Marie pour m'avoir fait ranger mon bureau. Merci aux stagiaires, qui malgré leur court passage au laboratoire, auront contribué à faire de ces trois années un agréable souvenir : "Maurice" et "Patapon", que je ne pourrai définitivement pas oublier, Greg pour ses apparitions en cinquième partie de soirée, et Julie pour ses "blablabla" et ses "blarf". Merci aux "Power-Tec" du labo, Catherine pour avoir finalement réussi à se rappeler de mon prénom, Gennie pour ses conseils en matière de snowboard, Pierre-Antoine (Del) pour m'avoir fait rire avec ses "Salut Benny!" et ses "cafécafécafécafé", et Aurélien, qui a parfois du mal à s'arrêter, autant dans le travail que dans ses blagues! Un énorme merci également à Sophie pour son aide lors de mon pot de soutenance!

Si tu es triste, que tu as un gros chagrin, tu sais qu'il existe au bureau 220... "Pij", "Juliuuuuuuie" et "Jean-Ongue". Un merci plus particulier à tous les trois pour ces moments passés dans ce qu'il convient d'appeler désormais le "bureau du bonheur". Bienvenue aussi à Marie, bon courage, et pense à ranger de temps en temps le bureau pour ne pas empiéter sur celui de tes voisins...

Je passe de l'autre côté du couloir pour aller remercier les sympathiques collègues du LCMS, avec qui la cohabitation était plus que cordiale. Merci à Samuel le guyannais, à Stéphane croisé lors des pauses Thé, à Carine pour les discussions "jazzistiques", Sébastien pour son soutien lors des moments "nervous breakdown", Guillaume (et Hélène) pour leur gentillesse et leurs encouragements, Julien pour m'avoir supporté dans son bureau lors de mes pauses rédaction, Mouna et Fanny pour l'ambiance qu'elles ont su mettre en salle café et m'avoir parfois prêté leurs oreilles attentives.

Merci plus spécialement à Lise, pour les pauses T, et pour m'avoir soutenu durant cette dernière année éprouvante! C'est ton tour à présent, Force et Robustesse pour la dernière ligne droite!

Quelques mots à l'attention de mes proches pour finir. Merci à la bande des lyonnais, pour m'avoir permis de me ressourcer de temps en temps lors de week end mémorables. Merci aux expatriés parisiens, et notamment à ceux qui m'ont accueilli lors de mes séjours à Centrale. Merci à Marie-Line d'être venue à ma soutenance, et pour ses encouragements réguliers. Un merci plus particulier à Marie et Antoine, pour leur soutien pendant les derniers mois avant la soutenance.

Je voudrais également remercier ma famille, au sens large. Merci pour la patience de mes parents qui m'ont rarement vu ces derniers temps, pour les conseils avisés de Nat, Joël, Sabine ou François, et pour l'accueil dont j'ai bénéficié chez Christophe lors de mes venues sur Paris.

Le mot de la fin sera pour ma soeur Sophie. Merci pour tes conseils, tes encouragements, ta confiance en moi, et surtout pour avoir été là envers et contre tout. Je suis ton premier fan!



# Liste des sigles et symboles

## Sigles

AFM : Atomic Force Microscopy  
BF : Basse Fréquence  
BST : Barium Strontium Titanate  
BTO : Barium Titanate Oxide  
CEA : Commissariat à l'Energie Atomique  
CIFRE : Conventions Industrielles de Formation par la Recherche  
CPW : Co Planar Waveguide  
CVD : Chemical Vapor Deposition  
DC : Direct Current (Courant Continu)  
DRAM : Dynamic Random Access Memory  
DRX : Diffraction de Rayons X  
ECP : Ecole Centrale Paris  
EPFL : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne  
EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure  
FEM : Front End Module  
FeRAM : Ferroelectric Random Access Memory  
FWHM : Full Width at Half Maximum (Largeur à mi-hauteur)  
GSG : Ground Signal Ground  
GSM : Global System for Mobile Communications  
HR : Haute Résistivité  
IMEP : Institut de MicroElectronique et de Photonique  
LAHC : Laboratoire d'Hyperfréquences de Chambéry  
LETI : Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information  
LGD : Landau Ginzburg Devonshire  
LITEN : Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des ENergies  
LNA : Low Noise Amplifier (Amplificateur Faible Bruit)  
IBS : Ion Beam Sputtering (Pulvérisation par faisceau d'ions)  
MIM : Métal Isolant Métal  
MEB : Microscope Electronique à Balayage  
MOS : Métal Oxyde Semiconducteur  
OSTL : Open Short Thru Load  
PA : Power Amplifier  
PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition  
PMF : Plan Métallique Flottant  
PVD : Physical Vapor Deposition  
RF : Radio Fréquence  
STO : Strontium Titanate Oxide  
TEM : Transmission Electronic Microscop

TEM : Transverse Electric and Magnetic  
TRL : Through Reflect Line  
VCO : Voltage Control Oscillator  
XRD : X-Ray Diffraction  
ZCE : Zone de Charges d'Espace

## Symboles

$\alpha$  : Polarisabilité  
 $\alpha$  : Premier paramètre de la théorie de Landau  
 $\alpha$  : Coefficient de dilatation thermique  
 $\alpha$  : Coefficient d'atténuation linéique d'une ligne de transmission  
 $\beta$  : Second paramètre de la théorie de Landau  
 $\beta$  : Largeur d'un pic de diffraction à mi-hauteur  
 $\beta$  : Constante de déphasage linéique d'une ligne de transmission  
 $\gamma$  : Exposant de propagation linéique d'une ligne de transmission  
 $\varepsilon$  : Déformation  
 $\varepsilon_h$  : Déformation homogène  
 $\varepsilon_i$  : Déformation inhomogène  
 $\varepsilon_0$  : Permittivité du vide ( $8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m)  
 $\varepsilon_i$  : Permittivité d'interface  
 $\varepsilon_v$  : Permittivité volumique  
 $\varepsilon_r$  : Constante diélectrique relative  
 $\varepsilon_{eff}$  : Permittivité effective  
 $\chi$  : Susceptibilité  
 $\lambda$  : Longueur d'onde (diffraction de rayons X)  
 $\mu_0$  : Perméabilité du vide ( $4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m)  
 $\nu$  : Coefficient de Poisson  
 $\omega$  : Pulsation  
 $\rho$  : Résistivité  
 $\sigma$  : Conductivité  
 $\theta$  : Angle d'incidence d'un faisceau de rayons X sur un échantillon  
 $a$  : Paramètre de maille dans le plan  
 $c$  : Paramètre de maille hors-plan  
 $c$  : Vitesse de la lumière dans le vide (300000 km/s)  
 $C$  : Constante de Curie-Weiss  
 $d$  : distance interréticulaire  
 $D$  : Déplacement électrique  
 $E$  : Module d'Young  
 $E_c$  : Champ coercitif  
 $f$  : Fréquence  
 $K$  : Facteur de mérite  
 $K_{Vendik}$  : Facteur de mérite de Vendik  
 $n$  : Tunabilité absolue  
 $n_r$  : Tunabilité relative  
 $n_{eff}$  : Tunabilité effective  
 $N$  : Sensibilité  
 $P$  : Polarisation  
 $P_r$  : Polarisation rémanente  
 $P_s$  : Polarisation spontanée  
 $q$  : Ratio de cristallisation

$S_{ij}$  : Paramètres S  
 $\tan\delta$  : Tangente de pertes diélectriques  
 $T_0$  : Température de Cure-Weiss  
 $T_c$  : Température de Curie  
 $u_m$  : Déformation dans le plan  
 $x$  : Taux de Baryum dans le BST  
 $Z_c$  : Impédance caractéristique



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>29</b>
<b>I Généralités</b>	<b>33</b>
<b>1 Contexte et problématique</b>	<b>37</b>
1.1 Présentation du contexte global . . . . .	37
1.1.1 Industrie de la microélectronique . . . . .	37
1.1.2 Industrie de la téléphonie mobile . . . . .	39
1.2 Problématique de l'étude . . . . .	40
1.2.1 Application visée . . . . .	40
1.2.2 Spécifications . . . . .	42
1.3 Objet proposé . . . . .	43
1.3.1 Etat de l'art sur les capacités variables . . . . .	44
1.3.2 Capacité hybride RF/DC . . . . .	48
1.4 Conclusion . . . . .	50
<b>2 Matériaux ferroélectriques</b>	<b>51</b>
2.1 Historique . . . . .	51
2.2 Classification cristallographique, structure pérovskite . . . . .	52
2.3 Propriétés diélectriques . . . . .	53
2.3.1 Définitions . . . . .	54
2.3.2 Evolution en fréquence . . . . .	55
2.3.3 Dépendance en température . . . . .	56
2.3.4 Réponse à un champ électrique . . . . .	57
2.4 Couches minces . . . . .	59
2.4.1 Dead layer . . . . .	60
2.4.2 Désertion de porteurs . . . . .	61
2.4.3 Contraintes . . . . .	61
2.5 Description du ferroélectrique choisi : le (Ba,Sr)TiO <sub>3</sub> . . . . .	63
2.6 Conclusion . . . . .	64
<b>3 Techniques de dépôt des couches minces</b>	<b>67</b>
3.1 Dépôts par voie chimique . . . . .	67
3.1.1 Exemple de dépôt en phase liquide : Le Sol-Gel . . . . .	67
3.1.2 Exemple de dépôt en phase gazeuse : La MOCVD . . . . .	68
3.2 Dépôts par voie physique . . . . .	69
3.2.1 Exemple de dépôt par évaporation : L'ablation Laser . . . . .	69
3.2.2 Exemple de dépôt par pulvérisation : La pulvérisation RF magnetron . . . . .	70
3.3 La pulvérisation par faisceau d'ions . . . . .	71
3.3.1 Généralités . . . . .	71
3.3.2 Sources d'ions . . . . .	72

3.3.3	Mécanismes de pulvérisation . . . . .	73
3.3.4	Transfert et dépôt des espèces . . . . .	75
3.3.5	Avantages et inconvénients de la méthode d'IBS . . . . .	75
3.4	Conclusion . . . . .	76
 <b>II Etude du (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> : Des Céramiques aux Couches Minces</b>		<b>77</b>
<b>4</b>	<b>Céramiques massives et couches épaisses de BST</b>	<b>81</b>
4.1	Céramiques massives de BST . . . . .	81
4.1.1	Bibliographie . . . . .	81
4.1.2	Fabrication des échantillons . . . . .	82
4.1.3	Caractérisations structurales . . . . .	85
4.1.4	Mesures diélectriques . . . . .	88
4.2	Couches épaisses . . . . .	91
4.2.1	Bibliographie . . . . .	91
4.2.2	Fabrication des échantillons . . . . .	92
4.2.3	Résultats . . . . .	92
4.3	Conclusion . . . . .	102
<b>5</b>	<b>Effets d'interface et d'anisotropie dans les couches minces de BST</b>	<b>103</b>
5.1	Bibliographie . . . . .	103
5.2	Echantillons . . . . .	105
5.3	Contribution des interfaces . . . . .	106
5.3.1	Mesures diélectriques . . . . .	106
5.3.2	Extraction de la contribution interfaciale . . . . .	107
5.4	Comparaison entre structures MIM et planaires . . . . .	111
5.4.1	Calcul de $\epsilon_{11}$ par transformation conforme . . . . .	111
5.4.2	Comparaison de $\epsilon_{11}$ avec $\epsilon_{33}$ . . . . .	112
5.5	Conclusions . . . . .	115
<b>6</b>	<b>Cristallisation partielle du BST</b>	<b>117</b>
6.1	Bibliographie . . . . .	117
6.1.1	Problématique . . . . .	117
6.1.2	Etat de l'art . . . . .	117
6.1.3	Modélisation des composites . . . . .	120
6.2	Echantillons et résultats obtenus . . . . .	123
6.2.1	Echantillons . . . . .	123
6.2.2	Microstructure et analyse de phase . . . . .	124
6.2.3	Mesures diélectriques, comparaison au modèle . . . . .	127
6.3	Conclusions . . . . .	133
 <b>III Intégration du BST dans une Capacité Variable RF</b>		<b>135</b>
<b>7</b>	<b>Optimisation du dépôt de BST grâce aux plans d'expériences</b>	<b>139</b>
7.1	Définition du plan . . . . .	139
7.2	Résultats obtenus . . . . .	140
7.2.1	Valeurs expérimentales . . . . .	140
7.2.2	Analyse du plan sur le facteur de mérite $K_{V_{endik}}$ . . . . .	141
7.3	Conclusions . . . . .	145

<b>8</b>	<b>Fabrication de la capacité variable ferroélectrique RF</b>	<b>147</b>
8.1	Rappel de la solution proposée . . . . .	147
8.2	Influence du substrat . . . . .	149
8.2.1	Problèmes rencontrés . . . . .	149
8.2.2	Solutions apportées . . . . .	151
8.3	Couche mince de BST . . . . .	152
8.3.1	Épaisseur . . . . .	153
8.3.2	Recuit de cristallisation . . . . .	155
8.4	Peignes interdigités . . . . .	158
8.4.1	Problèmes rencontrés . . . . .	158
8.4.2	Solutions apportées . . . . .	159
8.5	Conclusions . . . . .	161
<b>9</b>	<b>Caractérisation de la capacité variable RF/DC</b>	<b>163</b>
9.1	Principe de la mesure sur lignes de transmission . . . . .	163
9.2	Élimination du couplage avec le substrat . . . . .	168
9.2.1	Rappel de la problématique du substrat . . . . .	168
9.2.2	Augmentation des épaisseurs . . . . .	169
9.2.3	Utilisation d'un plan métallique flottant . . . . .	171
9.3	Influence de la température de recuit . . . . .	175
9.4	Utilisation de peignes interdigités pour l'actionnement . . . . .	176
9.4.1	Tests électriques sur les peignes seuls . . . . .	177
9.4.2	Tests RF/DC découplés . . . . .	180
9.5	Conclusions . . . . .	181
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>185</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>189</b>



# Table des figures

1.1	(a) Loi de Moore et performances réalisées par les constructeurs au cours des dernières années.(b) Solutions envisagées pour contourner la limitation physique de la loi de Moore [2].	38
1.2	Schéma simplifié du Front End Module d'un téléphone portable bi-bande [3].	39
1.3	Schéma électrique d'un montage amplificateur (a) sans transformateur de sortie et (b) avec transformateur de sortie.	40
1.4	Réseau d'adaptation d'impédance "en T", en sortie du PA.	41
1.5	Rendement et puissance de sortie de l'amplificateur de puissance en fonction de la fréquence, dans la bande DCS/PCS [4].	42
1.6	Réseau d'adaptation multibandes utilisant des composants variables.	42
1.7	Représentation schématique d'une capacité MOS.	44
1.8	Variation de la capacité d'un varactor MOS dopé p, en fonction d'une tension de commande [5].	45
1.9	(a) Vue en coupe d'une capacité MEMS à variation d'entrefer [12]. (b) Photo MEB d'une capacité MEMS à variation de surface d'électrode en regard, utilisant des peignes interdigités [13]. (c) Schéma représentatif d'une capacité MEMS à variation de diélectrique [14].	46
1.10	Courbe de variation de la constante diélectrique d'un matériau ferroélectrique en fonction de la tension. Le matériau pris en exemple ici est le (Ba,Sr)TiO <sub>3</sub> .	47
1.11	Schéma de principe de capacités ferroélectriques (a) MIM et (b) planaire.	48
1.12	Présentation de (a) la capacité hybride RF/DC proposée par Yoon <i>et al.</i> et (b) de son schéma électrique équivalent [25].	49
2.1	(a) Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique et (b) montage Tower-Sawyer permettant de mesurer ce cycle [30].	52
2.2	Propriétés des diverses classes de symétrie cristalline.	52
2.3	Structure pérovskite ABO <sub>3</sub> .	53
2.4	Dépendances fréquentielles des parties réelles et imaginaires de la permittivité d'un matériau diélectrique [34].	56
2.5	Evolution en température de la constante diélectrique d'un matériau ferroélectrique.	57
2.6	Comparaison des propriétés diélectriques entre un matériau massif et une couche mince [40].	59
2.7	Schéma représentatif du phénomène de couche morte dans une couche mince ferroélectrique, pour le cas d'une capacité MIM.	60
2.8	Densité de charge d'espace et polarisation (a) sur l'épaisseur du film, et (b) dans le cas où l'épaisseur h du film est totalement désertée par les porteurs [37].	61
2.9	Variation de la permittivité effective de matériaux contraints en fonction de la température. Les lignes représentent le modèle prévu, et les points correspondent aux mesures faites sur SrTiO <sub>3</sub> et BaTiO <sub>3</sub> [49].	62
2.10	Tunabilité en fonction de la contrainte dans le plan, pour un champ de 100 kV/cm (■) et de 250 kV/cm (●). Les valeurs des mesures expérimentales de Hyn <i>et al.</i> ont également été reportées dans cette figure (○) [53].	63

2.11	Dépendance de la constante diélectrique en fonction de la température, pour différents teneurs en Baryum [56]. . . . .	63
3.1	Procédés d'étalement d'un solvant sur un substrat (a) par spin coating et (b) par dip coating. . . . .	68
3.2	Principe de dépôt par MOCVD. . . . .	68
3.3	"Plume" créée au seuil d'ablation entre la cible (à gauche) et le substrat (à droite). . . . .	69
3.4	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique RF. . . . .	70
3.5	(a) Schéma de principe d'un bâti d'IBS et (b) photographie de l'équipement utilisé au CEA-LITEN (Oxford 300). . . . .	72
3.6	Schéma de principe d'une source d'ions Kaufman [81]. . . . .	72
3.7	Schéma de principe du mécanisme de pulvérisation. . . . .	73
3.8	Evolution du rendement de pulvérisation d'une cible de Cuivre en fonction de l'énergie des atomes incident d'Argon [88]. . . . .	74
3.9	Modification de la composition de surface de la cible, avant et après équilibre superficiel. . . . .	74
3.10	Photo TEM en coupe réalisée après un dépôt de BST sur Platine. A l'interface entre les deux matériaux, on distingue des plans atomiques sur une épaisseur d'environ 3 nm. . . . .	75
4.1	Evolution de la constante diélectrique d'échantillons de $Ba_{0.92}Sr_{0.08}TiO_3$ en fonction de la température, pour différentes méthodes de fabrication [95]. . . . .	82
4.2	Synthèse d'une poudre nanométrique par Freeze Drying Method. . . . .	83
4.3	(a) Diagrammes de diffraction réalisés sur des poudres nanométriques de BST calcinées à 750°C et 800°C, et (b) photo MEB d'une poudre après calcination à 750°C. . . . .	83
4.4	Pressage de la poudre nanométrique de BST obtenue par lyophilisation. . . . .	84
4.5	Profil de température appliquée lors du frittage. . . . .	85
4.6	Diagrammes de diffraction effectués sur des échantillons de BST frittés à des températures différentes. . . . .	85
4.7	Cliché MEB réalisé sur l'échantillon de BST fritté à 1400°C. . . . .	86
4.8	(a) Evolution de la taille des grains en fonction de la température de frittage. (b) Evolution de la densité relative en fonction de la température de frittage. . . . .	87
4.9	Evolution de la constante diélectrique du BST en fonction de la température (a) dans notre cas pour du BST, et (b) dans le cas du $BaTiO_3$ d'après Swartz <i>et al.</i> [106]. Dans la figure (b), la courbe (1) a été réalisée sur un échantillon ayant des grains d'un $\mu m$ et la courbe (2) sur un échantillon dont les grains faisaient 50 $\mu m$ . . . . .	88
4.10	Evolution de la tunabilité en fonction du champ électrique. . . . .	89
4.11	Variations de la (a) tunabilité à 5kV/cm et de la (b) permittivité en fonction de la taille des grains. . . . .	90
4.12	Evolution de la tunabilité en fonction de la température [98]. Les mesures ont été faites à la fréquence de 10 MHz, pour une tension de 40 V. . . . .	91
4.13	(a) Photo MEB d'une couche de BST épaisse de 500 nm. Les grains observés ont des tailles comprises entre 20 nm et 40 nm. (b) Comparaison des évolutions en température de la permittivité pour un échantillon massif et deux couches épaisses. . . . .	92
4.14	Evolution du paramètre de maille hors-plan en fonction de la température, pour les échantillons épais de 500 nm et de 1 $\mu m$ . Les pentes sont respectivement $5.4 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ et $4.4 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ . . . . .	94
4.15	(a) Diagramme de température-misfit strain pour des couches épitaxiées de BST 60/40 (lignes pointillées) et 70/30 (lignes pleines). (b) Simulation de l'évolution de la permittivité hors-plan en fonction de la déformation homogène, pour du BST 70/30 [119]. . . . .	95
4.16	Diagrammes de Williamson-Hall pour une couche de (a) 500 nm et de (b) 1 $\mu m$ . Les diagrammes ont été fait à différentes températures, comprises entre 300 K et 473K. . . . .	97
4.17	Déformation inhomogène en fonction de la température. . . . .	98

4.18	Evolutions de (a) la permittivité et (b) de la tunabilité en fonction du champ électrique, sur les couches de 500 nm et 1 $\mu\text{m}$ . . . . .	99
4.19	Evolution du courant de fuite en fonction du champ électrique, pour les échantillons de 500 nm et 1 $\mu\text{m}$ . . . . .	100
4.20	Graphes représentant la variation de $\log(J)$ en fonction de $\log(E)$ , pour des couches épaisses de (a) 500 nm et (b) 1 $\mu\text{m}$ . . . . .	101
5.1	Observation de l'effet de taille, à travers la variation de constante diélectrique du BST en fonction du champ électrique, pour différentes épaisseurs de couches [67]. . . . .	104
5.2	Schéma de principe d'une structure de test (a) MIM ou (b) avec peignes interdigités. . . . .	105
5.3	(a) Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de recuit, pour différentes épaisseurs.(b) Variation de $\varepsilon_r$ en fonction du champ électrique, pour différentes épaisseurs. . . . .	106
5.4	Schéma explicatif de la contribution interfaciale dans une mesure de capacité MIM. Les interfaces ont chacune pour épaisseur $d_i$ et le ferroélectrique (hors interface) a pour épaisseur $d_f$ . L'épaisseur totale $d_m$ est donc égale à $d_f+2d_i$ . . . . .	108
5.5	Variations de $d_m/\varepsilon_m$ en fonction de $d_m$ , pour (a) différentes valeurs de champ électrique ou (b) différentes températures de recuit. . . . .	109
5.6	Evolution de la permittivité volumique $\varepsilon_m$ en fonction de la température de recuit. A titre comparatif, les constantes diélectriques relatives mesurées sur des couches de BST épaisses de 235 nm et 624 nm ont été reportées. L'effet de l'interface est directement visible de cette manière. . . . .	110
5.7	Schéma explicatif de la transformation conforme, dans le cas d'une structure à guide d'ondes coplanaire. . . . .	111
5.8	Evolution des permittivités hors-plan et dans le plan. Les valeurs mesurées sont comparées avec le modèle phénoménologique. . . . .	112
5.9	Evolution des permittivités hors-plan et dans le plan. Les valeurs mesurées sont comparées avec le modèle phénoménologique. . . . .	113
5.10	Comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X de couches de BST recuites à 600°C ou 700°C, sur des structures de capacités MIM ou planaires. Le changement de matériau sous-jacent (Pt dans un cas et $\text{TiO}_2$ dans l'autre) ne semble pas influencer la croissance cristalline. . . . .	114
6.1	Contrainte élastique mesurée par méthode de $\sin^2(\psi)$ , en fonction du dopage en Y. La figure insérée représente l'évolution du paramètre de maille en fonction de $\sin^2(\psi)$ [139]. . . . .	118
6.2	Evolution (a) de la permittivité et (b) de la tunabilité en fonction du ratio q de BST amorphe. Les mesures expérimentales sont comparées au modèle développé par Sherman <i>et al.</i> [152]. La figure en insert de (b) représente la variation de la permittivité en fonction du champ, pour différentes températures, et à différents ratio q [147]. . . . .	119
6.3	Schéma d'un composite à structure colonnaire. . . . .	120
6.4	Schéma d'un composite à structure multicouches. . . . .	121
6.5	Schéma d'un composite avec inclusions sphériques. . . . .	121
6.6	Récapitulatif des variations de (a) tunabilité et (b) pertes diélectriques en fonction du ratio de diélectrique q pour les différentes structures de composites considérées. Les lignes pleines fines correspondent au modèle colonnaire, les lignes en tirets au modèle multicouches, les lignes pleines épaisses au modèle classique d'inclusions sphériques, les triangles à une analyse d'inclusions sphériques par éléments finis, et les lignes en pointillés au modèle MEMA d'inclusions sphériques [152]. . . . .	123
6.7	Photos TEM réalisées sur des couches minces de BST (100 nm) recuites à (a) 300°C, (b) 550°C, (c) 630°C et (d) 700°C. . . . .	124

6.8	Evolution de (a) de l'aire des pics de diffraction (100) et (b) de leur largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du temps de recuit. . . . .	125
6.9	Spectres EXAFS d'échantillons de STO déposés à température ambiante. Les trois échantillons correspondent chacun à un degré de cristallisation : avant (300°C), pendant (312°C) et après (321°C). Ces mesures ont été effectuées dans le cadre de la thèse de Julie Guillan [124]. . . . .	126
6.10	Diagrammes de diffraction en mode $\theta$ - $2\theta$ , effectués sur des échantillons recuits entre 550°C et 700°C. . . . .	127
6.11	(a) Evolution de la permittivité en fonction de la température de recuit. (b) Evolution de la constante diélectrique de l'échantillon recuit à 550°C en fonction de la tension. . . . .	128
6.12	(a) Evolutions comparées de la tunabilité et des pertes diélectriques en fonction de la température de recuit. (b) Evolution de la figure de mérite en fonction de la température de recuit. . . . .	129
6.13	Photos AFM réalisées sur des couches minces de BST (100 nm) recuites à (a) 300°C, (b) 550°C, (c) 630°C et (d) 700°C. Les images (a) et (b) ont une largeur de 150 nm, l'image (c) a une largeur de 500 nm et l'image (d) une largeur de 400 nm. . . . .	130
6.14	Schéma de cristallisation partielle d'une couche mince. . . . .	130
6.15	Evolution de la portion de matériau cristallisé en fonction de la température de recuit. . . . .	131
6.16	Evolution de la tunabilité en fonction de la portion de matériau cristallisé. Dans la figure (a), les résultats expérimentaux sont comparés au modèle de composite décrit au début de ce chapitre. La figure (b) décrit la tendance d'évolution de la tunabilité pour un champ plus élevé. . . . .	132
7.1	Diagramme de Pareto des effets significatifs sur le facteur de mérite. Les effets prépondérants sont (A) le débit d'oxygène (influence négative), (B) la tension du canon ionique (influence négative) et l'interaction (AB) (influence positive). . . . .	143
7.2	Grahiqum comparant les valeurs de $K_{V_{endik}}$ prédites par le modèle et celles qui ont été mesurées. . . . .	144
7.3	Evolution du facteur de mérite $K_{V_{endik}}$ en fonction des paramètres (a) (A) et (b) (B), les autres paramètres étant fixés à 0. . . . .	145
8.1	Vue de dessus de la capacité variable proposée. La figure (a) est une vue d'ensemble représentant les lignes coplanaires RF et les peignes interdigités DC. La figure (b) est un zoom (encadré rouge de (a)) sur les peignes interdigités. . . . .	148
8.2	Vue schématique en coupe de la capacité variable ferroélectrique. Le dispositif, composé d'un matériau actif et d'électrodes DC et RF (peignes interdigités et lignes coplanaires), est déposé sur un substrat de Silicium. . . . .	148
8.3	Evolution de la permittivité effective de la structure en fonction de la fréquence. . . . .	149
8.4	Simulation électrostatique du champ présent dans la structure considérée. . . . .	150
8.5	Mesure C-V effectuée entre deux lignes coplanaires du dispositif. La fréquence de mesure est de 500 kHz. . . . .	151
8.6	Comportement des porteurs générées dans l'oxyde natif du Si lors d'un balayage en tension sur la structure RF. Trois régimes sont ici représentés : (a) l'accumulation, (b) la désertion, et (c) l'inversion. . . . .	151
8.7	Simulation électrostatique de capacité planaire, incluant (a) un PMF en pleine plaque, ou (b) un PMF patterné. Dans les deux cas, il apparaît que le substrat ne "voit" pas le champ électrique provenant des électrodes. . . . .	152
8.8	Simulations électromagnétiques réalisées avec le logiciel HFSS, sur une structure de capacité hybride planaire. L'épaisseur de BST est de 700 nm. La permittivité du matériau varie entre 220 et 300. . . . .	154
8.9	Craquelure observée à la surface d'une couche mince de BST épaisse de 1 $\mu$ m. . . . .	155

8.10	Evolution de la largeur des craquelures en surface de la couche mince, pour différentes épaisseurs déposées. . . . .	156
8.11	Coupe MEB d'une couche mince de BST de 700 nm recuite à 700°C. . . . .	156
8.12	Diagrammes de diffraction effectués sur des échantillons recuits à 600°C, 650°C, 700°C, avec PMF plein et PMF patterné. . . . .	157
8.13	Courbe d'évolution de la capacité en fonction de la tension mesurée sur des peignes interdigités d'ITO épais de 70 nm. . . . .	158
8.14	Cliché MEB réalisé sur des peignes interdigités d'ITO reposant sur le STO cristallisé. Les peignes, trop fins, reproduisent à l'identique le relief du matériau sur lequel ils sont déposés. . . . .	159
8.15	(a) Modèle électrique de la capacité variable hybride. (b) Simulation de l'évolution en fréquence de la partie réelle de l'impédance équivalente du modèle. Deux dispositifs ont été comparés : le premier possède des peignes de 70 nm en ITO, l'autre de 200 nm en TiN. . . . .	160
8.16	Cliché MEB d'un double dépôt de TiN (CVD puis PVD) sur le BST. . . . .	160
9.1	Guide d'ondes coplanaire utilisé pour les mesures. . . . .	163
9.2	Schéma de principe d'une mesure à 2 ports. . . . .	164
9.3	(a) Phase de $S_{12}$ en fonction de la fréquence, pour deux lignes de longueurs différentes. (b) Permittivités effectives extraites à partir des phases mesurées. . . . .	166
9.4	Schéma représentatif d'un guide d'ondes coplanaire en vue de dessus. . . . .	166
9.5	Schéma de principe de la méthode de Bianco et Parodi. . . . .	167
9.6	(a) Evolution de la permittivité effective de la structure en fonction de la fréquence pour deux valeurs de champ électrique appliquées. (b) Simulation du comportement des lignes de champ électrique dans la structure initiale. . . . .	169
9.7	Variation de permittivité effective en fonction de la fréquence, pour un dispositif isolé du substrat par 4.5 $\mu\text{m}$ de $\text{SiO}_2$ . . . . .	169
9.8	Variation de permittivité effective en fonction de la tension, à une fréquence de 2 GHz. . . . .	170
9.9	Variation de permittivité effective en fonction de la fréquence (tension de 0 V), pour une structure avec PMF plein. Les courbes expérimentales et simulées ont été représentées. . . . .	171
9.10	(a) Simulation en coupe des lignes de champ électrique dans une structure avec PMF plein. (b) Schéma représentatif d'une structure avec PMF plein. . . . .	172
9.11	Variation de permittivité effective en fonction de la fréquence (tension de 0 V), pour une structure avec PMF patterné. La courbe expérimentale est comparée avec une courbe simulée, où la constante diélectrique a été fixée à 160. . . . .	173
9.12	Variation de permittivité effective en fonction de la fréquence (tension de 0 V), pour une structure avec PMF plein. Les courbes expérimentales et simulées ont été représentées. . . . .	174
9.13	Variation de permittivité effective en fonction de la fréquence, pour des échantillons recuits à 600°C, 650°C et 700°C. . . . .	175
9.14	Evolution de la permittivité effective en fonction de la tension, pour des échantillons recuits à 600°C, 650°C et 700°C. . . . .	176
9.15	Mesure de la capacité et des pertes diélectriques sur des peignes interdigités en fonction de la tension. . . . .	177
9.16	Représentation des valeurs de (a) facteur de mérite et des (b) pertes sur une plaque entière. . . . .	178
9.17	Comportement du champ électrique dans le BST, lors de l'actionnement par les peignes interdigités. . . . .	179
9.18	Evolution de la permittivité effective en fonction de la fréquence, sur une structure hybride RF/DC. . . . .	180
9.19	Evolution de la permittivité effective en fonction de la tension, sur une structure hybride RF/DC. . . . .	181



# Liste des tableaux

1.1	Tableau résumant les différentes spécifications requises pour la fonction d'amplification de puissance. . . . .	43
1.2	Tableau récapitulatif des caractéristiques de chaque capacité variable. . . . .	49
2.1	Etat de l'art sur les capacités de $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ . . . . .	64
4.1	Tailles de grains et densités relatives obtenues pour les différentes températures de frittage. . . . .	87
4.2	Comparaison des paramètres diélectriques mesurés sur les céramiques massives de BST, à une fréquence de 100 kHz. . . . .	91
4.3	Tableau comparatif des propriétés diélectriques des échantillons massifs et en couches épaisses. . . . .	99
5.1	Comparaison des paramètres diélectriques obtenus sur six épaisseurs de BST différentes, à la température de recuit de 600°C. . . . .	107
6.1	Comparaison des paramètres diélectriques obtenus sur trois échantillons en début, milieu et fin de cristallisation (respectivement pour des recuits à 550°C, 630°C et 700°C). . . . .	133
7.1	Tableau récapitulatif des paramètres de dépôt par IBS. . . . .	140
7.2	Récapitulatif des valeurs mesurées sur les différents points du plan d'expérience. . . . .	141
8.1	Tableau récapitulatif des données mesurées sur le BST en couches minces, et leur impact sur la structure capacitive étudiée. . . . .	155
9.1	Dimensions caractéristiques des guides d'ondes coplanaires utilisés pour la mesure capacitive. . . . .	164



# Introduction



# Introduction

La téléphonie mobile connaît un essor notable depuis plusieurs années, et est même devenue aujourd'hui un réel phénomène de mode. Cela est dû aux progrès technologiques considérables accomplis dans le domaine. En effet si à l'origine les téléphones portables ne permettaient que l'appel de correspondants, ceux qui sont fabriqués aujourd'hui offrent l'accès à de nouvelles fonctions qui cohabitent avec cette utilité première. Ainsi, un même appareil pourra servir simultanément de radio, baladeur MP3, agenda, GPS, appareil photo, camescope, télévision et éventuellement... de téléphone.

La multiplication de fonctionnalités sur un environnement restreint n'est pas sans certaines implications. De nombreuses problématiques se dégagent ainsi sur le sujet. Deux d'entre elles constituent les principaux axes de recherche actuels dans le domaine :

**La réduction des dimensions** touche toutes les fonctions du téléphone. Les appareils étant constitués en grande partie de circuits intégrés, les fabricants s'efforcent de suivre les lois d'évolution de la microélectronique édictées par Gordon Moore en 1965 [1]. Grâce au gain de place, il sera notamment possible d'accroître le nombre de pixels dans un appareil photo, ou bien d'offrir la possibilité de regarder la télévision ou d'avoir un GPS sur son mobile.

**La limitation de la consommation de batterie** est évidemment un point critique pour un appareil nomade. La multiplication des fonctionnalités amène souvent en effet à une consommation accrue d'énergie. D'autre part, il arrive fréquemment que la batterie du téléphone portable doive fournir d'avantage de puissance, notamment lorsque l'accès au réseau est limité.

Ces deux problématiques font l'objet de nombreuses recherches, et des solutions innovantes permettent aujourd'hui d'obtenir des résultats encourageants. Les nouvelles générations de composants (transistors, composants passifs, microbatteries) utilisent de nouveaux matériaux, aux propriétés physiques optimisées. Pour obtenir un gain de place, la tendance actuelle est à l'intégration de composants passifs ajustables (capacités, inductances), car ils sont à l'heure actuelle les fonctions les plus gourmandes du point de vue de l'encombrement.

Les capacités variables permettent de balayer un large spectre de valeurs, et constituent aujourd'hui un domaine d'investigation stimulant, où trois technologies s'affrontent :

- Les varactors MOS (Métal Oxyde Semiconducteur) sont des capacités qui tirent parti de l'effet semiconducteur, c'est-à-dire du déplacement de porteurs (électrons ou trous) sous l'effet d'un champ électrique.
- Les MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) ou Micro Systèmes Electro Mécaniques, sont des capacités comprenant un élément mobile, sensible au champ électrique.
- Les capacités ferroélectriques, utilisent des matériaux dont la constante diélectrique varie en fonction du champ électrique.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons répondu à une problématique spécifique concernant l'amplification du signal à émettre lors d'un appel téléphonique. Il nous a été demandé de réaliser des capacités variables compensant la perte de rendement en amplification, sur les bords de bande d'émission.

Pour réaliser cette fonction de réadaptation, nous avons proposé de concevoir des capacités ferroélectriques, car elles répondaient aux spécifications de puissance, ou de variabilité notamment.

Les matériaux ferroélectriques ont la propriété de voir varier leur constante diélectrique en fonction d'un champ électrique. Les plus étudiés et employés aujourd'hui sont les oxydes à structure pérovskite, de formule  $ABO_3$ . On citera notamment le  $BaTiO_3$ , le  $SrTiO_3$  ou le  $(Ba,Sr)TiO_3$  (ou BST). Ce dernier s'avère être l'un des meilleurs candidats pour l'application que nous souhaitons réaliser, car il présente entre autres une forte variabilité en tension.

Pour la fabrication du composant, nous choisissons de le déposer en couches minces par pulvérisation par faisceau d'ions. Il s'agit d'une méthode proche de la pulvérisation classique, qui présente notamment l'avantage de contrôler très précisément les paramètres de dépôt. Cette technique permet en outre d'obtenir des couches minces de haute pureté et d'abaisser les températures de procédé.

Ce mémoire est articulé en trois parties, chacune comprenant trois chapitres.

**La première partie** a pour vocation d'introduire le sujet dans sa généralité.

Dans un *premier chapitre*, on définira la problématique sur laquelle notre travail s'est basé. Nous expliquerons pourquoi il est nécessaire aujourd'hui d'introduire un élément variable dans la fonction d'amplification de puissance d'un téléphone portable. Les différentes solutions possibles de capacités variables seront présentées, puis nous décrirons plus précisément le composant que nous souhaitons fabriquer.

Le noyau de ce composant, autrement dit l'élément actif, est un matériau ferroélectrique : le  $(Ba,Sr)TiO_3$ . Dans un *second chapitre*, cette famille de matériaux sera présentée. Nous décrirons leurs propriétés générales, puis les problématiques apportées par leur intégration en couches minces. Un état de l'art sera également proposé sur le  $(Ba,Sr)TiO_3$ .

La capacité ferroélectrique doit faire partie à terme d'un circuit intégré. C'est pourquoi dans le *troisième chapitre* nous présenterons les techniques de dépôt en couches minces. Deux types de dépôts existent : les dépôts par voie chimique et les dépôts par voie physique. Pour notre étude, nous emploierons une méthode physique, la pulvérisation par faisceau d'ions. Nous montrerons ce que peut nous apporter cette technique en terme de performances du matériau.

**La seconde partie** concerne l'influence de certains paramètres structuraux sur les propriétés diélectriques du  $(Ba,Sr)TiO_3$ .

Le *quatrième chapitre* du manuscrit présentera des résultats obtenus sur céramiques massives et couches épaisses du matériau. Nous montrerons dans un premier temps l'effet de la taille des grains dans l'étude des céramiques. Puis en confrontant des céramiques et des couches épaisses de tailles de grains comparables, nous montrerons comment la présence de contraintes (homogènes et inhomogènes) peuvent dégrader les propriétés du matériau.

La réduction des dimensions dans les ferroélectriques fait apparaître, ou plutôt met en relief les effets d'interfaces dans les structures capacitives. C'est ce que nous nous proposons de caractériser dans le *cinquième chapitre*, à travers la comparaison d'échantillons d'épaisseurs différentes. Pour certaines de ces épaisseurs, nous proposerons également une comparaison entre structure de capacité "verticale" (de type Métal Isolant Métal), et une structure planaire.

Dans le *sixième chapitre*, nous étudierons l'effet du recuit de cristallisation sur le matériau ferroélectrique. Il sera démontré que la cristallisation n'a pas besoin d'être complète pour obtenir les meilleures propriétés diélectriques. Les résultats expérimentaux seront notamment comparés avec un modèle de matériau composite ferroélectrique/diélectrique.

**La troisième partie** est consacrée à l'élaboration et à la caractérisation du composant proposé au début de l'étude.

Le dépôt du  $(Ba,Sr)TiO_3$  étant contrôlé par plusieurs paramètres indépendants, nous proposons de l'optimiser par plans d'expériences. L'étude, présentée dans le *septième chapitre*, permettra de dégager un point optimal de fabrication de la couche mince.

---

Le dépôt de la couche mince étant optimisé, il s'agit à présent de concevoir la capacité variable pour l'application visée. Le huitième chapitre décrit les étapes principales de ce procédé, ainsi que les problèmes auxquels nous nous sommes trouvés confrontés. Nous montrerons comment l'influence du substrat dans le composant a été supprimée, ou encore les soucis liés à la fabrication de l'électrode d'actionnement du ferroélectrique.

Le neuvième chapitre clotûre ce manuscrit, en présentant les résultats obtenus sur les capacités variables fabriquées. Il sera montré comment l'influence du substrat a été éliminée, grâce à l'introduction d'un plan métallique flottant notamment. L'influence de la température de recuit sera étudiée également. Enfin, nous caractériserons un dispositif pour lequel l'actionnement du matériau ferroélectrique est complètement découplé de la mesure capacitive en RF.

Nous montrerons donc dans ce mémoire de thèse l'intérêt qui peut être porté aux matériaux ferroélectriques, et particulièrement le BST, pour réaliser des fonctions de capacités variables dans des applications RF. La finalité de notre travail aura été de concevoir et caractériser une capacité variable fonctionnant aux fréquences RF, et commandable par un signal continu.



Première partie

Généralités



---

La première partie de ce manuscrit a pour vocation de définir la problématique générale de notre étude. Elle s'articule en trois chapitres.

Le chapitre **1** présente le contexte particulier des composants microélectroniques en téléphonie mobile. La forte demande en terme de réductions de tailles et de limite de consommation de batterie nous conduit à devoir intégrer une capacité variable dans une des fonctions du téléphone portable, l'amplificateur de puissance. Après avoir passé en revue les différents types de capacités variables (MOS, MEMS et ferroélectrique), nous avons été en mesure de proposer un composant variable répondant aux diverses spécifications de l'application visée. Notre choix s'est porté vers les capacités ferroélectriques.

Les matériaux ferroélectriques ont comme propriété principale de voir varier leur permittivité en fonction d'un champ électrique. Ils seront présentés dans le chapitre **2**, à travers leurs caractéristiques structurales et diélectriques. Nous nous attarderons notamment sur la dépendance de leurs propriétés en fréquence, température et champ électrique. La problématique des couches minces ferroélectriques sera également abordée dans ce chapitre. Enfin, nous présenterons le matériau choisi pour notre étude, le  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ , ainsi qu'un état de l'art le concernant.

Le choix de la technique de dépôt est primordiale, car elle déterminera les propriétés du matériau au final. Dans le chapitre **3**, certaines de ces méthodes seront présentées. Regroupées en deux catégories, les dépôts par voie chimique et par voie physique seront présentés. Pour l'étude menée, nous avons choisi une méthode de pulvérisation par faisceau d'ions, qui permet d'abaisser la température de cristallisation du BST, ce qui offre certaines potentialités pour une intégration Above IC (composants déposés au dessus du circuit intégré, après les derniers niveaux métalliques).



# Chapitre 1

## Contexte et problématique

*Le travail qui va être présenté tout au long de ce manuscrit s'inscrit dans le cadre d'une thèse CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la Recherche). Il s'agit d'un travail de recherche appliquée, où les études scientifiques menées ont permis au final de produire un objet adaptable à l'industrie.*

*L'industrie dans laquelle se situe cette étude est celle de la microélectronique et de la téléphonie mobile. La thèse a été réalisée au sein des trois entités suivantes :*

- La société **STMicroelectronics** (Crolles), où la problématique a été définie,
- Le **CEA-LETI** de Grenoble, au laboratoire LCRF (Laboratoire de Composants Radio Fréquences), qui a fourni le support technologique,
- Le laboratoire **SPMS de l'Ecole Centrale Paris**, qui a permis d'effectuer les études scientifiques en amont.

*Pour le chapitre qui suit, nous détaillerons dans un premier temps le contexte global de l'étude au travers des industries de la microélectronique et de la téléphonie mobile. La problématique de l'étude sera alors explicitée, et enfin nous exposerons la solution technologique répondant au mieux au cahier des charges.*

### 1.1 Présentation du contexte global

#### 1.1.1 Industrie de la microélectronique

Le maître-mot de la microélectronique est la *miniaturisation*. En effet, depuis que Gordon Moore a affirmé en 1965 que le nombre de transistors sur un circuit de taille définie devait doubler tous les 18 mois, les fabricants de composants se sont efforcés de suivre cette tendance (voir figure 1.1(a)) [1].

Cette loi empirique, connu sous le nom de Loi de Moore, trouve cependant ses limites depuis quelques années. En effet, la réduction des dimensions devrait finir par atteindre les limites de la physique en 2017, lorsque les épaisseurs des couches minces seront de la taille d'un atome.

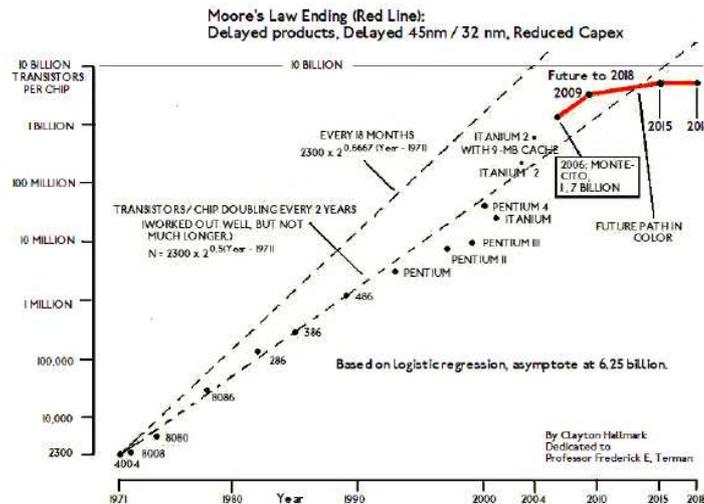
Pour résoudre ce problème de taille, deux solutions sont envisagées. La première est de continuer à réduire les dimensions, à travers ce qu'on appelle communément l'approche "*More Moore*". Il s'agit dans ce cas là de poursuivre la miniaturisation au plus loin, en remplaçant notamment certains matériaux par d'autres. Par exemple pour l'oxyde de grille, on substituera le  $\text{SiO}_2$  par des matériaux à haute permittivité diélectrique (High-K).

Dans l'autre cas, on se propose de diversifier les applications présentes sur le circuit intégré, c'est l'approche "*More than Moore*". De nouvelles fonctionnalités sont intégrées au plus près du circuit, en

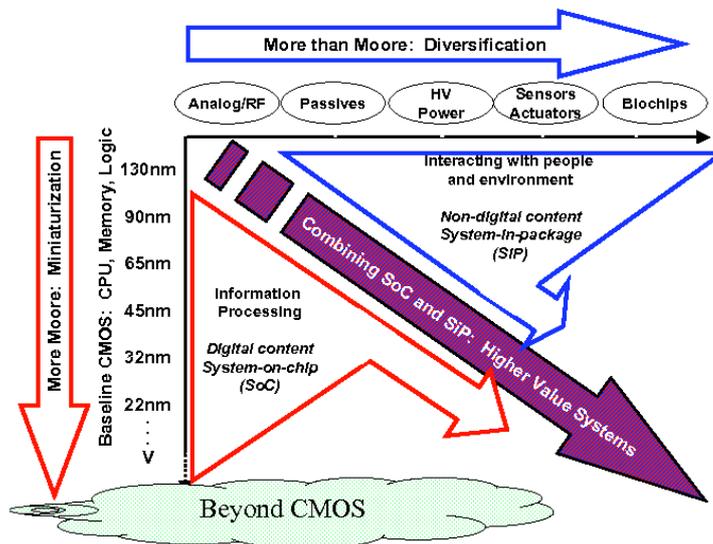
## Contexte et problématique

Above IC<sup>1</sup> ou bien en Intégration 3D. Les composants passifs volumineux (capacités, inductances), usuellement situés hors de la puce (*off-chip*), pourront être déplacés sur celle-ci (*on-chip*) ou encore dans le boîtier du circuit intégré (*in package*).

Ces deux tendances sont résumées dans le graphe de la figure 1.1(b). Il apparaît que pour optimiser au mieux la miniaturisation, il faudra associer les deux approches.



(a)



(b)

FIGURE 1.1 – (a) Loi de Moore et performances réalisées par les constructeurs au cours des dernières années. (b) Solutions envisagées pour contourner la limitation physique de la loi de Moore [2].

1. Above IC signifie "au dessus du circuit intégré". Des composants habituellement placés hors du circuit intégré se retrouvent déposés au dessus des derniers niveaux d'interconnexions.



## 1.2 Problématique de l'étude

Dans le but de déterminer précisément les fonctions du téléphone nécessitant l'emploi de composants variables, différentes personnes ont été rencontrées au préalable de cette étude ("designers" et responsables division ST Microelectronics, responsables marketing). L'ensemble des discussions menées a permis de dresser un cahier des charges regroupant les applications susceptibles d'être intéressées ainsi que leurs spécifications.

### 1.2.1 Application visée

Parmi toutes les applications recensées, nous avons donc ciblé l'*amplificateur de puissance*, ou PA (Power Amplifier), pour laquelle le besoin en composants variables s'avérait être le plus fort.

Cette fonction du téléphone portable a pour utilité d'accroître la puissance du signal à émettre juste avant son arrivée à l'antenne. On utilise pour cela un montage amplificateur de type source commune (figure 1.3(a)). Malheureusement, l'utilisation d'un tel circuit pose un problème majeur lors de l'application de la tension  $V_{DD}$ .

En effet, l'impédance de sortie doit correspondre à celle de l'antenne, qui est de  $50 \Omega$ . Or pour une telle charge, si la puissance à fournir est par exemple de  $2 \text{ W}$  (puissance typique d'émission d'un téléphone portable), les excursions en tension et en courant atteindront des valeurs de  $10 \text{ V}$  et  $200 \text{ mA}$  respectivement.

La tension d'alimentation apportée par la batterie étant comprise entre  $3 \text{ V}$  et  $5 \text{ V}$ , il apparaît que pour les puissances demandées, l'impédance de sortie du PA ne sera pas optimisée.

La solution que proposent les designers est d'utiliser un transformateur d'impédance, comme représenté en figure 1.3(b). De cette manière, la charge vue du côté du PA est réduite, ce qui autorise l'emploi d'une tension relativement faible pour commander le transistor.

Différents types de transformateurs d'impédance existent, il s'agit en général de combinaisons de réseaux RLC<sup>3</sup>. Nous verrons par la suite que plusieurs problématiques se dégagent de ce réseau d'adaptation d'impédance

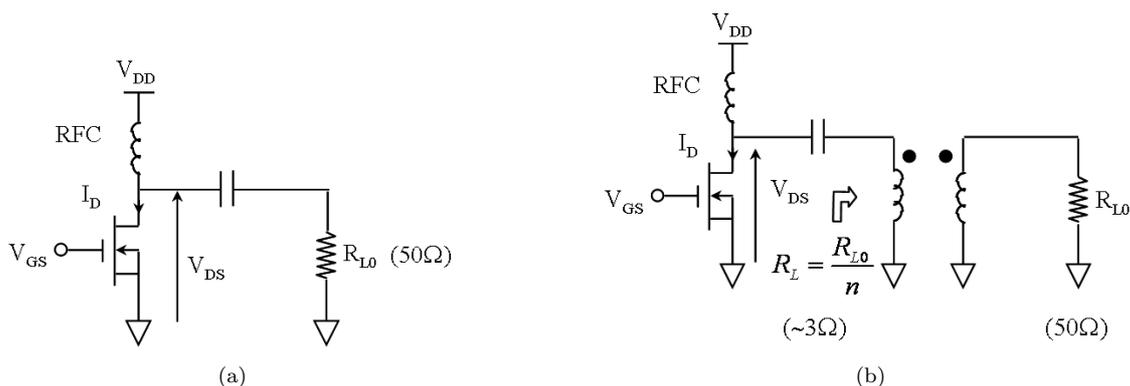


FIGURE 1.3 – Schéma électrique d'un montage amplificateur (a) sans transformateur de sortie et (b) avec transformateur de sortie.

Du point de vue de l'intégration de composants variables dans cette fonction, deux principales utilités sont évoquées. Il peut notamment être envisagé d'utiliser des composants variables pour la navigation entre différents standards de téléphonie, mais aussi pour la réadaptation du rendement de sortie sur une bande de fréquence. Nous nous proposons de détailler ces deux problématiques dans la suite.

3. Pour obtenir d'avantage de détails sur le sujet, le lecteur pourra se référer notamment à la thèse d'Alexandre Giry [4].

### Navigation entre standards GSM et DCS/PCS

Cette fonction paraît être la plus séduisante, car elle permettrait en théorie de remplacer les deux chaînes de composants GSM et DCS/PCS par une seule et unique, et de libérer de la place dans le circuit.

Concrètement pour pouvoir réaliser cette fonction, il faudrait pouvoir transformer la charge  $R_{opt}$  vue par le PA en charge de  $50 \Omega$ , à la fois pour du GSM et pour du DCS/PCS.

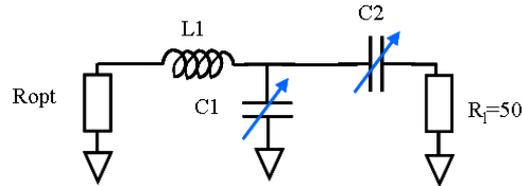


FIGURE 1.4 – Réseau d'adaptation d'impédance "en T", en sortie du PA.

Prenons l'exemple d'un réseau d'adaptation "en T" (figure 1.4). La charge  $R_{opt}$  est de  $1.6 \Omega$  dans le cas du GSM, tandis que dans le cas du DCS/PCS elle est de  $3.2 \Omega$ . L'adaptation de l'antenne à  $50 \Omega$  dans ces deux cas implique bien évidemment de pouvoir faire varier en conséquence les différents composants du circuit.

L'inductance étant fixée, les capacités  $C_1$  et  $C_2$  doivent évoluer entre :

- $22.4 \text{ pF}$  (GSM) et  $4.6 \text{ pF}$  (DCS/PCS) pour  $C_1$ , soit une variation relative de 80%,
- $11.8 \text{ pF}$  (GSM) et  $1.5 \text{ pF}$  (DCS/PCS) pour  $C_2$ , soit une variation relative de 90%<sup>4</sup>.

### Réadaptation du rendement dans la bande DCS

Il existe une autre problématique en sortie du PA, qui touche d'avantage aux problèmes de consommation de batterie qu'à la miniaturisation. Nous nous proposons de l'expliquer dans la partie qui suit.

Dans un amplificateur de puissance, différents types de puissances entrent en jeu :

- La puissance RF en entrée du PA,  $P_{in}$ ,
- La puissance DC que fournit la batterie pour son fonctionnement,  $P_{DC}$ ,
- La puissance RF de sortie du PA,  $P_{out}$ ,
- et la puissance dissipée,  $P_{dissipée}$ .

La consommation de batterie est alors définie en terme de rendement, et s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{DC}} \quad (1.1)$$

Dans les circuits classiques, les constructeurs font en sorte d'optimiser le rendement en centre de bande. Seulement, la présence d'éléments dépendant de la fréquence (capacités ou inductances) provoque une désadaptation d'impédance en bord de bande et une chute du rendement (figure 1.5).

Pour résoudre ce problème, nous proposons d'intégrer un composant variable à la sortie du PA, dans le réseau d'adaptation final. L'ajout d'une capacité  $C_p$  dans le circuit primaire d'un transformateur tel que celui de la figure 1.6 permettrait en théorie de recalibrer la charge de sortie du PA, selon la fréquence d'utilisation.

4. Valeurs fournies par Alexandre Giry et Pascal Reynier, de ST Microelectronics.

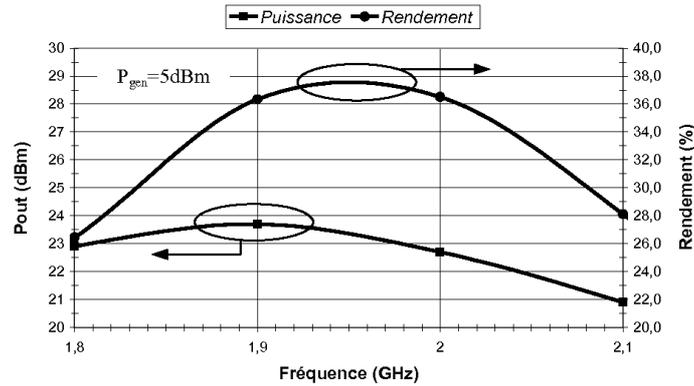


FIGURE 1.5 – Rendement et puissance de sortie de l'amplificateur de puissance en fonction de la fréquence, dans la bande DCS/PCS [4].

Seulement, cette réadaptation du côté PA sera vue comme une désadaptation du côté antenne. Il sera donc judicieux d'intégrer par ailleurs une capacité  $C_s$  dans le circuit secondaire pour compenser cet effet, et ainsi conserver l'adaptation à  $50 \Omega$ . Ces deux capacités variables devront évoluer entre :

- 6.8 pF et 7.1 pF pour  $C_p$ , soit une variation relative de 4%,
- 4 pF et 5 pF pour  $C_s$ , soit une variation relative de 20%<sup>4</sup>.

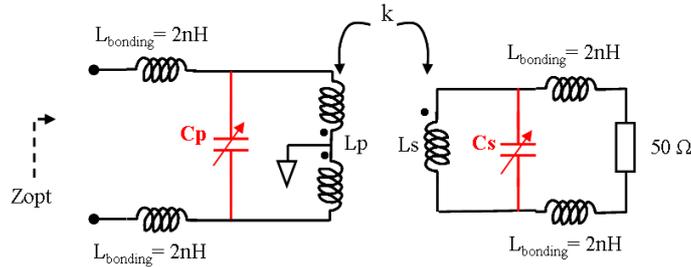


FIGURE 1.6 – Réseau d'adaptation multibandes utilisant des composants variables.

## 1.2.2 Spécifications

Des deux problématiques décrites précédemment, nous choisissons de nous orienter vers celle qui nécessite le moins de variation relative de capacité, à savoir la seconde. Cela implique dans un premier temps de travailler sur la gamme de fréquences du standard DCS/PCS. Quant aux spécifications, une partie a d'ores et déjà été définie, comme les valeurs de capacité à atteindre (entre 4 pF et 7 pF), ou les variations attendues (20% en relatif). Mais pour définir précisément l'objet à réaliser, il nous faut étoffer d'avantage le cahier des charges.

Il existe en premier lieu des spécifications que nous qualifierons de générales, comme le fait de travailler dans une gamme de fréquences comprises entre 1710 MHz et 1910 MHz (DCS/PCS), ou de devoir supporter une puissance de 2 W (33 dBm). Il est également spécifié que le composant fabriqué doit avoir un facteur de qualité de 50 et offrir une réponse rapide, inférieure à la milliseconde.

D'autre part, le fonctionnement même de l'amplificateur de puissance impose deux fortes spécifications. En effet, un PA ne fonctionne pas de manière continue. Le transistor permettant l'amplification ne conduit que sur un temps bien particulier, appelé *angle de conduction*  $\delta$ . L'angle  $\delta$  et la forme du signal d'entrée du transistor définissent ce qu'on appelle communément une *classe de fonctionnement*.

Il s'avère que pour certaines de ces classes, la tension RF  $V_{DS}$  du transistor présente des pics atteignant des valeurs de 15 V au maximum. La capacité variable  $C_p$  voit cette tension due au signal RF, et doit pouvoir la supporter sans être dégradée.

En même temps, la tension disponible pour la commande de cette même capacité variable reste celle de la batterie. Elle est donc comprise entre 3 V et 5 V, avec une valeur nominale de 3.6 V.

Variables considérées	Valeurs requises
Fréquences de travail	[1710 MHz - 1910 MHz]
Puissance de travail	2 W (33 dBm)
Facteur de qualité	50 @ 2 GHz
Temps de réaction	inférieur à 1 $\mu$ s
Capacités visées	[4 pF - 7 pF]
Variation relative de capacité	20%
Tension de travail RF	15 V
Tension d'actionnement DC	5 V

TABLE 1.1 – Tableau résumant les différentes spécifications requises pour la fonction d'amplification de puissance.

Le tableau 1.1 résume l'ensemble des spécifications données pour cette application précise. Nous voyons donc immédiatement la difficulté de réaliser un composant variable, capable de concilier la présence d'une tension élevée issue du signal RF et par ailleurs le fait d'avoir à disposition une tension de batterie relativement faible.

D'autre part, nous noterons que le cahier des charges défini ne donne pas de spécifications concernant la température. Il a en effet été choisi dans un premier temps de fabriquer un démonstrateur fonctionnant à température ambiante, pour éventuellement décliner l'application par la suite sur une gamme de températures plus large.

### 1.3 Objet proposé

Compte tenu des différentes spécifications requises pour l'application visée, il paraît judicieux de comparer les différentes solutions qui s'offrent à nous en terme de capacités variables. Rappelons tout d'abord l'expression générale d'une capacité de surface  $S$  :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{e} \quad (1.2)$$

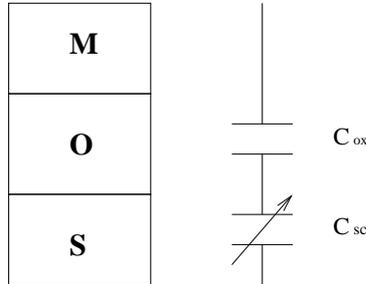
où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\varepsilon_r$  est celle du diélectrique situé entre les électrodes et  $e$  la distance séparant ces électrodes. La variation de  $C$  peut être obtenue en jouant sur trois paramètres : la permittivité, la surface des électrodes ou la distance qui les sépare.

Parallèlement à cela, trois technologies existent à l'heure actuelle pour réaliser des capacités variables :

1. Les varactors MOS (Métal-Oxyde-Semiconducteur), qui utilisent l'effet semiconducteur,
2. Les capacités MEMS (Micro Electro Mechanical Systems), qui modifient la valeur de  $C$  par le biais d'un effet électromécanique,
3. Les capacités Ferroélectriques, qui exploitent la variation de la constante diélectrique sous l'application d'un champ électrique.

### 1.3.1 Etat de l'art sur les capacités variables

#### Varactor MOS



Les capacités ou varactor MOS sont des éléments variables utilisant un phénomène semiconducteur pour modifier leur valeur en fonction d'une tension appliquée. Le principe est relativement simple :

Dans l'empilement Métal-Oxyde-Semiconducteur (voir figure 1.7), deux capacités en série sont mises en jeu : la capacité d'oxyde  $C_{ox}$  qui est fixe, et la capacité du semiconducteur  $C_{sc}(V_g)$  qui varie en fonction de la tension  $V_g$ . La capacité équivalente  $C_{eq}(V_g)$  s'écrit donc de la manière suivante :

FIGURE 1.7 – Représentation schématique d'une capacité MOS.

$$\frac{1}{C_{eq}(V_g)} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{sc}(V_g)} \quad (1.3)$$

Pour expliquer les phénomènes mis en jeu dans ce type de capacité, prenons l'exemple d'un semiconducteur dopé p, c'est-à-dire possédant majoritairement des trous (charges positives). Le potentiel en face arrière est fixé à la masse. La tension  $V_g$  est appliquée sur la grille métallique en face avant.

L'application d'une tension négative a pour effet de faire s'accumuler les charges positives à l'interface semiconducteur-oxyde. Cette zone de charges d'espace (ZCE) se comporte comme une électrode fictive. La capacité mesurée est alors définie entre celle-ci et la grille. On a dans ce cas là :

$$C_{eq}^{Accumulation} = C_{ox} \quad (1.4)$$

Quand  $V_g$  se rapproche des tensions positives, les trous ont tendance à désert l'interface. L'électrode fictive définie par la ZCE s'en éloigne donc et une capacité se forme alors dans le semiconducteur. Le fait de rajouter une capacité en série fait chuter la capacité équivalente totale. Sa valeur est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{eq}^{Désertion}(V_g)} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{sc}(V_g)} \quad (1.5)$$

En augmentant d'avantage la tension de polarisation  $V_g$ , on passe dans les valeurs positives. Cela a pour effet de générer et d'attirer les charges négatives à l'interface semiconducteur-oxyde. Localement, ces électrons seront majoritaires dans le semiconducteur et formeront une électrode fictive à l'instar des trous lors du régime d'accumulation. Pendant ce régime d'inversion, la valeur de capacité équivalente sera donc :

$$C_{eq}^{Inversion} = C_{ox} \quad (1.6)$$

La figure 1.8 résume l'évolution de la capacité équivalente en fonction de la tension  $V_g$ . On y observe notamment les trois régimes *d'accumulation*, *désertion* et *d'inversion*.

Précisons par ailleurs que la forme de la courbe en régime d'inversion dépend de la fréquence. Les porteurs minoritaires mettent en effet un certain temps à être générés. Si le signal est plus rapide que le temps de génération des minoritaires, ceux-ci ne formeront plus l'électrode fictive à l'interface avec l'oxyde. On se retrouvera donc dans la configuration du régime de désertion, et la capacité équivalente restera faible.

Le semiconducteur le plus performant pour les gammes Radio Fréquences est l'Arséniure de Gallium (GaAs). Il est généralement choisi car la mobilité de ses électrons est supérieure à celle du Silicium, ce qui lui permet de fonctionner à des fréquences plus élevées. Il possède en outre une relativement bonne

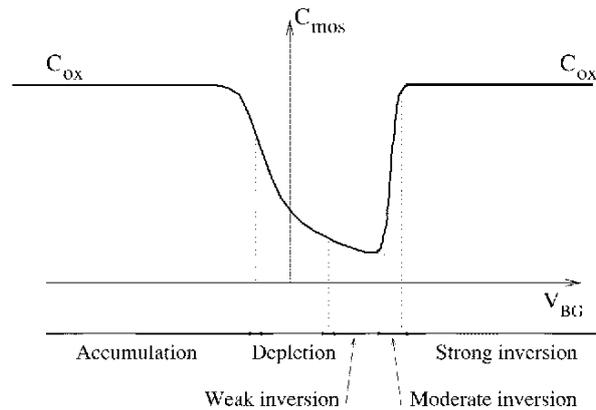


FIGURE 1.8 – Variation de la capacité d'un varactor MOS dopé p, en fonction d'une tension de commande [5].

tenue en puissance. Kameche *et al.* ont notamment montré qu'il pouvait supporter des puissances allant jusqu'à 20 dBm, soit 100 mW [6].

Les types d'éléments variables utilisant les semiconducteurs sont les diodes à jonction PN, ou les varactors MOS. D'après la littérature, les applications pour lesquelles ils sont employés sont en grande majorité les synthétiseurs de fréquence, ou VCO (Voltage Control Oscillators) [5, 7–9]. Lee *et al.* ont néanmoins présenté une étude sur ce type de capacité pour des amplificateurs faible bruit (Low Noise Amplifiers) [10].

Le grand avantage de ce type de technologie est bien sûr de pouvoir intégrer facilement les composants. La tension de commande demandée reste faible, mais la plage de variation de la capacité reste acceptable. Il s'avère par ailleurs que les varactors MOS possèdent une tenue en puissance limitée, non compatible avec des applications telles que les amplificateurs de puissance.

## MEMS

Les MEMS, ou Micro Electro Mechanical Systems, ont vu le jour en 1964 à Westinghouse avec le premier transistor à grille résonante. Ils ont ensuite connu une progression régulière jusqu'à la moitié des années 1990, où leur essor a été considérable. Les applications impactées sont en effet de plus en plus nombreuses depuis une dizaine d'années : résonateurs pour référence de temps en vue de remplacer les systèmes à quartz, accéléromètres et gyroscopes pour l'automobile (airbags) et les jeux vidéos (notamment la fameuse Wii), capteurs pour la protection des disques durs, micro-miroirs pour les vidéoprojecteurs, interrupteurs (switches), filtres et capacités variables pour téléphones portables [11].

Comme nous le disions au début de cette partie, la technologie MEMS utilise un effet électromécanique pour modifier la valeur de capacité. Grâce à cet effet, il est possible de modifier :

1. La distance  $e$  qui sépare les électrodes,
2. La surface  $S$  en regard,
3. La permittivité diélectrique  $\epsilon_r$ .

Dans chaque cas, le déplacement des différents éléments s'effectuera par le biais d'actionnement électrostatique, magnétique, thermique, piezoélectrique, avec ressort mécanique, ou encore par pression. Nous nous proposons ici de ne faire qu'une présentation succincte des trois types de capacités variables MEMS. Pour les deux premières structures (variation d'entrefer et de surface), un actionnement électrostatique sera présenté ; pour la variation de diélectrique, il s'agira d'un actionnement par ressort mécanique.

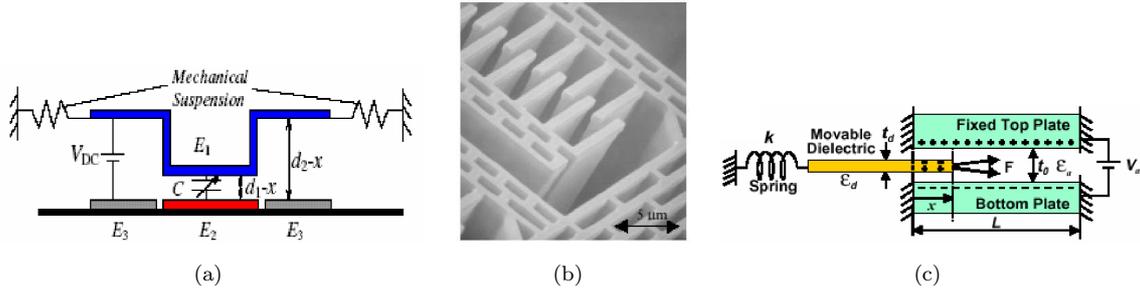


FIGURE 1.9 – (a) Vue en coupe d’une capacité MEMS à variation d’entrefer [12]. (b) Photo MEB d’une capacité MEMS à variation de surface d’électrode en regard, utilisant des peignes interdigités [13]. (c) Schéma représentatif d’une capacité MEMS à variation de diélectrique [14].

La figure 1.9(a) représente une capacité MEMS pour laquelle l’élément variable est la distance entre les électrodes. La méthode utilisée par les auteurs, Zou *et al.* [12], est électrostatique. Une différence de potentiel  $V_{DC}$  est appliquée entre l’électrode supérieure et les électrodes inférieures indépendantes  $E_3$ . La variation de capacité est alors mesurée entre cette même électrode supérieure et l’électrode inférieure  $E_2$ .

Dans le cas de la figure 1.9(b), l’application d’une différence de potentiel entre une rangée de peignes fixes et une rangée mobile crée une force électrostatique qui fait varier la surface des électrodes en regard, sans modifier l’entrefer [13]. La valeur de capacité varie donc en conséquence.

Enfin, Yoon *et al.* ont démontré qu’en introduisant un diélectrique entre les deux électrodes en regard, il était possible de modifier la constante diélectrique effective vue par le champ électrique [14]. Le schéma de principe est donné en figure 1.9(c). Le barreau de diélectrique se déplace par effet électrostatique, tout en étant retenu grâce à un ressort mécanique encastré.

De la même manière que pour les composants MOS, les MEMS sont trouvés majoritairement dans les VCO. De manière plus ponctuelle, d’autres fonctions sont adressées, comme les mélangeurs, ou les résonateurs servant de référence temporelle [11].

Mais les capacités MEMS possèdent aussi les qualités requises pour les applications de puissance. Palego *et al.* ont en effet pu montrer récemment la bonne tenue en puissance de switches RF, jusqu’à 10W dans le cas optimal [15]. Leur linéarité  $RF^5$  reste également correcte aux fréquences de travail, d’après les travaux récents de différents groupes [16–18]. Ils présentent enfin de bons facteurs de qualité, et ce jusqu’aux hautes fréquences.

Seulement ce type de composant possède plusieurs désavantages. Le plus pénalisant d’entre eux est sans conteste le manque de fiabilité, du à la présence d’éléments mobiles. Lié à cela s’ajoutent les contraintes de packaging, auxquelles il faut apporter beaucoup d’attention pour ne pas dégrader le composant. La fabrication de ce type de dispositif peut aussi s’avérer complexe, notamment par l’utilisation de nombreux masques photolithographiques. D’autre part, les tensions nécessaires pour atteindre des variations de capacité acceptables restent encore à l’heure actuelle trop élevées. Dussopt *et al.* présentent notamment des variations de 82 à 120fF pour une tension de 24 V [19]. Enfin, le temps de réponse d’un composant MEMS dépend du déplacement d’un objet, et reste encore élevé. Pour indication, Nieminen *et al.* ont présenté des variations de capacités nécessitant 250  $\mu s$  [20].

5. La linéarité RF est l’aptitude d’un système à retranscrire le signal RF d’entrée sans génération de fréquences harmoniques en sortie.

### Capacité ferroélectrique

La dernière solution pour obtenir une variation de capacité est d'utiliser un matériau ferroélectrique. Ce type de matériau, que nous décrirons plus en détail dans le prochain chapitre, a la faculté de voir sa constante diélectrique varier en fonction du champ électrique qu'on lui applique [21]. La variation typique de ce genre de matériaux est représentée en figure 1.10.

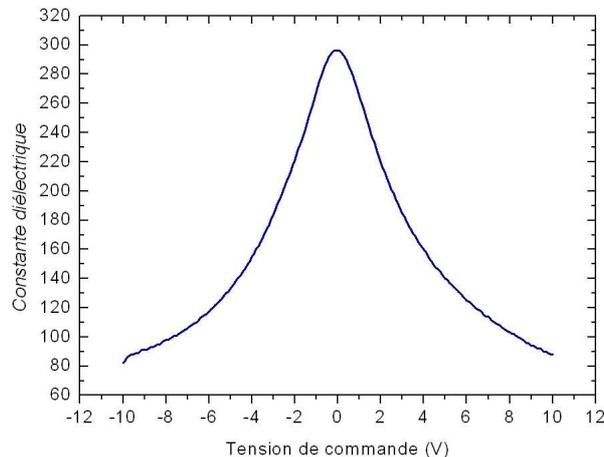


FIGURE 1.10 – Courbe de variation de la constante diélectrique d'un matériau ferroélectrique en fonction de la tension. Le matériau pris en exemple ici est le  $(Ba,Sr)TiO_3$ .

Précisons que ce type de matériau est dit "ferroélectrique" par abus de langage. En réalité, selon la température à laquelle il est caractérisé, il peut observer deux comportements différents, et avoir une dénomination différente :

- Si la courbe de variation de constante diélectrique en fonction de la tension ne présente pas d'hystérésis, le matériau est dit *paraélectrique*.
- Dans le cas où une hystérésis est observée, le matériau est dit *ferroélectrique*.

Pour passer d'un état à l'autre, le matériau transite par une température critique appelée température de Curie ( $T_c$ ). Il est paraélectrique au delà et ferroélectrique en dessous.

Pour des applications variables, il sera donc préférable d'employer un matériau paraélectrique si l'on souhaite obtenir la même valeur de capacité selon qu'on monte ou descende en tension. Chaque matériau possède une température de Curie qui lui est propre. Cela conditionne donc immédiatement son choix par le fait d'avoir  $T_c$  inférieure à l'ambiante. Différents matériaux remplissent cette condition :

- Le  $KTaO_3$  (KTO) est un ferroélectrique dit *incipient*. Cela signifie qu'il reste en phase paraélectrique quelle que soit la température. Ses propriétés diélectriques ne s'avèrent cependant pas très bonnes à température ambiante (faible variation de permittivité notamment).
- Le  $SrTiO_3$  (STO) est également un ferroélectrique incipient. Sa variabilité est cependant légèrement plus élevée que celle du KTO.
- Le  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST) est du STO dopé au Baryum. Ce mélange a pour effet d'améliorer sensiblement les propriétés de variabilité du matériau. Le BST reste paraélectrique pour des ratios de Baryum allant jusqu'à 70%. Pour ses propriétés attractives, il est aujourd'hui le matériau ferroélectrique le plus utilisé dans les applications RF nécessitant des composants variables [3, 22, 23].

Les ferroélectriques existent sous forme massive, mais dans une optique d'intégration sur un module RF de téléphone portable, il est préférable de les déposer en couches minces. Deux types de capacités existent : les capacités Métal-Isolant-Métal, ou MIM (figure 1.11(a)), où le matériau est pris en sandwich

entre les deux électrodes, et les capacités planaires (figure 1.11(b)), où les deux électrodes sont déposées sur le ferroélectrique. Ils sont généralement utilisés dans les déphaseurs, ou les filtres. Leur forte permittivité leur autorise également à servir dans des capacités de découplage.

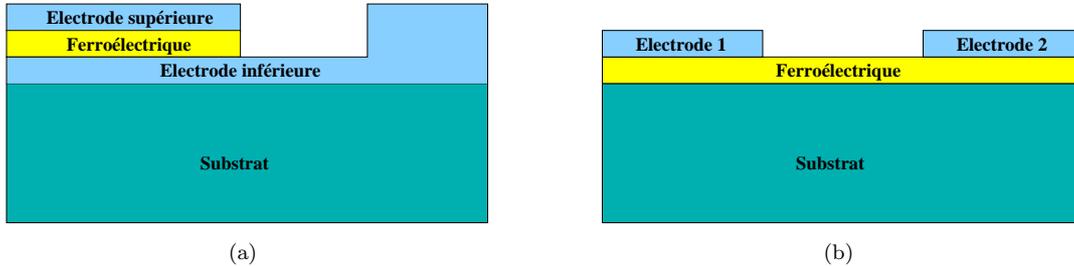


FIGURE 1.11 – Schéma de principe de capacités ferroélectriques (a) MIM et (b) planaire.

De nombreux avantages caractérisent les ferroélectriques pour les applications RF. Leur plage de variation est assez élevée, et ce pour des tensions d'actionnement acceptables. La plupart de ces matériaux, et notamment le BST, ne présentent pas de relaxation<sup>6</sup> avant plusieurs dizaines de GHz. Dans les gammes où l'on se situe, il ne doit donc pas y avoir de chute de permittivité, ni d'augmentation des pertes diélectriques. Les variations de fréquences n'impacteront donc pas le bon fonctionnement du composant. Le temps de réponse est très faible, car il correspond à un déplacement atomique (voir chapitre 2). Lors d'une étude sur capacités planaires et MIM de BST, Samoilova *et al.* ont démontré que la tenue en puissance était meilleure pour des structures planes, et que les puissances supportées par le matériau atteignaient 45 dBm [24]. Enfin, la sensibilité en température, qui pose problème pour les matériaux massifs, est considérablement réduite en couches minces.

Il existe néanmoins plusieurs inconvénients dans ce genre de matériaux, qui peuvent pénaliser leur intégration dans les fonctions citées plus haut. Les éléments qui composent ces matériaux sont encore peu compatibles avec les technologies microélectroniques, car ils constituent potentiellement des dopants indésirables pour le Silicium. D'autre part, pour les matériaux possédant des domaines polarisés (ferroélectriques), les mouvements de parois de domaines peuvent engendrer des pertes diélectriques non négligeables.

### 1.3.2 Capacité hybride RF/DC

D'après l'état de l'art présenté dans la partie précédente, nous pouvons confronter les caractéristiques des différentes technologies de capacités variables. Les résultats sont recensés dans le tableau 1.2. Les critères considérés sont généraux, mais concernent aussi l'application "Amplificateur de Puissance" définie au début de ce chapitre. Le signe + signifie que le composant remplit le critère demandé.

Au vu des besoins définis au début de ce chapitre, et des solutions possibles explicitées ensuite, il apparaît que la technologie convenant le mieux à notre étude serait d'utiliser un matériau ferroélectrique. Les contraintes de temps de variation et de tenue en puissance font en effet pencher la balance dans ce sens là. Il n'en demeure pas moins que l'intégration de ces matériaux reste un challenge, notamment à cause de leur caractère contaminant pour le Silicium.

Le choix de matériau se porte naturellement vers le BST, car sa variabilité, ou tunabilité, est forte pour de faibles tensions de commande. Nous verrons dans la seconde partie de ce manuscrit comment il est possible d'optimiser ses propriétés diélectriques lors de sa fabrication.

---

6. Variation des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence.

Critère	MOS	MEMS	Ferroélectrique
Forte variation de capacité	+	-	+
Faible tension de commande	++	-	+
Bonne tenue en puissance	--	+	++
Linéarité RF	+	++	++
Facteur de qualité important	+	++	+
Large gamme de fréquence	+	+	+
Faible sensibilité en température	++	-	-
Vitesse de variation élevée	++	--	++
Fiabilité	++	--	+

TABLE 1.2 – Tableau récapitulant les caractéristiques de chaque capacité variable.

Concernant l'objet à fabriquer, nous savons que les structures planaires possèdent une meilleure tenue en puissance que les capacités MIM [24]. Si nous reconsidérons les différentes spécifications fixées par l'application "PA" (partie 1.2.2), la majorité des contraintes peuvent être levées grâce au BST. Il apparaît cependant que le facteur de qualité du composant sera un point critique. Nous nous efforcerons de l'optimiser au mieux.

D'autre part, deux contraintes majeures subsistent, car contradictoires. En effet, comment actionner un matériau ferroélectrique avec 5 V, et simultanément lui appliquer un signal RF comportant des excursions en tension de 15 V ? Il semble difficile dans ce cas là d'utiliser les mêmes électrodes pour les deux signaux DC et RF, pour des raisons de linéarité RF dans un premier temps, mais aussi parce que la tension RF risquerait de modifier l'état du BST involontairement.

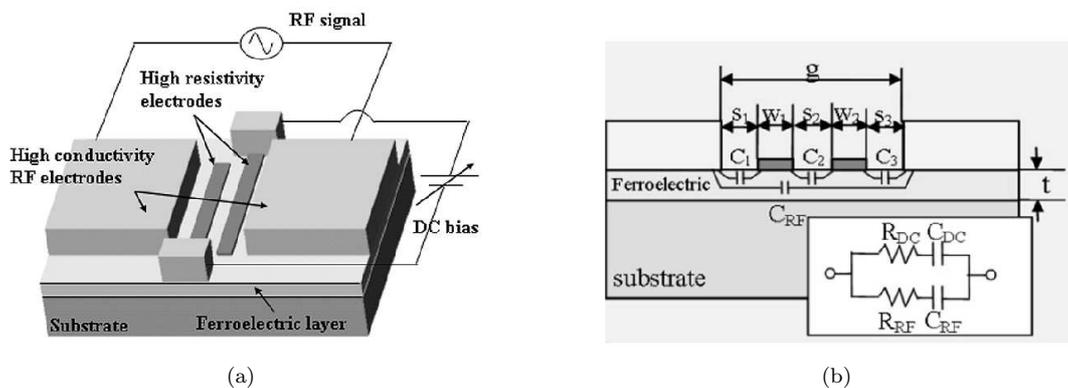


FIGURE 1.12 – Présentation de (a) la capacité hybride RF/DC proposée par Yoon et al. et (b) de son schéma électrique équivalent [25].

La solution que nous proposons est inspirée de la publication de Yoon *et al.* [25]. Il s'agit d'une structure de type planaire. L'actionnement du BST est effectué par le biais d'électrodes DC, indépendantes du signal RF (figure 1.12(a)). Les auteurs ont pu montrer que dans ce cas de figure, la linéarité RF du composant était améliorée. La subtilité de ce dispositif est d'utiliser des électrodes résistives pour la commande DC. Ce choix permet de ne pas avoir de perturbation d'un signal sur l'autre aux fréquences de travail. Le principe est expliqué dans la figure 1.12(b). Le schéma électrique équivalent comporte deux branches : une correspondant au signal DC et l'autre au signal RF.

A basses fréquences, l'impédance équivalente du circuit prend en compte les contributions DC et RF.

Quand on monte en fréquence, l'impédance du côté DC est dominée par sa partie résistive. Elle devient alors plus élevée que l'impédance du côté RF, et permet au signal de s'orienter naturellement vers la branche RF.

Grâce à cette capacité hybride RF/DC, il est donc possible de résoudre le problème de perturbation d'un signal par l'autre. Elle apporte aussi un avantage non négligeable, qui est de solutionner les contraintes d'excursion en tension RF et de faible tension d'actionnement DC.

Nous proposons en effet d'adapter la solution de Yoon *et al.* à notre cas, de la manière suivante :

1. Dans un premier temps, les électrodes RF sont éloignées, ce qui permet de diminuer le *champ* RF. La distance inter-électrode minimale choisie est de  $5\ \mu\text{m}$ . Cela donne pour une tension RF de 15 V un champ de  $30\ \text{kV/cm}$ <sup>7</sup>, ce qui évite de dégrader le BST.
2. De la même manière, les électrodes DC sont rapprochées pour accroître le *champ* d'actionnement. La commande DC se fait donc par le biais de peignes interdigités, éloignés de 250 nm. Pour une tension de 5 V, le champ DC correspondant sera de  $200\ \text{kV/cm}$ , ce qui est suffisant pour atteindre une variation relative de capacité de 20%.

## 1.4 Conclusion

Pour conclure ce chapitre, rappelons brièvement quelle est la problématique posée pour ce travail de thèse, ainsi que l'objet que nous nous proposons de fabriquer pour répondre à celle-ci.

Dans les téléphones portables, les amplificateurs de puissance servent à accroître la puissance d'émission d'un signal avant son arrivée à l'antenne. Or sur la bande de fréquences d'un standard de téléphonie mobile, le rendement n'est pas constant à cause de la présence d'éléments passifs dans le circuit. Pour résoudre ce problème, l'idée est d'intégrer une capacité variable ferroélectrique aidant à contre-balancer cette perte d'efficacité. Comme contrainte principale, la capacité doit notamment supporter des excursions en tension RF de 15 V, tout en disposant de 5 V pour être commandée.

Le composant que nous proposons de fabriquer est une capacité hybride RF/DC, comprenant des lignes coplanaires pour définir la capacité RF, et des peignes interdigités pour l'actionnement DC.

Le but du travail sera dans un premier temps de déterminer comment déposer un matériau ferroélectrique performant (forte tunabilité, faibles pertes diélectriques). Ce sera l'objet de la seconde partie du manuscrit. Dans un second temps, il sera question d'intégrer cette couche ferroélectrique optimisée dans la fabrication du composant RF/DC. Cela sera traité dans la troisième partie.

---

7. Dans l'hypothèse où le champ est uniforme dans la couche mince.

## Chapitre 2

# Matériaux ferroélectriques

*Après avoir recensé les différentes solutions possibles pour réaliser une capacité variable, nous avons proposé dans le chapitre précédent d'utiliser un matériau ferroélectrique. Considérant les diverses contraintes imposées par l'application d'amplificateur de puissance, il s'est en effet avéré que ce choix était le plus pertinent, ces matériaux présentant des propriétés tout à fait intéressantes.*

*Dans le chapitre qui suit, nous nous proposons donc de présenter de manière plus détaillée les ferroélectriques, à travers leurs origines, leurs propriétés structurales et diélectriques. Une description des effets de taille dans les couches minces ferroélectriques sera également réalisée.*

### 2.1 Historique

L'histoire de la ferroélectricité commence en 1655 à La Rochelle, où Maître Elie Seignette, apothicaire, synthétise un composé aux vertus curatives, le  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ce sel de La Rochelle fit la fortune de son inventeur, mais aurait pu rester au simple statut de remède si Sir David Brewster n'avait pas découvert ses propriétés pyroélectriques en 1818. L'histoire continue en 1880 avec Jacques et Pierre Curie, qui montrent son caractère piézoélectrique lors de l'apparition de charges électriques suite à l'application d'une pression sur le cristal. En 1894, Pockels découvre que ce même composé présente une variation de son indice de réfraction par l'application d'un champ électrique.

C'est en 1918 que Cady et Anderson découvrent des valeurs très élevées de permittivité pour ce composé et de fortes variations en température. Enfin, trois ans plus tard, Vasalek met en évidence sur ce composé l'existence d'une polarisation spontanée ( $P_s$ ) en l'absence de tout champ électrique appliqué [26]. Il montre par ailleurs que le signe de celle-ci peut être inversé sous un champ électrique d'amplitude supérieure à un seuil appelé champ coercitif.

Les années qui suivent, quelques centaines de substances présentant les mêmes propriétés sont découvertes. Possédant bien souvent des structures complexes, il est malheureusement supposé que ces propriétés nécessitent des conditions particulières (liaisons hydrogène notamment).

Une avancée considérable est permise dans les années 40, où l'on voit l'émergence de matériaux *pérovskite*, à structure cristalline plus simple et présentant les mêmes propriétés (voir partie **2.2**). Pendant une vingtaine d'années, les recherches se concentrent alors sur des composés tels que le  $\text{BaTiO}_3$ , ou le  $\text{PbTiO}_3$ , soit sous forme céramique soit en monocristaux [27]. Puis vers la fin des années 60, l'intérêt croissant pour la miniaturisation (voir chapitre 1) pousse les scientifiques à effectuer les premiers dépôts en couches minces [28, 29].

L'ensemble de ces propriétés, intitulé à l'origine "seignettoélectricité", aurait pu continuer à s'appeler de la sorte si Müller n'avait pas proposé en 1935 le nom de ferroélectricité, par analogie au ferroma-

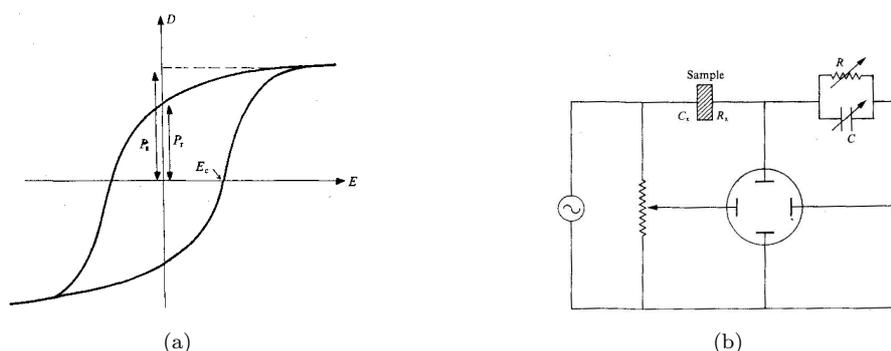


FIGURE 2.1 – (a) Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique et (b) montage Tower-Sawyer permettant de mesurer ce cycle [30].

gnétisme. En effet, le comportement hystérétique de la polarisation électrique en fonction du champ électrique rappelait sans conteste celui de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique pour un matériau ferromagnétique (figure 2.1(a)). Ce cycle peut être observé expérimentalement grâce à un montage de Sawyer-Tower, présenté en figure 2.1(b) [31].

## 2.2 Classification cristallographique, structure pérovskite

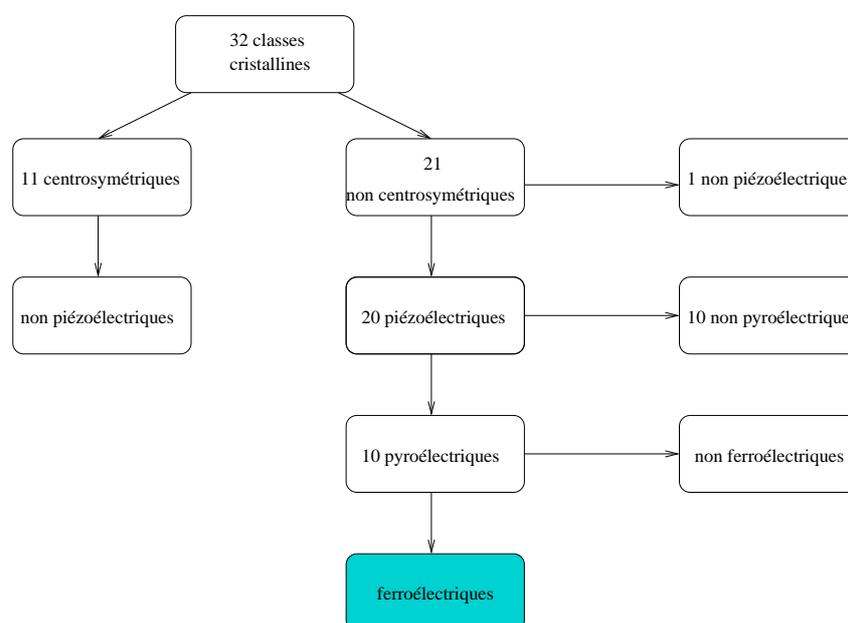


FIGURE 2.2 – Propriétés des diverses classes de symétrie cristalline.

Par définition, la présence d'une polarisation dans un matériau nécessite que les barycentres des charges positives et négatives ne soient pas confondus. Par conséquent, un ferroélectrique ne doit pas posséder de centre de symétrie. Parmi les 32 classes cristallines existantes, 21 possèdent cette propriété (figure 2.2). 20 de ces classes sont *piézoélectriques*, ce qui signifie, comme nous le disons plus haut, que l'application d'une contrainte mécanique induit l'apparition d'un moment dipolaire. Ces 20 classes peuvent ensuite être subdivisées en deux sous-groupes, dont l'un possède 10 classes cristallines *pyroélectriques*. Les matériaux leur appartenant présentent une polarisation en l'absence de champ électrique,

et l'amplitude de leur moment dipolaire varie en fonction de la température. Enfin, certains de ces pyroélectriques ont la faculté de voir varier leur polarisation spontanée selon un cycle d'hystérésis avec l'application d'un champ électrique. Ces cas particuliers constituent l'ensemble des ferroélectriques.

On peut dénombrer aujourd'hui environ 700 composés ferroélectriques, y compris les alliages [21]. Il existe différentes façons de les classifier. Jona et Shirane en ont proposé quatre [32] :

- Selon la composition chimique du cristal,
- Selon le nombre de directions autorisées à la polarisation spontanée,
- Selon l'existence ou non de centre de symétrie dans le groupe ponctuel de la phase non polaire du cristal,
- Selon la nature du changement de phase à la température de Curie.

La seconde classification est la plus souvent utilisée, car elle sépare les ferroélectriques en trois sous-groupes simples : à une, deux ou trois dimensions. Dans le premier cas,  $P_s$  n'occupe qu'une dimension de l'espace, les ions se déplacent sur un segment parallèle à l'axe polaire<sup>1</sup>. Appartiennent à ce groupe les pérovskites simples ( $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $LiNbO_3$ ,  $LiTaO_3$ ), les pérovskites sous forme de solutions solides ( $(Ba,Sr)TiO_3$ ), ou encore les pyrochlores. A deux dimensions, les ions se déplacent sur des plans parallèles à la direction de polarisation. Cette famille possède notamment des composés de type  $BaMF_4$  (où  $M$  est Co, Mn, Fe, Ni). Enfin, à trois dimensions, toutes les directions sont autorisées pour la polarisation. Cette classe possède des composés aux structures plus compliquées, mais également les cristaux liquides.

Les *pérovskites*, ferroélectriques à une dimension, sont donc les composés les plus simples d'un point de vue structural. Leur maille cristalline est de type cubique dans la phase non polaire, et a pour formule générale  $ABO_3$ . Les sommets du cube sont occupés par les cations A, les centres des faces par les anions oxygène, et le centre par un cation B (figure 2.3). Les exemples les plus connus de pérovskite sont les composés simples tels que le  $BaTiO_3$ , le  $SrTiO_3$ , le  $PbTiO_3$ , ou les solutions solides comme le  $(Ba,Sr)TiO_3$ .

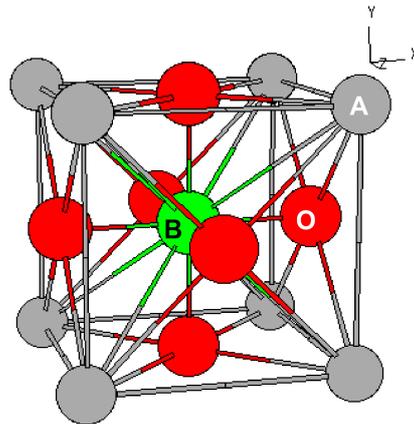


FIGURE 2.3 – Structure pérovskite  $ABO_3$ .

## 2.3 Propriétés diélectriques

Les matériaux ferroélectriques sont connus pour leurs propriétés diélectriques exacerbées (constante diélectrique élevée, forte variation de permittivité en tension, fortes pertes diélectriques...). Nous nous proposons dans ce qui suit de détailler leurs dépendance vis à vis de différentes variables physiques : la fréquence, la température, et le champ électrique.

1. Axe défini par le vecteur polarisation.

### 2.3.1 Définitions

#### Polarisabilité, relation de Clausius-Mossotti

Avant toute chose, rappelons la définition de la permittivité d'un diélectrique. Il s'agit de l'aptitude qu'a un matériau à accumuler des charges pour un champ électrique donné. Dans les cas simples (matériaux linéaires, homogènes, isotropes avec réponse instantanée), elle est définie par l'équation suivante reliant le vecteur induction  $\vec{D}$  au champ électrique  $\vec{E}$  [33] :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.1)$$

Les relations de Maxwell permettent d'introduire la polarisation  $\vec{P}$  dans l'équation (2.1). Il vient alors :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.2)$$

où  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique relative ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) du matériau.

Au niveau *macroscopique*, on peut relier  $\vec{P}$  au champ électrique global par la relation :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}_{global} \quad (2.3)$$

où  $\chi = \epsilon_r - 1$  est la susceptibilité diélectrique.

Du point de vue *microscopique*, la polarisation du matériau est reliée au champ électrique local par le biais de la polarisabilité<sup>2</sup>  $\alpha$  :

$$\vec{P} = \sum_j (N_j \alpha_j) \vec{E}_{local}(j) \quad (2.4)$$

où  $N_j$  est la concentration d'espèces chargées  $j$  et  $\alpha_j$  leur polarisabilité.

Si le champ local sur chaque atome s'écrit selon la formule de Lorentz, soit  $\vec{E}_{local} = \vec{E} + \vec{P}/3\epsilon_0$ , on peut relier la constante diélectrique à la somme des différentes polarisabilités par la relation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j \quad (2.5)$$

Cette relation nous permet de déduire l'expression de la constante diélectrique en fonction des polarisabilité  $\alpha_j$  et des concentrations d'ions  $N_j$  :

$$\epsilon_r = \frac{1 + \frac{2}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j} \quad (2.6)$$

L'équation (2.6) fait apparaître le phénomène de "catastrophe de la polarisation", survenant quand on remplit la condition  $\sum_j N_j \alpha_j = 3\epsilon_0$ . La divergence due à cette égalité fait tendre la constante diélectrique vers l'infini, ou tout au moins vers des valeurs très élevées. Il s'avère que ce phénomène est dépendant de la température. En effet, lorsque la température augmente,  $N_j$  décroît du fait de la dilatation thermique. La divergence surviendra à une température critique que nous appellerons  $T_c$ . Cette température sera définie plus tard.

---

2. La polarisabilité est une propriété microscopique, définissant l'aptitude d'un atome ou d'électrons à se mouvoir sous l'effet d'un champ électrique local. On peut définir grâce à elle le moment dipolaire  $p = \alpha E_{local}$ .

**Permittivité complexe, tangente de pertes**

Prenons à présent le cas pratique où le champ électrique appliqué est sinusoïdal, soit  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{j\omega t}$ . Le matériau n'étant pas parfait, il se passe un certain laps de temps entre le moment où le champ est appliqué et celui où la polarisation varie. Le déphasage  $\delta$  résultant peut être mesuré, grâce à l'introduction de la notion de *permittivité complexe*. On peut en effet poser  $\epsilon_r = \epsilon_r' - j \epsilon_r''$ , avec :

$$\epsilon_r' = \epsilon_r \cdot \cos(\delta) \tag{2.7}$$

$$\epsilon_r'' = \epsilon_r \cdot \sin(\delta) \tag{2.8}$$

Le plus souvent, les pertes diélectriques sont définies d'après le rapport entre partie imaginaire et partie réelle. Elles sont appelées *tangentes de pertes* ( $\tan\delta$ ) et sont exprimées en pourcents :

$$\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = \tan\delta \tag{2.9}$$

**2.3.2 Evolution en fréquence**

La polarisabilité globale d'un matériau diélectrique est la somme de quatre contributions différentes :

- *Surfacique* : Les charges accumulées aux interfaces influencent la réponse diélectrique.
- *Dipolaire* : Les molécules possédant un moment dipolaire électrique permanent peuvent changer d'orientation sous l'effet d'un champ électrique.
- *Ionique* : Elle provient du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres ions.
- *Electronique* : Les couches électroniques se déplacent par rapport au noyau.

Dans le cas d'un matériau ferroélectrique classique, deux de ces contributions ne sont pas observées. Les charges d'interface relaxent à basses fréquences (entre 10 kHz et 10 MHz), et n'offrent pas de contribution aux radio fréquences. Par ailleurs, sachant qu'il n'existe pas dans ces matériaux de molécules possédant de moment dipolaire, la contribution dipolaire sera nulle.

Néanmoins, pour ces matériaux spécifiquement, une autre contribution aura un effet sur la polarisabilité : les mouvements de parois de domaines<sup>3</sup>.

Les contributions citées plus haut font intervenir différentes espèces, qui possèdent chacune une inertie propre. Selon la fréquence du signal imposé, chaque entité ne réagira donc pas de la même manière. A basse fréquence, la polarisabilité (ou permittivité, puisque celles-ci sont liées par la relation de Clausius-Mossotti) comprend toutes les contributions. Au fur et à mesure que la fréquence du signal augmente, le nombre de mécanismes de polarisation décroît. Au delà de 100 Hz par exemple, les charges d'interfaces ne sont déjà plus à même de suivre le signal (figure 2.4). Elles deviennent donc "transparentes" pour celui-ci, ce qui provoque le phénomène de relaxation observé. Aux fréquences RF, et plus particulièrement dans la gamme où les applications de téléphonie mobile se situent, deux relaxations ont déjà eu lieu : celle des charges d'espace et celle des parois de domaines. Il ne reste donc plus à ce moment là que la contribution des ions et celles des électrons.

Chaque relaxation (ou résonance dans le cas des électrons) va être accompagné par un mécanisme de pertes, caractérisé par un pic (figure 2.4). Cela peut se comprendre aisément. Quand la fréquence du signal devient trop élevée, certains mécanismes ont des difficultés pour s'aligner sur celui-ci. Le déphasage entre le signal et la réponse du mécanisme considéré sera source de pertes. Les évolutions de la permittivité et des pertes en fonction de la fréquence sont donc dépendantes l'une de l'autre. Afin d'explicitier cette dépendance, le comportement de ces deux grandeurs a été formalisé mathématiquement par les relations de Kramers-Krönig [35] :

3. Les domaines sont des lieux où les moments dipolaires sont tous orientés dans le même sens.

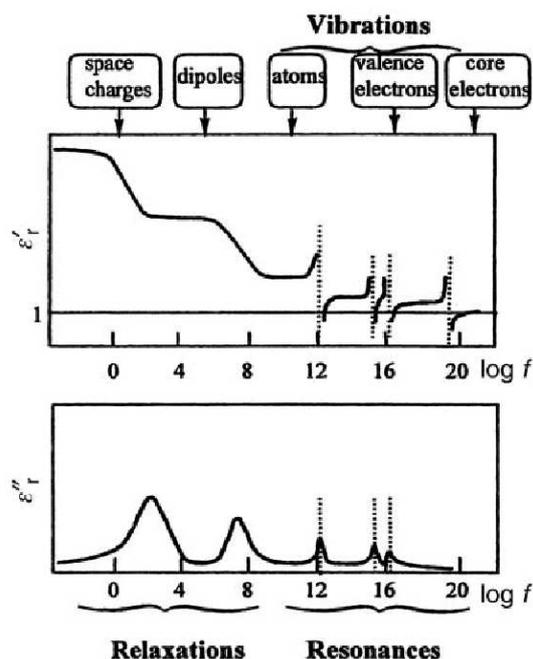


FIGURE 2.4 – Dépendances fréquentielles des parties réelles et imaginaires de la permittivité d'un matériau diélectrique [34].

$$\epsilon'_r(\omega) = \epsilon'_{r\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Omega \cdot \epsilon''_r(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (2.10)$$

$$\epsilon''_r(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon'_r(\Omega) - \epsilon'_{r\infty}}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (2.11)$$

où  $\omega$  est la pulsation du signal ( $\omega=2\pi f$ ),  $\epsilon'_{r\infty}$  est la permittivité du matériau à très haute fréquence et  $\Omega$  est la variable d'intégration.

### 2.3.3 Dépendance en température

Par définition, les ferroélectriques sont également pyroélectriques. Cela signifie que leurs propriétés diélectriques et structurales subissent de grandes variations en fonction de la température. Ils ont notamment la faculté de changer de phase selon la température à laquelle ils sont caractérisés.

La transition s'effectue à  $T_c$ , la *température de Curie*. Cette température, caractéristique de chaque matériau ferroélectrique, marque le passage entre la phase ferroélectrique ( $T \leq T_c$  et  $P_s \neq 0$ ) et la phase *paraélectrique* ( $T \geq T_c$  et  $P_s = 0$ ). Comme le montre la figure 2.5, la constante diélectrique présente un pic lors de ce changement de phase, ce qui nous permet de vérifier en outre le phénomène de catastrophe de la polarisation décrit à travers l'équation (2.6).

D'un point de vue structural, le changement de phase s'accompagne de modifications dans la maille pérovskite. A l'état paraélectrique, le matériau est cubique. Les barycentres des anions et des cations de la maille cristalline sont confondus et le moment dipolaire est nul. Lorsque le matériau devient ferroélectrique, la maille cristalline est distordue. Les barycentres des charges se déplacent, et créent un moment dipolaire permanent.

Il peut exister plusieurs types de distorsion. Pour le  $\text{BaTiO}_3$  par exemple, au passage de la température de Curie, la maille est distordue dans une seule direction et devient tétragonale. La polarisation spontanée peut alors prendre les directions de type  $\langle 100 \rangle$ . En continuant à abaisser la température, la maille se déforme dans deux directions et devient orthorhombique, imposant à  $P_s$  de prendre les directions

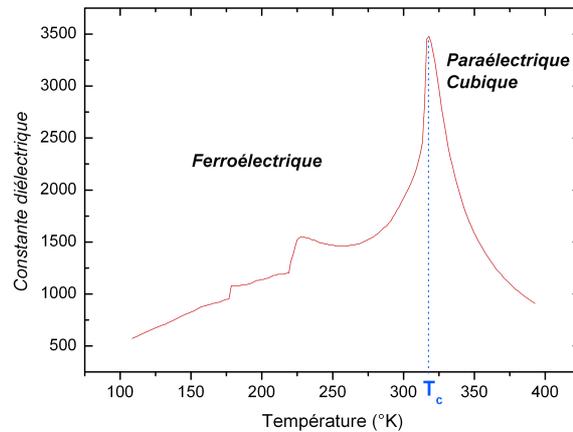


FIGURE 2.5 – Evolution en température de la constante diélectrique d'un matériau ferroélectrique.

$\langle 110 \rangle$ . Enfin, aux plus basses températures, la maille est déformée dans trois directions et devient rhomboédrique. La polarisation prend les orientations de type  $\langle 111 \rangle$ .

### 2.3.4 Réponse à un champ électrique

#### Constante diélectrique et tunabilité

Afin de décrire le comportement de la permittivité, en particulier autour de la transition de phase, une approche phénoménologique thermodynamique peut être employée<sup>4</sup>. Elle consiste à expliciter l'expression de la fonction d'énergie libre  $F$  qui définit les transformations réversibles indépendantes du temps. L'énergie libre d'Helmoltz d'un matériau est par définition la suivante :

$$F = U - TS \quad (2.12)$$

où  $U$  est l'énergie interne,  $T$  la température et  $S$  l'entropie.

Pour calculer simplement l'expression de  $F$ , on utilise la théorie de Landau-Ginzburg-Devonshire (LGD). L'hypothèse formulée par cette méthode est d'admettre qu'au voisinage de la transition ferroélectrique-paraélectrique,  $F$  peut s'écrire sous la forme d'une série de Taylor dépendant d'un paramètre d'ordre correctement choisi. Ce paramètre doit être une variable extensive qui définit la diminution de symétrie de la phase d'origine (à haute température) vers la phase basse température. On choisit la polarisation  $P$ , qui est nulle en phase paraélectrique. Dans le cas d'une transition du second ordre<sup>5</sup> l'expression de  $F$  est :

$$F = \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 \quad (2.13)$$

4. Il existe une autre méthode, qui consiste à déterminer les propriétés diélectriques par le biais de calculs au niveau électronique. Cette méthode dite *ab initio* est en général utilisée pour des couches ultra-minces.

5. Deux types de transition existent dans les ferroélectriques :

- Les transitions du premier ordre sont caractérisées par l'apparition brutale d'une polarisation spontanée à la température de Curie. C'est le cas pour le  $\text{BaTiO}_3$  monocristallin notamment.
- Les transitions du second ordre sont caractérisées au contraire par l'apparition progressive de la polarisation spontanée [36].

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes positives, relatives au développement en série de Taylor. Dans la théorie de Landau, le paramètre  $\alpha$  est supposé varier linéairement en fonction de la température, selon l'expression :

$$\alpha = \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{T - T_0}{C} \quad (2.14)$$

avec  $C$  la constante de Curie-Weiss et  $T_0$  la température de Curie-Weiss.

L'énergie étant définie dans la phase haute température où la symétrie est cubique, elle est par conséquent paire (autrement dit on doit avoir  $F(P)=F(-P)$ ). Il est admis que le changement de phase ne fait apparaître que de faibles distorsions. La parité est donc conservée dans la phase de basse symétrie.

La dérivée première  $\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = E$  permet d'obtenir la relation liant champ électrique et polarisation :

$$E = \alpha P + \beta P^3 \quad (2.15)$$

En dérivant une fois de plus la relation (2.15), il est possible d'établir la relation liant la permittivité et la polarisation du matériau [37] :

$$\varepsilon_r = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial P}{\partial E} = \varepsilon(0) \frac{1}{1 + 3\beta\varepsilon(0)\varepsilon_0 P^2} \quad (2.16)$$

où  $\varepsilon(0) = 1/(\alpha\varepsilon_0)$  représente la permittivité à champ nul.

Notons qu'en phase paraélectrique, l'inverse de la permittivité (la susceptibilité  $\chi$ ) suit une variation linéaire en fonction de la température (loi de Curie-Weiss) :

$$\chi = \frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{T - T_0}{C} \quad (2.17)$$

La dépendance de permittivité en fonction du champ électrique peut être obtenue grâce à la résolution de l'équation du troisième degré (2.15). Dans les matériaux ferroélectriques, la variation de permittivité en fonction du champ  $E$  est quantifiée grâce à la *tunabilité*, définie de deux manières différentes :

$$n = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(E)} \quad (2.18)$$

$$n_r = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(E)}{\varepsilon(0)} = 1 - \frac{1}{n} \quad (2.19)$$

### Pertes diélectriques et figure de mérite

Les mécanismes de pertes ont des origines variées dans les matériaux ferroélectriques. On peut les classer dans deux catégories : celles qui sont intrinsèques au matériau, et celles qui proviennent d'éléments extérieurs [37].

En règle générale, les pertes intrinsèques résultent d'une perte d'énergie due à l'interaction entre le signal appliqué au matériau et les phonons présents dans celui-ci. En pratique, elles correspondent à l'absorption d'un quantum  $\hbar\omega$  ( $\omega$  étant la pulsation du champ électrique) lors de la collision avec les phonons de la maille cristalline.

Quant aux pertes extrinsèques, elles peuvent provenir de la présence de défauts ou charges ponctuelles dans le matériau. Elles pourront également tirer leurs origines de la présence de nano régions polaires dans des matériaux paraélectriques, comme ont pu l'observer Petzelt *et al.* [38].

On pourra par ailleurs rajouter aux pertes diélectriques les pertes par conduction, qui sont dues aux mouvements de porteurs libres lors de l'application d'une tension. Ces pertes dépendent de la conductivité  $\sigma$  du matériau ainsi que de la pulsation  $\omega$  du signal appliqué. Au final, les pertes mesurées s'exprimeront comme suit :

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_d^{intrinsèques} + \varepsilon_d^{extrinsèques} + \frac{\sigma}{\omega} \quad (2.20)$$

Pour des applications fonctionnant aux fréquences de travail définies précédemment (autour de 2 GHz), il sera nécessaire d'obtenir le meilleur compromis entre pertes et tunabilité. Pour le quantifier, nous considérerons donc dans ce manuscrit le facteur de mérite, défini de la manière suivante :

$$K = \frac{n_r}{\tan\delta} \quad (2.21)$$

Il s'avèrera également judicieux d'utiliser le facteur de mérite défini par Vendik *et al.*, car il tient compte de la dépendance des pertes selon le champ électrique [39] :

$$K_{Vendik} = \frac{(n-1)^2}{n \cdot \tan\delta(0V) \cdot \tan\delta(E_{max})} \quad (2.22)$$

## 2.4 Couches minces

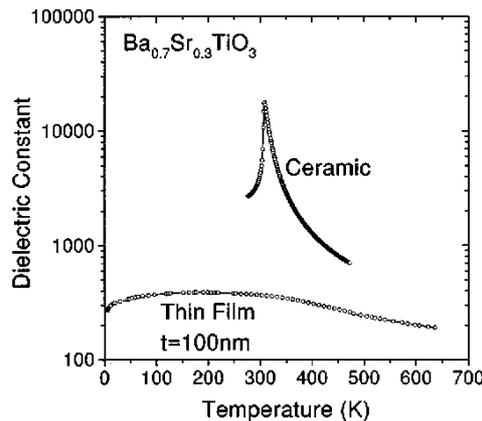


FIGURE 2.6 – Comparaison des propriétés diélectriques entre un matériau massif et une couche mince [40].

Les propriétés décrites dans ce chapitre s'appliquent autant pour les matériaux de type massif (bulk en anglais) que pour les couches minces. Cependant, dans le cas des films minces, des effets de taille font diminuer considérablement la permittivité (figure 2.6) ainsi que la tunabilité, tout en augmentant les pertes diélectriques.

Le matériau synthétisé en couches minces peut présenter des disparités d'ordre chimique (stoechiométrie notamment) avec sa forme massive, dues aux différences de procédés de fabrication. Malgré tout, couches minces et matériaux massifs de compositions identiques peuvent présenter de larges dissemblances, à cause d'effets d'ordre *physique*. Trois mécanismes peuvent expliquer cet effet de taille :

1. La présence d'une *couche morte* de faible permittivité (dead layer) aux interfaces avec les électrodes,
2. La création d'une zone de charge d'espace, du fait de la *désertion* de porteurs aux abords des électrodes,
3. La modification des propriétés diélectriques et structurales à cause de *contraintes* provenant du désaccord de paramètres de maille entre le substrat et le film ferroélectrique.

### 2.4.1 Dead layer

Depuis plusieurs années, les études menées sur les effets de taille dans les ferroélectriques se sont notamment portées sur le phénomène de "couche morte", apparaissant aux interfaces avec les électrodes. De ce fait, la capacité mesurée effective devient égale à celle du ferroélectrique, à laquelle sont ajoutées deux capacités interfaciales de faibles valeurs (voir schéma de la figure 2.7). Celles-ci étant connectées en série, elles seront prédominantes et feront chuter la valeur de capacité équivalente.

Plusieurs causes peuvent expliquer la présence de ces couches. La plus simple est de penser qu'il se forme une seconde phase à l'interface. Considérant que le procédé de dépôt du matériau ferroélectrique est maîtrisé, il reste deux raisons intrinsèques pour expliquer ce type de comportement.

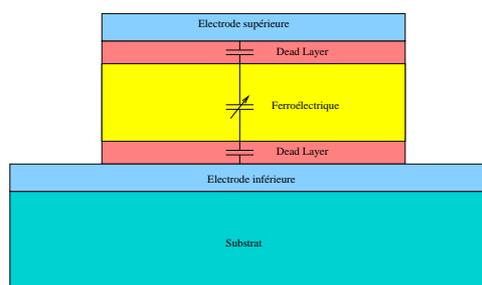


FIGURE 2.7 – Schéma représentatif du phénomène de couche morte dans une couche mince ferroélectrique, pour le cas d'une capacité MIM.

La première a été décrite et vérifiée expérimentalement à plusieurs reprises. Il s'agit d'une chute de polarisation aux interfaces, du fait de l'apparition d'un champ dépolarisant près des électrodes. Kretschmer *et al.* ont été les premiers à expliciter de façon théorique cette singularité, en calculant la variation de polarisation aux abords des électrodes grâce à une approche phénoménologique [41]. Cet effet a ensuite été confirmé par Vendik *et al.* [42]. En comparant différents types d'électrodes (métaux ou oxydes métalliques), ils ont notamment prouvé qu'il était préférable d'utiliser des électrodes dont la structure était proche de celle d'un ferroélectrique plutôt que des métaux nobles. Zhou *et al.* ont considéré de leur côté le problème d'un point de vue microscopique, en étudiant les modes de vibration des dipôles proches des interfaces [43]. Plus récemment, Junquera *et al.* ont montré par calculs *ab initio* que la présence de charges aux interfaces induisait l'apparition d'un champ dépolarisant induisant la suppression du caractère ferroélectrique du BaTiO<sub>3</sub> [44]. Enfin, Gerra *et al.* ont combiné les approches *ab initio* et phénoménologiques pour montrer sur des couches plus épaisses l'effet du champ dépolarisant dans le phénomène de dead layer [45].

La seconde explication, moins répandue dans la littérature, a été proposée par Batra *et al.*, qui ont observé la formation d'un gaz d'électrons à l'interface avec les électrodes [46].

Notons que les différentes études citées plus haut se sont principalement focalisées sur la réponse de la constante diélectrique. Tagantsev *et al.* ont détaillé l'impact qu'avait la présence de couches interfaciales sur la tunabilité [37]. Les auteurs ont considéré la couche mince effective (ferroélectrique "pur" + interfaces diélectriques) comme un matériau composite de type multicouches. Comme cela sera décrit plus tard en détails (chapitre 6), il s'avère que ce type de composite présente de très faibles valeurs de tunabilité.

Par ailleurs, considérant toujours ce modèle de composite, il apparaît que les pertes doivent aussi diminuer. Il est à noter cependant que pour une épaisseur de couche interfaciale définie, la diminution de pertes par rapport à un matériau massif sera moins marquée que celle de la tunabilité. Le facteur de mérite K diminuera donc considérablement du fait de cet effet.

### 2.4.2 Désertion de porteurs

Au voisinage des électrodes, il est également possible d'observer une zone de déplétion, c'est-à-dire de désertion des électrons. D'après la littérature, ce phénomène peut tirer ses origines de deux causes. Brennan *et al.* proposent une origine électrochimique, liée à la présence d'états de surface, notamment des lacunes d'oxygène [47]. Hirano *et al.* suggèrent quant à eux que la création de cette zone désertée soit liée à la différence de fonction de travail entre le ferroélectrique et le métal d'électrode [48].

L'apparition d'une zone de déplétion de densité de charge  $\rho_0$  sur une largeur  $W$  induit la variation de la polarisation aux abords des électrodes, comme le montre la figure 2.8(a). Il existe un cas particulier, pour lequel l'épaisseur du film devient trop faible devant deux fois la largeur de zone de charges d'espace (figure 2.8(b)). On dit dans ce cas là que la couche mince est totalement désertée.

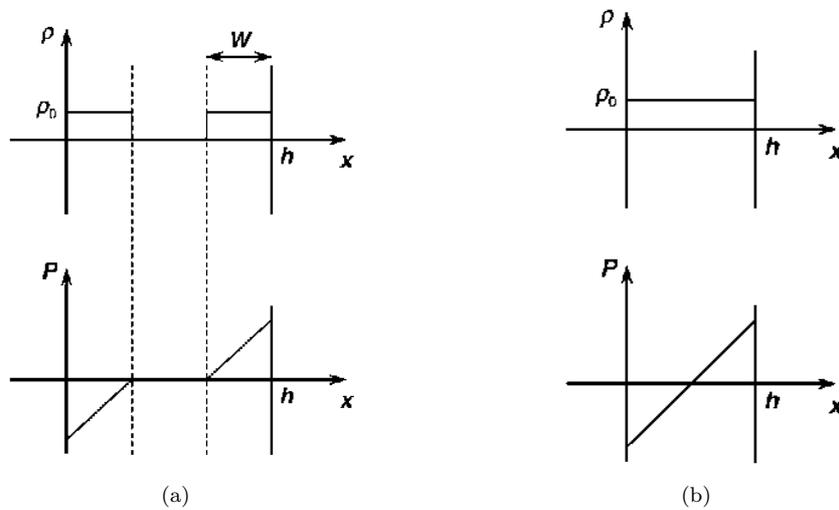


FIGURE 2.8 – Densité de charge d'espace et polarisation (a) sur l'épaisseur du film, et (b) dans le cas où l'épaisseur  $h$  du film est totalement désertée par les porteurs [37].

En reprenant l'expression commune (2.16), l'expression de la permittivité dans ces deux cas de figure peut être déduite :

$$\frac{1}{\varepsilon_{eff}} = \frac{1}{\varepsilon_r} + \frac{4\varepsilon_0\beta\rho_0^2W^3}{h} \quad (2.23)$$

$$\frac{1}{\varepsilon_{eff}} = \frac{1}{\varepsilon_r} + \frac{\varepsilon_0\beta\rho_0^2h^2}{2} \quad (2.24)$$

Malheureusement, la littérature ne mentionne pas l'effet d'une zone de déplétion sur la tunabilité ou les pertes diélectriques.

### 2.4.3 Contraintes

Lors du dépôt d'un matériau ferroélectrique sur un substrat ou une électrode, la différence de paramètre de maille entre celui-ci et le matériau sous-jacent induit une contrainte biaxiale dans le film mince. Le potentiel thermodynamique correspondant est obtenu par transformation de Legendre de l'énergie libre d'Helomltz définie en équation (2.13) :

$$F_s = F + \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{u}} \quad (2.25)$$

où  $\underline{\underline{\sigma}}$  est le tenseur des contraintes et  $\underline{\underline{u}}$  est le tenseur des déformations.

D'après cette relation, Tagantsev *et al.* ont démontré que les permittivités effectives hors-plan et dans le plan résultantes s'écrivaient de la manière suivante [37] :

$$\frac{1}{\varepsilon_{33}} = \frac{1}{\varepsilon_r} - 2\varepsilon_0 u_m \left( 2Q_{12} - \frac{2\eta}{1-\eta} Q_{11} \right) \quad (2.26)$$

$$\frac{1}{\varepsilon_{11}} = \frac{1}{\varepsilon_{22}} = \frac{1}{\varepsilon_r} - 2\varepsilon_0 u_m \left( Q_{11} + Q_{12} - \frac{2\eta}{1-\eta} Q_{12} \right) \quad (2.27)$$

où  $q_{11}$  et  $q_{12}$  sont les coefficients électrostrictifs du matériau et  $\eta$  son coefficient de Poisson. La déformation dans le plan  $u_m$  est égale à  $(b-a_0)/b$ , où  $b$  est le paramètre de maille du substrat et  $a_0$  le paramètre de maille pseudo-cubique<sup>6</sup> du matériau massif.

Grâce à ces calculs, Pertsev *et al.* ont pu comparer le comportement théorique de la permittivité avec des mesures expérimentales sur  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  [49]. La courbe de variation en fonction de la température (figure 2.9) démontre un bon accord entre la théorie et l'expérience. La constante diélectrique apparaît plus faible d'un ordre de grandeur par rapport aux matériaux massifs. Il apparaît en outre que le pic de Curie du  $\text{BaTiO}_3$  est plus large et plus faible que celui d'un matériau "bulk".

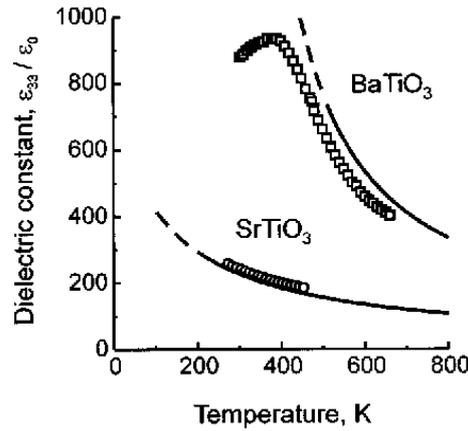


FIGURE 2.9 – Variation de la permittivité effective de matériaux contraints en fonction de la température. Les lignes représentent le modèle prévu, et les points correspondent aux mesures faites sur  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{BaTiO}_3$  [49].

Pour ce qui est de l'influence des contraintes sur la tunabilité, peu d'auteurs y font référence, que ce soit au niveau théorique comme au niveau pratique. Certains groupes ont néanmoins proposé des calculs, soit par méthode LGD [50–52], soit par étude *ab initio* [53]. Sharma *et al.* ont vérifié que la tunabilité était réduite à cause de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et la couche mince, et ont pu quantifier son influence ainsi que celle de la température de dépôt sur  $n_r$  [50]. Ban *et al.* ont montré par approche phénoménologique qu'en appliquant correctement une contrainte dans le plan, il était possible d'augmenter la tunabilité tout en restant en phase paraélectrique [51]. En utilisant une méthode *ab initio*, Antons *et al.* ont pu prouver que la tunabilité était maximale pour une certaine valeur de contrainte en compression (figure 2.10) [53].

D'un point de vue expérimental, Ito *et al.* ont repris l'idée de Sharma *et al.* en déposant des couches minces de  $(\text{Ba}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  sur plusieurs substrats possédant des coefficients de dilatation thermique différents [54]. Grâce à cela, ils ont pu montrer que la tunabilité variait linéairement en fonction de celui-ci. Hyun *et al.* ont épitaxié des couches minces de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) sur des substrats de  $\text{SrRuO}_3$  (STO en

6. Le paramètre de maille pseudo-cubique correspond au paramètre de maille que le cristal aurait s'il était resté cubique en dessous de la transition de phase.

tension) ou CaRuO<sub>3</sub> (STO en compression), et ont vérifié que la tunabilité était meilleure dans le second cas [55].

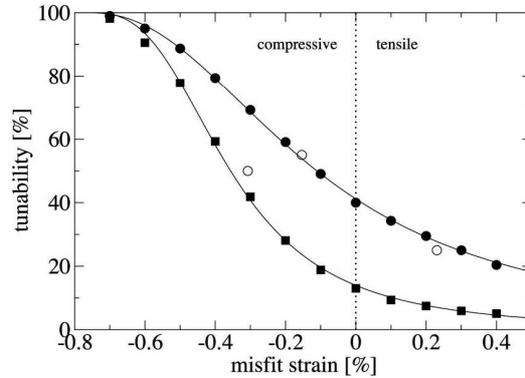


FIGURE 2.10 – Tunabilité en fonction de la contrainte dans le plan, pour un champ de 100 kV/cm (■) et de 250 kV/cm (●). Les valeurs des mesures expérimentales de Hyn et al. ont également été reportées dans cette figure (○) [53].

Concernant les pertes diélectriques, la littérature ne fait pas état de leur évolution en fonction des contraintes.

## 2.5 Description du ferroélectrique choisi : le (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>

Pour conclure ce chapitre, nous nous proposons de détailler quelques résultats concernant le matériau choisi pour réaliser notre capacité variable : le Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>. Cette solution solide offre l'avantage de combiner la forte constante diélectrique du BaTiO<sub>3</sub>, et la stabilité du SrTiO<sub>3</sub>.

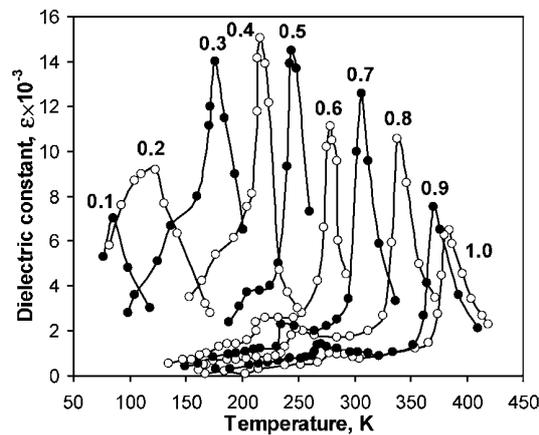


FIGURE 2.11 – Dépendance de la constante diélectrique en fonction de la température, pour différentes teneurs en Baryum [56].

De plus, en ajustant correctement la quantité de Baryum par rapport à la quantité de Strontium, il est possible de choisir la température de Curie. La figure 2.11 présente les évolutions en température des constantes diélectrique de différents composés de BST. Pour avoir un matériau paraélectrique à l'ambiante tout en gardant des propriétés diélectriques élevées, il semble que le meilleur compromis est pour le ratio de Baryum  $x=0.7$ . C'est celui que nous choisirons pour la suite de l'étude.

Les premières couches minces de BST ont vu le jour au début des années 1990, en vue de les intégrer notamment dans des applications de mémoires (Dynamic Random Access Memories). Les couches étaient alors déposées la majeure partie du temps par voie physique. La pulvérisation RF était le moyen le plus utilisé [57–60], et certains groupes proposaient un dépôt par PLD [61]. Les applications variables ont émergé quelques années plus tard, notamment avec l'étude de Findikoglu *et al.* sur des lignes coplanaires à base de BST [62].

Aujourd'hui, la littérature est très abondante sur ce matériau, et plusieurs fabricants élaborent des capacités à base de BST [3, 22, 23]. Plutôt que de détailler ici la totalité des résultats actuels sur le BST, nous effectuerons dans chacun des chapitres qui suivent un état de l'art dédié. Néanmoins, quelques références classées par méthodes de dépôt sont mentionnées dans le tableau 2.1 ci-après. Les méthodes mentionnées sont de type chimique [63–67] ou de type physique [68–74]. Pour chaque publication, les propriétés diélectriques qui nous intéressent ont été reportées (tunabilité relative  $n_r$ , pertes diélectriques  $\tan\delta$  et facteur de mérite K).

Réf.	Ratio x	Dépôt	Substrat	Champ	Fréquence	$n_r$	$\tan\delta$	K
[63]	0.6	Sol Gel	Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si	300 kV/cm	1 MHz	42%	2.5%	1680
[64]	0.7	Sol Gel	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	700 kV/cm	100 kHz	75%	4.5%	1666
[65]	0.5	Sol Gel	RuO <sub>2</sub> /Ru/SiO <sub>2</sub> /Si	400 kV/cm	1 MHz	21%	0.4%	53
[66]	0.7	MOCVD	Pt/IrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si	200 kV/cm	276 MHz	60%	0.8%	7500
[67]	0.7	MOCVD	Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si	800 kV/cm	1 kHz	60%	0.25%	24000
[68]	0.6	PLD	TiO <sub>2</sub> /Si	800 kV/cm	2 GHz	33%	7.9%	419
[69]	0.6	PLD	MgO	400 kV/cm	3.5 GHz	11%	1.6%	708
[71]	0.75	Pulvérisation RF	Saphir	3 MV/cm	1 MHz	16%	1%	1600
[72]	0.5	Pulvérisation RF	Saphir	200 kV/cm	20 GHz	56%	6%	840
[73]	0.75	Pulvérisation RF	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600 kV/cm	26 GHz	40%	3%	1200

TABLE 2.1 – Etat de l'art sur les capacités de  $(Ba_x, Sr_{1-x})TiO_3$ .

## 2.6 Conclusion

Dans ce second chapitre, nous avons pu passer en revue les différentes propriétés caractérisant les matériaux ferroélectriques :

- Ce sont des matériaux qui possèdent une forte polarisabilité, permettant ainsi à leur permittivité diélectrique d'atteindre de très grandes valeurs,
- Leurs propriétés dépendent fortement de la température, et sont exacerbées pour une température particulière, appelée température de Curie.
- La température de Curie correspond également à un changement de phase. En dessous, le matériau est ferroélectrique, la variation de polarisation en fonction du champ présente un cycle d'hystérésis. Au delà, le matériau est paraélectrique et ne présente plus d'hystérésis.
- En fréquence, les ferroélectriques subissent des relaxations liées au retard des réponses de différentes espèces (ions, parois de domaines, électrons) par rapport au champ électrique sinusoïdal appliqué.
- La propriété qui va nous intéresser pour notre étude est la variation de leur permittivité en fonction de la tension électrique appliquée.

Si ces matériaux ferroélectriques présentent des propriétés très prometteuses, leur intégration en couches minces pose différents problèmes. La chute des valeurs des paramètres diélectriques peut être reliée à trois causes, qui sont la desertion de porteurs aux abords des électrodes, la modification locale de la polarisation et les contraintes dans le matériau.

Pour notre étude, nous avons choisi d'utiliser un matériau de type pérovskite, le  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ , qui est actuellement un composé très étudié dans la littérature. De nombreux groupes ont en effet publié ces dernières années sur le sujet, en utilisant différentes méthodes de fabrication. Dans le chapitre qui suit, nous nous proposons de détailler certaines de ces méthodes, puis de décrire la méthode utilisée pour ce travail-ci.



## Chapitre 3

# Techniques de dépôt des couches minces

*Dans le chapitre précédent, les propriétés des matériaux ferroélectriques ont été présentées. Grâce à la description qui a été faite sur ces composés, nous avons pu rendre compte de la difficulté d'obtenir une couche mince de qualité, notamment à cause des effets de taille. Nous avons également pu noter la disparité des résultats obtenus sur les films de BST, par le biais de différentes techniques de dépôt.*

*Le chapitre qui suit présente les méthodes les plus fréquemment utilisées pour déposer les ferroélectriques. Elles sont divisées en deux catégories : les dépôts par voie chimique, et les dépôts par voie physique. Comme nous allons le voir dans la littérature, quatre méthodes s'affrontent : le Sol-Gel et la MOCVD (voie chimique), puis l'ablation laser et la pulvérisation cathodique RF (voie physique). Dans le cadre de cette étude, nous présenterons en fin de chapitre la technique de dépôt que nous avons utilisée : la pulvérisation par faisceau d'ions.*

### 3.1 Dépôts par voie chimique

Le principe des techniques de dépôt par voie chimique est de faire réagir des molécules contenant les éléments simples du matériau à déposer entre elles. Ces molécules, appelées *précurseurs*, peuvent être véhiculées soit en phase liquide, soit en phase gazeuse. Elles sont alors décomposées pour réagir et se déposer sur le substrat.

#### 3.1.1 Exemple de dépôt en phase liquide : Le Sol-Gel

La méthode de dépôt chimique en phase liquide la plus simple à mettre en oeuvre est le Sol-Gel. Elle se décompose selon les étapes suivantes :

1. *Étalement* d'un solvant (ou sol) contenant les précurseurs sur le substrat. Plusieurs types d'étalements existent : le spin-coating (figure 3.1(a)), le dip-coating (figure 3.1(b)) et l'aerosol-gel (procédé moins courant utilisant une céramique piézoélectrique pour produire un brouillard de solution).
2. *Evaporation* des solvants par traitement thermique pour former un composé solide (gel). Suite à cette étape dite de calcination il est possible de recommencer la première étape si l'on veut obtenir un film plus épais.
3. *Cristallisation* et densification de la couche mince.

Ce procédé a comme avantages d'être peu onéreux et d'être relativement facile à mettre en oeuvre (pas d'équipements spécifiques à employer). De plus, il fournit une certaine souplesse pour choisir la stoechiométrie du film à déposer, grâce au dosage des précurseurs.

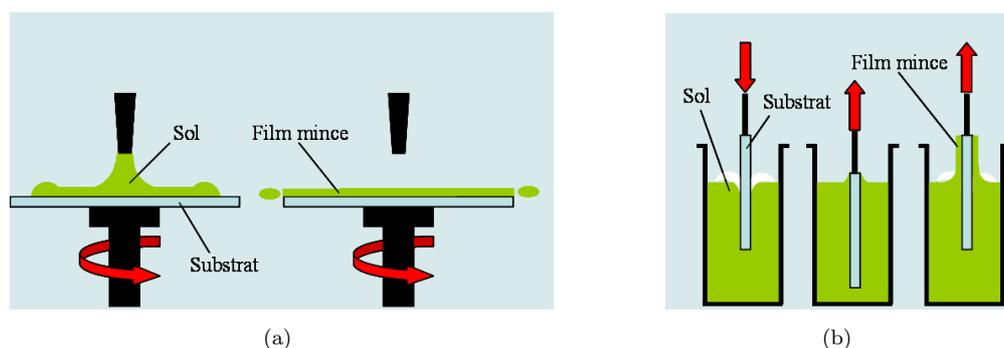


FIGURE 3.1 – Procédés d'étalement d'un solvant sur un substrat (a) par spin coating et (b) par dip coating.

Le principal inconvénient de la technique Sol-Gel est la limitation qu'elle impose sur l'épaisseur de la couche. En effet, un étalement suivi d'une calcination produit une couche de 60 nm tout au plus. Si l'on souhaite obtenir au final un film épais (plusieurs centaines de nanomètres), il faudra reproduire cet enchaînement plusieurs fois, ce qui au final transforme la simplicité de la méthode en un procédé long et laborieux. D'autre part, chaque monocouche peut être génératrice de défauts et/ou craquelures lors de l'étape de recuit de cristallisation. Plus le nombre de ces couches augmente, plus le risque augmente. Enfin, il peut arriver qu'après calcination et cristallisation, certains composés organiques n'aient pas été évacués de la couche mince. Ils constitueront donc autant de défauts ponctuels pénalisant le bon fonctionnement du matériau ferroélectrique.

### 3.1.2 Exemple de dépôt en phase gazeuse : La MOCVD

La MOCVD, ou Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, fait partie de la famille des dépôts en phase vapeur, où l'on retrouve notamment la PECVD (Plasma Enhanced CVD), la LPCVD (Low Pressure CVD) ou encore l'ALCVD (Atomic Layer CVD). L'idée de cette méthode est de véhiculer et faire s'interagir les précurseurs grâce à un gaz vecteur. Le schéma de principe (figure 3.2) donne les quatre étapes du procédé :

1. Les précurseurs métallorganiques sont transportés vers le substrat par le gaz vecteur.
2. Ils sont adsorbés à la surface du substrat.
3. Les espèces réactives diffusent en surface, puis réagissent en phase hétérogène pour donner lieu à la formation du film.
4. Les produits volatils de la réaction sont évacués grâce au flux du gaz vecteur.

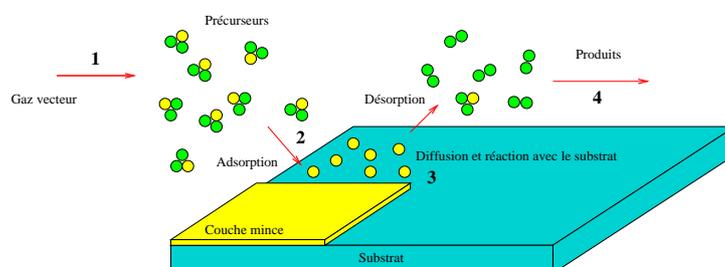


FIGURE 3.2 – Principe de dépôt par MOCVD.

Les avantages de la MOCVD sont de pouvoir faire des dépôts de bonne qualité (stoechiométrie, recouvrement du substrat, adhérence) à des vitesses élevées (entre 5 et 100 nm par minute d'après [75]), sur de grandes surfaces et avec des géométries complexes.

Néanmoins, le procédé reste complexe à mettre en place, du fait des mécanismes réactionnels. Dans le cas du BST, on est notamment limité par la faible pression des précurseurs en phase vapeur et par leur détérioration durant le stockage [76]. Par ailleurs, la MOCVD impose de faire le dépôt à température élevée, aux alentours de 700°C dans le cas du BST [77]. Enfin, certaines précautions sont à prendre avec ces dépôts, à cause de la toxicité des réactants et des produits.

### 3.2 Dépôts par voie physique

Le principe de base des techniques de dépôt par voie physique est de transférer les espèces à déposer, d'une source (ou cible) vers le substrat. Contrairement aux dépôts de type chimique, il n'existe qu'un seul mode de transport des espèces, la voie gazeuse. L'ensemble de ces méthodes, appelé PVD (Physical Vapor Deposition) est divisé en deux familles : les techniques d'évaporation (thermique, bombardement électronique, ablation laser), et les techniques de pulvérisation. Dans cette partie, nous détaillerons une méthode de chaque type, utilisées fréquemment pour les dépôts de matériaux ferroélectriques : l'ablation laser et la pulvérisation RF.

#### 3.2.1 Exemple de dépôt par évaporation : L'ablation Laser

Les méthodes dites d'évaporation permettent de produire des vapeurs de divers matériaux, puis de transporter ces vapeurs et de les déposer sur un substrat. Les vapeurs sont obtenues à partir d'une cible composée du matériau à déposer. Pour cela, la cible est chauffée, par le biais de différentes méthodes : par effet Joule grâce à un filament, par bombardement électronique, ou avec un faisceau laser. C'est cette dernière méthode que nous nous proposons de décrire ici.

La technique d'ablation laser, ou PLD en anglais (Pulsed Laser Deposition), consiste à irradier avec un faisceau laser la cible du matériau voulu. Lorsque la puissance à la surface de la cible devient suffisamment élevée (seuil d'ablation), un plasma de forte densité composé d'ions, atomes et clusters d'atomes appelé "plume" se crée entre la cible et le substrat (figure 3.3). La matière est éjectée perpendiculairement à la surface de la cible, et vient se déposer sur le substrat placé en vis-à-vis.

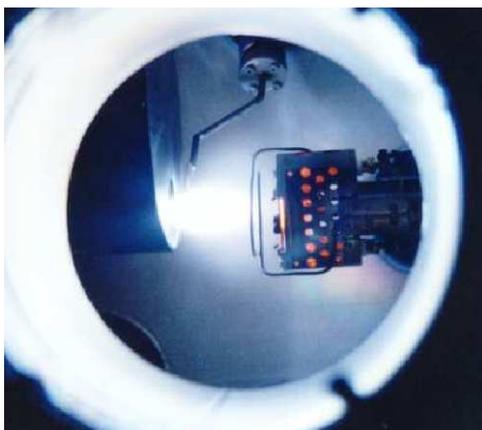


FIGURE 3.3 – "Plume" créée au seuil d'ablation entre la cible (à gauche) et le substrat (à droite).

Cette technique est connue pour permettre un bon contrôle de la stœchiométrie et de la pureté de la couche mince. Il s'agit en outre d'un procédé permettant d'obtenir une bonne adhérence des espèces sur le substrat.

Un des inconvénients majeurs de l'ablation laser est de ne pouvoir déposer des couches minces homogènes que sur des substrats de faible taille. L'intégration dans des technologies microélectroniques est

donc difficile, du fait de la taille des substrats utilisés (plaques de Silicium de 200 mm de diamètre). D'autre part, il peut arriver que le flux de matière incident soit trop important, et provoque l'apparition d'agrégats en surface de l'échantillon. Enfin, tout comme pour la MOCVD, il est nécessaire de déposer en température pour assurer la mobilité des espèces à la surface et la cristallisation *in situ* de la couche mince.

### 3.2.2 Exemple de dépôt par pulvérisation : La pulvérisation RF magnétron

Le principe de base de la pulvérisation consiste à arracher des atomes d'une cible par collisions d'ions. L'avantage de ce genre de technique est qu'elle permet de déposer n'importe quel type de matériau (simple ou composé, isolant ou conducteur). Les étapes qui suivent sont les mêmes que pour l'évaporation (transport des espèces à l'état atomique, puis formation de la phase désirée sur le substrat).

Le déroulement d'un dépôt par pulvérisation cathodique (figure 3.4) est le suivant. Après avoir fait le vide dans le bâti, on introduit des atomes d'Argon<sup>1</sup>. L'application d'une tension entre l'anode et la cathode produit une décharge électrique. S'en suit alors la formation d'un plasma d'argon dans la chambre. Les ions positifs sont extraits de ce plasma par la tension négative appliquée à la cathode et viennent bombarder la cible. Au même moment, les électrons se déplacent vers l'anode et entretiennent le plasma.

Lorsque les ions bombardent la cible, ils vont arracher des atomes de celle-ci, ainsi que des électrons secondaires, qui vont à leur tour être accélérés par le champ électrique et entretenir le plasma. Les atomes sont littéralement éjectés en direction du substrat, grâce à l'énergie cinétique qui leur est communiquée lors de la collision<sup>2</sup>.

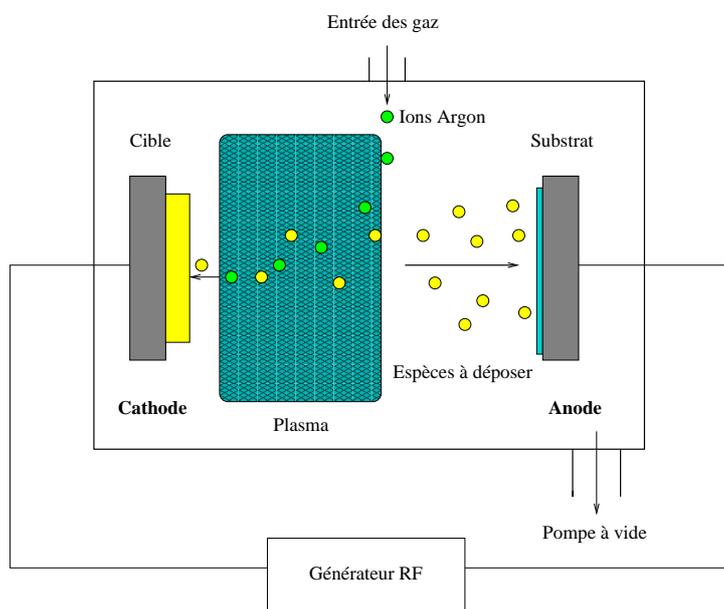


FIGURE 3.4 – Schéma de principe de la pulvérisation cathodique RF.

Dans le cas des cibles constituées de matériaux isolants, il se pose néanmoins un problème. Lors du bombardement, les charges positives s'accumulent sur la cathode, faisant chuter la tension effective appliquée et provoquant l'arrêt de la pulvérisation. Pour éviter cela, au lieu d'appliquer une tension continue entre les électrodes on utilise un signal RF, dont la fréquence est normalisée à 13.56 MHz. Les

1. Ces ions sont fréquemment utilisés pour la pulvérisation, car leur masse est assez élevée pour permettre d'arracher un grand nombre de types d'atomes, et parce qu'ils réagissent peu avec les espèces pulvérisées.

2. Une explication plus détaillée du mécanisme de pulvérisation sera donnée en partie 3.3.3.

ions, étant plus lourds que les électrons, deviennent suffisamment immobiles pour qu'on puisse négliger le bombardement ionique des électrodes. Les électrons, plus légers, sont précipités sur la cible durant la première demi-période du signal, ce qui provoque l'apparition d'un potentiel négatif à sa surface, appelé potentiel d'autopolarisation. Grâce à l'établissement de ce potentiel, les ions vont être accélérés en permanence sur la cible.

Il existe un moyen d'améliorer encore le procédé, en générant un champ magnétique au niveau de la cathode (cathodes de type magnetron). Grâce à celui-ci, les électrons ont des trajectoires courbes à proximité de la cathode. Ils acquièrent plus d'énergie, et surtout parcourent des distances plus grandes, augmentant ainsi le taux d'ionisation.

La pulvérisation RF magnetron possède comme principal avantage de pouvoir déposer tous types de matériaux (isolants comme conducteurs). Elle assure également d'avoir une bonne adhérence des espèces sur le substrat et une bonne densification. Enfin, elle ne nécessite pas d'apport thermique, et constitue ainsi un procédé à faible budget thermique, compatible avec les contraintes de l'industrie de la microélectronique.

Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique est de ne pas pouvoir garantir une stœchiométrie idéale dans la couche mince. Il est fréquent aussi de retrouver dans le film déposé des impuretés provenant du plasma. Par ailleurs, les vitesses de dépôt par pulvérisation cathodique sont généralement faibles, de l'ordre de quelques nanomètres par minute [75].

## 3.3 La pulvérisation par faisceau d'ions

Afin de garantir une bonne stœchiométrie et d'éviter la présence d'impuretés dans la couche, il existe une méthode de dépôt dérivée de la pulvérisation cathodique. Il s'agit de la pulvérisation par faisceau d'ions, ou Ion Beam Sputtering (IBS). Nous avons utilisé cette technique dans le cadre de la thèse, car elle se révélait intéressante à différents points de vue (contrôle de la température de cristallisation avec les paramètres de dépôt, possibilité de déposer un matériau majoritairement amorphe possédant des sites privilégiés de nucléation). Dans la partie qui suit, le principe de fonctionnement de l'IBS sera détaillé. Les avantages que procure cette méthode pour les dépôts de couches minces pérovskites seront également présentés.

### 3.3.1 Généralités

La littérature fait état de l'utilisation des sources d'ions pour la gravure et le dépôt de couches minces à partir de la fin des années 60 [78–80]. Chopra *et al.* ont notamment pu montrer que cette méthode permettait de déposer tous types de matériaux, allant de la silice aux métaux nobles (Argent, Or) [78]. Au début des années 80, les sources d'ions ont présenté de plus en plus d'intérêt grâce aux avancées technologiques effectuées sur l'amélioration des propriétés. Dans deux papiers du Journal of Vacuum Science Technology, Kaufman *et al.* et Harper *et al.* ont détaillé les différents styles de sources ioniques ainsi que les applications touchées par cette technologie [81, 82].

Plus récemment, Anders *et al.* ont présenté une revue des différentes techniques utilisant un plasma ou une source d'ions [83]. Plusieurs études ont par ailleurs été menées sur des pérovskites ferroélectriques déposées par IBS. Mueller *et al.* ont étudié la formation de couches interfaciales sur des films minces de BST [84], Defay *et al.* ont quant à eux démontré l'abaissement de la température de cristallisation du STO par utilisation de cette technique [85].

Le principe de fonctionnement de l'IBS est résumé schématiquement dans la figure 3.5(a). Les ions argon générés par la source ou canon à ions sont projetés sur la cible, après avoir été au préalable ramenés à leur forme neutre grâce au neutraliseur. La collision des atomes d'argon avec la cible arrache les espèces de celle-ci et les envoie vers le substrat. Afin d'assurer une meilleure homogénéité du dépôt,

le porte-substrat est mis en rotation. Il est également possible d'introduire un gaz réactif (oxygène par exemple) dans la chambre pour assurer la bonne stoechiométrie d'un composé, ou encore pour créer une couche mince isolante à partir d'une cible métallique. Les dépôts de cette étude ont été effectués au CEA-LITEN, sur un bâti de type Oxford 300.

Dans les parties suivantes, nous détaillerons les étapes principales d'un dépôt sur un bâti d'IBS :

1. La génération des ions dans la source,
2. Le mécanisme de pulvérisation au niveau de la cible,
3. Le transfert des espèces de la cible au substrat, et leur dépôt.

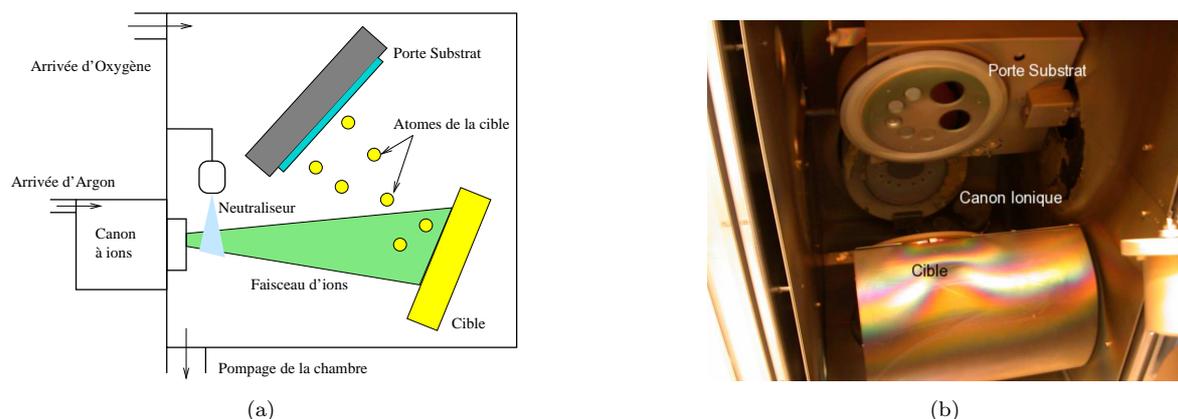


FIGURE 3.5 – (a) Schéma de principe d'un bâti d'IBS et (b) photographie de l'équipement utilisé au CEA-LITEN (Oxford 300).

### 3.3.2 Sources d'ions

Il existe différents types de sources d'ions, les sources ECR (résonance électronique à effet cyclotron), de Kaufman dites sources à grille, et les sources sans grilles à effet Hall. Celle que nous utiliserons pour notre étude est de type Kaufman (figure 3.6).

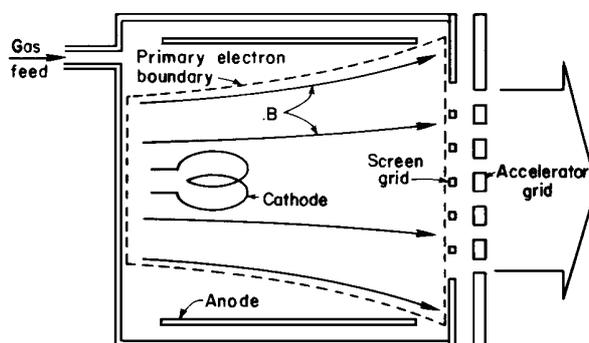


FIGURE 3.6 – Schéma de principe d'une source d'ions Kaufman [81].

Le gaz d'argon est introduit en premier lieu dans la chambre à décharge. Les électrons émis par la cathode bombardent et ionisent les atomes présents. Afin d'augmenter la probabilité de collision, un champ magnétique produit dans la chambre dévie les trajectoires des électrons.

Les espèces ionisées sont ensuite extraites par un jeu de deux grilles. La première (grille écran) est laissée à un potentiel flottant, et la seconde (grille d'accélération) à un potentiel fortement négatif. Cette différence de potentiel a pour effet d'accélérer les ions et de les éjecter hors du canon. La grille écran permet de protéger la grille d'accélération des impacts des ions accélérés.

Afin d'éviter le problème de charge de la cible, comme en pulvérisation classique, les ions sont neutralisés par des électrons émis du neutralisateur.

### 3.3.3 Mécanismes de pulvérisation

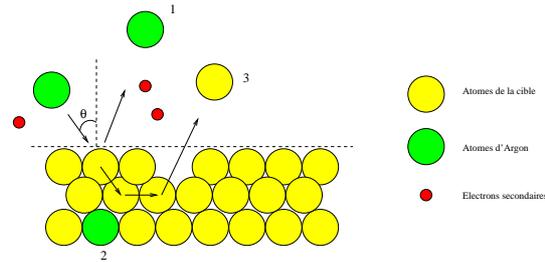


FIGURE 3.7 – Schéma de principe du mécanisme de pulvérisation.

En sortie du canon, les atomes d'argon sont projetés avec une certaine énergie cinétique sur la cible du matériau à déposer. Il se produit alors le mécanisme de pulvérisation, dont les principes généraux ont été décrit par Wehner en 1956 [86]. A la surface de la cible, l'énergie cinétique de l'atome incident d'argon est transférée à l'atome éjecté de la cible. Comme le schématise la figure 3.7, la pulvérisation d'un atome de la cible est le résultat d'une série de collisions successives dans les couches atomiques de la cible. Il peut y avoir des collisions à des profondeurs pouvant atteindre 10 nm [87]. On montre que l'énergie transférée à la particule éjectée s'écrit de la manière suivante :

$$E_t = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \cdot \cos^2(\theta) E_i \quad (3.1)$$

où  $M_i$  et  $M_t$  sont les masses respectives des atomes incidents et transférés,  $E_i$  et  $E_t$  leurs énergies respectives, et  $\theta$  l'angle d'incidence de l'atome d'argon.

Dans le cas le plus simple, l'impact de l'atome d'argon provoque l'éjection d'un atome de la cible. En pratique, d'autres phénomènes peuvent avoir lieu. Si son énergie est trop faible, l'atome d'argon peut être réfléchi (cas 1), ou à l'inverse implanté si son énergie est trop forte (cas 2). Mais si la pulvérisation fonctionne correctement (cas 3), l'impact produit des électrons secondaires, et peut éjecter un ou plusieurs atomes de la cible. On définit alors le rendement de pulvérisation, qui est la quantité d'atomes éjectés pour un atome incident. Pour le cas d'une cible d'un matériau métallique polycristallin sans orientation préférentielle, le rendement  $S$  s'écrit de la manière suivante [88] :

$$S = 3.56 \cdot \alpha \cdot \frac{Z_i Z_t}{(Z_i^{2/3} + Z_t^{2/3})^{1/2}} \cdot \frac{M_i}{M_i + M_t} \cdot \frac{S_n(\varepsilon)}{U} \quad (3.2)$$

où :

- $Z_i$  et  $Z_t$  sont les numéros atomiques de l'ion incident et de l'ion éjecté,
- $\alpha$  est une fonction du rapport  $M_i/M_t$  [89],
- $U$  est l'énergie de liaison d'un atome à la surface,
- $S_n(\varepsilon)$  représente la perte d'énergie des ions par collision nucléaire,
- $\varepsilon$  est l'énergie réduite de la particule incidente<sup>3</sup>.

3. Les valeurs de  $\varepsilon$  et de  $S_n(\varepsilon)$  sont tabulées dans la référence [88].

Sigmund *et al.* ont tracé les rendements théoriques de pulvérisation pour différents types de cibles et différents types d'atomes incidents, et ont pu valider les variations calculées avec diverses données expérimentales [88]. Nous avons reporté en figure 3.8 la courbe de variation du rendement de pulvérisation d'une cible de Cuivre pour des atomes incidents d'Argon.

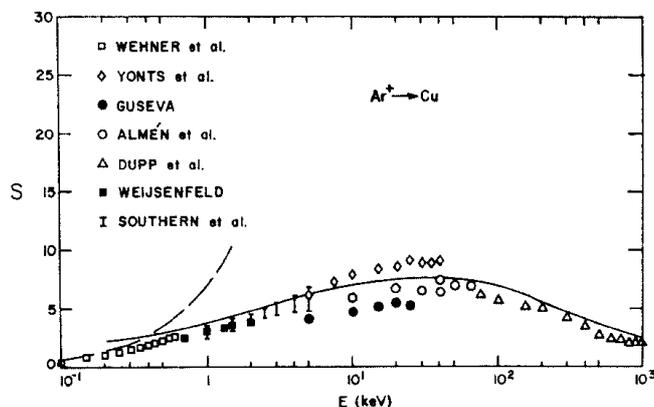


FIGURE 3.8 – Evolution du rendement de pulvérisation d'une cible de Cuivre en fonction de l'énergie des atomes incident d'Argon [88].

Dans notre cas, la cible n'est pas un matériau simple, mais un composé solide de Baryum, Strontium, Titane et Oxygène. Chacune de ces espèces possède son propre rendement de pulvérisation, ce qui fait qu'au début de la pulvérisation, certains atomes seront préférentiellement arrachés de la cible par rapport à d'autres.

Pour éviter cela, on réalise généralement une prépulvérisation, en protégeant au préalable le substrat. Comme cela est décrit sur la figure 3.9 pour un composé binaire, la pulvérisation commence naturellement par le matériau possédant le plus fort rendement. La composition de la cible évolue ensuite de manière à équilibrer les flux d'atomes éjectés. Cette prépulvérisation possède en outre l'avantage de nettoyer la surface de la cible des impuretés présentes.

Notons que pour une pulvérisation d'oxydes, la couche superficielle peut devenir déficitaire en oxygène, d'où l'intérêt de travailler en atmosphère oxydée pour conserver la stœchiométrie du composé à déposer.

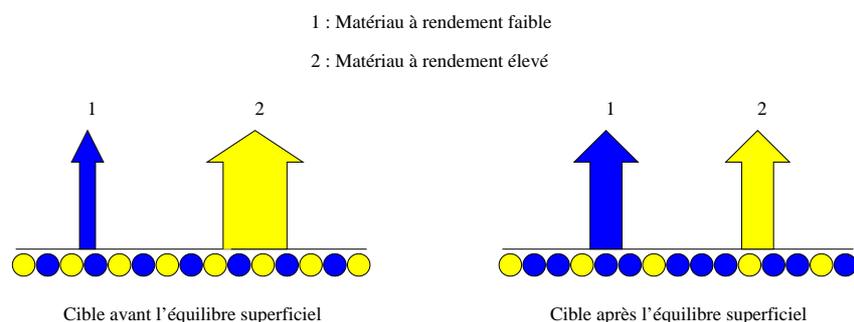


FIGURE 3.9 – Modification de la composition de surface de la cible, avant et après équilibre superficiel.

Les espèces pulvérisées peuvent être de différentes natures : atomes, groupes d'atomes (clusters), des fractions de molécules, ions positifs ou négatifs [87]. Néanmoins, Corburn *et al.* ont pu montrer par spectroscopie de masse que dans le cas du  $BaTiO_3$ , les principales espèces pulvérisées étaient de type atomique [90].

### 3.3.4 Transfert et dépôt des espèces

Le grand avantage que procure une pulvérisation par faisceau d'ions, comparativement à une autre plus classique, est que le transfert des particules de la cible au substrat n'est pas perturbé par les collisions avec les particules du plasma. Le libre parcours moyen étant augmenté, il y a peu de distorsions de trajectoires et donc peu de déperditions durant ce transfert. Un tel type de pulvérisation permet donc en théorie une meilleure pureté dans la couche mince déposée.

Le dépôt des particules sur le substrat se fait par nucléation puis par croissance. Les atomes vont aller préférentiellement vers les zones rugueuses. Plusieurs phénomènes peuvent apparaître à l'interface :

- Les atomes seuls peuvent diffuser (i.e. se déplacer) à la surface,
- Deux atomes proches peuvent diffuser pour former un cluster,
- Un atome pulvérisé peut se déposer sur un cluster,
- Il est également possible que les atomes soient évaporés depuis le substrat, ou depuis un cluster.

Dans le cadre de notre étude, nous avons pu observer qu'à l'interface avec le matériau sous-jacent (Platine), une fine couche d'atomes arrangés se formait (figure 3.10). Ce phénomène est attribué au fait que le Platine soit cristallisé. Grâce à l'apport d'énergie du faisceau d'ions, on peut supposer que les atomes de Ba, Sr, Ti et O s'accordent au paramètre de maille du Platine pour former une fine couche cristallisée. Lors du recuit de cristallisation, il est possible que cette interface constitue un site de nucléation de grains privilégié.

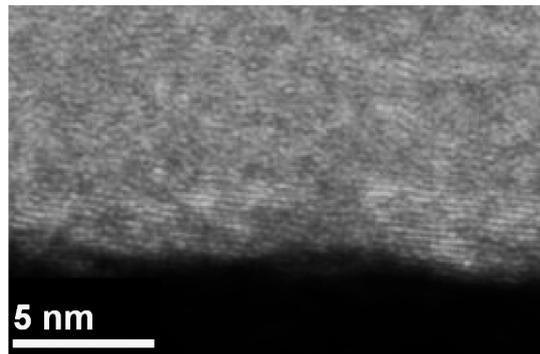


FIGURE 3.10 – Photo TEM en coupe réalisée après un dépôt de BST sur Platine. A l'interface entre les deux matériaux, on distingue des plans atomiques sur une épaisseur d'environ 3 nm.

### 3.3.5 Avantages et inconvénients de la méthode d'IBS

Tout comme les différents procédés de pulvérisation, la méthode d'IBS permet de déposer tous types de matériaux, isolants comme conducteurs. Par rapport au procédé de pulvérisation RF magnétron présenté précédemment, elle apporte plusieurs avantages. Premièrement, elle n'induit pas de charge de la cible, car les espèces incidentes sont des atomes et non des ions. D'autre part, le plasma d'Argon n'étant plus dans la chambre de dépôt, la probabilité d'avoir des collisions entre espèces de la cible est fortement réduite. Le libre parcours moyen des atomes est alors augmenté, et la pureté de la couche mince est meilleure. Il s'agit en outre d'une technique permettant de contrôler l'énergie des ions très précisément, par des paramètres indépendants, notamment la tension d'accélération et l'intensité du faisceau d'ions.

Comparativement aux autres méthodes de pulvérisation l'IBS offre la possibilité de réduire la température de procédé. Les dépôts sont effectués à l'ambiante, et le matériau est recuit pour cristalliser. Defaÿ *et al.* ont montré qu'il était possible d'obtenir des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> avec un budget thermique inférieur à 400°C [91], tandis que plus récemment Zhu *et al.* ont fabriqué des couches minces de

BST à 450°C [92]. L'opportunité de pouvoir fabriquer des couches minces à basse température s'avèrera intéressant dans diverses applications en microélectronique (Above IC notamment).

Cependant, la technique d'IBS présente deux inconvénients majeurs. Le premier est que le procédé est directif et n'assure pas une homogénéité parfaite dans la couche mince. Souvent pour résoudre ce problème, le porte substrat est mis en rotation. D'autre part, les dépôts sont bien souvent trop lents, comme pour la pulvérisation cathodique (typiquement 3 nm/min).

### 3.4 Conclusion

Nous avons pu voir dans ce chapitre que de nombreuses méthodes de dépôt (chimiques ou physiques) de couches minces ferroélectriques existaient, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients. Dans notre cas, nous avons choisi la pulvérisation par faisceau d'ions car elle permet un très bon contrôle de l'énergie avec laquelle les atomes de la cible sont déposés sur le substrat. Nous sommes donc en principe assurés avec cette méthode de la pureté des couches minces que nous déposons. Il nous sera possible en outre de réduire la température du procédé de fabrication en ajustant les différents paramètres de dépôt.

Nous verrons dans la prochaine partie comment cette technique de dépôt peut être mise à profit pour améliorer les propriétés diélectriques du BST. Dans la troisième partie du manuscrit, nous détaillerons l'optimisation du dépôt par IBS, en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. Grâce à cela, nous dégagerons un point de procédé optimal permettant de fabriquer au final une capacité variable ferroélectrique RF.

## Deuxième partie

# Etude du $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ : Des Céramiques aux Couches Minces



---

Nous avons pu voir dans la partie précédente que les matériaux ferroélectriques possédaient des propriétés très intéressantes pour l'application visée. Seulement, il s'avère que leurs propriétés diélectriques sont fortement reliées avec leurs propriétés structurales.

Dans la partie qui vient, nous avons donc caractérisé différents effets apparaissant dans ces matériaux et pouvant influencer leur réponse diélectrique.

Dans le chapitre 4, l'effet de la taille des grains sera étudié sur des céramiques de BST fabriquées par Freeze Drying Method. Pour des températures de frittage basses (700°C), les céramiques possèdent des tailles de grains comparables à celles des couches que nous déposons. Nous pourrons ainsi estimer l'effet de taille en comparant une céramique massive avec des couches de BST épaisses de 500 nm et 1  $\mu\text{m}$ . Une attention particulière sera portée sur les contraintes et déformations associées présentes dans ces couches. Les mécanismes de conduction seront en outre caractérisés dans ce chapitre.

Le chapitre 5 fera état des effets d'interfaces dans le BST, d'après une étude sur des capacités MIM de différentes épaisseurs. La présence d'une couche de faible permittivité à l'interface avec l'électrode sera démontrée, sur des échantillons recuits entre 600°C et 700°C. Puis on comparera les propriétés diélectriques des structures MIM avec des structures planaires.

Enfin dans le dernier chapitre de cette partie (Chapitre 6), il sera question de l'effet de la microstructure sur les propriétés diélectriques. Nous étudierons en effet l'influence du degré de cristallisation sur le matériau, en considérant celui-ci comme un composite amorphe/cristallin. Le taux de cristallinité sera contrôlé par recuit. Nous montrerons notamment qu'une cristallisation à 50% permet d'obtenir un facteur de mérite meilleur que dans le cas d'une cristallisation totale.



## Chapitre 4

# Céramiques massives et couches épaisses de BST

*Nous avons déjà pu rendre compte auparavant des propriétés intéressantes que possédaient les matériaux ferroélectriques, notamment au niveau diélectrique (voir chapitre 2). En effet, grâce à leur forte polarisabilité, ces composés présentent non seulement d'importantes constantes diélectriques, mais ont également la faculté de voir varier celles-ci fortement lors de l'application d'un champ électrique. Pour l'étude que nous réalisons, le  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$  (BST) a justement été choisi pour ces propriétés là, mais également parce qu'il ne présente pas de comportement d'hystérésis à température ambiante.*

*Pour commencer notre étude sur le BST, nous exposerons dans le chapitre qui vient les résultats obtenus sur des céramiques massives fabriquées à l'Ecole Centrale Paris, puis sur des couches dites "épaisses", de 500 nm et 1  $\mu\text{m}$ , réalisées au CEA-LETI. Nous étudierons en particulier le comportement du facteur de mérite pour ces échantillons.*

### 4.1 Céramiques massives de BST

#### 4.1.1 Bibliographie

Les premiers composés solides de  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$  ont été étudiés par Jackson *et al.* en 1945 [93]. Les auteurs faisaient alors état de l'amélioration des propriétés diélectriques par rapport au  $\text{SrTiO}_3$  ou au  $\text{BaTiO}_3$ . Par la suite, Mac Quarrie *et al.* ont étudié leurs propriétés structurales, et ont déterminé l'évolution du paramètre de maille en fonction de la concentration de Strontium [94].

Plus récemment, Tiwari *et al.* ont étudié les propriétés diélectriques de différents composés de BST, préparés de manière différentes [95].

Les dernières études réalisées sur les céramiques de BST ne concernent plus les composés "purs", mais des matériaux de types composites (mélange d'un ferroélectrique avec un matériau linéaire). Comme cela a été démontré par Tagantsev *et al.* [37], ce type de matériau a la faculté d'avoir un facteur de mérite amélioré par rapport à un matériau pur. De nombreuses études ont été menées ces dernières années sur le sujet, la plupart des auteurs utilisent des inclusions de MgO dans le BST [96,97]. Le matériau linéaire peut également être de l'air. Zhang *et al.* ont récemment fabriqué et modélisé la réponse diélectrique de céramiques de  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  poreuses [98,99].

## 4.1.2 Fabrication des échantillons

### Etat de l'art

De nombreuses techniques existent pour fabriquer des poudres ferroélectriques : la méthode sol-gel [100,101], la méthode par voie solide [95,102], ou encore la méthode "semi-liquide" [95]. Après densification, chacune de ces méthodes peut donner au final une céramique possédant une taille de grains, une densité, une concentration en impuretés différente. La disparité de ces paramètres influe sur la constante diélectrique ainsi que sur la température de Curie, comme ont pu le montrer Tiwari *et al.* (voir figure 4.1) [95].

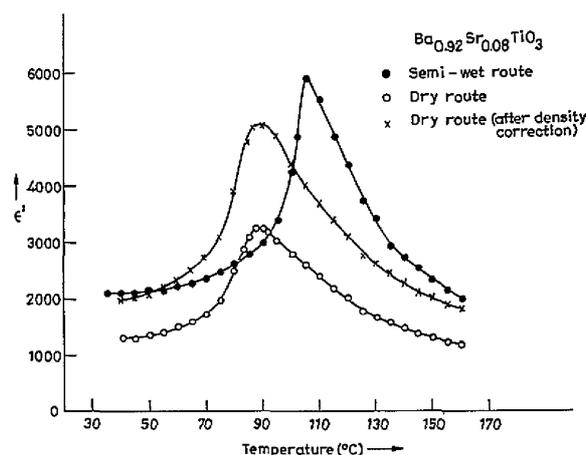


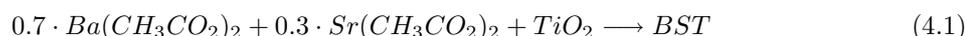
FIGURE 4.1 – Evolution de la constante diélectrique d'échantillons de  $Ba_{0.92}Sr_{0.08}TiO_3$  en fonction de la température, pour différentes méthodes de fabrication [95].

Pour notre étude, nous avons choisi de fabriquer les céramiques de BST en utilisant une technique dite de Freeze Drying Method (FDM). Cette méthode a deux avantages. Premièrement, elle permet d'obtenir des poudres de taille nanométriques. La littérature reporte en effet des tailles de grains de 20 nm sur  $PbTiO_3$  [103], ou sur  $BaTiO_3$  [104]. Dans une certaine mesure, il sera possible de comparer les propriétés de céramiques nanométriques avec les couches minces déposées. D'autre part, cette technique permet de réduire les températures de frittage et d'améliorer l'homogénéité de la composition.

### Synthèse de la poudre nanométrique

La méthode de Freeze Drying débute par la synthèse d'une poudre nanométrique, dont les grains font entre 20 et 50 nm typiquement. Cette première étape se déroule de la manière décrite sur le schéma 4.2<sup>1</sup>.

Dans un premier temps, les différents précurseurs sont mélangés en solution aqueuse. Il s'agit d'Isopropoxyde de Titane (que l'on appellera «  $TiO_2$  » par la suite), d'Acétate de Barium  $Ba(CH_3CO_2)_2$ , et d'Acétate de Strontium  $Sr(CH_3CO_2)_2$ . L'équation simplifiée de la réaction s'écrit de la manière suivante :



La solution aqueuse obtenue est pulvérisée en gouttelettes dans un bain d'azote liquide. Le produit congelé est ensuite déshydraté par sublimation sous vide dans un lyophilisateur.

Le produit obtenu en sortie du lyophilisateur est un composé amorphe, appelé précurseur. L'étape qui suit est la calcination (ou cuisson) de ce précurseur dans un four tubulaire, pendant 30 minutes.

1. Les références [102,104] fourniront une description plus poussée de la méthode de synthèse.

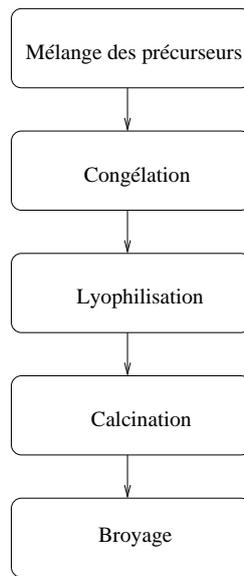
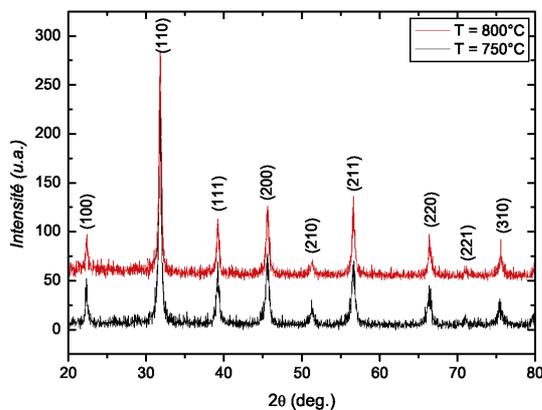


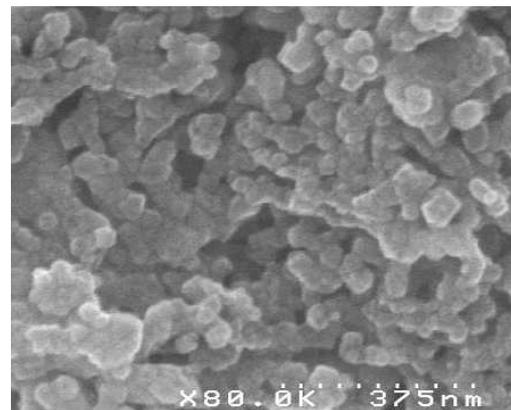
FIGURE 4.2 – Synthèse d'une poudre nanométrique par Freeze Drying Method.

La réaction a pour effet de faire évacuer les espèces indésirables et d'apporter l'énergie nécessaire à la synthèse du composé. La littérature ne fournit pas de manière précise la température de calcination de notre composé. Elle est donc dans un premier temps ciblée autour de 800°C, d'après les études réalisées par Carole Ménoret dans le cadre de sa thèse à l'École Centrale Paris [102]. Nous choisissons donc de réaliser la calcination à la même température, mais également d'essayer la température de 750°C.

La démarche adoptée pour les différents essais est de calciner quelques mg de précurseur, puis de vérifier l'obtention de la phase pérovskite cubique du BST par diffraction X. L'absence de phases parasites (carbonates résiduels, par exemple) est également déterminante. Les diagrammes de diffraction sont reportés en figure 4.3(a). La température de 750°C permet d'obtenir un matériau cristallisé en phase pérovskite cubique (absence de doublets de pics). De plus, aucun des deux précurseurs résultant ne semblent posséder de phase parasite. Nous choisissons donc de calciner la poudre à 750°C.



(a)



(b)

FIGURE 4.3 – (a) Diagrammes de diffraction réalisés sur des poudres nanométriques de BST calcinées à 750°C et 800°C, et (b) photo MEB d'une poudre après calcination à 750°C.

### Pressage

La poudre synthétisée sert à fabriquer les pastilles de test. La quantité nécessaire pour chaque pastille est d'environ 300 mg. Le pressage s'effectue en deux temps :

1. Par pressage uniaxial,
2. Par pressage isostatique.

Pour la première étape, la poudre est introduite dans une matrice à base circulaire (voir figure 4.4) puis pressée à 450 MPa pendant une à deux minutes. Cette étape permet l'agglomération de la poudre. Au sortir de cette matrice, notre échantillon fait 10 mm de diamètre (dimension du trou), et entre 0.5 et 1.5 mm d'épaisseur.

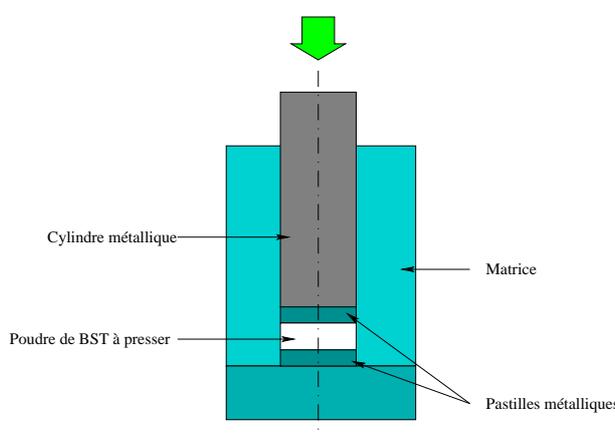


FIGURE 4.4 – Pressage de la poudre nanométrique de BST obtenue par lyophilisation.

Afin de compléter ce premier pressage, la pastille est ensuite mise sous presse isostatique : protégée dans un tuyau de caoutchouc étanche, elle est immergée dans un bain d'huile, qui conserve l'isotropie de la pression dans la chambre. 750 MPa sont appliqués pendant 10 min, afin d'achever la phase de pressage.

### Frittage

La dernière étape de fabrication des céramiques est le frittage. Pour l'instant, les pastilles dont on dispose ont une taille de cristallites située entre 20 et 50 nm. Leur frittage (ou cuisson) va permettre de faire croître les grains du matériau. Nous pourrions donc estimer l'effet de la taille des grains sur les propriétés diélectriques.

La pastille est déposée dans un creuset en alumine, sur un lit de poudre de BST. Cela évite au composé de réagir avec le creuset. Le frittage se déroule en trois temps (Figure 4.5) :

- Une première rampe de température à raison de 300°C par heure (1) qui monte jusqu'à la température voulue (pour notre étude, cinq températures ont été testées : 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C et 1400°C),
- Un palier d'une durée de 4h (2) à cette température,
- Le cycle se termine par une rampe descendante de température (3), avec également une vitesse de 300°C/h.

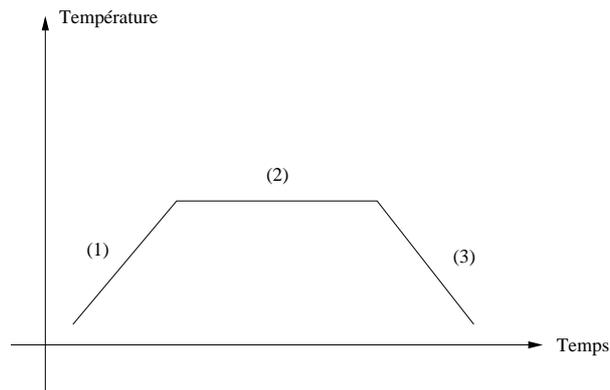


FIGURE 4.5 – Profil de température appliquée lors du frittage.

### 4.1.3 Caractérisations structurales

#### Diffraction de rayons X

Une fois les échantillons fabriqués, nous commençons par les caractériser par diffraction de rayons X. Les résultats obtenus sont reportés dans la figure 4.6. Ils nous permettent de vérifier dans un premier temps que toutes les orientations de la maille pérovskite sont représentées, sans préférence d'orientation.

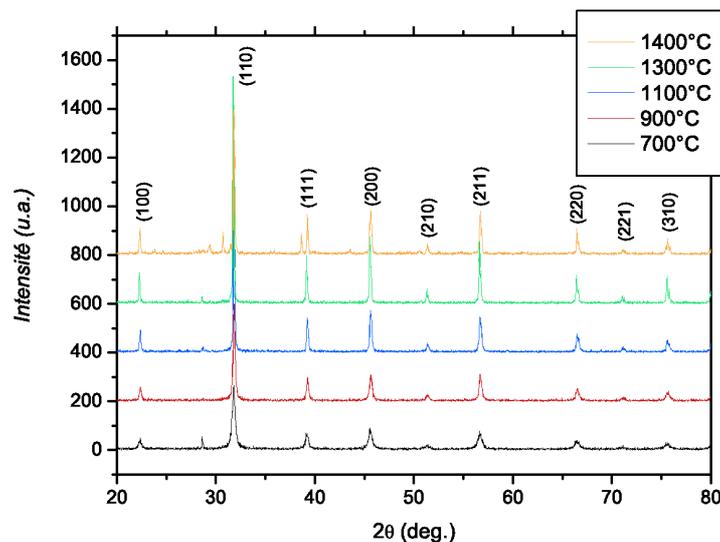


FIGURE 4.6 – Diagrammes de diffraction effectués sur des échantillons de BST frittés à des températures différentes.

Grâce aux diagrammes obtenus, nous pouvons vérifier que le BST est bien cristallisé sous sa forme cubique. Ormis pour l'échantillon fritté à 1400°C, il n'apparaît pas de phases parasites significatives. Pour ce qui est de cette pastille en particulier, l'origine des pics supplémentaires est difficile à appréhender, car le procédé de fabrication a strictement été le même à chaque fois. Cependant, cette différence n'est pas la seule observée sur cet échantillon, puisque son aspect extérieur présente une couleur grisâtre, différente des autres qui sont blancs.

Deux explications peuvent être proposées. Premièrement, sachant que la couleur grise est signe d'un déficit en oxygène dans un composé, il est probable que des phases faibles en  $O_2$  se soient formées au cours du frittage de la pastille. Leur présence suffirait à expliquer l'apparition de nouveaux pics.

Une autre hypothèse possible serait que la pastille ait réagi avec son support en alumine. Cela ne devrait normalement pas se produire, car un lit de poudre de BST sert de barrière à cette réaction. Cependant, en ce qui concerne l'échantillon considéré, la poudre avait pris la même teinte grisâtre, et s'était agglomérée en petites billes. Les pics supplémentaires observés peuvent donc être des composés aluminés avec du Baryum ou du Strontium. En effectuant une seconde analyse par diffraction de rayons X plus précise pas la suite (nous avons augmenté le temps de comptage à 20 secondes, et réduit le pas à  $0.05^\circ$ ), il s'est avéré que les pics correspondaient à des composés de Baryum et d'Aluminium. Nous pouvons donc nous attendre à avoir des disparités entre cet échantillon et les autres.

### Analyse MEB

Dans le but de compléter les analyses de diffraction X, des photographies MEB ont été réalisées sur les cinq échantillons fabriqués. Grâce aux clichés réalisés, nous sommes en mesure d'extraire la taille des grains, mais aussi d'estimer la présence ou non de défauts dans les composés. Ces données nous seront ensuite utile pour comprendre les propriétés diélectriques du matériau.

Les photos MEB montrent une évolution progressive de la taille des grains en fonction de la température de frittage. Pour l'échantillon fritté à  $700^\circ\text{C}$ , leur taille est d'une trentaine de nanomètres en moyenne, tandis que pour celui fritté à  $1400^\circ\text{C}$ , elle atteint plus de  $15\ \mu\text{m}$  (voir figure 4.7). Les clichés nous permettent également de pouvoir analyser la microstructure des échantillons. Il apparaît que le frittage ne permet pas de densifier convenablement le BST. Les céramiques restent très poreuses. Afin de quantifier cette observation, la densité des différentes pastilles a été estimée.

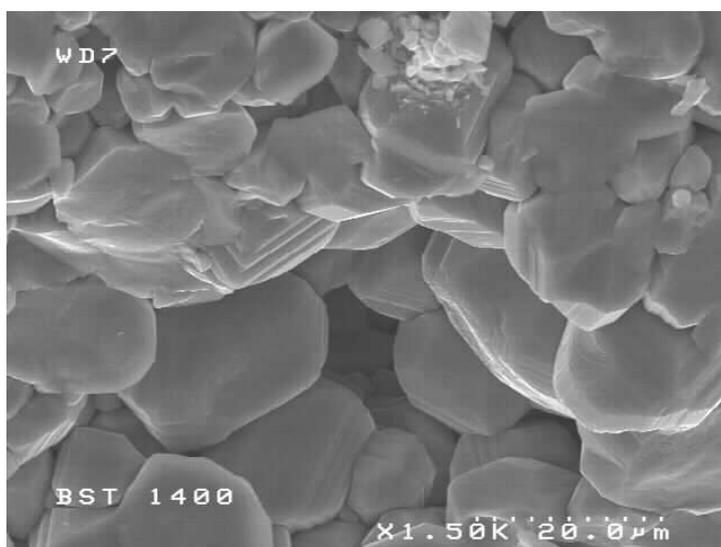


FIGURE 4.7 – Cliché MEB réalisé sur l'échantillon de BST fritté à  $1400^\circ\text{C}$ .

Connaissant les dimensions et le poids (mesure effectuée avec une balance de précision) de nos cinq échantillons, nous avons pu déterminer pour chacun sa densité. Afin de pouvoir les comparer entre eux, nous avons reporté à chaque fois cette densité mesurée à sa densité théorique. La densité théorique est le rapport entre la masse globale des atomes d'une maille cristalline et le volume qu'ils occupent. Pour une maille de  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ , la masse des atomes de la maille est de  $3.63 \cdot 10^{-22}$  g. La maille étant cubique, de paramètre de maille  $a$ , son volume  $V$  est égal à  $a^3$ . Le paramètre de maille étant déterminé grâce aux diagrammes de diffraction X, il nous est possible de calculer simplement les densités théoriques pour tous les échantillons. Les valeurs de tailles de grains et de densités relatives (densité mesurée divisée par la densité théorique) sont reportées dans le tableau 4.1.

Température de frittage	Taille de grains ( $\mu\text{m}$ )	Densité relative (%)
700°C	0,035	62.4
900°C	0,069	63
1100°C	0,134	64.7
1300°C	2,48	83.8
1400°C	15,38	76.8

TABLE 4.1 – Tailles de grains et densités relatives obtenues pour les différentes températures de frittage.

Nous avons tracé l'évolution de ces deux paramètres structuraux en fonction de la température de frittage en figure 4.8. Concernant la variation de la taille des grains, il apparaît qu'elle n'est pas monotone (Figure 4.8(a)). Il semble en effet exister une température limite de frittage (dans notre cas elle se situe aux alentours de 1300°C), au delà de laquelle la dynamique de croissance des grains semble accélérée.

La densité relative du matériau apparaît en figure 4.8(b). Comme nous avons pu le constater par ailleurs sur les photos MEB, les échantillons sont très poreux. Les valeurs mesurées de densité relatives sont faibles en comparaison à la littérature, où elles atteignent en général 95 à 98% [102, 105]. Nous pouvons supposer que cette singularité est liée à l'étape de calcination. Nous avons choisi de calciner la poudre de BST à une température de 750°C, pour obtenir des grains de faible taille. Par voie de conséquence, il est possible que toutes les espèces carbonées n'aient pas été évacuées lors de cette opération, et qu'une faible proportion (non détectable aux rayons X) ait été conservée dans le matériau. Lors du frittage, les temps de recuit et les températures étant plus élevés, ces espèces ont pu s'évacuer, laissant place à des pores.

Pour finir, on s'aperçoit que l'échantillon "1300°C" est mieux densifié que celui qui est fritté à 1400°C. Nous avons pu observer par diffraction de rayons X précédemment la présence d'une phase parasite de composé de Baryum et d'Aluminium. Les éléments de cette phase (visibles sur le haut de la photo en figure 4.7 peuvent s'intercaler entre les grains de BST, et réduire de cette manière leur surface de contact.

D'un point de vue structural, l'échantillon fritté à 1300°C présente les meilleurs résultats, notamment au niveau de la densité. Nous nous proposons à présent de relier ces résultats aux propriétés diélectriques du matériau.

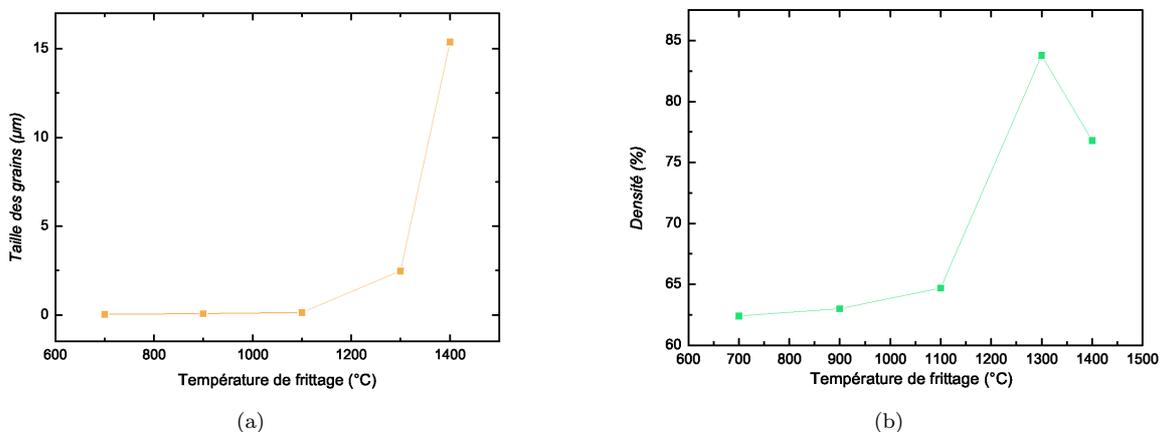


FIGURE 4.8 – (a) Evolution de la taille des grains en fonction de la température de frittage. (b) Evolution de la densité relative en fonction de la température de frittage.

#### 4.1.4 Mesures diélectriques

##### Mesures en température

Dans un premier temps, les échantillons sont caractérisés en température. Nous souhaitons caractériser le BST dans sa phase paraélectrique. Cela permettra donc de déterminer la température à laquelle la mesure sous champ sera faite par la suite (au dessus et proche de la température de Curie, pour avoir les meilleures propriétés diélectriques possibles, sans cycle d'hystérésis).

Pour ce qui est du protocole expérimental, les pastilles métallisées sont introduites dans un cryostat à Azote liquide, couplé avec un régulateur Eurotherm. La mesure est ensuite prise grâce à un électromètre Keithley relié à un ordinateur. La gamme de variation de température est fixée entre 100 et 400 Kelvin, dans le but d'observer la transition de Curie, ainsi que d'éventuelles autres transitions de phase plus basses. Le pas de mesure choisi est de 2 Kelvin.

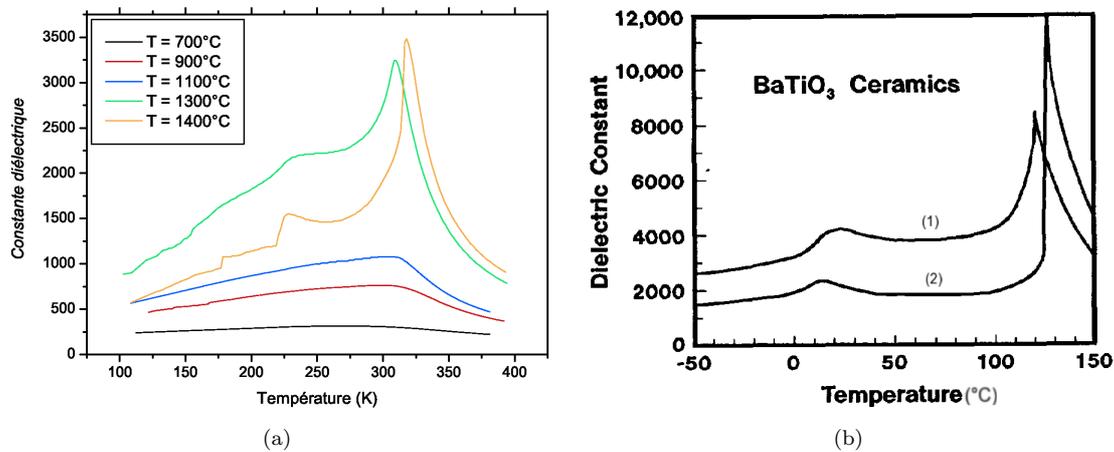


FIGURE 4.9 – Evolution de la constante diélectrique du BST en fonction de la température (a) dans notre cas pour du BST, et (b) dans le cas du  $BaTiO_3$  d'après Swartz *et al.* [106]. Dans la figure (b), la courbe (1) a été réalisée sur un échantillon ayant des grains d'un  $\mu m$  et la courbe (2) sur un échantillon dont les grains faisaient  $50 \mu m$ .

La Figure 4.9(a) représente les courbes obtenues avec cette mesure. En ce qui concerne la transition de phase para-ferroélectrique, les pics de permittivité sont plus marqués pour des échantillons frittés à plus haute température. On peut également observer un affinement du pic de Curie en phase ferroélectrique pour les frittages plus élevés. Swartz *et al.* ont expliqué ce phénomène en considérant l'évolution de la taille des grains (voir figure 4.9(b)) [106]. En effet, pour un frittage à  $1400^\circ C$ , nous avons montré que les grains atteignaient des tailles d'environ  $15 \mu m$ . En dessous de la température de Curie, de telles tailles autorisent la formation de plusieurs domaines dans un seul et même grain. Les mouvements qu'effectuent ces parois de domaines lors de l'application d'un signal électrique sinusoïdal apportent une contribution supplémentaire à la permittivité, notamment à la température de Curie (voir chapitre 2).

Dans le cas où les grains ont une taille sub-micronique, ils deviennent monodomaines. Les mouvements de parois de domaines sont par conséquent bloqués (ou "clampés") aux joints de grains, et ne contribuent plus dans la constante diélectrique. De plus, les contraintes générées au niveau des joints de grains ont tendance à faire baisser la permittivité. Plus la taille des grains sera faible, plus les contraintes contribueront à faire diminuer les différents paramètres diélectriques du matériau.

Comme nous le disions plus haut, les mesures de permittivité en température nous indiquent où se situe la transition de phase entre ferroélectrique et paraélectrique. Les spécifications données au chapitre 1 nous imposent de ne pas avoir de cycle d'hystérésis. Nous caractériserons donc dans la partie qui suit

le comportement de la permittivité en champ, au dessus de la température de Curie. Notons que  $T_c$  est différent pour chaque échantillon, et pour la plupart des échantillons plus élevée que la normale (pour du BST (70/30),  $T_c$  doit être égale à  $18^\circ\text{C}$ ). Nous pouvons donc tout d'abord supposer nous trouver en présence d'un changement de composition. En nous basant sur les calculs de Vendik *et al.* sur l'évolution de la température de Curie en fonction de la composition du BST [42], nous montrons que les échantillons devraient contenir 75% de Baryum, hormis celui qui est fritté à  $1400^\circ\text{C}$  pour qui la teneur en Baryum devrait être de 78%. D'autre part, Vendik *et al.* ont pu démontrer que les contraintes dans les matériaux déplaçaient le pic de permittivité vers des températures plus hautes [42]. Ces contraintes n'ont pas été estimées dans le cadre de cette étude, ce qui offre une perspective de recherche sur le sujet.

### Mesures sous champ

Pour effectuer les mesures sous champ électrique sans hystérésis, nous nous situons pour chaque échantillon à quelques degrés au dessus de la température de Curie.

La tension maximum appliquée est de 700V, ce qui nécessite d'utiliser un pont diviseur pour protéger l'impédancemètre en sortie. En dehors de cela, l'appareillage est identique à celui employé pour les mesures en température de la partie précédente. Les mesures sont réalisées entre 0 V et 700 V, à la fréquence de 100 kHz.

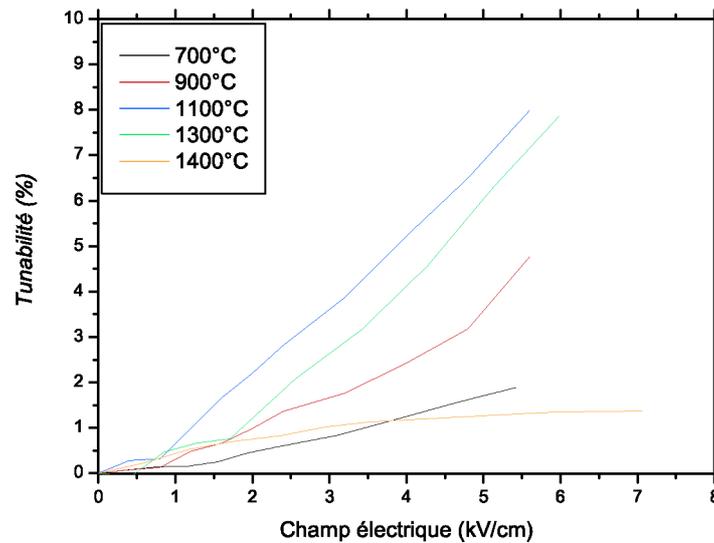


FIGURE 4.10 – Evolution de la tunabilité en fonction du champ électrique.

Nous avons représenté en figure 4.10 l'évolution de la tunabilité en fonction du champ électrique. Du fait de l'épaisseur des échantillons, le champ appliqué est faible par rapport à celui qu'il peut y avoir dans des couches minces (jusqu'à 1 MV/cm). Cela explique notamment pourquoi la tunabilité mesurée (moins de 10%) paraît faible par rapport à celle des couches minces (75%). Pour augmenter le champ électrique, il aurait fallu amincir les pastilles. Cependant, cette manœuvre pouvant s'avérer difficile, et risquer de provoquer la casse de la pastille, l'essai n'a été fait que sur l'échantillon "1400°C". Le changement apporté pour un amincissement de 0.3 mm n'était que de 2 kV/cm. Les autres pastilles n'ont donc pas été amincies.

La tunabilité de la pastille "1400°C" est la plus faible du lot, et semble être indépendante du champ appliqué. Ce résultat rejoint ce qui a été vu précédemment au niveau de la microstructure de l'échantillon (partie 4.1.3). La présence de phases parasites provoque probablement une baisse de la permittivité et de la tunabilité.

Les tunabilités mesurées à 5 kV/cm sont tracées en fonction de la taille des grains (nous avons retiré l'échantillon fritté à 1400°C, dont la tunabilité n'est pas représentative d'un effet de taille de grains). La courbe de tunabilité, reportée en figure 4.11(a), est à mettre en relation avec celle de la permittivité en figure 4.11(b), puisqu'en théorie ces deux paramètres varient identiquement [37]. Or, la première observation que l'on peut faire, est que la tunabilité est maximale pour une faible taille de grains (134 nm pour le frittage à 1100°C), puis décroît pour des cristallites de taille micrométrique. Par contre, la permittivité varie dans le sens inverse. De tels phénomènes (forte tunabilité et faible permittivité) ont pu être observés dans le cas de matériaux composites [37,97]. Le fait d'avoir mesuré une faible densité (ou forte porosité) sur nos échantillons nous autorise à les considérer comme des composites de BST possédant des inclusions quasi-sphériques d'air entre les grains. Seulement la densité est plus faible pour la pastille frittée à 1100°C que pour celle frittée à 1300°C. Cela signifie qu'il y a *a priori* plus de pores dans le premier échantillon, et que l'amélioration de ses propriétés diélectriques n'est pas corrélée avec son aspect composite. Nous pourrions supposer néanmoins qu'il existe dans l'échantillon le plus recuit des contraintes et/ou défauts réduisant sa tunabilité.

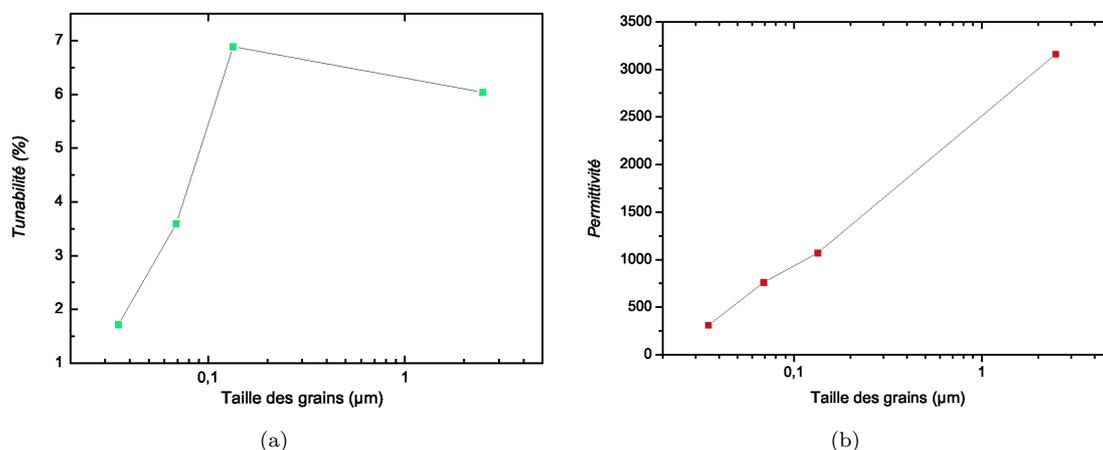


FIGURE 4.11 – Variations de la (a) tunabilité à 5kV/cm et de la (b) permittivité en fonction de la taille des grains.

Il est intéressant de comparer non plus uniquement les tunabilités, mais les facteurs de mérite (K) des différents échantillons. Cela permet en effet de prendre en compte les pertes diélectriques du matériau. Etant donnée la faible gamme de variation de champ électrique, nous ne considérerons ici que l'expression simple du facteur de mérite, à savoir le rapport de la tunabilité sur les pertes diélectriques à champ nul (équation (2.21) du chapitre 2). Les résultats sont reportés dans le tableau 4.2 ci-après. Il apparaît que les facteurs de mérite des différents échantillons sont très faibles. Cela est principalement dû au fait de ne pouvoir mesurer la tunabilité qu'à faible champ. Celle-ci étant très faible, le facteur de mérite l'est également. Nous notons toutefois une valeur qui n'est pas négligable pour l'échantillon fritté à 1300°C. Sa "relativement" forte tunabilité à 5 kV/cm et ses faibles pertes lui permettent en effet d'afficher des valeurs convenables.

### Conclusion sur les céramiques de BST

Dans cette première partie, nous avons fabriqué puis caractérisé des céramiques massives de BST. Cela nous a permis de rendre compte de l'importance de certains paramètres sur les propriétés diélectriques qui nous intéressent. La taille des grains s'avère en effet être un des paramètres clé influençant la réponse diélectrique du matériau.

Maintenant, nous nous proposons de changer d'ordre de grandeur en ce qui concerne la taille des échantillons. Rappelons en effet que l'application visée doit être *intégrable* en microélectronique. Il est

Température	Taille des grains ( $\mu\text{m}$ )	$\varepsilon_r(0V)$	$\tan\delta(0V)$ (%)	$n_r$ (%)	K
700°C	0,035	310	2.6	1.9	72
900°C	0,069	761	4.1	4.8	117
1100°C	0,134	1070	11	8	75
1300°C	2,48	3160	0.6	7.9	1240

TABLE 4.2 – Comparaison des paramètres diélectriques mesurés sur les céramiques massives de BST, à une fréquence de 100 kHz.

donc primordial de réaliser le composant souhaité en couches minces. Afin d'établir le lien entre les céramiques massives et les couches minces, nous avons étudié des films de BST, épais de 1  $\mu\text{m}$  et 500 nm. Cette étude a été réalisée avec Xiaohong Zhu, post-doctorant au CEA-LETI.

## 4.2 Couches épaisses

En réduisant l'épaisseur des échantillons, plusieurs avantages s'offrent à nous. Non seulement cela nous autorise à intégrer le matériau dans une technologie microélectronique, mais nous aurons en outre la possibilité de diminuer considérablement la tension de commande pour atteindre des valeurs acceptables de tunabilité. De plus, les températures nécessaires pour cristalliser le matériau seront moindre par rapport aux céramiques massives.

### 4.2.1 Bibliographie

Les couches épaisses de BST sont étudiées depuis plusieurs années, et de nombreux résultats ont été reportés dans la littérature [98, 107–111]. Les méthodes de fabrication généralement employées sont des techniques d'impression de type jet d'encre [98, 110, 111], mais certains groupes ont proposé des dépôts par pulvérisation [107, 109] ou par électrophorèse [108]. Après avoir déposé le film, un recuit est nécessaire pour cristalliser et densifier le matériau. Malheureusement, les températures proposées dans la littérature restent en général encore trop élevées (au delà de 1000°C) pour être compatible avec une intégration de type Above IC [98, 108, 110].

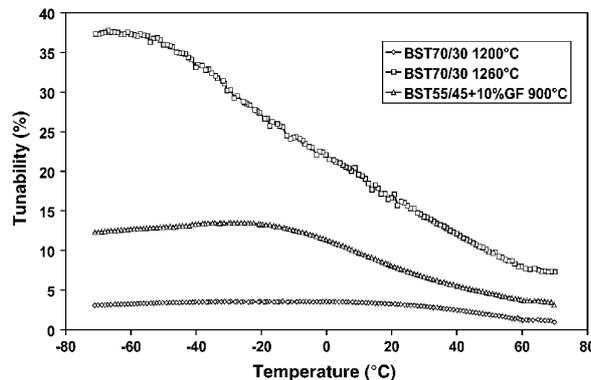


FIGURE 4.12 – Evolution de la tunabilité en fonction de la température [98]. Les mesures ont été faites à la fréquence de 10 MHz, pour une tension de 40 V.

Zhang *et al.* ont montré qu'il était possible de réduire la température de cristallisation grâce à l'ajout de PbO [98]. La figure 4.12 permet de voir l'amélioration qu'apporte cet ajout. Un échantillon contenant 10% de PbO (Glass Frit ou GF dans la légende), recuit à 900°C, présente de meilleurs résultats qu'un

autre recuit à 1260°C (figure 4.12). Zhu *et al.* du CEA-LETI ont démontré plus récemment la possibilité d'abaisser la température de cristallisation à 535°C, en utilisant une méthode de dépôt par IBS [109]. Les mêmes auteurs ont montré également l'abaissement de la température de cristallisation à 450°C, sur des couches plus minces [92].

### 4.2.2 Fabrication des échantillons

Pour notre étude, nous avons choisi de déposer deux épaisseurs de BST, 1  $\mu\text{m}$  et 500 nm. Les films ont été déposés par IBS (méthode détaillée dans le chapitre 3) sur des substrats Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100). Les conditions de dépôt étaient les suivantes : une tension de canon à 500 V et une intensité à 30 mA. Une fois déposés, les films ont été recuit 30 minutes sous air entre 400°C et 700°C. L'étude qui suit s'est focalisée sur des couches recuites à 535°C.

### 4.2.3 Résultats

#### Comparaison entre matériau massif et couches épaisses

Dans un premier temps, les résultats obtenus sur les couches épaisses sont comparés avec ceux des céramiques massives. Afin d'être cohérents, nous considérerons l'échantillon massif fritté à 700°C, qui présente une taille de grains moyenne de 30 nm. Cette taille s'avère en effet être comparable avec celle mesurée dans des films de BST (figure 4.13(a)).

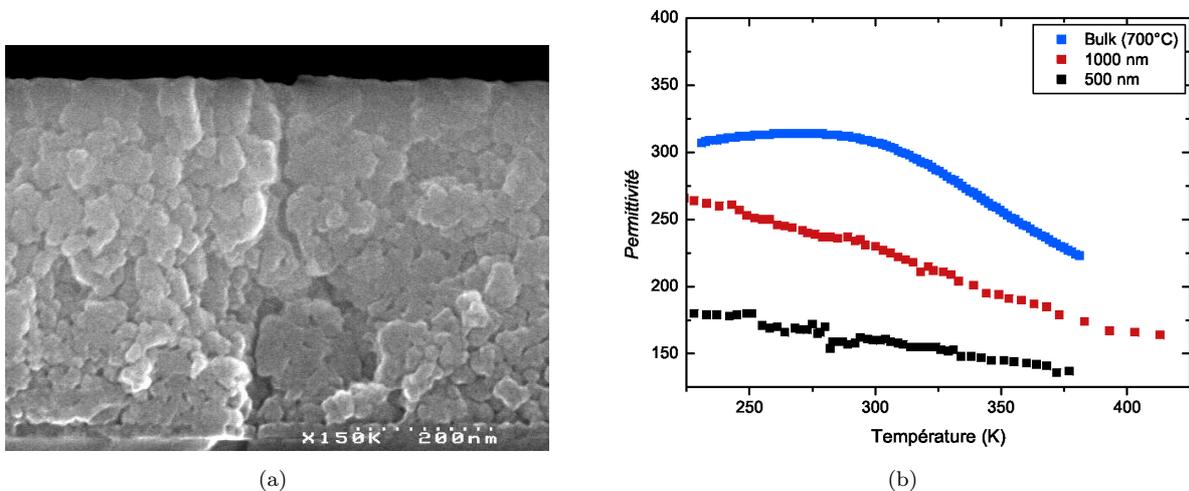


FIGURE 4.13 – (a) Photo MEB d'une couche de BST épaisse de 500 nm. Les grains observés ont des tailles comprises entre 20 nm et 40 nm. (b) Comparaison des évolutions en température de la permittivité pour un échantillon massif et deux couches épaisses.

L'évolution de la permittivité est tracée en fonction de la température pour les trois échantillons (figure 4.13(b)). Les valeurs mesurées restent comparables : à l'ambiante on obtient 310 pour le BST massif, 230 pour l'échantillon de 1  $\mu\text{m}$ , et 160 pour celui de 500 nm. La décroissance observée ne peut être cependant attribuée à un effet de taille de grains comme précédemment (partie 4.1).

Comme cela a été décrit au chapitre 2, les matériaux ferroélectriques sont soumis lors de la réduction de leurs dimensions à des effets de taille. Une des causes possibles de ce phénomène est l'apparition de contraintes dans la couche. Deux types de déformations associées peuvent engendrer la dégradation des propriétés diélectriques :

- Les déformations dites *homogènes* ( $\varepsilon_h$ ), qui sont liées à la distorsion du paramètre de maille par rapport à un matériau "libre". Elles ont pour effet de modifier le diagramme de phase, changer l'ordre de la transition et décaler la température de Curie [112]. Notons que dans le matériau les contraintes n'ont pas toutes la même valeur, et suivent une certaine répartition. Les valeurs que l'on peut calculer, notamment par diffraction de rayons X, sont donc en réalité une moyenne de la totalité des contraintes observées.
- Les déformations *inhomogènes* ( $\varepsilon_i$ ), qui résultent de la relaxation des contraintes interfaciales avec le substrat. Elles s'expriment à travers la présence de dislocations ou de défauts ponctuels dans la couche, et se répartissent selon un gradient dans l'épaisseur du film. Ce type de contrainte représente donc en pratique la dispersion des valeurs autour de la valeur moyenne  $\varepsilon_h$ . Le couplage entre ce gradient de contraintes et la polarisation, appelé effet flexoélectrique, a été étudié ces dernières années par plusieurs auteurs [113–115]. Catalan *et al.* ont notamment montré par une approche phénoménologique que la présence d'un tel gradient de contraintes faisait disparaître le pic de constante diélectrique et décalait la transition ferroélectrique vers les basses températures [114].

Nous nous proposons donc de relier maintenant ce que nous avons pu observer sur la courbe 4.13(b) avec la présence de contraintes dans les couches de BST. Dans un premier temps, nous estimerons les contraintes homogènes dans les films de 500 nm et 1  $\mu$ m. Puis nous déterminerons les contraintes inhomogènes afin de valider leur implication dans la chute de constante diélectrique.

Dans les couches minces ou épaisses, les **contraintes homogènes** sont dues :

1. A la déformation occasionnée par la transition de phase, si bien sûr celle-ci se situe entre l'ambiante et la température de fabrication (déformation spontanée  $\varepsilon^{spontanée}$ ),
2. A la croissance du matériau sur un substrat présentant un paramètre de maille différent (déformation de dépôt  $\varepsilon^{dépôt}$ ),
3. A la différence de dilatation thermique qui agit lors du refroidissement de la température de fabrication à la température ambiante (déformation thermique différentielle  $\varepsilon^{\Delta th}$ ).

L'expression générale de la déformation homogène associée à ces contraintes est donc :

$$\varepsilon_h = \varepsilon^{spontanée} + \varepsilon^{dépôt} + \varepsilon^{\Delta th} \quad (4.2)$$

Mais dans notre cas particulier, il est possible de simplifier l'expression (4.2). Tout d'abord, pour le BST que nous déposons, la transition paraélectrique-ferroélectrique se situe en dessous de la température ambiante. La déformation  $\varepsilon^{spontanée}$  associée à ce phénomène sera donc nulle.

Le dépôt est effectué à température ambiante, et nous avons pu vérifier par diffraction de rayons X et microscopie électronique (MEB et TEM) que le BST était amorphe *dans son volume* après dépôt. Cependant, nous avons pu observer par ailleurs (chapitre 3) que le dépôt par IBS permettait de former une fine couche cristallisée à l'interface avec le substrat. Afin de simplifier notre calcul, nous admettrons donc que les contraintes dues au désaccord de paramètre de maille sont relaxées durant le recuit de cristallisation (par exemple grâce à la création de dislocations), et donc que le terme de déformation associé  $\varepsilon^{dépôt}$  est négligeable.

Il ne subsiste au final que la déformation thermique différentielle  $\varepsilon^{\Delta th}$ , qui s'exprime de la manière suivante :

$$\varepsilon^{\Delta th} = (\alpha_{film} - \alpha_{substrat}) \cdot (T - T_R) \quad (4.3)$$

où  $T_R$  est la température à laquelle le film est recuit, et  $\alpha_{film}$  et  $\alpha_{substrat}$  les coefficients de dilatation thermique du film contraint et du substrat.

Seulement cette déformation est par définition exprimée *dans le plan* de la surface de l'échantillon. Dans notre cas, l'analyse des échantillons par diffraction de rayons X nous donne uniquement accès à des

paramètres de maille *hors-plan*. Etant donné qu'à l'interface les films de BST sont solidaires du substrat, la déformation thermique différentielle dans le plan aura un effet direct sur la variation de paramètre de maille hors-plan. Nous déterminerons donc dans un premier temps la déformation hors-plan  $\varepsilon_{\perp}(T)$ , en utilisant l'expression qui suit [116] :

$$\varepsilon_{\perp}(T) = (\alpha_{film} - \alpha_{libre}) \cdot (T - T_R) \quad (4.4)$$

Cette relation est définie avec le coefficient de dilatation thermique du matériau libre de contraintes  $\alpha_{libre}$ , que nous pourrions approximer par la valeur du matériau massif ( $\alpha_{libre} \approx \alpha_{massif}$ ). D'après la littérature, la valeur de  $\alpha_{massif}$  est donnée à  $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [117]. Quant à la valeur de  $\alpha_{film}$ , elle est définie pour une température T donnée, en référence à la température ambiante :

$$\alpha_{film}(T) = \frac{c(T) - c(298K)}{c(298K)} \cdot \frac{1}{T - 298} \quad (4.5)$$

où c est le paramètre de maille hors-plan.

Sur la gamme de température considérée, il apparaît que l'évolution de c est linéaire pour les deux échantillons (figure 4.14). L'expression (4.5) de  $\alpha_{film}(T)$  devient donc égale au rapport de la pente de la droite c(T) avec le paramètre de maille à température ambiante. D'après ce calcul, les valeurs de  $\alpha_{film}$  obtenues pour les films de 500 nm et de 1  $\mu\text{m}$  sont respectivement de  $13.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

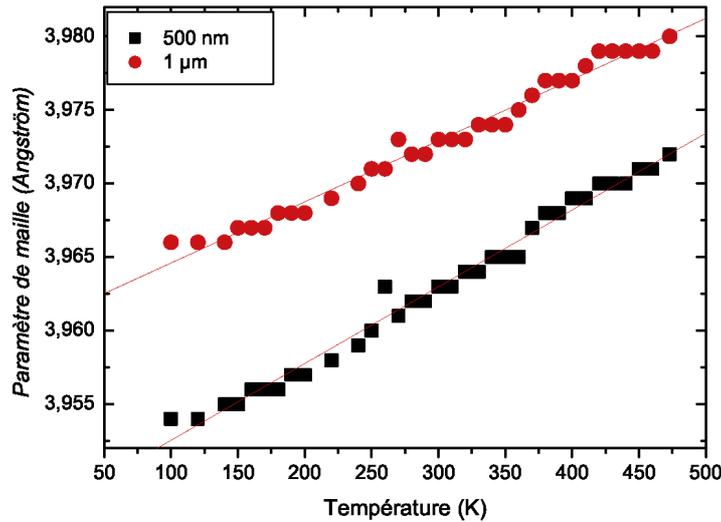


FIGURE 4.14 – Evolution du paramètre de maille hors-plan en fonction de la température, pour les échantillons épais de 500 nm et de 1  $\mu\text{m}$ . Les pentes sont respectivement  $5.4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $4.4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

La détermination des coefficients de dilatation thermique nous permet d'obtenir les valeurs de déformation hors-plan à température ambiante, qui sont respectivement égales à -0.16% et -0.02% pour les échantillons de 500 nm et 1  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs négatives montrent que les couches sont comprimées dans leur épaisseur. En considérant que le matériau est dans un régime élastique linéaire, cela signifie également que les couches sont contraintes en tension dans le plan. Selon cette hypothèse, la déformation  $\varepsilon_{//}(T)$  dans le plan peut être déduite de  $\varepsilon_{\perp}(T)$  en utilisant l'expression :

$$\varepsilon_{//}(T) = \frac{\nu - 1}{2\nu} \cdot \varepsilon_{\perp}(T) \quad (4.6)$$

où  $\nu$  est le coefficient de Poisson, égal à 0.35 pour le BST.

Au final, l'échantillon de 500 nm présente à température ambiante une déformation homogène dans le plan égale à 0.15%, tandis que celle de l'échantillon de 1 $\mu$ m est de 0.02%. Notons que cette contrainte homogène en tension est due au coefficient de dilatation thermique du Silicium ( $2.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), plus faible que celui du matériau déposé. Lors du retour à température ambiante après le recuit, le substrat se contracte plus lentement que la couche de BST, et force celle-ci à rester en tension.

L'échantillon le plus épais présente la valeur de déformation homogène la plus faible. Cela laisse supposer que les contraintes aient été relaxées lors du retour à température ambiante. Nous montrerons au chapitre 8 que plus l'épaisseur de BST déposée est grande, plus la couche possède de craquelures. Il est donc probable que la couche de BST relaxe les contraintes apportées par la différence de dilatation thermique, grâce à la création de craquelures dans l'épaisseur du film.

Comme nous le disions plus haut, un des effets principaux des déformations homogènes est de décaler la température de Curie. Grâce aux diagrammes de température-misfit strain<sup>2</sup>, il est possible de savoir dans quel sens. La publication de Ban *et al.* en référence [119] donne ce diagramme pour la même composition de BST que la nôtre (figure 4.15(a)). Une déformation de 0.15% dans le plan doit donc en théorie faire augmenter la température de Curie. Le matériau devrait donc se retrouver en phase *aa*, ce qui signifie que la composante hors-plan du vecteur polarisation doit être nulle.

Dans le cas d'une mesure de permittivité hors-plan (ce qui est notre cas), le caractère ferroélectrique du matériau amené par la déformation dans le plan ne doit pas apparaître. Nous pourrions le vérifier par la suite, dans la partie 4.2.3.

D'autre part, Ban *et al.* ont montré que la constante diélectrique hors-plan d'un matériau soumis à une déformation dans le plan doit diminuer (figure 4.15(b)). C'est bien ce que nous observons sur la couche de 500 nm. Par contre sur l'autre échantillon, la constante diélectrique est réduite par rapport au matériau massif alors que les déformations homogènes sont presque nulles. Nous pouvons donc supposer l'existence d'un effet supplémentaire dégradant les propriétés diélectriques du BST.

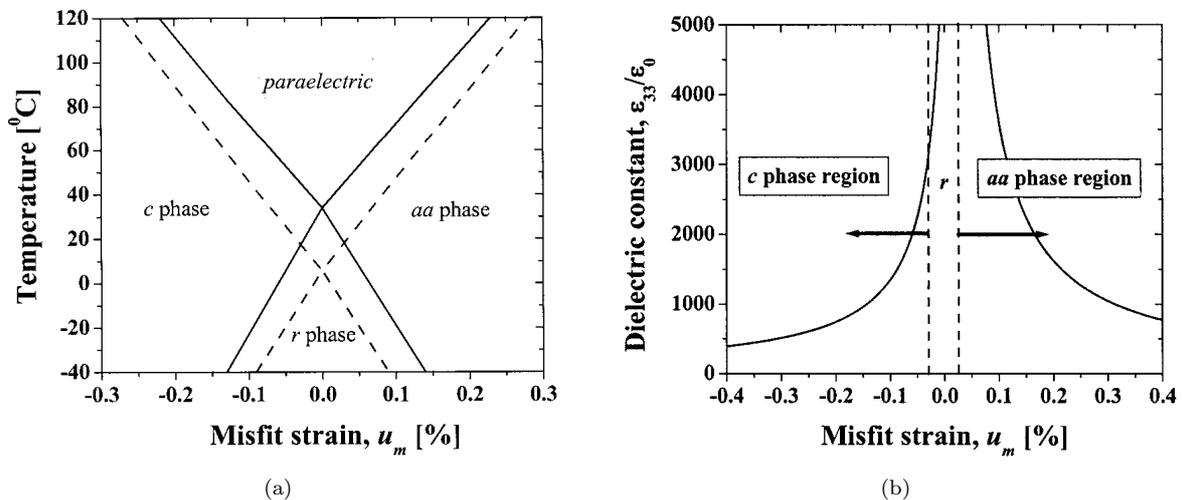


FIGURE 4.15 – (a) Diagramme de température-misfit strain pour des couches épitaxiales de BST 60/40 (lignes pointillées) et 70/30 (lignes pleines). (b) Simulation de l'évolution de la permittivité hors-plan en fonction de la déformation homogène, pour du BST 70/30 [119].

Les déformations homogènes ne suffisant pas à expliquer totalement la dégradation des propriétés diélectriques par rapport au matériau massif, nous nous proposons d'étudier à présent l'influence des

2. Le terme de "misfit strain" est utilisé dans la littérature pour définir la déformation homogène d'un film. Une description plus poussée de la terminologie le concernant est donnée dans la thèse de Pierre-Eymeric Janolin [118].

**contraintes inhomogènes** dans les deux couches. La détermination de la déformation associée  $\varepsilon_i$  s'effectue également par diffraction de rayons X, à travers l'analyse de la largeur des pics de diffraction. L'élargissement des pics à mi-hauteur est dû à la fois au dispositif expérimental et à l'échantillon. Après avoir déconvolué la contribution instrumentale, l'élargissement dû à l'échantillon s'exprime à travers deux effets principaux :

- Les effets de taille, qui se manifestent notamment lorsque le matériau est sous forme de grains. Chaque grain est considéré en effet comme un domaine cohérent, qui diffracte sans relation de phase avec les autres grains.
- Les déformations du réseau, dues principalement aux défauts du réseau cristallin (dislocations, inclusions, lacunes, atomes interstitiels...). Ce sont ces déformations que nous souhaitons déterminer maintenant.

Scherrer a montré que l'élargissement correspondant à la présence de grains était inversement proportionnel à la taille D du domaine diffractant [120]. L'expression de D est la suivante :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{grains}(2\theta)\cos\theta} \quad (4.7)$$

où K est la constante de Scherrer, prenant en général la valeur de 1,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, et  $\beta_{grains}$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction situé à  $2\theta$ .

D'autre part, Stokes et Wilson ont montré que la déformation inhomogène  $\varepsilon_i$  pouvait s'exprimer comme suit [121] :

$$\varepsilon_i = \frac{\beta_{déformation}(2\theta)}{4\tan\theta} \quad (4.8)$$

Il apparaît que les grandeurs D et  $\varepsilon_i$  suivent deux lois de variations différentes en fonction de  $\theta$ , ce qui permet en théorie de séparer les deux effets. Williamson et Hall ont proposé en 1953 une méthode de décorrélation des deux influences [122]. La largeur à mi-hauteur que l'on observe sur un pic de diffraction s'exprime de la manière suivante, pour des pics au profil Lorentzien ou Gaussien :

$$\beta_L^{obs} = \beta_L^{instru} + \beta_L^{grains} + \beta_L^{déformation} \quad (4.9)$$

$$(\beta_G^{obs})^2 = (\beta_G^{instru})^2 + (\beta_G^{grains})^2 + (\beta_G^{déformation})^2 \quad (4.10)$$

où les indices L et G signifient que les profils de raies sont Lorentziens ou Gaussiens, et où  $\beta^{obs}$ ,  $\beta^{instru}$ ,  $\beta^{grains}$  et  $\beta^{déformation}$  sont respectivement les largeurs observées, liées à l'instrumentation, la taille des cristallites et les déformations inhomogènes.

Pour la suite du calcul, prenons l'exemple d'un profil Gaussien. En introduisant les expressions (4.7) et (4.8) dans (4.10), il vient :

$$(\beta_G^{obs})^2 - (\beta_G^{instru})^2 = \left(\frac{\lambda}{D \cdot \cos\theta}\right)^2 + (4\varepsilon_i \tan\theta)^2 \quad (4.11)$$

$$((\beta_G^{obs})^2 - (\beta_G^{instru})^2) \cdot \cos(\theta) = \left(\frac{\lambda}{D}\right)^2 + (4\varepsilon_i \sin\theta)^2 \quad (4.12)$$

L'idée de Williamson et Hall est donc de tracer l'évolution de  $((\beta_G^{obs})^2 - (\beta_G^{instru})^2) \cdot \cos(\theta)$  en fonction de  $(4\sin\theta)^2$ , chaque point étant obtenu à partir d'un pic de diffraction. Le graphe résultant doit être une droite, de pente  $\varepsilon_i$  et ayant une ordonnée à l'origine égale à  $\lambda/D$ .

Nous avons donc réalisé des diagrammes en diffraction X, afin d'extraire les valeurs de déformation inhomogène pour les deux échantillons. Les mesures en mode  $\theta - 2\theta$  ont été faites au laboratoire SPMS sur un goniomètre haute précision (pas de mesure en  $2\theta = 2 \cdot 10^{-4}$  degrés), utilisant la géométrie de

Bragg-Brentano. Le générateur de rayons X d'une puissance de 18 kW est équipé d'une anode tournante en Cuivre. Pour notre étude, nous avons utilisé la raie  $K_{\alpha 1}$ , à la longueur d'onde de 1.54056 Å.

La construction des diagrammes de Williamson-Hall a été effectuée à partir des pics (100), (110) et (200), en admettant que la précision du goniomètre et la puissance du générateur de rayons X permettait de négliger l'erreur expérimentale ( $\beta^{instru} \approx 0$ ). Les profils des pics sont considérés comme gaussiens. Les graphes obtenus sont représentés en figure 4.16 et montrent tous une dépendance linéaire pour les deux échantillons, avec un coefficient de régression linéaire  $r^2$  supérieur à 0.9. Ils ont été construits à différentes températures, de l'ambiante à 473 K.

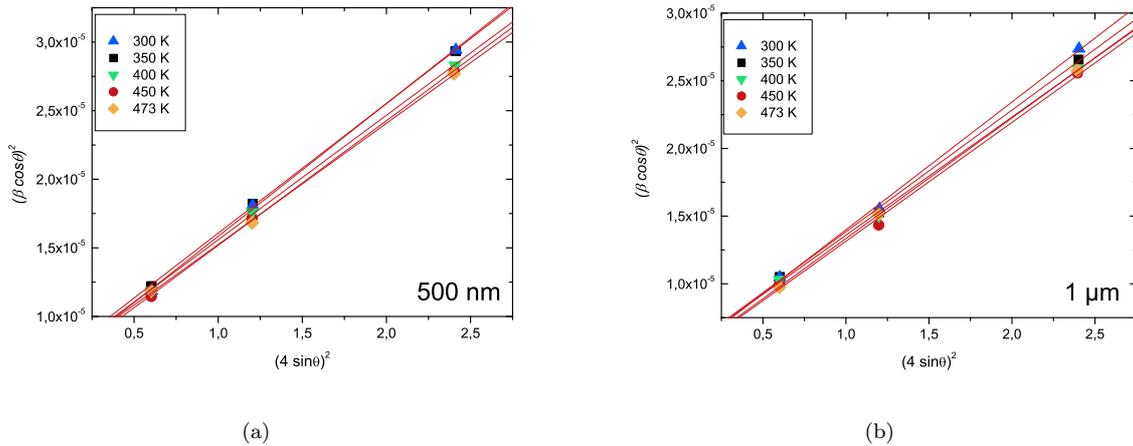


FIGURE 4.16 – Diagrammes de Williamson-Hall pour une couche de (a) 500 nm et de (b) 1  $\mu\text{m}$ . Les diagrammes ont été fait à différentes températures, comprises entre 300 K et 473K.

Nous avons pu estimer dans un premier temps la taille de grains à 60 nm et 70 nm respectivement pour les échantillons de 500 nm et 1  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs restent dans l'ordre de grandeur de ce que nous avons observé par MEB auparavant, et confirment que la différence observée avec l'échantillon de BST massif n'est pas attribuable à une différence de tailles de grains.

Dans un second temps, la pente des droites a été extraite pour obtenir la valeur de  $\varepsilon_i$ . A température ambiante, l'échantillon de 500 nm possède une valeur supérieure à celle de l'échantillon de 1  $\mu\text{m}$ . Toutefois, les valeurs mesurées restent très similaires (proches de 0.31% dans les deux cas). Comparativement à la littérature [115, 118], les déformations inhomogènes de nos couches apparaissent élevées. Cette différence peut être attribuée notamment à l'utilisation de l'IBS pour déposer les films. Le procédé étant très énergétique, il est probable que lors du dépôt les particules incidentes génèrent des collisions dans le matériau, et induisent la création d'une densité de défauts plus importante que pour une pulvérisation classique.

L'effet de ce type de déformation sur les propriétés du matériau a été montré par Catalan *et al.* [114]. Leur présence dans les couches aura pour conséquence de décaler la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique vers de plus basses températures, et de faire chuter la constante diélectrique. Ces deux effets sont visibles sur les courbes de la figure 4.13(b) : le pic caractéristique de la transition de phase a disparu, et dans les deux cas la permittivité est plus faible que pour le matériau massif. Par contre, quand les deux couches épaisses sont comparées l'une avec l'autre, on note une différence de permittivité alors que les deux sont soumises à des valeurs de déformations identiques. On peut donc supposer qu'il existe un effet physique supplémentaire faisant diminuer la constante diélectrique avec l'épaisseur du film.

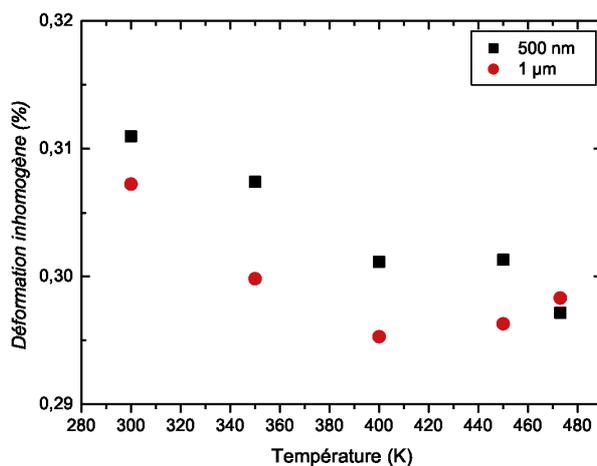


FIGURE 4.17 – Déformation inhomogène en fonction de la température.

Les déformations inhomogènes ont par ailleurs été estimées sur les deux couches pour différentes températures. Les résultats sont reportés sur la figure 4.17. Il apparaît que sur la gamme de températures considérée, les déformations inhomogènes de la couche la plus fine sont toujours légèrement plus élevées.

Une décroissance de  $\varepsilon_i$  est observée entre l'ambiante et 200°C. Cette dernière température reste encore relativement faible, et ne suffirait pas à faire diffuser les défauts à l'origine du gradient de contraintes. Une autre explication peut néanmoins être avancée : quand on le chauffe, le matériau va avoir tendance à se dilater, ce qui aura pour effet de faire baisser la concentration des espèces dans la couche. De manière indirecte, il est donc envisageable de voir décroître également la concentration de défauts dans les couches à ces températures là.

D'après les résultats que nous obtenons, la présence de déformations inhomogènes dans les couches ne semble pas suffire à expliquer l'abaissement des propriétés diélectriques. En effet, la constante diélectrique varie quasiment du simple au double entre les deux échantillons, alors qu'ils présentent les mêmes valeurs de déformations inhomogènes.

Il est donc possible au final que l'effet de taille observé entre le matériau massif et les couches épaisses ne soit pas uniquement dû aux contraintes (homogènes ou inhomogènes) dans le matériau. On peut notamment envisager d'avoir un phénomène liés aux interfaces avec les électrodes métalliques. Nous tenterons dans le chapitre 5 de caractériser l'effet de cette couche morte à partir de films plus ou moins épais.

### Mesures diélectriques sous champ

Jusqu'à présent les propriétés diélectriques des couches épaisses de BST ont été étudiées à champ nul. Pour l'application que nous visons (voir chapitre 1), une variation de la constante diélectrique en fonction du champ est souhaitée. Nous nous proposons donc dans la partie qui suit de caractériser cette dépendance sur les deux couches que nous avons déposées.

L'évolution de la permittivité en fonction du champ électrique est tracée en figure 4.18(a). Les mesures ont été effectuées à température ambiante, à une fréquence de 100 kHz, sur un impédancemètre HP 4294A. Le champ électrique maximum appliqué est de 400 kV/cm.

Dans un premier temps, nous pouvons vérifier que nous sommes en phase paraélectrique, les courbes de la figure 4.18(a) ne présentant pas d'hystérésis. Cela confirme ce que nous observions précédemment, les couches ne semblant pas présenter de transition de phase paraélectrique-ferroélectrique (figure 4.13(b)).

D'après les études menées précédemment sur les contraintes dans le matériau, cela semble logique. Les

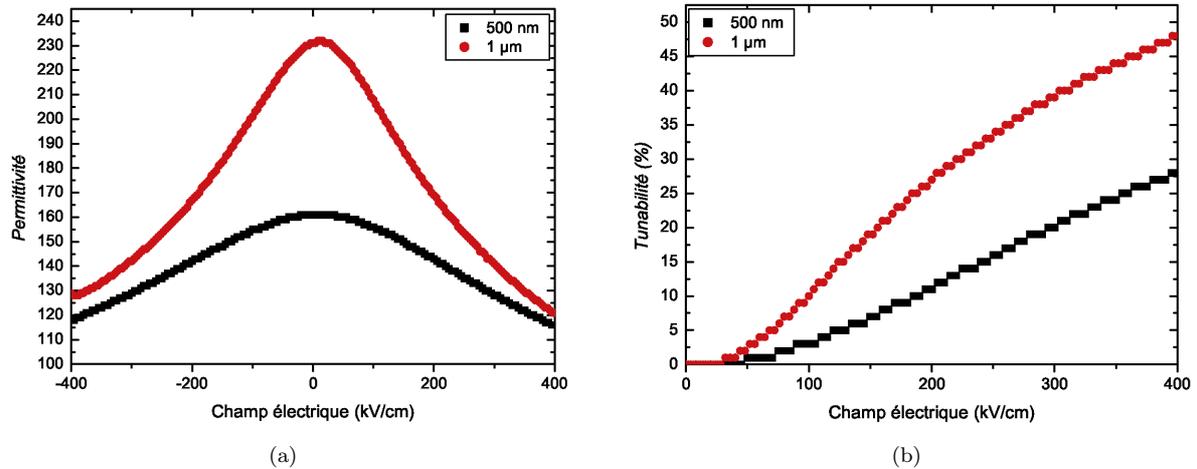


FIGURE 4.18 – Evolutions de (a) la permittivité et (b) de la tunabilité en fonction du champ électrique, sur les couches de 500 nm et 1  $\mu\text{m}$ .

déformations homogènes ont tendance à étirer le BST dans le plan, faisant ainsi apparaître à plus basse température une phase de type *aa*; comme nous l’expliquions précédemment, la mesure diélectrique étant faite hors-plan ce changement de phase ne sera pas visible dans notre cas. D’autre part, nous avons mesuré de fortes valeurs de déformations inhomogènes, provoquant entre autres un décalage de la transition vers les basses températures. Nous sommes donc en théorie assurés d’avoir un matériau en phase paraélectrique.

La figure 4.18(a) permet non seulement de caractériser la différence de permittivité entre les deux échantillons, mais également de voir un effet sur la tunabilité. L’évolution de celle-ci est tracée en fonction du champ électrique appliqué en figure 4.18(b). A 400 kV/cm, elle est de 31% pour l’échantillon de 500 nm et de 45% pour l’échantillon de 1  $\mu\text{m}$ . Tout comme pour la permittivité précédemment, plusieurs effets peuvent être combinés pour expliquer cette différence : contraintes homogènes et inhomogènes, influence des interfaces plus importante sur une couche plus mince.

Quand on compare les valeurs de tunabilité des couches épaisses à celles obtenues sur les échantillons massifs, on note une différence due à l’écart entre les champs appliqués. Le champ électrique appliqué sur les films épais est de 400 kV/cm, tandis que celui qui traverse les pastilles céramiques est de l’ordre de 5 kV/cm. On a donc tout intérêt à réduire l’épaisseur des couches si l’on veut pouvoir faire varier la permittivité efficacement pour une tension de 5 V.

Echantillon	$\varepsilon_r$	$n_r$	$\tan\delta(0 \text{ kV/cm})$	K
Massif	310	1.9%	2.6%	72
1 $\mu\text{m}$	230	45%	1.3%	3500
500 nm	160	31%	1.3%	2400

TABLE 4.3 – Tableau comparatif des propriétés diélectriques des échantillons massifs et en couches épaisses.

Les différents paramètres diélectriques ont été recensés dans le tableau 4.3, pour un échantillon massif (fritté à 700°C pour avoir de faibles tailles de grains) et les deux couches épaisses. Le facteur de mérite K, défini comme le rapport de la tunabilité et des pertes diélectriques à champ nul, a également été indiqué. Nous avons choisi cette représentation du facteur de mérite car dans le cas de l’échantillon massif, la

valeur de champ électrique est trop faible pour voir un effet significatif sur les pertes diélectriques. Notons bien à cet effet que la valeur du matériau massif est fournie à titre indicatif, étant donné que la tunabilité de l'échantillon en question est mesurée à plus faible champ que pour les couches épaisses.

Si l'on ne considère que les couches épaisses, il apparaît que  $K$  est plus élevé pour l'échantillon de  $1 \mu\text{m}$ . Cela est dû à sa plus forte tunabilité et à ses pertes demeurées relativement faibles (1.3%), vis à vis de la couche épaisse de  $500 \text{ nm}$ .

### Phénomènes de conduction

Pour finir l'étude sur les couches épaisses, nous avons cherché à estimer quels étaient les mécanismes de pertes par conduction. Rappelons en effet l'expression générale des pertes dans un matériau :

$$\tan\delta = \tan\delta^{\text{intrinsèques}} + \tan\delta^{\text{extrinsèques}} + \tan\delta^{\text{conduction}} \quad (4.13)$$

Les pertes intrinsèques et extrinsèques sont présentes en permanence dans le matériau, tandis que les pertes par conduction apparaissent dès lors qu'on lui applique une tension continue. Nous nous proposons de déterminer dans cette dernière partie les mécanismes de conduction présents dans les films épais, à travers une étude sur les courants de fuite. Les mesures de courants de fuite ont été faites à température ambiante sur un impédancemètre HP 4155A.

La figure 4.19 présente les variations de densité de courants de fuite pour des tensions allant jusqu'à  $40 \text{ V}$  et  $80 \text{ V}$  respectivement pour les échantillons épais de  $500 \text{ nm}$  et  $1 \mu\text{m}$ . Les deux courbes affichent des pertes relativement élevées par rapport à la littérature, où récemment par exemple Wang *et al.* ont obtenus sur les mêmes empilements des densités de courants de fuite de  $3.9 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  à  $455 \text{ kV/cm}$  [123].

L'allure des deux courbes est similaire, l'échantillon le plus fin présentant néanmoins des courants de fuites plus importants. Le comportement observé et les valeurs affichées sont typiques d'oxydes possédant un chemin de conduction d'une électrode à l'autre. Dans le cas de matériaux céramiques, ce chemin passe généralement par les joints de grains [124]. De plus, la présence de courants de fuites plus élevés dans l'échantillon le plus mince le confirme, les électrons injectés d'une électrode pouvant passer plus facilement à l'autre électrode.

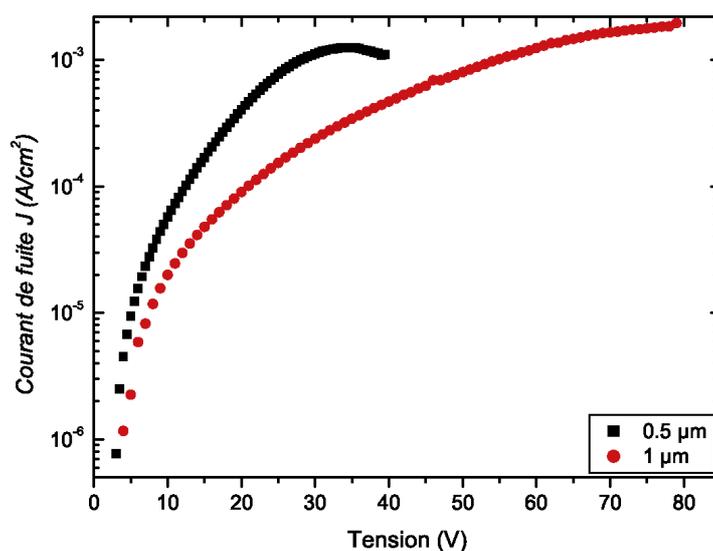


FIGURE 4.19 – Evolution du courant de fuite en fonction du champ électrique, pour les échantillons de  $500 \text{ nm}$  et  $1 \mu\text{m}$ .

La mesure de courants de fuite va nous permettre de déterminer précisément le mécanisme de conduction qui domine dans nos couches épaisses. Il existe quatre types de conduction, chacune possédant une loi de variation reliant la densité de courant  $J$  et le champ électrique appliqué  $E$  :

- *Effet Schottky* : Des porteurs de charge sont injectés depuis l'électrode métallique dans le diélectrique en passant au-dessus de la barrière de potentiel résultant de l'interface métal/diélectrique. Il se traduit par une relation linéaire entre  $\log(J)$  et  $E^{1/2}$ .
- *Effet Fowler-Nordheim* : Il s'agit d'un effet quantique qui autorise un électron à franchir une barrière de potentiel supérieure à son énergie. Les porteurs se propagent d'une électrode à l'autre de la capacité, à travers le diélectrique. Il s'exprime à travers une relation linéaire entre  $\log(J/E^2)$  et  $1/E$ .
- *Effet Poole-Frenkel* : Les électrons se déplacent par sauts entre pièges localisés dans la bande interdite du diélectrique. Tout comme l'effet Schottky, il se traduit par une relation linéaire entre  $\log(J)$  et  $E^{1/2}$ . On observera en outre une variation linéaire de  $\log(J)$  en fonction de  $1/T$  ( $T$  étant la température).
- *Limitation par charges d'espace* : Ce phénomène intervient lorsque le taux d'injection des porteurs à l'interface métal/diélectrique est supérieur au taux maximum de transfert de ces charges dans le diélectrique. Il y a alors création d'une zone de charge d'espace qui s'oppose à l'injection de nouveaux porteurs. Dans ce cas, la loi linéaire observée relie  $\log(J)$  à  $\log(E)$ .

Dans notre cas, la loi qui correspond est une loi de limitation par charges d'espace. Nous avons en effet tracé pour les deux échantillons les variations de  $\log(J)$  en fonction de  $\log(E)$  (figure 4.20). La régression linéaire donne des pentes proches de 2 (2.6 pour la couche de 500 nm et 2.3 pour celle de 1  $\mu\text{m}$ ), significatives d'une conduction limitée par les charges d'espace. En effet, pour ce type de mécanisme de conduction, la densité de courant s'exprime de la manière suivante :

$$J = \frac{9}{8d} \mu \varepsilon_0 \varepsilon_r E^2 \quad (4.14)$$

où  $d$  est l'épaisseur du film,  $\mu$  est la mobilité des porteurs dans le matériau,  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide, et  $\varepsilon_r$  est la constante diélectrique du matériau.

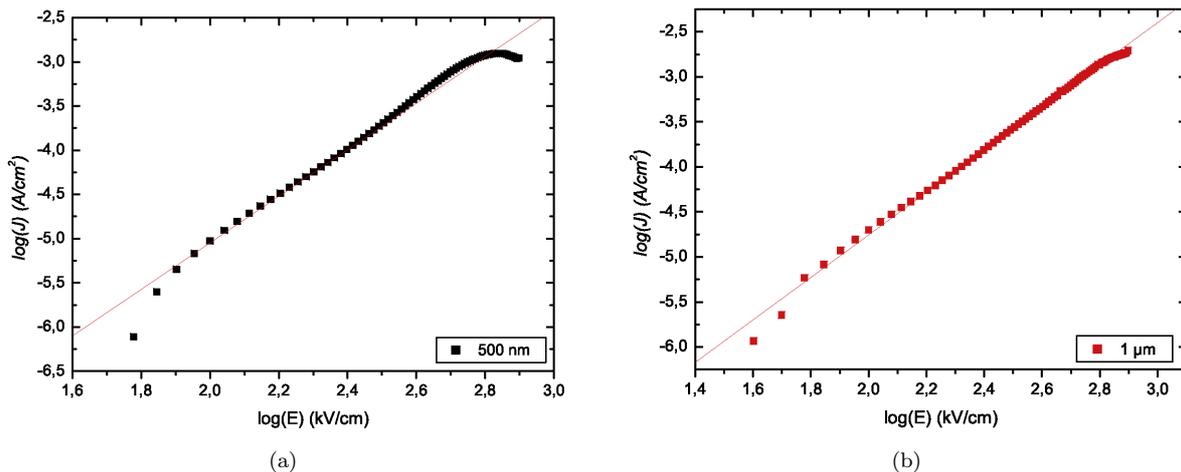


FIGURE 4.20 – Graphes représentant la variation de  $\log(J)$  en fonction de  $\log(E)$ , pour des couches épaisses de (a) 500 nm et (b) 1  $\mu\text{m}$ .

La similitude de mécanisme de conduction observée entre les deux échantillons peut être expliquée par l'étude menée précédemment sur la présence de déformations inhomogènes dans les couches. En effet, comme nous le disions plus haut le phénomène de limitation par charges d'espace est lié à la saturation des pièges du matériau. Nous avons pu montrer précédemment que les valeurs de déformations inhomogènes

étaient très similaires dans les deux échantillons. Nous pouvons donc supposer que les concentrations de défauts sont quasiment identiques dans les deux cas. Par voie de conséquence, si ces concentrations sont identiques, le phénomène de saturation le sera également. C'est pourquoi les courants de fuite mesurés sont similaires dans les deux échantillons.

### 4.3 Conclusion

Dans le chapitre qui vient de s'achever, nous avons pu estimer quelques propriétés générales concernant le  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ . Comme nous avons pu le voir auparavant, ce matériau possède intrinsèquement des propriétés intéressantes pour les applications que nous visons.

C'est pourquoi dans un premier temps le BST a été étudié sous sa forme céramique. Les échantillons ont été synthétisés par méthode de Freeze Drying au laboratoire SPMS de l'Ecole Centrale Paris. Cette méthode nous a permis d'obtenir des poudres avec des grains nanométriques, puis de fabriquer ensuite par frittage des pastilles possédant des tailles de grains variables. Grâce à cet ensemble d'échantillons, nous avons pu estimer l'impact de la taille des grains sur les propriétés diélectriques du matériau. Dans l'optique d'utiliser ce matériau pour une application variable et sans pertes, les facteurs de mérite des échantillons ont également été estimés. Les valeurs obtenues sont relativement faibles, mais sont dues principalement au fait de n'avoir qu'un faible champ pour faire varier la permittivité du matériau.

Afin d'obtenir de meilleures performances, notamment grâce à l'augmentation de la tunabilité dans le matériau, nous nous sommes proposés de fabriquer des échantillons sous forme de couches épaisses. En effet, pour des tensions plus faibles, les épaisseurs des couches (500 nm et 1  $\mu\text{m}$ ) permettent d'accroître considérablement le champ électrique dans le matériau. Pour des tailles de grains similaires, le BST sous forme massive et couches épaisses a été caractérisé. Il s'est avéré que les propriétés se dégradaient avec la réduction de taille.

Ce phénomène a pu être relié en partie avec la présence de contraintes (homogènes et inhomogènes) dans la couche. Nous avons vu cependant que la présence d'autres effets de taille n'étaient pas à exclure (contributions interfaciales notamment). Le facteur de mérite a pu être estimé également pour les deux épaisseurs. Enfin, nous avons défini le mécanisme de conduction prédominant dans ces couches, comme étant un mécanisme de limitation par charges d'espaces.

A présent, nous souhaitons estimer l'effet de taille dans des couches submicroniques. Cela fera l'objet du prochain chapitre, où différentes épaisseurs de BST seront déposées.

## Chapitre 5

# Effets d'interface et d'anisotropie dans les couches minces de BST

Dans le chapitre précédent, nous avons caractérisé la différence entre des céramiques massives de BST et leur équivalent en couches épaisses (500 nm et 1  $\mu\text{m}$ ). Il s'est avéré que les contraintes dans les couches déposées faisaient réduire  $\varepsilon_r$  par rapport au matériau massif. Seulement, la présence de contraintes n'a pas suffi à expliquer l'écart observé entre les propriétés diélectriques des deux épaisseurs de couches.

Il a donc été supposé qu'il existait un phénomène lié aux interfaces dans les films de BST. Nous nous proposons donc de caractériser cela dans le chapitre qui suit, sur des capacités Métal-Isolant-Métal (MIM) de différentes épaisseurs. Nous relierons ensuite les résultats obtenus avec des mesures effectuées sur capacités planaires.

### 5.1 Bibliographie

La quantité d'études sur les effets de taille dans les pérovskites ferroélectriques reflète le nombre d'origines de ces effets. Dans le chapitre précédent, nous avons pu avoir un aperçu de la différence qu'il y avait entre les propriétés diélectriques d'une céramique massive et celles de couches épaisses de BST.

La disparition du pic de transition de phase avait été reliée à la présence de déformations de type *homogènes*. La littérature fait largement état de leur impact sur les couches minces. De manière générale, ces contraintes résultent d'un désaccord de paramètre de maille entre le matériau ferroélectrique et le substrat sous-jacent. Pertsev *et al.* ont démontré par approche phénoménologique que la présence de telles contraintes dans les couches minces ferroélectriques modifiaient certaines caractéristiques de la transition de phase, comme notamment la température de Curie [112]. Ban *et al.* ont étudié l'effet des déformations homogènes sur des composés de BST [119]. Ils ont pu ainsi construire les diagrammes de phase du matériau, grâce auxquels on peut connaître la phase selon la température et la déformation dans la couche.

Il a également été démontré dans le chapitre 4 que la présence de déformations *inhomogènes* (se manifestant par la présence de défauts dans la couche) provoquait une diminution de constante diélectrique par rapport au matériau massif. Il s'agit d'un phénomène connu, développé dans la littérature par plusieurs auteurs [113–115]. La référence [115] présente une étude sur ce gradient de déformations, pour plusieurs épaisseurs de BST. Les auteurs ont montré que la présence de ce type de déformations était très marquée pour des échantillons de faibles épaisseurs, et qu'elles diminuaient avec l'épaisseur des dépôts. Dans notre cas, il est apparu que les valeurs étaient similaires pour deux épaisseurs différentes (500 nm et 1  $\mu\text{m}$ ), tandis que l'on notait bien une chute de constante diélectrique pour l'échantillon le plus fin. On peut donc supposer avoir un effet de taille différent dans les couches minces de BST.

De nombreuses études ont été consacrées ces dernières années à l'effet des interfaces sur les propriétés diélectriques dans les capacités MIM. Tous les modèles développés se basent sur la présence d'une capacité d'interface de faible valeur, connectée en série avec une capacité dite "bulk", représentative du matériau libre d'effets d'interface. La présence de cette capacité en série dégrade les propriétés des couches minces. L'effet est d'autant plus fort pour des faibles épaisseurs de couches, comme le montre la figure 5.1.

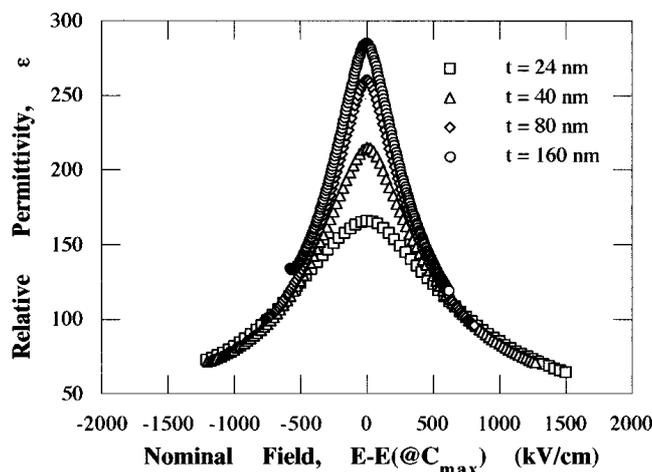


FIGURE 5.1 – Observation de l'effet de taille, à travers la variation de constante diélectrique du BST en fonction du champ électrique, pour différentes épaisseurs de couches [67].

Les phénomènes de dégradation de ces propriétés peuvent avoir diverses origines : changement de phase dans le matériau ou zone de défauts à l'interface, présence de contraintes interfaciales [125], effet Schottky dû à la différence de travaux de sortie entre le BST et l'électrode [126, 127], apparition d'une couche morte de faible permittivité dans le matériau ferroélectrique ("dead layer") [43, 128, 129], accumulation de porteurs libres à l'interface, dans l'électrode [130, 131].

Les effets d'interface ont d'avantage tendance à se développer dans le cas d'électrodes métalliques (Pt par exemple) que pour les oxydes conducteurs (SrRuO<sub>3</sub>, IrO<sub>2</sub>). Certains auteurs ont néanmoins proposé de comparer les deux types d'électrodes [131]. Dans notre cas, la bibliographie proposée ne sera détaillée que sur les électrodes de Platine.

Les contraintes se développent essentiellement aux interfaces dans le matériau (joints de grains, interfaces avec électrodes). Ainsi plus le film sera fin, plus ces interfaces joueront un rôle prépondérant dans la réponse diélectrique globale. C'est ce que plusieurs auteurs ont voulu caractériser. Glinchuk *et al.* ont notamment montré que les contraintes interfaciales avec le substrat pouvaient induire l'apparition d'une polarisation de surface par effet piézoélectrique [125]. Cette polarisation induite résulte en la création d'un champ électrique interne modifiant la réponse diélectrique de la couche mince.

La différence de travaux de sortie entre le Pt (5.6 eV) et le BST (4.1 eV) provoque la courbure des bandes de valence et conduction du ferroélectrique à l'interface avec l'électrode. Par conséquent, il se forme par désertion de porteurs une zone de charges d'espace dans le matériau, qui ajoute une capacité en série à celle mesurée. Shin *et al.* ont effectué des mesures de courants sur des structures MIM [126]. Ils ont pu prouver que la conduction dans les films de BST était liée à un effet Schottky, et démontrer que ce phénomène provoquait l'apparition d'une zone désertée à l'interface avec l'électrode.

La plupart des études sur les effets d'interfaces concerne la caractérisation de la "dead layer". Il s'agit d'une fine couche de faible permittivité à l'interface avec l'électrode. Son origine a été détaillée par Natori *et al.* [128] ou Zhou *et al.* [43]. En théorie dans un cristal ferroélectrique, l'apparition d'une forte permittivité est due à la création d'un champ local sur chaque dipôle. Ce champ, qui tire son origine

des dipôles environnants, accroît la polarisabilité  $\alpha$  du dipôle considéré. La relation de Clausius-Mossotti (équation (2.5) du chapitre 2) relie la permittivité du matériau à la polarisabilité des dipôles. La forte polarisabilité aura donc pour conséquence d'accroître considérablement la permittivité. Cependant à l'interface, les dipôles sont adjacents avec un matériau non polarisable, ce qui a pour effet de réduire la permittivité localement. Natori *et al.* ont calculé l'évolution de la constante diélectrique dans le matériau selon l'épaisseur. Ils ont montré que la "dead layer" avait une épaisseur de 1 nm et avait d'autant plus d'effet que la permittivité initiale du matériau était élevée [128]. Lee *et al.* ont étudié l'effet de la température de procédé (dépôt et recuit) sur cette couche morte [129]. Ils ont ainsi montré que l'augmentation de la température permettait de limiter l'effet indésirable, grâce à la migration d'espèces polarisables depuis le ferroélectrique vers l'électrode.

Un dernier phénomène est envisageable dans les structures MIM. Il s'agit de la pénétration du champ électrique dans le métal, résultant en l'accumulation de porteurs libres à l'interface. Black *et al.* ont montré que la conséquence de ce phénomène était l'apparition d'une capacité d'interface connectée en série avec celle du ferroélectrique [130]. L'épaisseur caractéristique de cette capacité parasite est la distance d'écrantage de Thomas-Fermi, définie par l'équation suivante [130] :

$$l_{TF} = \frac{\varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_m}}{2C_{interface}} \quad (5.1)$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\varepsilon_m$  est la permittivité du métal, égale à 8 d'après Black *et al.*, et  $C_{interface}$  est la capacité interfaciale surfacique résultant du phénomène. Dans la référence [130],  $l_{TF}$  est estimée à 0.05 nm.

## 5.2 Echantillons

Afin de caractériser l'effet de l'interface sur les couches minces, nous avons choisi de déposer six épaisseurs différentes de BST : 51 nm, 97 nm, 235 nm, 425 nm, 624 nm et 800 nm. Les dépôts ont été effectués par pulvérisation par faisceau d'ions sur des substrats Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) (comme représenté sur le schéma de la figure 5.2(a)). Les conditions de dépôt étaient les suivantes : tension de canon ionique de 700 V et intensité du canon à 120 mA. Une fois déposés, les films ont été recuits à des températures comprises entre 500°C et 700°C.

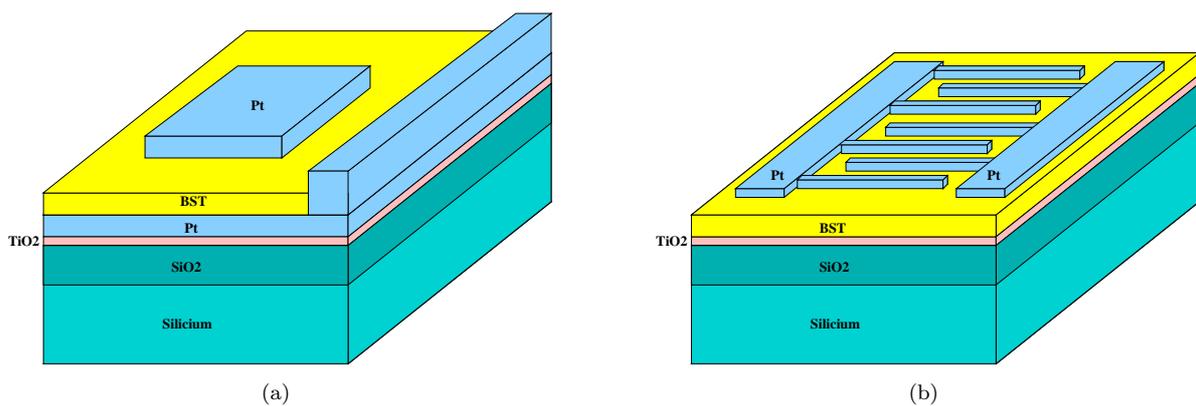


FIGURE 5.2 – Schéma de principe d'une structure de test (a) MIM ou (b) avec peignes interdigités.

L'influence des interfaces étant *a priori* moins prononcée sur des structures planaires, nous avons souhaité comparer les résultats obtenus sur capacités MIM avec des mesures sur capacités planaires. Pour ce faire, des électrodes de type peignes interdigités (figure 5.2(b)) en Platine ont été déposées sur des couches minces de BST. La comparaison sera effectuée sur deux épaisseurs de BST différentes : 235 nm et 624 nm.

### 5.3 Contribution des interfaces

Nous commençons donc par caractériser l'effet de l'interface métal-ferroélectrique sur la réponse diélectrique du BST. Dans la partie qui suit, nous étudierons dans un premier temps l'effet de l'épaisseur sur les différents paramètres diélectriques, puis nous extraierons ensuite les contributions interfaciale et volumique. Les mesures ont été effectuées sur un impédancemètre HP4194A, à la fréquence de 100 kHz.

#### 5.3.1 Mesures diélectriques

Nous nous proposons tout d'abord de caractériser l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température de recuit, pour les différentes épaisseurs déposées. La figure 5.3(a) représente cette évolution pour les six épaisseurs considérées.

Les courbes présentent toutes la même allure. A faible température de recuit, la cristallisation n'est pas assez avancée pour avoir une forte permittivité. Celle-ci est donc plus proche de celle d'un matériau amorphe. Plus la température de recuit augmente, plus la phase pérovskite devient présente dans la couche mince, au détriment de la phase amorphe. La constante diélectrique augmente donc également. A partir d'une certaine température de recuit, le matériau est complètement cristallisé, et la permittivité n'évolue plus<sup>1</sup>.

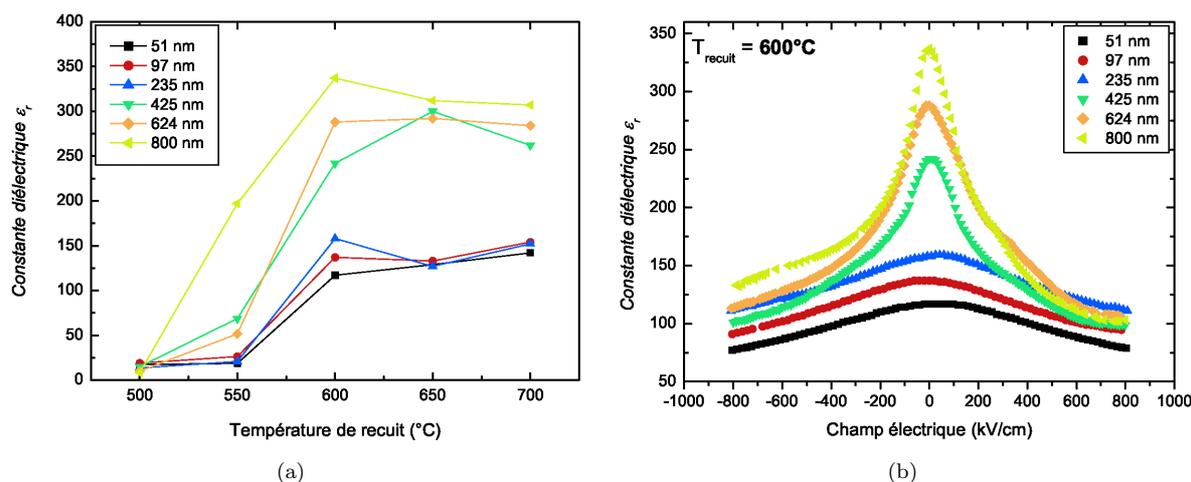


FIGURE 5.3 – (a) Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de recuit, pour différentes épaisseurs. (b) Variation de  $\epsilon_r$  en fonction du champ électrique, pour différentes épaisseurs.

Sur l'échantillon de 800 nm, on observe une augmentation de  $\epsilon_r$  dès 500°C de recuit, tandis que pour tous les autres échantillons l'effet n'apparaît qu'à partir de 550°C. Aucune caractérisation n'a pu être menée pour déterminer l'origine de cette singularité. Cependant, il se peut que l'échantillon considéré possède une densité de défauts plus importante que les autres, ces défauts constituant des sites privilégiés de nucléation de grains.

On peut noter en outre que tous les échantillons sont complètement cristallisés à la température de 600°C, et que dans tous les cas la permittivité n'évolue plus avec le recuit. Les valeurs de constantes diélectriques mesurées à cette température augmentent avec l'épaisseur des couches. Nous traçons en figure 5.3(b), les variations des  $\epsilon_r$  en fonction du champ, pour les six épaisseurs.

1. L'effet du recuit de cristallisation sera discuté plus en détails dans le chapitre 6.

On distingue sur la figure 5.3(b) deux familles de courbes. La première regroupe les échantillons dont les épaisseurs sont de 51 nm, 97 nm et 235 nm. Sur ces échantillons-ci, la variation d'épaisseur agit non seulement sur la permittivité à champ nul, mais aussi sur sa valeur à champ maximum. Il ne semble pas y avoir de saturation. Pour les trois autres échantillons qui sont plus épais, la variation de constante diélectrique en fonction l'épaisseur est plus minime à champ maximum. Autrement dit, l'évolution de la permittivité en fonction de l'épaisseur n'est pas la même selon l'application ou non d'un champ électrique. Ce phénomène sera discuté plus loin, en considérant les contributions interfaciales dans les deux cas de figure.

Nous avons reporté dans le tableau 5.1 les propriétés diélectriques (permittivité, tangente de pertes, tunabilité et facteur de mérite) des six échantillons de l'étude. Les résultats sont ceux qui ont été obtenus à la température de recuit de 600°C, étant donné qu'au delà les propriétés ne semblent plus varier.

Avant toute chose, notons que la permittivité, les pertes diélectriques et la tunabilité augmentent toutes en fonction de l'épaisseur. Cela confirme bien la propriété classique des matériaux ferroélectriques, qui est de voir varier identiquement toutes les variables du matériau [37].

Le facteur de mérite K (rapport de la tunabilité sur les pertes diélectriques) est d'autant plus élevé que l'épaisseur est faible. Les fortes valeurs mesurées sont à relier avec les faibles pertes diélectriques, notamment pour l'échantillon épais de 51 nm. Comparativement avec les couches épaisses du chapitre 4, les valeurs de K sont ici plus faibles. Les conditions de dépôt n'étant plus les mêmes, il est possible que pour les conditions prises ici, une plus forte densité de défauts soit générée, provoquant ainsi une augmentation des pertes diélectriques.

Une des causes directes pouvant être invoquée est l'augmentation de la tension du canon principal. Celle-ci est directement liée avec l'énergie des ions incidents et donc des atomes éjectés sur le substrat. Si les atomes de la cible arrivent sur le substrat avec une trop grande énergie, ils créent des défauts par collisions dans le substrat lors du dépôt.

Epaisseur	$\varepsilon_r(0V)$	$\tan\delta(0V)$	Tunabilité $n_r$ (%)	Facteur de mérite K
51 nm	117	0.006	32	5300
97 nm	137	0.01	30	3000
235 nm	159	0.06	30	500
435 nm	242	0.21	59	281
624 nm	288	0.22	63	286
800 nm	337	0.3	69	230

TABLE 5.1 – Comparaison des paramètres diélectriques obtenus sur six épaisseurs de BST différentes, à la température de recuit de 600°C.

### 5.3.2 Extraction de la contribution interfaciale

La décroissance de constante diélectrique pour des épaisseurs plus faibles est caractéristique de la présence d'une couche interfaciale, comme nous avons pu le voir dans la littérature. Il est possible d'extraire la contribution de cette interface, en utilisant un modèle électrique simple de capacités en série. Ce modèle est représenté sur le schéma explicatif de la figure 5.4.

La mesure entre les deux électrodes prend en compte trois capacités connectées en série : deux capacités d'interface  $C_i^{(1)}$  et  $C_i^{(2)}$ , ainsi qu'une capacité volumique  $C_v$ . On supposera les deux interfaces identiques. De cette manière on aura  $C_i^{(1)} = C_i^{(2)} = C_i$ .

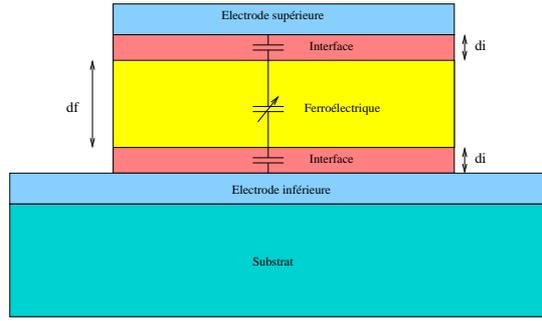


FIGURE 5.4 – Schéma explicatif de la contribution interfaciale dans une mesure de capacité MIM. Les interfaces ont chacune pour épaisseur  $d_i$  et le ferroélectrique (hors interface) a pour épaisseur  $d_f$ . L'épaisseur totale  $d_m$  est donc égale à  $d_f + 2d_i$ .

La capacité mesurée  $C_m$  est liée à  $C_i$  et  $C_v$  par la relation suivante :

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_v} + \frac{2}{C_i} \quad (5.2)$$

En utilisant la formule définissant toute capacité MIM (équation (1.2) du chapitre 1) dans (5.2), on peut écrire :

$$\frac{d_m}{\varepsilon_m} = \frac{d_m}{\varepsilon_v} + \frac{2d_i}{\varepsilon_i} \quad (5.3)$$

où  $d_i$  et  $d_m$  sont respectivement les épaisseurs de l'interface et de la couche entière,  $\varepsilon_m$ ,  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_v$  sont la permittivité mesurée, celle du volume, et celle de l'interface.

De cette manière, en traçant l'évolution de  $d_m/\varepsilon_m$  en fonction de  $d_m$ , la pente donne la valeur de la permittivité du matériau décorrélée de l'effet d'interface ( $\varepsilon_v$ ) ; l'ordonnée à l'origine permet quant à elle de caractériser la contribution interfaciale. Notons qu'il n'est pas possible de dissocier  $d_i$  de  $\varepsilon_i$  par cette méthode. Il sera cependant utile de faire certaines hypothèses sur un des deux termes pour déterminer le second.

Nous avons représenté en figure 5.5(a) les variations de  $d_m/\varepsilon_m$  en fonction de  $d_m$ , pour deux valeurs de champ électrique différentes, 0 kV/cm et 800 kV/cm. Les mesures ont été faites sur des échantillons recuits à 600°C.

Nous avons pu observer précédemment que l'évolution de la permittivité (mesurée) en fonction de l'épaisseur n'était pas la même selon l'application ou non d'un champ électrique. En effet sans champ l'évolution était régulière, tandis qu'avec champ on observait une saturation à partir d'une certaine épaisseur (figure 5.3(b)).

Les deux graphes de la figure 5.5(a) nous permettent dans un premier temps d'extraire les valeurs de constante diélectrique *volumiques* aux deux valeurs de champ. Ainsi, à 0 kV/cm  $\varepsilon_v$  est égale à 400 et à 800 kV/cm sa valeur chute à 100. La tunabilité dans le volume est donc de 75 %.

Il est intéressant de regarder l'effet du champ sur l'interface. Il apparaît en effet que sous l'application d'un champ la valeur  $2d_i/\varepsilon_i$  diminue. Deux cas de figure sont envisageables. Soit l'épaisseur  $d_i$  diminue, soit la permittivité  $\varepsilon_i$  augmente. Il est admis en général que la couche d'interface est une couche diélectrique, autrement dit invariante avec le champ électrique. La permittivité  $\varepsilon_i$  sera donc supposée identique quel que soit le champ. Nous commençons donc par extraire sa valeur à champ nul, d'après les valeurs de  $d_i$  données dans la littérature. Selon Natori *et al.*, cette épaisseur est de 1 nm environ [128]. En admettant cela, on peut calculer  $\varepsilon_i$ . La valeur obtenue est de 4.

Si à présent, on réutilise cette valeur pour calculer l'épaisseur de la couche d'interface sous l'application d'un champ électrique, on obtient  $d_i(800 \text{ kV/cm}) = 0.1 \text{ nm}$ . Cette valeur s'approche de celles qui sont données par Black *et al.* dans le cas d'une interface due à l'accumulation de porteurs dans l'électrode [130]. On peut donc supposer la chose suivante :

A champ nul, la contribution interfaciale est divisée en deux parties, la "dead layer" (dans le BST), et l'accumulation de porteurs (dans l'électrode de Pt). Sous l'application d'un champ électrique, la participation de la "dead layer" devient plus faible. En effet, le champ électrique induit un déplacement de l'ion central dans la maille cristalline. Mais à partir d'une certaine valeur cet ion ne peut plus se déplacer, car il ne peut sortir de la maille cristalline. La variation de moment dipolaire relative à ce déplacement va donc arriver à saturation. Tout va donc se passer comme si la polarisabilité était réduite dans le matériau. Natori *et al.* ont montré que la "dead layer" avait un effet d'autant plus marqué pour des matériaux à forte polarisabilité [128]. La réduction artificielle de celle-ci par l'application d'un champ électrique nous mène donc à la diminution de la contribution de "dead layer", et il ne subsiste plus alors que la contribution de l'électrode.

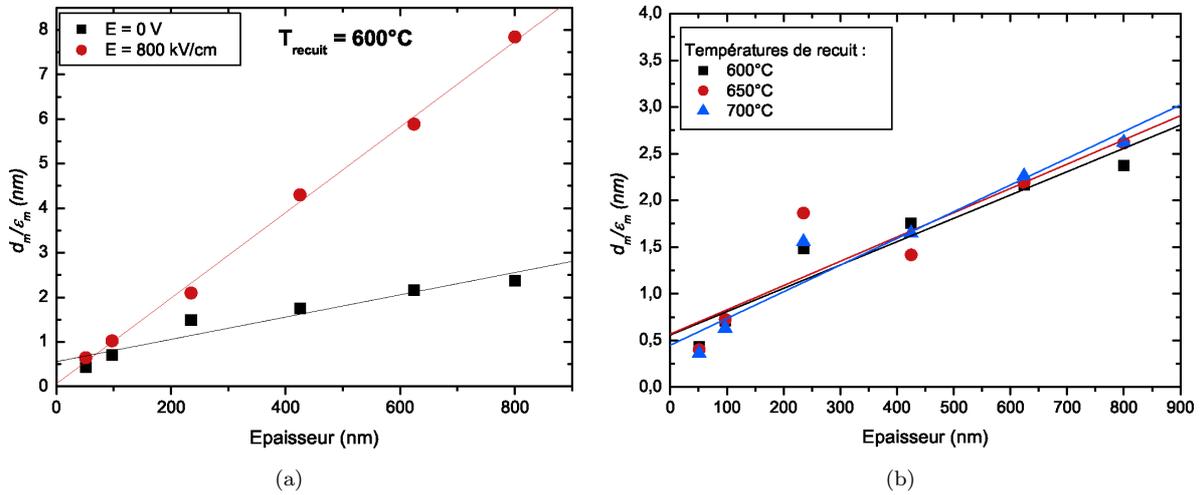


FIGURE 5.5 – Variations de  $d_m/\epsilon_m$  en fonction de  $d_m$ , pour (a) différentes valeurs de champ électrique ou (b) différentes températures de recuit.

Considérons à présent l'effet du recuit sur la permittivité volumique et la contribution interfaciale. Nous avons tracé en figure 5.5(b) l'évolution de  $d_m/\epsilon_m$  en fonction de  $d_m$ , pour trois températures de recuit,  $600^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ .

Nous pouvons noter dans un premier temps que la contribution interfaciale ne semble pas influencée par le recuit. Les valeurs de  $2d_i/\epsilon_i$  sont toutes très proches de  $0.5 \text{ nm}$ , ce qui fait que pour une épaisseur  $d_i$  supposée égale à  $1 \text{ nm}$ , la permittivité d'interface sera proche de 4.

Intéressons nous maintenant à la permittivité volumique. Les trois droites obtenues par régression linéaire présentent des pentes sensiblement différentes, ce qui laisse supposer une différence de permittivité volumique selon le recuit. Il s'avère en effet après extraction que le recuit a un effet sur  $\epsilon_m$ . Lee *et al.* ont montré qu'une augmentation de température menait à l'augmentation de  $\epsilon_m$ , grâce à l'amélioration de la qualité cristalline du matériau [129]. Dans notre cas, il s'agit du contraire, la permittivité volumique décroît avec la température de recuit. Nous avons représenté son évolution en figure 5.6.

Comme nous le disions plus haut,  $\epsilon_m$  diminue en fonction de la température de recuit. Une explication

peut être avancée grâce à la présence de contraintes homogènes dans les couches de BST considérées. Dans le chapitre précédent, nous avons pu montrer la présence de déformations homogènes  $\varepsilon_h$  égales à 0.15 % dans une couche de 500 nm recuite à 535°C. La génération de ces déformations avait alors été principalement attribuée à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le film de BST. Cela est probablement toujours le cas dans la présente étude, mais nous avons en outre un effet provenant du recuit. En effet, rappelons l'expression de la déformation homogène *hors-plan*  $\varepsilon^{\Delta th}$  liée à la dilatation thermique des matériaux :

$$\varepsilon^{\Delta th} = (\alpha_{film} - \alpha_{substrat}) \cdot (T - T_R) \tag{5.4}$$

où  $T_R$  est la température de recuit, et  $\alpha_{film}$  et  $\alpha_{substrat}$  les coefficients de dilatation thermique du film contraint et du substrat.

Le substrat possède un coefficient de dilatation thermique plus faible que la couche mince de BST. Par conséquent, lors du retour à température ambiante après le recuit le film de BST sera maintenu en tension dans le plan du fait de cette différence. Considérant que le matériau ferroélectrique est dans un régime élastique, la tension dans le plan sera équivalente à une compression hors-plan<sup>2</sup>. Ainsi, l'équation (5.4) montre que plus la température de recuit sera élevée, plus le matériau sera comprimé dans son épaisseur, et plus il sera en tension dans le plan. Ban *et al.* ont calculé par approche phénoménologique l'effet d'une déformation en tension dans le plan sur la constante diélectrique hors-plan [119]. Ils ont ainsi pu montrer que la permittivité était réduite à cause de ce phénomène.

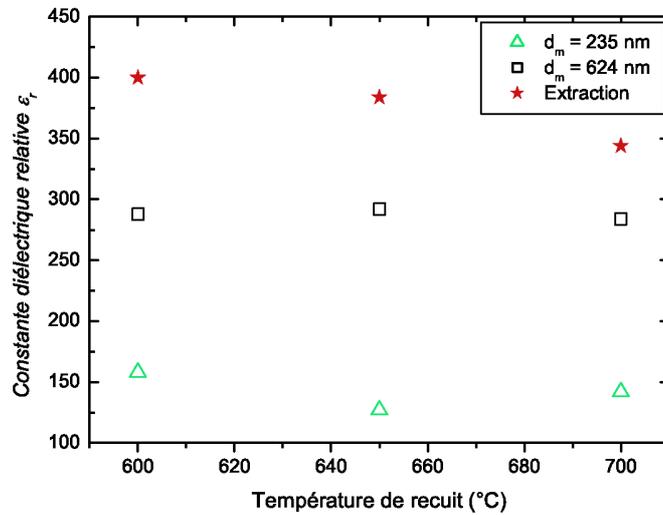


FIGURE 5.6 – Evolution de la permittivité volumique  $\varepsilon_m$  en fonction de la température de recuit. A titre comparatif, les constantes diélectriques relatives mesurées sur des couches de BST épaisses de 235 nm et 624 nm ont été reportées. L'effet de l'interface est directement visible de cette manière.

Nous avons pu voir que la présence supposée de déformations homogènes faisait se dégrader la permittivité volumique. Toutes les mesures ont été effectuées jusqu'à présent sur des capacités MIM. De cette manière, nous n'avons eu accès qu'à la constante diélectrique hors-plan  $\varepsilon_{33}$ . Les couches minces de BST étudiées sont déformées en tension dans le plan. Il est donc légitime de savoir l'impact sur une mesure dans le plan. C'est ce que nous nous proposons de caractériser dans la partie qui suit.

2. Le chapitre 4 fournira une explication plus détaillée de ces phénomènes.

## 5.4 Comparaison entre structures MIM et planaires

Sur une structure planaire, la distribution de champ est différente de celle d'une structure MIM. La contribution interfaciale caractérisée précédemment devrait *a priori* être moins pénalisante. C'est ce que nous nous proposons de déterminer dans la partie qui suit, en comparant les résultats obtenus sur des capacités MIM avec des capacités planaires (peignes interdigités).

### 5.4.1 Calcul de $\varepsilon_{11}$ par transformation conforme

La mesure diélectrique sur une structure planaire permet d'obtenir une certaine valeur de capacité. Cependant, il faut être conscient que cette valeur n'est pas représentative uniquement de la couche mince ferroélectrique. La distribution de champ électrique va englober toutes les couches environnantes des électrodes.

Si l'on souhaite connaître les propriétés diélectriques du BST, il est donc nécessaire d'extraire sa contribution par une méthode appropriée. La transformation conforme est une de ces méthodes. Il s'agit d'une transformation mathématique permettant de considérer une structure planaire sous la forme d'une structure MIM. Le principe de base est représenté en figure 5.7.

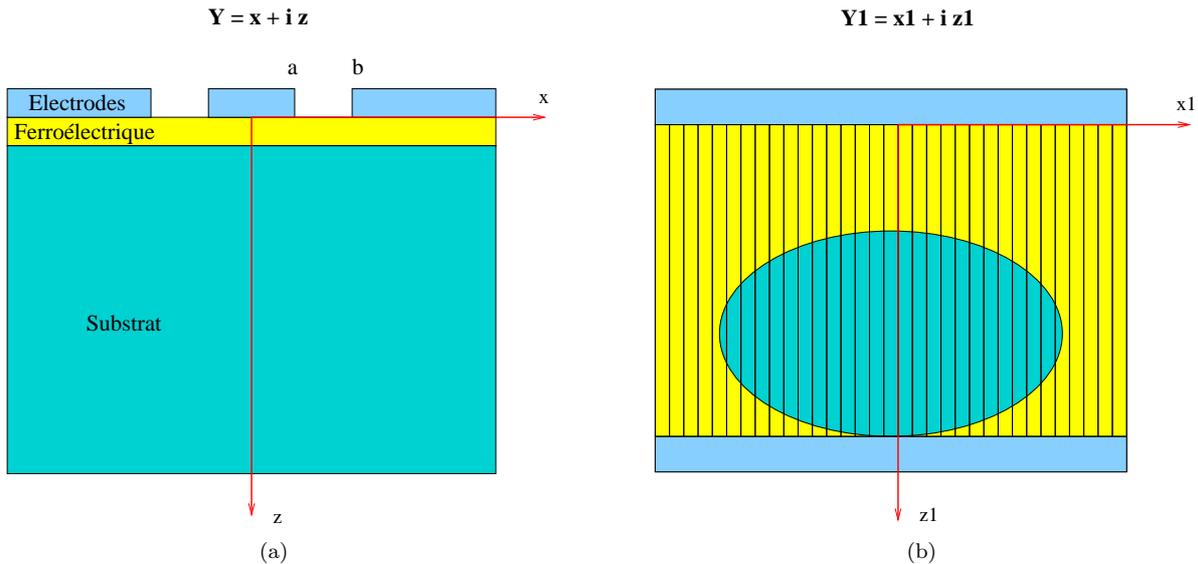


FIGURE 5.7 – Schéma explicatif de la transformation conforme, dans le cas d'une structure à guide d'ondes coplanaire.

Prenons l'exemple simple d'un guide d'ondes coplanaire. Il est constitué d'un ruban central (électrode de signal) et de deux rubans latéraux (électrodes de masse). La structure est symétrique. On définit un repère dont l'axe des abscisses ( $Ox$ ) se situe dans le plan d'interface électrode/ferroélectrique; l'axe des ordonnées ( $Oz$ ) sépare la structure verticalement en deux.

Chaque point du repère peut donc être défini par un nombre complexe  $Y = x + iz$ . Le principe de la transformation conforme est d'effectuer une bijection entre le repère d'origine où la structure est planaire (figure 5.7(a)), et le repère de destination où la structure est de type MIM (figure 5.7(b)). La transformation mathématique proposée par Wen *et al.* pour un guide d'ondes coplanaire est la suivante [132] :

$$dY_1 = \frac{dY}{\sqrt{(Y^2 - a^2)(Y^2 - b^2)}} \quad (5.5)$$

où  $Y_1$  est la position de chaque point dans le repère de destination ( $Y_1 = x_1 + iz_1$ ),  $a$  et  $b$  sont des distances caractéristiques de la ligne coplanaire (voir figure 5.7(a)).

Une fois la transformation mathématique effectuée, on s'aperçoit que l'interface avec le substrat n'est plus linéaire, mais suit la courbe d'une ellipse. Pour calculer la capacité planaire, on la subdivise donc en plusieurs capacités de largeurs infinitésimales en parallèle.

L'équation (5.5) n'est valable que pour une structure de guide d'ondes coplanaire. Dans notre cas, nous avons utilisé pour la mesure des peignes interdigités. Gevorgian *et al.* ont proposé une méthode de transformation conforme adaptée à ce type de capacités [133]. C'est la méthode qui a été utilisée pour extraire la permittivité  $\varepsilon_{11}$  ici.

Nous avons représenté en figure 5.8 les constantes diélectriques extraites pour deux épaisseurs, à différentes températures de recuit. Les résultats montrent de manière immédiate qu'il semble y avoir un effet de taille dans les structures planaires, de la même manière que pour les structures MIM. En effet, plus l'épaisseur de la couche est réduite, plus la distribution de lignes de champ dans la couche de BST s'approchera de celle d'une structure MIM. De cette façon, la contribution interfaciale avec l'électrode prendra plus de place dans la réponse diélectrique.

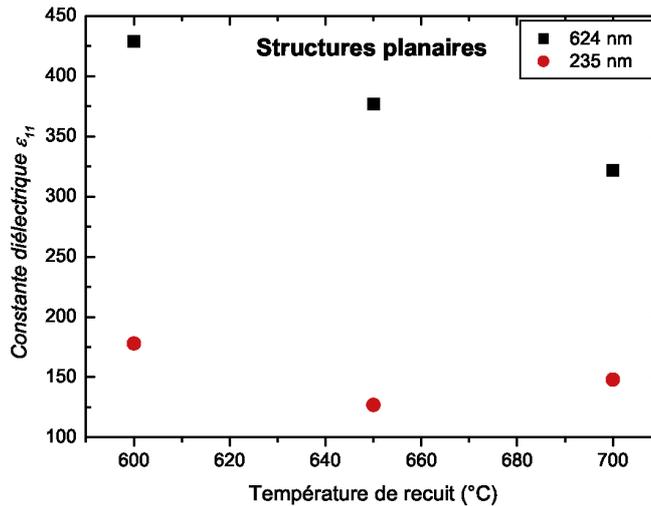


FIGURE 5.8 – Evolution des permittivités hors-plan et dans le plan. Les valeurs mesurées sont comparées avec le modèle phénoménologique.

Nous observons en outre une évolution en fonction de la température de recuit, similaire à ce qui a été montré sur capacités MIM. La constante diélectrique  $\varepsilon_{11}$  est de plus en plus faible au fur et à mesure que la température de recuit est élevée. Les travaux de Ban *et al.* montrent que l'application d'une déformation en tension dans le plan provoque également la diminution de la constante diélectrique dans le plan pour les couches de BST [119]. C'est ce que nous nous proposons de quantifier dans la partie qui suit.

#### 5.4.2 Comparaison de $\varepsilon_{11}$ avec $\varepsilon_{33}$

Jusqu'à présent, nous avons pu montrer qu'il existait un effet d'interfaces dans les couches minces de BST, visible notamment dans des structures MIM, mais également dans des structures de capacités planaires. Après le retrait de cet effet d'interface de la contribution volumique, il a été montré que les déformations apportées par la différence de dilatation thermique avec le substrat menaient à une réduction des constantes diélectriques hors-plan et dans le plan.

## 5.4 Comparaison entre structures MIM et planaires

Nous nous proposons ici de comparer les résultats obtenus sur capacités MIM et planaires, afin de déterminer s'il existe ou non une anisotropie diélectrique dans les couches minces de BST que nous avons déposées. L'étude sera menée sur des couches de BST épaisses de 624 nm. Il sera supposé pour les structures planaires que les effets d'interfaces sont négligeables à cette épaisseur.

L'effet des déformations homogènes sur les propriétés électriques du BST a été étudié par Ban *et al.* [119]. Les auteurs ont utilisé une approche phénoménologique pour définir l'impact d'une déformation sur les paramètres de la théorie de Landau (voir chapitre 2). Le calcul de ces paramètres renormalisés a permis de définir les expressions des constantes diélectriques hors-plan et dans le plan. Pour notre cas, où le matériau est déformé en tension dans le plan (matériau en phase  $aa$ ), les expressions sont les suivantes :

$$\frac{\varepsilon_{33}}{\varepsilon_0} = \frac{1}{2\varepsilon_0(a_3^* + 2a_{13}^*P_{aa}^2)} \quad (5.6)$$

$$\frac{\varepsilon_{11}}{\varepsilon_0} = \frac{1}{2\varepsilon_0[a_1^* + (a_{12}^* + 6a_{11}^*)P_{aa}^2]} \quad (5.7)$$

où les  $a_i^*$  et  $a_{ij}^*$  sont les coefficients de raideurs calculés à partir de la déformation homogène  $\varepsilon^{\Delta th}$ , et  $P_{aa}^2$  est la polarisation spontanée en phase  $aa$ .

Pour calculer certains de ces coefficients, il nous faut connaître la déformation homogène dans le plan, qui elle-même nécessite de connaître le coefficient de dilatation thermique du film mince. Cette mesure n'ayant pas été effectuée sur les échantillons de cette étude, nous utiliserons le coefficient de dilatation thermique déterminé dans le chapitre précédent pour une couche de 500 nm, à savoir  $13.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . De cette manière on peut calculer les déformations homogènes dans le plan pour les trois températures de recuit. Les valeurs obtenues sont de 0.33 %, 0.36 % et 0.39 % respectivement pour les recuits à 600°C, 650°C et 700°C. L'accroissement des déformations en fonction de la température de recuit laissent présager une diminution des permittivités hors-plan et dans le plan. Les valeurs théoriques de ces permittivités ont été calculées d'après les équations (5.6) et (5.7), et ont été confrontées aux valeurs expérimentales. Les résultats sont reportés dans la figure 5.9 ci-après.

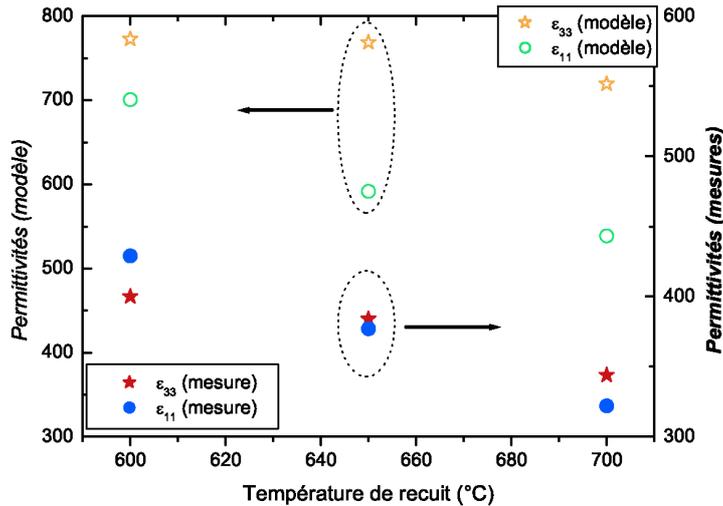


FIGURE 5.9 – Evolution des permittivités hors-plan et dans le plan. Les valeurs mesurées sont comparées avec le modèle phénoménologique.

La première chose que nous pouvons noter, c'est l'écart qui existe entre les valeurs mesurées et celles obtenues d'après le modèle. Rappelons cependant que le modèle est bâti sur des couches minces de

BST épitaxiée selon l'orientation (001). Dans notre cas, il ne s'agit pas d'épitaxie, mais d'un dépôt sous phase amorphe suivi d'un recuit de cristallisation. De ce fait, à moins d'une cristallisation qui suivrait le paramètre de maille du matériau sous-jacent, il n'y a aucune raison pour que le BST soit cristallisé selon une unique orientation. Nous vérifierons dans le chapitre suivant que la cristallisation des couches s'effectue dans le volume de la couche mince. Le matériau a donc plus de chances d'être polycristallin.

Nous pouvons d'ailleurs le vérifier sur les diagrammes de diffraction (figure 5.10) réalisés sur deux températures de recuit (600°C et 700°C), et sur des capacités MIM et planaires (dans un cas Platine sous-jacent et dans l'autre TiO<sub>2</sub> sous-jacent). Toutes les orientations possibles sont présentes, il n'existe pas d'orientation préférentielle.

D'autre part, nous avons pu montrer dans le chapitre précédent que les couches de BST possédaient des valeurs de déformations inhomogènes non négligeables (proches de 0.3 %). Ce type de déformation est connu pour faire chuter la constante diélectrique. Il est donc possible que ce soit une autre origine à l'écart observé entre le modèle et l'expérience.

La seconde observation que nous pouvons faire sur cette figure concerne la tendance qu'ont les quatre courbes en fonction de la température de recuit. Comme nous l'avons déjà dit plus haut, l'augmentation de cette température induit l'augmentation des déformations homogènes dans le plan. La conséquence est un abaissement de la constante diélectrique à la fois hors-plan mais aussi dans le plan.

Enfin, le modèle prédit un écart entre  $\epsilon_{11}$  et  $\epsilon_{33}$ , autrement dit un effet d'anisotropie. Dans notre cas, en comparant la permittivité dans le plan extraite par transformation conforme et la permittivité hors-plan décorrélée des effets d'interface, il n'est pas possible de conclure quant à une anisotropie. Les valeurs sont en effet très similaires. L'aspect polycristallin de la couche de BST permet également d'expliquer cela. Les orientations cristallines étant aléatoires dans le volume du film, une mesure dans le plan sera équivalente à une mesure hors-plan.

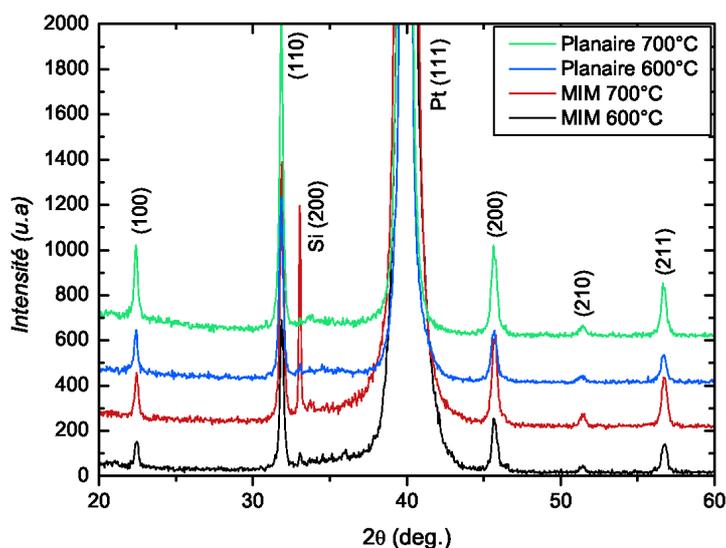


FIGURE 5.10 – Comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X de couches de BST recuites à 600°C ou 700°C, sur des structures de capacités MIM ou planaires. Le changement de matériau sous-jacent (Pt dans un cas et TiO<sub>2</sub> dans l'autre) ne semble pas influencer la croissance cristalline.

---

## 5.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons pu rendre compte d'un effet d'interface qui dégrade les propriétés dans les couches minces. En effet, comparativement aux céramiques, les dimensions sont telles que les effets des interfaces ne peuvent plus être négligés dans les mesures.

La caractérisation de ce phénomène a été effectuée grâce à une étude sur des capacités MIM ayant chacune une épaisseur de BST différente. De cette façon nous avons pu montrer que les films de BST étaient constitués :

- d'une contribution volumique, pour laquelle la constante diélectrique approche 400 (pour un recuit effectué à 600°C),
- d'une contribution interfaciale, où la couche est épaisse de 1 nm et possède une permittivité de 4.

Nous avons alors étudié l'effet qu'avait l'application d'un champ électrique sur ces deux contributions. La constante diélectrique volumique était alors réduite à 100, tandis que l'épaisseur de la couche d'interface était ramenée à 0.1 nm, montrant ainsi que l'effet de "dead layer" était annulé.

L'effet du recuit de cristallisation a ensuite été étudié. Il a pu être montré dans un premier temps que ce recuit n'avait pas ou peu d'effet sur la contribution interfaciale. Par contre, nous avons pu montrer que pour des températures de recuit de plus en plus élevées, la constante diélectrique volumique du BST était réduite. Ce phénomène a été attribué à la présence de déformations homogènes dans la couche, liées à la différence de dilatation thermique avec le substrat.

L'effet de ces déformations a été également caractérisé sur des structures planaires. Les résultats ont été comparés avec un modèle utilisant une approche phénoménologique. De cette manière, nous avons pu vérifier que le modèle prédisait bien l'effet du recuit sur les constantes diélectriques hors-plan ( $\epsilon_{33}$ ) et dans le plan ( $\epsilon_{11}$ ). Un écart a cependant été observé entre la théorie et la mesure. Il a été attribué à la présence de défauts dans les couches minces, et à leur caractère polycristallin.

D'autre part, nous avons pu montrer qu'il n'y avait *a priori* pas d'effet d'anisotropie dans les couches minces, du fait de la similitude entre les valeurs de  $\epsilon_{33}$  (valeur décorrélée des effets d'interface) et  $\epsilon_{11}$ . Notons tout de même que sans décorrélation des effets d'interfaces, il semble exister une anisotropie. Elle provient simplement du fait que pour une structure planaire, la distribution de champ électrique dans les structures planaires est telle qu'elle prend moins en compte la contribution interfaciale.

Le recuit semble donc avoir un effet important sur la réponse diélectrique. Dans le chapitre qui suit, nous nous proposons d'étudier son influence sur celle-ci, à travers une étude microstructurale.



## Chapitre 6

# Amélioration du facteur de mérite dans les couches minces de BST par cristallisation partielle

*Dans le chapitre précédent, nous avons pu montrer l'influence de l'épaisseur sur les différents paramètres diélectriques, et notamment le facteur de mérite.*

*Le chapitre qui suit met l'accent sur l'amélioration des propriétés diélectriques grâce au recuit de cristallisation. Nous montrerons dans cette partie comment, en recuisant partiellement une couche mince de  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST) déposée amorphe, il est possible d'obtenir conjointement une tunabilité élevée et des pertes diélectriques faibles.*

### 6.1 Bibliographie

#### 6.1.1 Problématique

Comme nous avons pu le voir auparavant, le BST dans sa composition 70/30 a des propriétés intrinsèques très attractives pour le composant que nous souhaitons fabriquer (forte permittivité, forte tunabilité, comportement paraélectrique à température ambiante...). Il possède cependant comme toute pérovskite une propriété dont il est difficile de s'affranchir : la constante diélectrique et la tunabilité augmentent conjointement avec les pertes  $\tan \delta$  [37]. Ce phénomène constitue évidemment un problème majeur pour le développement d'applications dans les gammes Radio Fréquences, où forte tunabilité et faibles pertes diélectriques sont requises.

#### 6.1.2 Etat de l'art

Pour parvenir à obtenir un compromis entre une bonne tunabilité et de faibles pertes  $\tan \delta$ , deux axes principaux peuvent être considérés :

- le **dopage**, ou la substitution d'atomes au sein de la maille pérovskite,
- l'utilisation de **matériaux composites** (mélange d'un ferroélectrique avec un diélectrique).

#### Couches minces dopées

De manière générale, beaucoup d'auteurs se sont intéressés à la substitution d'atomes dans la maille pérovskite pour améliorer les performances diélectriques des ferroélectriques. Le plus souvent, les recherches se sont portées sur la substitution sur le site B (en l'occurrence le  $Ti^{4+}$  dans le cas du BST) [69, 134–139]. Quelques groupes se sont cependant intéressés au dopage du site A ( $Ba^{2+}$  ou  $Sr^{2+}$ )

avec notamment du K [63], du Bi [140] ou encore du La [141]. Enfin Wang *et al.* [142] ont investigué l'effet d'un co-dopage sur les sites A et B par des ions Erbium (Er). Ils ont montré que contrairement à un dopage simple (site A ou B), les pertes et les courants de fuites étaient considérablement réduits, et les performances diélectriques maintenues.

Deux interprétations ont été proposées concernant l'influence positive de cette substitution ionique sur les propriétés diélectriques. Cole *et al.* [136] ont mené une étude sur des couches minces de  $\text{Ba}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{TiO}_3$  dopées au La. Ils ont démontré que les espèces possédant une charge inférieure à  $4^+$  se substituaient aux ions  $\text{Ti}^{4+}$  et se comportaient comme accepteurs d'électrons. En effectuant cette substitution, les accepteurs évitent la réduction de  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$  et neutralisent le rôle de donneur des lacunes d'oxygène. Les pertes diélectriques, qui sont entre autres générées par le déplacement des électrons sur les sites B, se voient alors réduites.

Dans le cas d'un dopage sur le site A, l'explication est similaire (les électrons peuvent également se déplacer sur les sites  $\text{A}^{2+}$ ). Sun *et al.* [63] ont cependant montré qu'il était préférable de doper le site A, car les ions prenant la place de  $\text{Ti}^{4+}$  (site B) "cassent" le mode de vibration Ti-O, provoquant ainsi un décalage de  $T_c$  vers les basses températures et une baisse de la tunabilité.

Wang *et al.* [139] ont enfin proposé une explication supplémentaire, à travers une étude du dopage de couches minces de  $\text{Ba}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{TiO}_3$  par des ions Yttrium (Y). Outre le fait de limiter la mobilité des électrons sur les sites B comme démontré par Cole *et al.* [136], les ions  $\text{Y}^{3+}$  réduisent les contraintes de tension qui sont dues au désaccord de paramètre de maille avec le substrat. La figure 6.1 montre effectivement l'influence bénéfique du dopage en Y sur la contrainte dans la maille cristalline. Les contraintes homogènes étant connues pour faire diminuer la constante diélectrique [49], leur atténuation par dopage permet donc d'expliquer l'amélioration des performances du matériau.

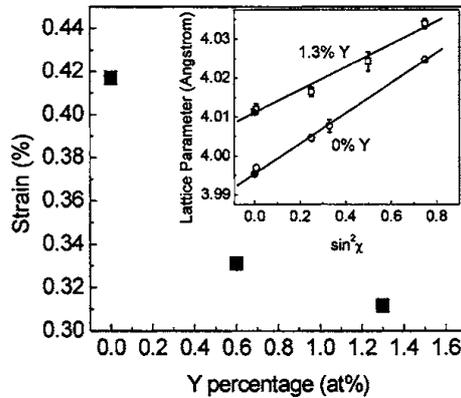


FIGURE 6.1 – Contrainte élastique mesurée par méthode de  $\sin^2(\psi)$ , en fonction du dopage en Y. La figure insérée représente l'évolution du paramètre de maille en fonction de  $\sin^2(\psi)$  [139].

### Matériaux composites

Dans cette partie nous ne détaillerons pas les nombreuses études faites sur les matériaux composites massifs, mais nous focaliserons plutôt sur les couches minces de BST.

Les premiers travaux qui ont été effectués sur le mélange de phases dans les couches minces ferroélectriques ont eu lieu au début des années 2000, avec notamment ceux de Cole *et al.* [143]. En cherchant à doper fortement du BST en Mg, les auteurs sont parvenus à faire apparaître une phase de MgO et obtenir ainsi de bonnes propriétés diélectriques. Dans un autre papier du même groupe, des échantillons de BST-MgO composite ont été fabriqués sous forme massive et en couches minces [108]. Une fois encore

il a été montré que le fait d'ajouter un matériau diélectrique dans le BST permettait de faire baisser considérablement ses pertes diélectriques tout en conservant une bonne tunabilité.

Depuis lors, les études qui ont suivi se sont majoritairement concentrées sur l'ajout de MgO dans les matériaux ferroélectriques [108, 143–149]. Certains groupes ont néanmoins proposé l'utilisation d'un matériau légèrement variable avec de très faibles pertes (le  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  ou BZN) pour fabriquer des multicouches avec du BST [150, 151].

Trois grandes familles de composites ont été recensés par Tagantsev *et al.* [37] :

- Les multicouches,
- Les composites colonnaires,
- Les inclusions sphériques.

Cependant, pour ce qui est de la fabrication en couches minces, la littérature n'en recense que deux types. La plus répandue, car la plus simple, reste de déposer alternativement des couches de diélectrique et de matériau ferroélectrique; nous montrerons par la suite que ce type de composite n'est pas le plus indiqué pour les applications qui nous intéressent. D'autre part, même si cela nécessite souvent une étape supplémentaire de photo-lithographie, certains groupes ont développé des composites sous forme colonnaire [147, 148].

Une étude intéressante a notamment été publiée par Yamada *et al.*. Les auteurs ont pu déposer des composites colonnaires BST amorphe / BST cristallisé [147]. Le processus de fabrication était le suivant :

1. Epitaxie de l'électrode inférieure de SRO sur un substrat de STO,
2. Dépôt de résine et insolation pour générer les motifs en forme de lignes,
3. Dépôt de 7 nm de BST amorphe, puis lift-off → Il reste des lignes de BST amorphe sur le SRO,
4. Dépôt de 150 nm de BST,
5. Recuit → Le matériau reste amorphe sur les lignes de BST amorphe, et croît en épitaxie sur le SRO épitaxié,
6. Dépôt de l'électrode supérieure en Pt.

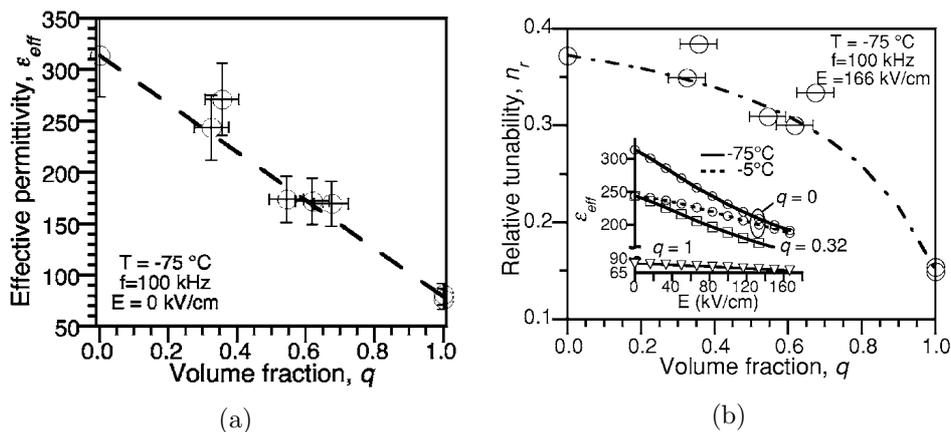


FIGURE 6.2 – Evolution (a) de la permittivité et (b) de la tunabilité en fonction du ratio  $q$  de BST amorphe. Les mesures expérimentales sont comparées au modèle développé par Sherman *et al.* [152]. La figure en insert de (b) représente la variation de la permittivité en fonction du champ, pour différentes températures, et à différents ratio  $q$  [147].

La structure est donc au final de type colonnaire (alternance de colonnes amorphes et cristallines). Les résultats diélectriques présentés dans la figure 6.2 montrent que pour une couche mince possédant 70% de matériau amorphe, la permittivité est divisée par deux et la tunabilité reste relativement élevée.

Les auteurs n'ont malheureusement pas décrit le comportement des pertes diélectriques en fonction de  $q$ . On peut néanmoins supposer qu'elles varient de la même manière que la permittivité [37] et qu'elles sont donc réduites de manière significative pour une concentration de 70% en matériau amorphe.

### 6.1.3 Modélisation des composites

L'utilisation de matériaux composites semble donc être une voie intéressante pour réduire les pertes diélectriques tout en conservant une tunabilité convenable. Après avoir passé en revue une partie des travaux menés sur le sujet, il semble utile d'expliquer les phénomènes physiques mis en jeu dans ces matériaux.

Plusieurs auteurs ont proposé une modélisation de la réponse diélectrique pour un mélange de deux matériaux ou phases<sup>1</sup>, notamment Bruggeman en 1935 [153] qui utilisait alors deux diélectriques linéaires. Yu *et al.* ont adressé la même question au début des années 1990 en s'attachant cette fois-ci à la réponse diélectrique de composites dits "non-linéaires" [154, 155]. Leurs travaux portaient sur différentes sortes de composites (cylindres, cylindres concentriques, inclusions sphériques, sphères concentriques...). Plus récemment, Sherman *et al.* du Laboratoire de Céramiques de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) ont étudié de façon plus précise l'ajout de matériaux diélectriques linéaires dans des ferroélectriques [152].

Cette partie a pour but de décrire brièvement les calculs permettant d'obtenir la permittivité diélectrique ainsi que les pertes dans les matériaux composites de types **colonnaire**, **multicouche** et **"inclusions sphériques"** (la tunabilité étant déduite de la permittivité).

Nous prendrons certaines hypothèses de départ pour expliciter ces calculs :

- Les ferroélectriques sont dans leur phase paraélectrique,
- Ils sont considérés comme étant isotropes d'un point de vue diélectrique,
- Il n'y a pas de mélange de phases entre ferroélectrique et diélectrique, ce qui veut dire en d'autres termes que l'interface entre les deux matériaux est parfaitement définie<sup>2</sup>.

#### Composites colonnaires

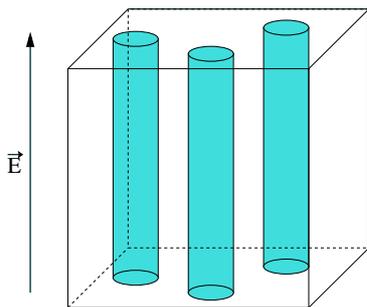


FIGURE 6.3 – Schéma d'un composite à structure colonnaire.

Nous commencerons par décrire la structure colonnaire (figure 6.3), car il s'agit de la plus simple à modéliser. Le champ électrique moyen  $\bar{E}$  est en effet uniforme selon l'axe  $z$  (axe perpendiculaire au plan des électrodes). Il possède une valeur moyenne égale à  $\bar{E} = U/h$ , où  $U$  est la tension appliquée et  $h$  la distance entre les électrodes.

En utilisant un modèle électrique simple de capacités et résistances en parallèle, nous extrayons la constante diélectrique effective  $\varepsilon_{eff}^{col}(q, \bar{E})$  dépendante du ratio  $q$  et du champ électrique moyen  $\bar{E}$  :

$$\varepsilon_{eff}^{col}(q, \bar{E}) = (1 - q) \cdot \varepsilon_f(\bar{E}) + q \cdot \varepsilon_d \quad (6.1)$$

du champ électrique.

Notons qu'il est possible de simplifier cette relation car en règle générale  $\varepsilon_f \gg \varepsilon_d$ . Cela implique que jusqu'à des concentrations  $q$  "relativement" élevées,  $1 - q \gg \varepsilon_f / \varepsilon_d$  et l'équation 6.1 devient :

1. Notons que concernant les modèles, la littérature ne fait pas de distinction entre composites massifs et en couches minces. Les théories utilisées fonctionnent en effet aussi bien dans un cas que dans l'autre.  
 2. Cette hypothèse a pu être vérifiée expérimentalement par plusieurs auteurs [144, 156, 157].

$$\varepsilon_{eff}^{col}(q, \bar{E}) \simeq (1 - q) \cdot \varepsilon_f(\bar{E}) \quad (6.2)$$

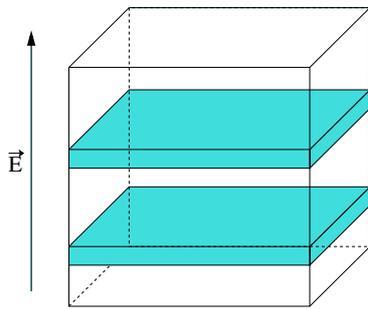
Les pertes diélectriques sont calculées de la même manière, et l'on obtient :

$$\tan\delta_{eff}^{col}(q) = \frac{(1 - q) \cdot \tan\delta_f \varepsilon_f(0) + q \cdot \tan\delta_d \varepsilon_d}{(1 - q) \cdot \varepsilon_f(0) + q \cdot \varepsilon_d} \quad (6.3)$$

En utilisant la même approximation que précédemment, il vient :

$$\tan\delta_{eff}^{col}(q) \simeq \tan\delta_f \quad (6.4)$$

### Composites multicouches



La structure composite de type multicouches (figure 6.4) diffère de la précédente car le champ n'est pas continu le long de l'axe z, du fait des interfaces entre chaque couche. La condition de continuité du déplacement électrique écrite sous la forme

$$\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_b \cdot E_f + P_f(E_f) = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_d \cdot E_d \quad (6.5)$$

et l'équation du champ moyen

$$\bar{E} = (1 - q) \cdot E_f + q \cdot E_d \quad (6.6)$$

FIGURE 6.4 – Schéma d'un composite à structure multicouches.

nous permettent de déterminer l'évolution de la permittivité effective  $\varepsilon_{eff}^{multi}(q, \bar{E})$  de ce type de composite :

$$\varepsilon_{eff}^{multi}(q, \bar{E}) = \left( \frac{1 - q}{\varepsilon_f(E_f)} + \frac{q}{\varepsilon_d} \right)^{-1} \quad (6.7)$$

Ici,  $P_f$  est la polarisation due au ferroélectrique ;  $E_f$  et  $E_d$  sont respectivement les champs électriques présents dans le matériau ferroélectrique et dans le diélectrique.  $\varepsilon_b$  est la constante diélectrique liée au mode optique "dur" des phonons (mode de vibration de la maille cristalline non-ferroélectrique<sup>3</sup>). Quant aux pertes, elles sont exprimées de la manière suivante :

$$\tan\delta_{eff}^{multi}(q) = \frac{(1 - q) \cdot \tan\delta_f \varepsilon_d + q \cdot \tan\delta_d \varepsilon_f(0)}{(1 - q) \cdot \varepsilon_d + q \cdot \varepsilon_f(0)} \quad (6.8)$$

### Composites avec inclusions sphériques

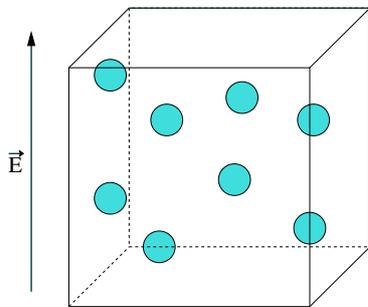


FIGURE 6.5 – Schéma d'un composite avec inclusions sphériques.

Dans le cas d'un modèle d'inclusions sphériques (figure 6.5), le calcul analytique n'est possible en théorie que pour la cas où la concentration de diélectrique est faible ( $q \leq 20\%$ ).

Dans ce cas précis, chaque sphère peut être considérée comme baignant dans un champ électrique homogène. Cette hypothèse de départ permet de considérer le problème électrostatique de façon simplifiée, les  $n$  inclusions sphériques de volumes  $\Omega$  qui baignent dans le volume total  $V$  étant remplacées par une unique inclusion sphérique de volume  $n\Omega$  dans le même volume  $V$ . De plus, pour de faibles variations de permittivité,  $\varepsilon_{eff}^{sph}(q, \bar{E})$  peut être développé en terme de  $\bar{E}^2$  (approximation parabolique aux faibles champs de polarisation) :

$$\varepsilon_{eff}^{sph}(q, \bar{E}) = \varepsilon_{f,0}(q) + \mu_{eff}(q) \cdot \bar{E}^2 \quad (6.9)$$

3. Etant donné que  $\varepsilon_f \gg \varepsilon_b$ , on néglige souvent  $\varepsilon_b$  dans les calculs de permittivité.

où  $\varepsilon_{f,0}(q)$  est la constante diélectrique à champ nul et  $\mu_{eff}(q)$  est le coefficient effectif de non-linéarité diélectrique. En utilisant la même approximation que précédemment (i.e.  $\varepsilon_f \gg \varepsilon_d$ ), il vient l'expression de  $\varepsilon_{eff}^{sph}(q, \bar{E})$  pour de faibles dilutions de diélectrique [152] :

$$\varepsilon_{eff}^{sph}(q, \bar{E}) = \varepsilon_f(\bar{E}) \cdot (1 - 1.3q) - 0.2q \cdot \varepsilon_{f,0} \quad (6.10)$$

Les pertes diélectriques sont données par l'expression suivante :

$$\tan\delta_{eff}^{sph}(q) = \tan\delta_f \cdot \left[ 1 - q \cdot \frac{9\varepsilon_d\varepsilon_{f,0}}{(\varepsilon_d + 2\varepsilon_{f,0})^2} \right] + q \cdot \tan\delta_d \frac{9\varepsilon_d\varepsilon_{f,0}}{(\varepsilon_d + 2\varepsilon_{f,0})^2} \quad (6.11)$$

Dans le cas où  $q$  est supérieur à 20%, le calcul de la permittivité effective requiert l'utilisation d'une méthode d'approximation de milieu effectif (**E**ffective **M**edium **A**pproach). L'approche **EMA** développée par Bruggeman a été sans conteste la plus populaire pour définir notamment des composites à inclusions sphériques [153]. L'idée initiale de ce modèle a été de considérer la polarisation globale du matériau comme invariante lors de l'addition d'inclusions sphériques. Cette condition peut être écrite de la façon suivante :

$$\Delta\mathbf{P}_d \cdot q + \Delta\mathbf{P}_f \cdot (1 - q) = 0 \quad (6.12)$$

Malheureusement, Bruggeman n'a développé le modèle que pour un cas de mélange de deux matériaux linéaires. Dans le cas d'un mélange Diélectrique (linéaire) - Ferroélectrique (non-linéaire), le calcul s'avère plus fastidieux. Sherman *et al.* [152] ont développé récemment une méthode d'approximation de milieu effectif *modifiée* (**M**odified **E**ffective **M**edium **A**pproach), basée sur la conservation des énergies stockées et dissipées. Cette condition s'écrit de façon similaire à celle de l'équation 6.12 :

$$\Delta W_d \cdot q + \Delta W_f \cdot (1 - q) = 0 \quad (6.13)$$

$$\Delta \dot{W}_d \cdot q + \Delta \dot{W}_f \cdot (1 - q) = 0 \quad (6.14)$$

où  $\Delta W_f$  et  $\Delta W_d$  sont les variations d'énergie électrique stockée induites par l'insertion des sphères et  $\Delta \dot{W}_f$  et  $\Delta \dot{W}_d$  sont les variations d'énergie dissipée correspondantes. Après calcul, la permittivité effective  $\varepsilon_{eff}^{MEMA}(q)$  s'écrit de la manière suivante :

$$\varepsilon_{eff}^{MEMA}(q) = \frac{1}{4} \cdot \left( -\varepsilon_d + 3q\varepsilon_d + 2\varepsilon_{f,0} - 3q\varepsilon_{f,0} + \sqrt{8\varepsilon_d\varepsilon_{f,0} + (-\varepsilon_d + 3q\varepsilon_d + 2\varepsilon_{f,0} - 3q\varepsilon_{f,0})^2} \right) \quad (6.15)$$

L'équation 6.14 peut être utilisée pour le calcul de la partie imaginaire de la permittivité du composite. En la combinant à l'équation 6.15, on obtient les tangentes de pertes du composite :

$$\tan\delta_{eff}^{MEMA}(q) = \frac{1}{\varepsilon_{eff,0}^{MEMA}(q)} \cdot \frac{qc_d^2\varepsilon_d\tan\delta_d + (1 - q)c_f^2\varepsilon_{f,0}\tan\delta_f}{1 - 2qb_d^2 - 2(1 - q)b_f^2} \quad (6.16)$$

où  $c_d = 3\varepsilon_{eff}/[\varepsilon_d + 2\varepsilon_{eff}]$ ,  
 $c_f = [3\varepsilon_{eff}]/[\varepsilon_{f,0} + 2\varepsilon_{eff}]$ ,  
 $b_f = [\varepsilon_{f,0} - \varepsilon_{eff}]/[\varepsilon_{f,0} + 2\varepsilon_{eff}]$ ,  
 et  $b_d = [\varepsilon_d - \varepsilon_{eff}]/[2\varepsilon_d + 2\varepsilon_{eff}]$ .

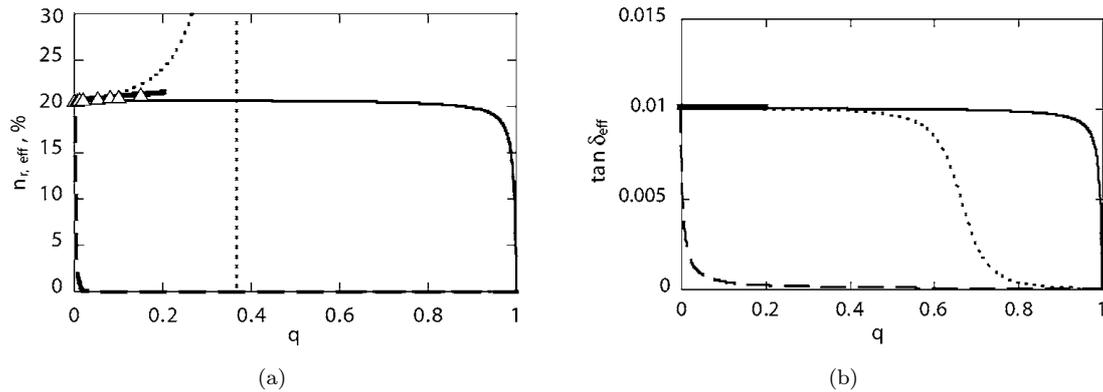


FIGURE 6.6 – Récapitulatif des variations de (a) tunabilité et (b) pertes diélectriques en fonction du ratio de diélectrique  $q$  pour les différentes structures de composites considérées. Les lignes pleines fines correspondent au modèle colonnaire, les lignes en tirets au modèle multicouches, les lignes pleines épaisses au modèle classique d'inclusions sphériques, les triangles à une analyse d'inclusions sphériques par éléments finis, et les lignes en pointillés au modèle MEMA d'inclusions sphériques [152].

### Récapitulatif

La figure 6.6 reprend les différents modèles de composites décrits au cours de cette partie. Afin d'estimer le modèle qui conviendrait le mieux à notre étude, nous avons représenté les variations de tunabilité et de pertes diélectriques en fonction du ratio de diélectrique. Pour les besoins du calcul, la tunabilité du ferroélectrique a été fixée à 20% et ses pertes à 1%. Concernant le diélectrique, on a considéré qu'il ne variait pas en fonction du champ électrique, et que ses pertes étaient nulles.

D'après les courbes tracées, il semblerait qu'un composite de type inclusions sphériques conviendrait le mieux pour notre étude. En effet, la tunabilité augmente avec le ratio de diélectrique tandis que les pertes restent constantes. Nous nous attacherons donc par la suite à réaliser ce type de composite.

## 6.2 Echantillons et résultats obtenus

### 6.2.1 Echantillons

Pour fabriquer les échantillons de cette étude, nous utilisons une approche sensiblement différente de ce qui peut être décrit dans la littérature. Les couches minces élaborées sont en effet de type "inclusions sphériques", mais les sphères sont faites de matériau ferroélectrique et non de diélectrique. Les modèles présentés resteront néanmoins applicables dans le cadre de cette étude.

Le BST est déposé sous forme amorphe sur un substrat de type Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt par technique d'IBS (voir chapitre 3). Les conditions de dépôt sont les suivantes :

- Tension du canon à 1500V,
- Intensité du canon à 150 mA,
- Débit d'oxygène à 20 sccm,
- Utilisation d'un canon d'assistance ionique, dont la puissance était de 5 W.

Un recuit de cristallisation de 30 minutes<sup>4</sup> permet de faire croître des nanocristaux de forme sphérique. Le ratio de cristallites  $q$  est fixé par la température de recuit (dans le cadre de cette étude, nous avons fait varier la température de recuit entre 300°C et 700°C). L'électrode supérieure de Pt est enfin dessinée par lift-off.

4. Dans le détail, le recuit se déroule de la manière suivante : rampe de montée sous air jusqu'à la température voulue (on fixe la vitesse de montée à 10°C par minute), palier de 30 minutes, puis redescende à 50°C par minute jusqu'à température ambiante (la descente est largement ralentie par l'inertie du four).

La technique que nous utilisons possède donc deux avantages principaux :

- Aucune étape lithographique n'est requise.
- Il n'est pas nécessaire de mélanger deux matériaux différents (comme le BST-MgO présenté dans l'état de l'art par exemple).

### 6.2.2 Microstructure et analyse de phase

#### Microstructure

Dans un premier temps, nous vérifions grâce aux images TEM présentées en figure 6.7 que la couche mince présente bien des inclusions sphériques ferroélectriques dans une matrice amorphe. Pour un recuit de 300°C (figure 6.7(a)), le BST apparaît majoritairement amorphe. Il présente cependant à l'interface avec l'électrode inférieure de Pt une fine couche cristallisée de quelques plans atomiques (voir chapitre 3). La distance interréticulaire de cette couche interfaciale a été mesurée à 2.52 Å, mais ne permet pas de donner directement l'orientation cristalline. En effet, même si le Pt sous-jacent est orienté en (111), il a récemment été montré que cela ne conditionnait pas une croissance de type (111) pour le BST [158]. Par ailleurs nous notons que la présence de cette zone interfaciale ne semble pas *a priori* induire une croissance colonnaire des grains dans la couche (figures 6.7(b), 6.7(c) et 6.7(d)), contrairement à ce qui a pu être observé auparavant sur STO [124] ou BTO [159].

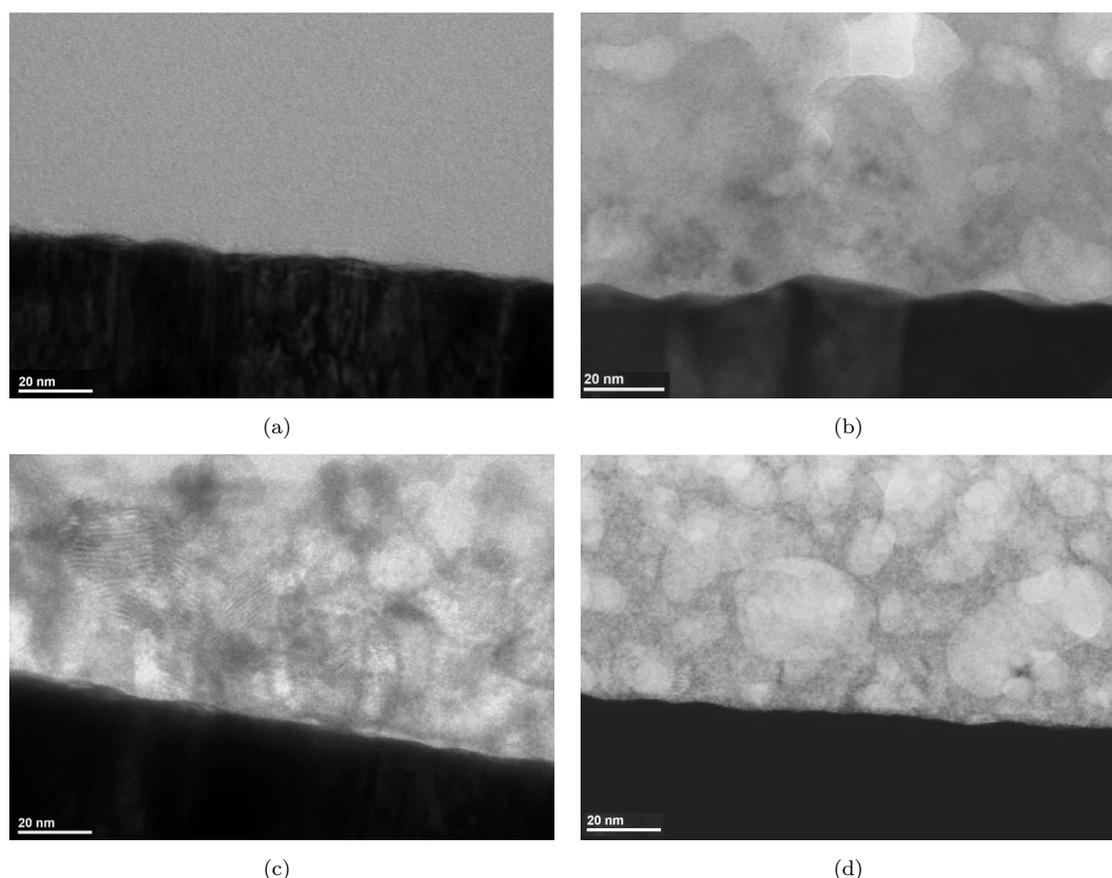


FIGURE 6.7 – Photos TEM réalisées sur des couches minces de BST (100 nm) recuites à (a) 300°C, (b) 550°C, (c) 630°C et (d) 700°C.

A partir de 550°C, des grains de taille nanométrique commencent à apparaître dans la matrice amorphe (figure 6.7(b)). Ensuite, pour des températures supérieures les grains deviennent plus gros et plus nombreux et finissent par s'agglomérer les uns aux autres (6.7(c) et 6.7(d)).

Nous avons pu caractériser précisément ce phénomène de croissance cristalline par diffraction de rayons X. Nous avons en effet réalisé des scans en  $\theta$ - $2\theta$  sur un échantillon, en le recuisant *in situ*. Chaque scan durant une minute, nous avons pu suivre directement la cristallisation à travers l'évolution des pics de diffraction (aire et largeur à mi-hauteur).

L'allure de la figure 6.8(a) traduit l'apparition des pics dès les premières minutes. L'aire des pics grandit jusqu'à atteindre une valeur plateau au bout de 2 heures environ. Cela signifie qu'il existe bel et bien une croissance progressive des cristallites dans le matériau, et qu'au bout d'un certain laps de temps la cristallisation n'évolue plus. Cela est visible également si l'on observe l'évolution de la largeur à mi-hauteur, ou FWHM (Full Width at Half Maximum), sur la figure 6.8(b). Au commencement de la cristallisation, ou pour être plus précis une fois qu'elle est détectable, elle affiche une valeur maximale. Au fur et à mesure du recuit, elle décroît, jusqu'à atteindre aussi un plateau. Grâce à la formule de Scherrer définie ci-après, nous avons pu estimer la taille des grains  $D$  comme étant égale à 40 nm en fin de cristallisation, ce qui vient confirmer nos observations TEM :

$$D = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (6.17)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic considéré, et  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.

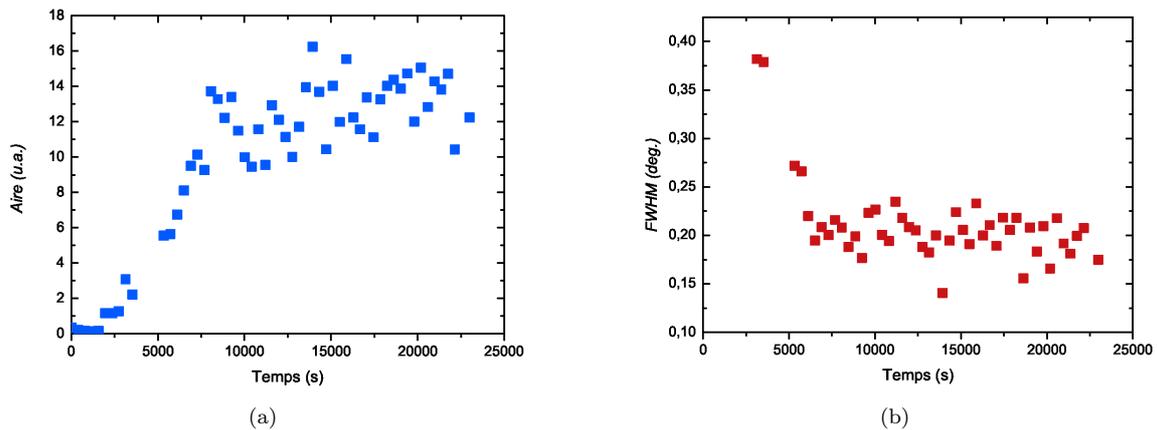


FIGURE 6.8 – Evolution de (a) de l'aire des pics de diffraction (100) et (b) de leur largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du temps de recuit.

La croissance cristalline semble donc suivre un processus de nucléation dans un premier temps, suivi d'une agglomération des grains (plateau sur la figure 6.8). Nous verrons par la suite que ce phénomène de percolation progressive est directement corrélé avec l'évolution des paramètres diélectriques dans la partie 6.2.3.

### Analyse de phase

L'évolution de la microstructure avec le recuit laisse donc penser à un mélange entre deux phases, une qui est amorphe et l'autre cristallisée. L'hypothèse de n'avoir *que* deux états dans le matériau a été vérifiée par EXAFS sur STO [124]. L'auteur a caractérisé trois échantillons de STO, un avant cristallisation, un deuxième pendant la cristallisation et le troisième en fin de cristallisation. Les courbes obtenues (figure 6.9) se coupent périodiquement en des points identiques. De plus, la courbe intermédiaire (recuit à 312°C) est comprise entre les deux autres (recuits à 300°C et 321°C) ; elle peut donc être considérée comme une combinaison linéaire entre les deux. En d'autres termes, au cours de sa cristallisation le matériau est un mélange binaire entre sa phase amorphe et sa phase cristalline.

Pour aller plus loin dans l'étude de la cristallisation, nous nous sommes proposés d'analyser l'évolution de la phase pérovskite durant la croissance cristalline, et si possible de quantifier cette évolution. Des

diagrammes de diffraction X ont donc été effectués sur différents échantillons allant du début de la cristallisation (550°C) jusqu'à sa fin (700°C). Nous nous sommes limités à une gamme d'angles compris entre 15° et 30° car au delà il n'était pas possible d'observer les différentes familles de pics (la famille (111) est occultée par le pic (111) du Pt et les autres sont trop faibles pour pouvoir être décorrélées du bruit de fond). Les observations ont été effectuées à partir de la longueur d'onde de la raie  $K_{\beta}$  du Cu, afin de s'affranchir du dédoublement de pics dus aux raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ . Le pas du goniomètre était de  $2.10^{-4}$  degrés en  $2\theta$ , et la puissance du générateur de l'anode tournante de 18 kW<sup>5</sup>.

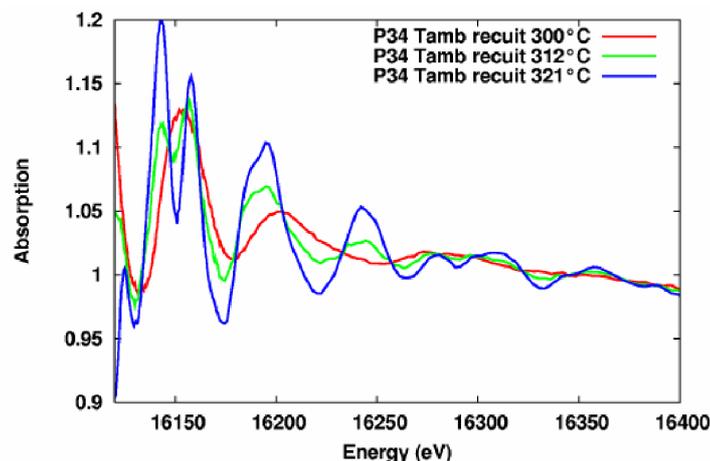


FIGURE 6.9 – Spectres EXAFS d'échantillons de STO déposés à température ambiante. Les trois échantillons correspondent chacun à un degré de cristallisation : avant (300°C), pendant (312°C) et après (321°C). Ces mesures ont été effectuées dans le cadre de la thèse de Julie Guillan [124].

Les résultats sont présentés sur la figure 6.10. Les deux pics fins observables sur certains diagrammes correspondent à des réflexions parasites du substrat de Si. Ils ne seront donc pas considérés dans cette partie.

Concernant les pics du BST, nous notons dans un premier temps qu'ils sont visibles dans tous les diagrammes aux positions 20.2° pour l'orientation (100) et 28.6° pour l'orientation (110). L'absence de pics pour l'échantillon recuit à 550°C laisserait croire *a priori* que celui-ci n'est pas cristallisé, mais l'étude par imagerie TEM de la partie 6.2.2 nous a clairement démontré le contraire avec la présence de grains cristallisés dans la couche mince. Les grains étant trop petits et trop peu nombreux pour ce recuit, leur interaction avec les rayons X est probablement trop faible pour pouvoir être significative d'un point de vue macroscopique.

Dans les autres diagrammes, les pics sont légèrement décalés d'un échantillon à l'autre, ce qui semble indiquer la présence de contraintes dans la maille<sup>6</sup>. Pour estimer ces contraintes quantitativement, une étude plus complète (diffraction en température, méthode de  $\sin^2(\psi)$ ) serait requise.

Après étude des diagrammes de diffraction pour les différents échantillons, certaines conclusions peuvent donc être apportées concernant la cristallisation du BST :

1. Les échantillons cristallisent dans la même phase, et ne présentent pas de phases parasites.
2. Il y a de légères variations de paramètres de maille entre chaque échantillon, mais difficilement quantifiables en terme de contraintes.

5. Ces précisions sur l'équipement nous permettent d'être confiants sur l'observation de phases parasites.

6. Ou le changement de composition, mais nous supposons ici que tous les échantillons possèdent la même.

3. En comparant les intensités relatives des pics par rapport à celle d'un diagramme de poudre, il apparaît que les couches minces déposées ont sensiblement une orientation préférentielle de type (100).
4. L'évolution de la cristallisation reste difficilement quantifiable par diffraction X, ce qui amène à trouver une méthode alternative pour l'estimation du ratio  $q$ .

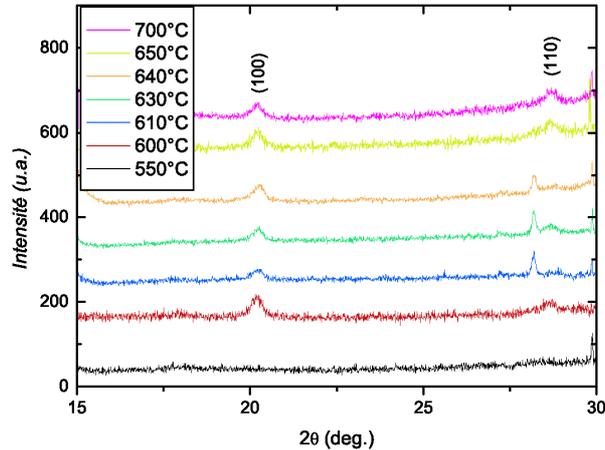


FIGURE 6.10 – Diagrammes de diffraction en mode  $\theta$ - $2\theta$ , effectués sur des échantillons recuits entre  $550^{\circ}\text{C}$  et  $700^{\circ}\text{C}$ .

### 6.2.3 Mesures diélectriques, comparaison au modèle

L'étude de la microstructure des échantillons de BST ainsi que leur analyse par diffraction X ont pu montrer que le matériau obtenu après recuit était un mélange de deux phases (amorphe et cristalline). Il est apparu également que la structure des couches minces était bien de type "inclusions sphériques".

Dans la partie qui vient, la réponse diélectrique de ce composite sera étudiée en fonction de la portion de matériau cristallin. Nous comparerons notamment nos résultats avec le modèle électrique proposé en partie 6.1.3<sup>7</sup>.

#### Caractérisations diélectriques en fonction de la température de recuit

Grâce à l'étude structurale menée dans la partie précédente, deux résultats principaux ont été démontrés :

- L'échantillon recuit à  $550^{\circ}\text{C}$  n'est pas assez cristallisé pour qu'on puisse détecter la phase pérovskite par diffraction X (la densité de grain dans la matrice amorphe est supposée trop faible). Des grains de tailles nanométriques ont cependant été observés sur les images TEM de cet échantillon.
- Les pics de diffraction ne présentent pas de différences significatives entre chaque température de recuit (en intensité et en position  $2\theta$ ). Néanmoins une évolution du degré de cristallisation a pu être apprécié qualitativement par TEM, avec notamment un phénomène de percolation lors de la croissance des grains.

La cristallisation s'effectue en différentes étapes (nucléation de nanocristallites puis percolation). Nous nous proposons d'expliciter son influence sur la réponse diélectrique. On s'appuiera pour cela sur l'évolution de la permittivité avec la température de recuit (figure 6.11(a)). Les mesures ont été effectuées avec un impédancemètre HP4194A, à la fréquence de 100 kHz. Les tensions appliquées étaient comprises entre -10 V et +10 V.

7. Pour la commodité des calculs, les joints de grains seront supposé idéaux (i.e. d'épaisseur quasi-nulle), et les grains apparentés à des monocristaux paraélectriques isotropes.

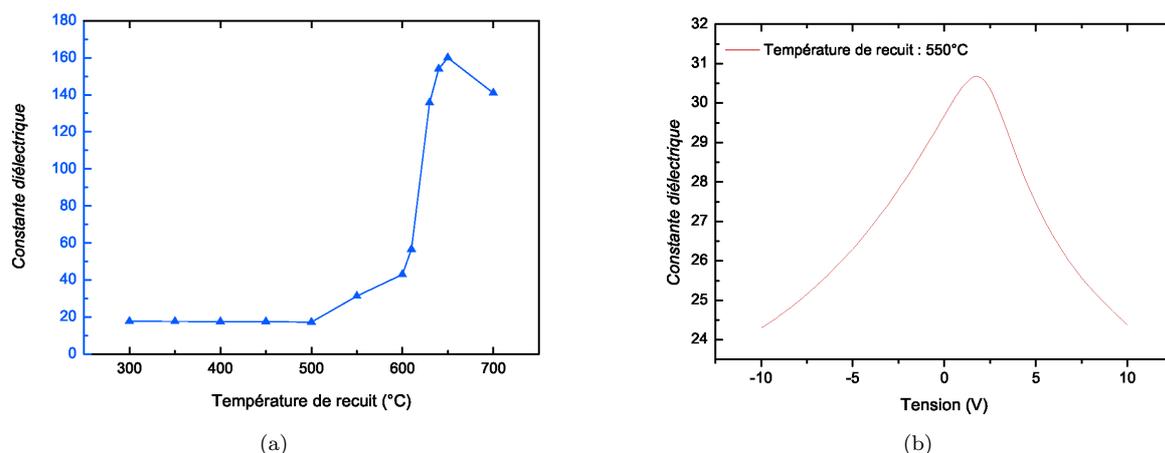


FIGURE 6.11 – (a) Evolution de la permittivité en fonction de la température de recuit. (b) Evolution de la constante diélectrique de l'échantillon recuit à 550°C en fonction de la tension.

Différents régimes sont visibles sur la courbe ci-dessus : un palier à basses températures (entre 300°C et 500°C) où la permittivité est égale à celle du BST amorphe, une croissance en deux étapes entre 500°C et 650°C, un pic à 650°C, puis une légère baisse de permittivité jusqu'à 700°C.

Le premier palier, pour lequel  $\varepsilon_r$  est égal à 20, laisse penser qu'en dessous de 500°C de recuit le BST ne cristallise pas, du moins pas à échelle macroscopique. Très localement il est possible que des nanocristallites se forment à ces températures, mais n'étant pas assez nombreux et/ou volumineux, leur contribution sera négligeable.

La couche mince présente un comportement de type ferroélectrique seulement à partir de 550°C de recuit : la permittivité passe à 30 et l'on peut même observer une variation de celle-ci en fonction du champ électrique (figure 6.11(b)).

Jusqu'à 600°C la croissance cristalline reste dominée par la nucléation et le grossissement des grains. La permittivité croît donc lentement, conjointement avec l'augmentation de la taille des grains. Au delà de 600°C, la nucléation est suivie par un mécanisme d'agglomération des grains. Ce phénomène de percolation induit le contact entre les grains par coalescence. La permittivité augmente par conséquent d'autant plus vite sur cette gamme de températures.

Après 650°C, une fois la percolation terminée, on peut s'imaginer que l'apport énergétique du recuit continue à faire densifier le BST et à évacuer ses défauts (notamment les lacunes d'oxygène, surtout si le recuit est fait sous atmosphère oxydée). Les propriétés du matériau devraient être meilleures, mais nous observons plutôt une décroissance de la constante diélectrique entre 650°C et 700°C. Aucune étude précise n'a malheureusement été effectuée sur le sujet à ce jour. Nous pouvons supposer néanmoins que cette décroissance soit attribuée soit à une augmentation des contraintes au niveau des joints de grains, soit à une augmentation du nombre de défauts thermiquement activés qui font baisser la constante diélectrique (lacunes d'espèces par exemple).

Concernant la tunabilité et les pertes  $\tan \delta$ , l'évolution de la courbe (6.12) est identique à celle de la permittivité (palier jusqu'à 500°C, légère augmentation entre 500°C et 600°C, saut brusque entre 600°C et 650°C, décroissance entre 650°C et 700°C).

Nous observons néanmoins un léger décalage entre les deux courbes (figure 6.12(a)), ce qui laisse supposer que les phénomènes mis en jeu ne sont pas tout à fait les mêmes pour les deux paramètres. En effet si l'évolution de la tunabilité est étroitement liée à celle de la permittivité décrite précédemment, celle des pertes peut avoir une explication sensiblement différente. Zhu *et al.* ont proposé récemment un modèle

d'influence des joints de grains sur les pertes diélectriques dans le BST [160]. Lors de l'agglomération des grains, la surface globale des joints de grains augmente relativement moins vite que le volume total des grains. Les pertes peuvent évoluer donc plus lentement que la tunabilité et la permittivité.

Ce décalage de variation est intéressant pour l'application que nous visons (forte tunabilité, faibles pertes). En effet, il doit exister en théorie une température pour laquelle la tunabilité est suffisamment élevée, alors que les pertes sont restées faibles. Le tracé du facteur de mérite  $K$  tel qu'il est défini au chapitre 2 (tunabilité / pertes) en figure 6.12(b) confirme cette hypothèse, avec un maximum trouvé pour la température de 630°C.

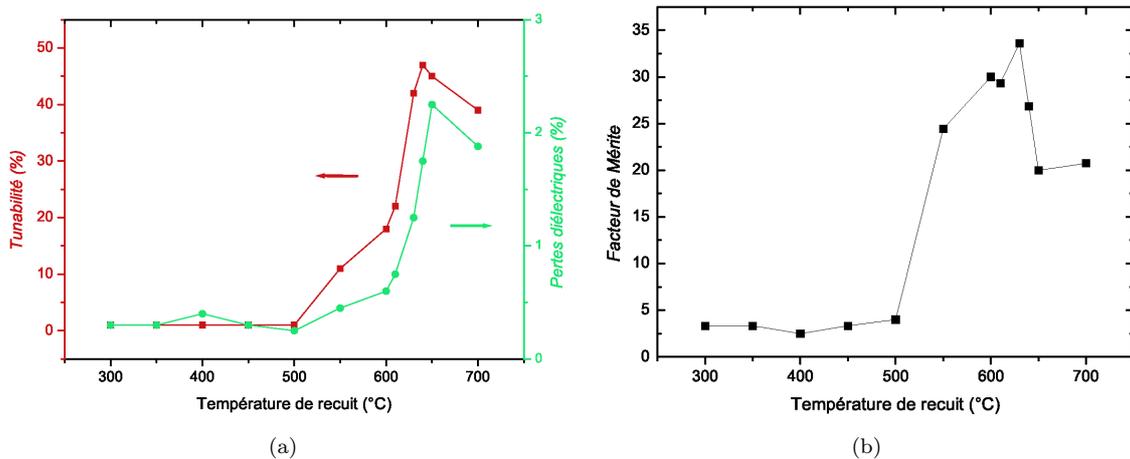


FIGURE 6.12 – (a) Evolutions comparées de la tunabilité et des pertes diélectriques en fonction de la température de recuit. (b) Evolution de la figure de mérite en fonction de la température de recuit.

### Comparaison au modèle

Ce qui vient d'être intuité concernant la tunabilité et la figure de mérite, nous nous proposons de le quantifier plus précisément. Il a été constaté dans la partie 6.2.2 qu'il était difficile de définir un degré ou ratio de cristallisation avec les deux méthodes présentées. La diffraction X ne permet pas en effet de détecter précisément une évolution entre les différentes températures de recuit et l'analyse TEM est limitée par l'épaisseur des échantillons laissant voir plusieurs grains superposés.

Dans la partie qui suit, une méthode d'analyse par AFM (Atomic Force Microscopy) est proposée, sous couvert de certaines hypothèses :

- Les grains sont supposés de forme sphérique<sup>8</sup>,
- Ce qui "émerge" de la surface du matériau est représentatif du volume. On suppose donc que la rugosité de surface est due essentiellement à la présence de grains perovskites de BST.

Les images AFM réalisées pour les températures 300°C, 550°C, 630°C et 700°C sont représentées en figure 6.13. De la même manière que pour les photos TEM de la figure 6.7, on observe une cristallisation progressive du matériau avec la température de recuit. Les grains commencent à apparaître pour un recuit de 550°C, et ont une taille nanométrique comprise entre 5 et 10 nm. A 630°C, le mécanisme de percolation est en cours et à 700°C la quasi totalité du matériau semble cristallisée.

8. Hypothèse que nous avons pu confirmer grâce aux photos TEM de la figure 6.7.

Nous nous proposons à présent d'évaluer le degré de cristallisation  $q$  selon le recuit qui a été effectué. Ce calcul pouvant s'avérer fastidieux, nous prendrons certaines précautions quant à son utilisation et ajouterons des barres d'erreurs relatives à l'estimation faite.

Malgré tout, il sera démontré que  $q$  permet une bonne description des phénomènes physiques observés jusqu'ici.

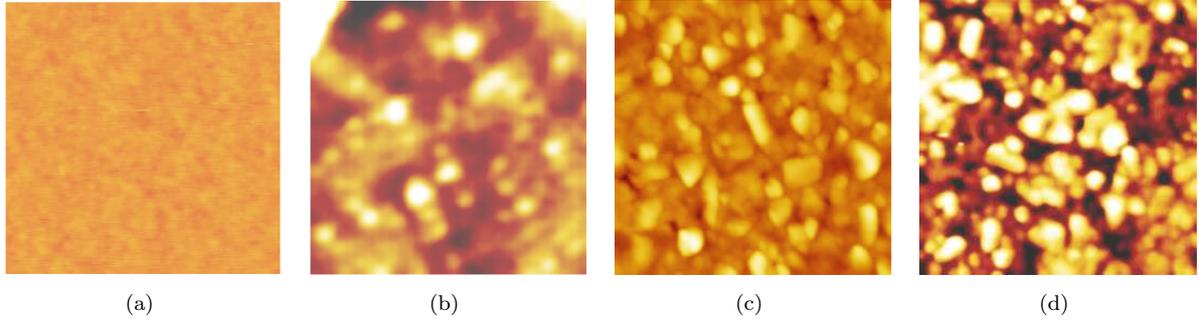


FIGURE 6.13 – Photos AFM réalisées sur des couches minces de BST (100 nm) recuites à (a) 300°C, (b) 550°C, (c) 630°C et (d) 700°C. Les images (a) et (b) ont une largeur de 150 nm, l'image (c) a une largeur de 500 nm et l'image (d) une largeur de 400 nm.

Pour estimer le ratio  $q$ , nous procédons de la manière suivante :

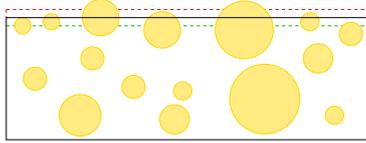


FIGURE 6.14 – Schéma de cristallisation partielle d'une couche mince.

Prenons une couche de BST partiellement cristallisée, comme celle représentée dans le schéma de la figure 6.14. Le ratio de cristallisation théorique  $q_{th}$  s'écrit de la manière suivante :

$$q_{th} = \frac{\sum_{i=1}^n (\frac{4}{3} \cdot \pi r_i^3)}{S \cdot e} \quad (6.18)$$

où  $r_i$  représente le rayon de la sphère (ou du grain) cristallisée  $i$ ,  $S$  est la surface de l'échantillon considéré et  $e$  son épaisseur.

Nous avons pu voir auparavant la difficulté d'obtenir les différents paramètres de cette équation et notamment  $r_i$ . C'est pourquoi nous proposons une approche par AFM : l'analyse est ramenée à une estimation sur les parties émergées des grains par rapport à un plan de référence, que nous appellerons "niveau zéro".

En prenant comme hypothèse que ce qui est vu en surface est représentatif du volume, et qu'en dehors des grains émergeants il n'y a pas de rugosité, l'expression 6.18 de  $q_{th}$  se ramène dans ce cas là à la forme suivante :

$$q_{th} = \frac{\sum_{i=1}^n (\pi h_i^2 \cdot (r_i - h_i/3))}{S \cdot \frac{\sum_{i=1}^n (h_i)}{n}} \quad (6.19)$$

Le numérateur correspond à la somme des volumes des calottes sphériques émergeant du niveau zéro,  $h_i$  étant la hauteur de la calotte  $i$  par rapport à ce niveau. Au dénominateur, on ne peut plus prendre le volume total de l'échantillon car  $q_{th}$  serait sous-estimé. On choisit donc de prendre la moyenne des  $h_i$  (ligne pointillée rouge sur le schéma de la figure 6.14). Ce calcul nous permet au final d'obtenir une bonne estimation du ratio de cristallites dans la couche mince.

Il faut noter cependant que cette valeur reste sous estimée par rapport à un calcul similaire qui aurait été fait *sous* le niveau zéro, et donc *dans* le matériau. L'expression de  $q_{th}$  nous donnerait dans ce cas là :

$$q_{th} = \frac{\sum_{i=1}^n (\pi h_i^2 \cdot (3r_i - 7h_i/3)) + V'}{S \cdot \frac{\sum_{i=1}^n (h_i)}{n}}, \quad (6.20)$$

Au numérateur le premier terme correspond au volume qu'occupent les différentes sphères entre le niveau zéro et la ligne de pointillés verts (symétrique de la ligne pointillée rouge par rapport au niveau zéro).  $V'$  représente le volume des cristallites qui ne sont pas visibles à la surface mais qui rentrent néanmoins dans le calcul. Au dénominateur nous conservons le même volume de référence que pour l'équation 6.19.

Etant donné qu'il n'est pas possible de connaître précisément l'état du matériau dans son volume, nous choisissons d'utiliser l'expression 6.19 pour l'extraction de  $q$ . Malgré l'erreur commise, elle s'avère être la plus simple à mettre en œuvre. Le logiciel d'analyse d'images AFM (Nanoscope 6.13) nous donne accès directement au volume émergeant du niveau zéro, ainsi qu'à  $h_i$ . Nous pouvons donc tracer en figure 6.15 l'évolution de  $q$  en fonction de la température de recuit. L'erreur absolue de la mesure a été fixée à  $\pm 10\%$  sur les quatre premiers points<sup>9</sup> et à  $\pm 5\%$  sur les trois points restants. Autrement dit, plus la cristallisation est élevée, plus nous pouvons être confiants sur l'observation des cristallites émergents.

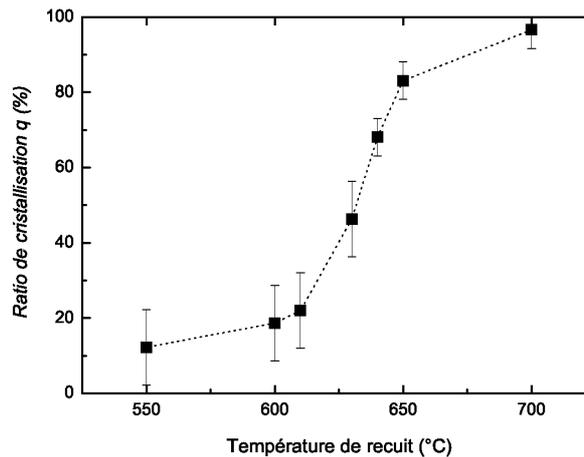


FIGURE 6.15 – Evolution de la portion de matériau cristallisé en fonction de la température de recuit.

La courbe tracée en figure 6.15 confirme ce qui a été observé précédemment. Les deux cassures de pente à 610°C et 650°C montrent en effet l'apparition successive de plusieurs processus de cristallisation :

- Pour des températures de recuit inférieures à 550°C, l'énergie apportée au matériau est insuffisante pour permettre une cristallisation à grande échelle : la couche mince reste donc majoritairement *amorphe*.
- Entre 550°C et 610°C, la phase cristalline s'établit lentement par *nucléation/croissance*.
- Entre 610°C et 650°C, le phénomène de *percolation* des grains succède rapidement à la nucléation.
- Au delà de 650°C, la percolation est terminée et le matériau se *densifie*.

A présent que nous connaissons le ratio  $q$  pour l'ensemble des échantillons nous nous proposons de décrire l'évolution de la tunabilité en fonction du degré de cristallisation. Nous comparerons notamment les mesures effectuées sur la tunabilité et le modèle de matériau composite correspondant.

9. Cela correspond à la sous-estimation décrite précédemment, ainsi qu'à l'erreur d'appréciation du niveau zéro.

Les résultats sont présentés dans la figure 6.16 ci-après. Deux types de modèles sont utilisés : à faibles températures de cristallisation, on considèrera le matériau comme un composite fait d’une matrice amorphe et d’inclusions cristallines. A hautes températures, on aura au contraire une matrice cristalline et des inclusions amorphes. De cette manière, la tunabilité suivra deux tendances selon la région du graphe dans laquelle on se situe. Conformément à ce qui a été montré par Sherman *et al.*, il existe une discontinuité lorsque la concentration d’inclusions sphériques atteint une valeur proche de 40%. Par conséquent, le modèle que nous utilisons ne décrira pas la région de la courbe où le ratio de cristallisation est compris entre 40% et 60%. Cependant, il apparaît que les points expérimentaux concordent avec le modèle, laissant entendre qu’il peut y avoir un optimum aux alentours de 50% de cristallisation.

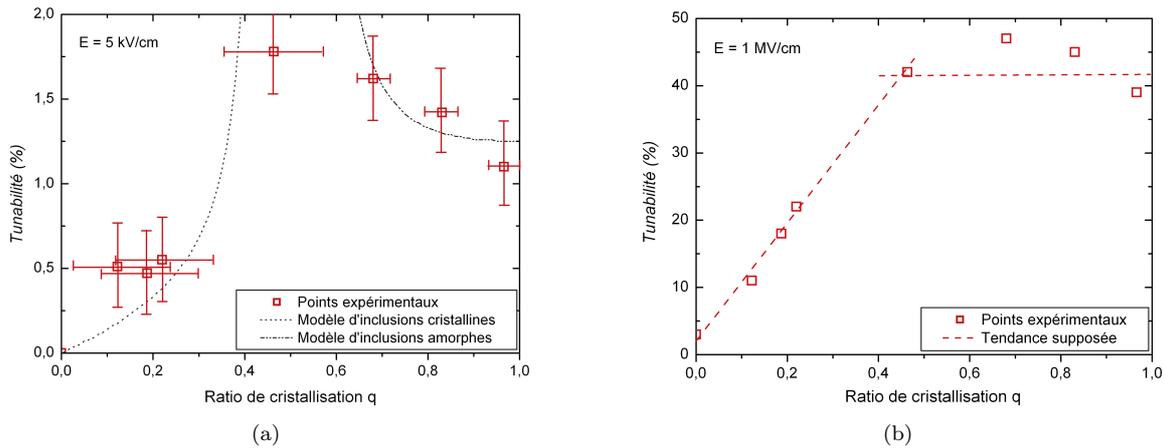


FIGURE 6.16 – Evolution de la tunabilité en fonction de la portion de matériau cristallisé. Dans la figure (a), les résultats expérimentaux sont comparés au modèle de composite décrit au début de ce chapitre. La figure (b) décrit la tendance d’évolution de la tunabilité pour un champ plus élevé.

Sur la figure 6.16(b), les mesures ont été effectuées pour un champ électrique de 1 MV/cm. La tunabilité a tendance à augmenter continuellement jusqu’à 50 % de cristallisation. A partir de ce ratio-là, elle se stabilise. Il n’est donc pas nécessaire *a priori* de cristalliser totalement le BST pour avoir une tunabilité convenable. Cela permet entre autres de réduire la température de recuit et d’obtenir notamment le compromis recherché avec les pertes diélectriques.

Afin de quantifier ceci, les résultats diélectriques des échantillons cristallisés à 12% (recuit à 550°C), 50% (recuit à 630°C) et 100% (recuit à 700°C) sont comparés. On utilise pour cela le facteur de mérite de Vendik  $K_{Vendik}$  [39], qui permet de prendre en compte la variation relative des pertes diélectriques pour une tunabilité donnée. Nous rappelons que  $K_{Vendik}$  est défini de la manière suivante :

$$K_{Vendik} = \frac{(n - 1)^2}{n \cdot \tan\delta(0V) \cdot \tan\delta(E_{max})} \quad (6.21)$$

où n est la tunabilité du matériau (voir chapitre 2) et  $E_{max}$  le champ maximum appliqué pour avoir cette tunabilité. Nous comparerons les trois échantillons pour le même champ électrique. Pour être conforme avec le but de notre étude, les calculs seront fait pour une tension de 5 V, qui est la tension maximale applicable avec la batterie d’un téléphone portable.

Les résultats sont recensés dans le tableau 6.1 pour trois degrés de cristallisation (début, milieu et fin de cristallisation). Il apparaît au final qu’un matériau peu cristallisé présente de faibles pertes diélectriques, mais également une faible tunabilité. Il possède donc un faible facteur de mérite. Dans le cas d’une couche mince totalement cristallisée, on observe conjointement une forte tunabilité et de fortes

Température	Ratio q	$\varepsilon_r(0V)$	$\tan\delta(0V)$ (%)	Tunabilité $n_r$ (%)	Facteur de mérite
550°C	12%	31	0.5	10	470
630°C	47%	136	1.5	41	1500
700°C	96%	141	1.8	38	880

TABLE 6.1 – Comparaison des paramètres diélectriques obtenus sur trois échantillons en début, milieu et fin de cristallisation (respectivement pour des recuits à 550°C, 630°C et 700°C).

perdes diélectriques, donc aussi un faible facteur de mérite. Cet échantillon ne présentera donc pas non plus les résultats les plus probants.

Le meilleur compromis sera obtenu pour l'échantillon recuit à 630°C (comme cela était pressenti dans la figure 6.12(b) page 129), où la tunabilité est assez élevée et les pertes encore faibles.

## 6.3 Conclusions

L'étude menée dans ce chapitre sur les différents recuits nous a permis d'observer les mécanismes de cristallisation dans les couches minces de BST, et leur influence sur les propriétés diélectriques.

A l'aide des images TEM et AFM, il a notamment pu être démontré que le processus de cristallisation suivait différentes étapes successives, obtenues ou non suivant le recuit qui était appliqué. Pour un matériau recuit à une température suffisamment haute, la cristallisation s'effectuerait de la manière suivante :

1. Dans un premier temps, le matériau verrait un phénomène de *nucléation* des cristallites, dans le volume de la couche mince. En effet, il a pu être observé que l'interface avec l'électrode inférieure de Pt ne semblait pas influencer la cristallisation.
2. Après avoir suffisamment grandi, les grains finiraient par s'agglomérer. D'un point de vue diélectrique, cela résulterait en un mécanisme de *percolation*.
3. Une fois les grains agglomérés les uns aux autres, la *densification* ferait suite à la percolation. Etant donnée la diminution des différents paramètres diélectriques lors de cette phase, il a été supposé que des contraintes et/ou défauts apparaissaient à ce moment là.

Ce mécanisme de croissance cristalline nous a permis alors de définir le matériau obtenu comme un matériau *composite* de type "inclusions sphériques", où phase amorphe et phase cristalline coexistent dans la couche mince. Il a été vérifié par ailleurs par diffraction X qu'aucune autre phase n'était présente dans la couche mince lors de l'apparition de la phase pérovskite.

Le fait d'avoir un matériau composite s'est avéré de ce fait très intéressant pour pouvoir obtenir un compromis entre la tunabilité et les pertes diélectriques. En effet, il a été vérifié expérimentalement que la tunabilité d'une couche mince cristallisée à 50% était la même que pour une autre totalement cristallisée. Ce résultat a été comparé avec un modèle de matériau composite à inclusions sphériques, ce qui nous a permis de montrer dans un premier temps que les mesures concordaient avec le modèle implémenté.

Il a ensuite été vérifié que les pertes diélectriques étaient plus faibles dans le cas d'une "demi-cristallisation", et que le facteur de mérite  $K_{V_{endik}}$  était amélioré notablement. Entre les deux échantillons considérés (demi-cristallisation et cristallisation totale), il s'est avéré que  $K_{V_{endik}}$  variait d'un facteur 2 entre les deux échantillons.

## Cristallisation partielle du BST

---

Les résultats obtenus sont donc prometteurs et alimentent notamment la discussion de l'optimisation de la couche mince ferroélectrique en vue d'une intégration dans une capacité RF. Nous verrons par la suite comment cette étude a été mise à profit dans le cadre de la fabrication de l'objet final et comment ces résultats peuvent être transférables à des gammes de fréquences plus élevées.

**Troisième partie**

**Intégration du BST dans une  
Capacité Variable RF**



---

Les trois chapitres de la seconde partie de ce manuscrit ont permis d'observer l'influence de plusieurs paramètres physiques (taille des grains, microstructure) sur la réponse diélectrique du BST. La troisième et dernière partie concerne la fabrication et la caractérisation du composant fabriqué avec ce matériau.

Dans un premier temps, nous nous focaliserons dans le chapitre **7** sur le dépôt du matériau ferro-électrique. Nous chercherons à déterminer les paramètres de dépôt optimaux pour accroître le facteur de mérite dans le composant. L'étude sera effectuée par plan d'expériences.

La couche de BST optimale sera alors intégrée dans le composant, dont on détaillera la fabrication dans le chapitre **8**. Nous présenterons notamment les problèmes de couplage avec le substrat auxquels nous nous sommes trouvés confrontés, puis comment nous avons pu les résoudre. L'actionnement du BST étant également un point critique, une étude sera dédiée aux peignes interdigités remplissant cette fonction.

Enfin, les résultats de caractérisation seront présentés dans le chapitre 9. Ils permettront de valider les choix proposés pour annuler le couplage du composant avec le substrat, comme d'éloigner les électrodes RF du substrat ou d'insérer un plan métallique flottant entre celles-ci et le Silicium. Nous proposerons ensuite une étude sur le recuit du BST et son impact sur les propriétés de la capacité variable RF. Enfin, la structure complète sera testée. Nous pourrions alors montrer qu'il est possible d'actionner indépendamment le matériau actif pour modifier la valeur de capacité en RF sur le composant.



## Chapitre 7

# Optimisation du dépôt de BST grâce aux plans d'expériences

*Jusqu'à présent, les différentes études menées ont été faites sur des couches minces de BST dont les conditions de dépôt étaient fixées. Dans l'optique de la fabrication d'un composant intégré, il est primordial de bien contrôler le dépôt du matériau actif. Nous nous proposons donc dans ce chapitre de définir un point optimal de fabrication, pour lequel les propriétés diélectriques seront satisfaisantes.*

*La technique de dépôt que nous utilisons, présentée au chapitre 3, est une technique de pulvérisation par faisceau d'ions. Comme nous avons pu le décrire auparavant, le grand avantage de l'IBS est de pouvoir jouer sur différents paramètres simultanément durant la pulvérisation du matériau. Pour rechercher un point de procédé optimal, une approche par "tâtonnement" n'est évidemment pas envisageable. Nous risquerions en effet de passer à côté d'une partie des résultats. Nous mettrons donc en place dans le chapitre qui vient une étude basée sur les plans d'expériences, afin de quadriller de manière exhaustive le domaine d'investigation.*

*Le présent chapitre n'a pas pour vocation de décrire la méthodologie des plans d'expériences. Le lecteur pourra néanmoins se reporter aux thèses d'Emmanuel Defajé ou Julie Guillan [124, 161] pour avoir des informations complémentaires sur les méthodes utilisées.*

### 7.1 Définition du plan

Comme pour l'ensemble des études menées jusqu'alors, le dépôt du BST est effectué au CEA-LITEN sur une Oxford 300. Sur ce type de machine, le procédé peut être ajusté par une série de paramètres, dont les principaux sont rappelés ci-après :

- La vitesse d'accélération des ions du canon principal, fixée par la *tension*  $V_{cp}$ ,
- Le débit d'ions accélérés dans le canon principal, donné par l'*intensité*  $I_{cp}$ ,
- La pression de travail dans la chambre, fixée par le *débit d'O<sub>2</sub>*  $d_{O_2}$ ,
- La *puissance du canon d'assistance*  $P_{ca}$ .

Nous pouvons d'ores et déjà écarter de l'étude un des paramètres. Des études préliminaires menées sur STO et BST ont en effet démontré que l'utilisation du canon d'assistance causait de réels problèmes de reproductibilité sur l'ensemble des expériences. Nous choisirons donc de ne pas nous servir de celui-ci.

Les paramètres restants sont donc la tension du canon principal, l'intensité du canon principal et le débit d'oxygène dans la chambre. La détermination des bornes de la fenêtre expérimentale pour chacun d'entre eux a été effectuée grâce à différents plans d'expériences et/ou études réalisés au préalable.

Il a notamment été observé qu'une puissance *surfactive* trop élevée dégradait la cible céramique, au point de la casser. Le fabricant de cibles préconise de limiter la puissance surfactive d'un faisceau incident à  $9.5 \text{ W/cm}^2$ . La grille de focalisation que nous utilisons en sortie de canon induit une taille de faisceau de  $140 \text{ cm}^2$ . En choisissant une tension  $V_{cp}$  maximale de 1500 V et une intensité  $I_{cp}$  maximale de 120 mA, il résulte que la puissance surfactive sur la cible sera au plus de  $1.3 \text{ W/cm}^2$ . Nous pouvons donc être confiants quant à la tenue de la cible pendant le dépôt.

Le débit d'oxygène n'étant pas aussi critique que les deux autres paramètres, il sera fixé de la même manière que pour les précédents plans d'expérience, c'est à dire en utilisant une logique exclusive (dépôt sous atmosphère oxydée ou non).

Nous choisissons de bâtir notre étude sur un plan factoriel à deux niveaux. Pour ce type de plan, chacun des paramètres peut avoir une valeur basse ou une valeur haute. Le quadrillage complet de la fenêtre expérimentale nécessite donc  $2^3$  soit 8 expériences. Dans le but de vérifier la reproductibilité et la linéarité de nos manipulations, nous ajoutons également 3 points au centre (la valeur de ce point étant la médiane entre valeur basse et valeur haute). Le nombre d'expériences, au total de 11, permet alors de définir l'ensemble des effets principaux et couplés de chaque paramètre. Les valeurs des paramètres d'entrée (A), (B) et (C) du plan sont résumées dans le tableau 7.1.

	Débit d'O <sub>2</sub> d <sub>O<sub>2</sub></sub> (A)	Tension V <sub>cp</sub> (B)	Intensité I <sub>cp</sub> (C)
Valeur basse	0 sccm	700 V	50 mA
Valeur médiane	10 sccm	1100 V	85 mA
Valeur haute	20 sccm	1500 V	120 mA

TABLE 7.1 – Tableau récapitulatif des paramètres de dépôt par IBS.

De nombreuses variables peuvent être étudiées d'après ce plan (permittivité, tunabilité, pertes diélectriques, température de cristallisation,...). Cependant pour les besoins de notre étude, nous nous focaliserons sur l'optimisation du *facteur de mérite*. Nous considérerons ici l'expression de Vendik (voir chapitre 2), qui prend en compte non seulement la variation de permittivité en fonction de la tension, mais aussi celle des pertes diélectriques. Conformément aux spécifications fixées au début de ce travail, les variations seront observées entre 0 et 5 V. Les échantillons étudiés auront tous été recuits à 700°C.

Les structures de test utilisées sont des capacités MIM. Comme pour les études précédentes, le choix d'électrode s'est porté sur le Pt, métal noble s'oxydant peu et capable de supporter les températures de recuit de cristallisation du BST. L'épaisseur de la couche mince déposée est de 100 nm.

Les mesures diélectriques sont effectuées avec un impédancemètre HP 4194 à 100 kHz, en balayant en tension entre -10V et +10V. Enfin, l'analyse du plan d'expériences sera effectuée à l'aide du logiciel Design Expert.

## 7.2 Résultats obtenus

### 7.2.1 Valeurs expérimentales

Les valeurs expérimentales des 11 échantillons sont recensées dans le tableau 7.2. Outre le facteur de mérite  $K_{Vendik}$ , que nous allons étudier par la suite, nous avons reporté les valeurs de permittivité ( $\epsilon_r$ ), tunabilité ( $n_r$ ) et pertes diélectriques à champ nul ( $\tan\delta$ ).

Les résultats reportés dans le tableau 7.2 ne permettent pas de relier directement les paramètres de

N°	dO <sub>2</sub> (sccm)	V <sub>cp</sub> (V)	I <sub>cp</sub> (mA)	ε <sub>r</sub> (0V)	n <sub>r</sub> (%)	tanδ @ 0V (%)	K <sub>Vendik</sub>
1	10	1100	85	275	70	5,8	<b>170</b>
2	0	700	50	81	62	3,3	<b>251</b>
3	20	700	50	124	50	6,3	<b>63</b>
4	0	1500	50	88	24	1	<b>126</b>
5	20	1500	50	63	20	1,1	<b>71</b>
6	10	1100	85	296	72	7,4	<b>178</b>
7	0	700	120	204	52	2,4	<b>324</b>
8	20	700	120	196	60	5,1	<b>126</b>
9	0	1500	120	223	62	4,8	<b>131</b>
10	20	1500	120	231	62	7,3	<b>77</b>
11	10	1100	85	287	70	7,1	<b>189</b>

TABLE 7.2 – Récapitulatif des valeurs mesurées sur les différents points du plan d'expérience.

dépôt avec les grandeurs mesurées. Cela fera l'objet d'une étude par analyse de la variance<sup>1</sup> dans la prochaine partie. Néanmoins, nous pouvons observer plusieurs choses :

- Les meilleures permittivités mesurées sont celles des échantillons de reproductibilité, situées autour de 300. Il s'avère en outre que ces mêmes échantillons possèdent les valeurs de tunabilités les plus élevées (70 %).
- Les pertes diélectriques mesurées à 0 V semblent suivre la même tendance que les permittivités et tunabilités des différents échantillons (plus ε<sub>r</sub> et n<sub>r</sub> sont élevées, plus les pertes tanδ le sont).
- A cause des pertes diélectriques élevées, les valeurs de facteur de mérite ne sont pas très grandes. La valeur la plus haute est en effet égale à 324.

### 7.2.2 Analyse du plan sur le facteur de mérite K<sub>Vendik</sub>

#### Remarques générales

Avant d'entamer l'analyse proprement dite du plan d'expérience, plusieurs remarques d'ordre général peuvent être faites sur les résultats obtenus.

Le point le plus important de ce plan d'expérience est d'avoir une très bonne reproductibilité, et ce sur les quatre réponses considérées (permittivité, tunabilité, pertes diélectriques, facteur de mérite). Cela apporte du poids à l'analyse du plan, dans le sens où nous pouvons accorder une certaine confiance à la réutilisation des points de procédés utilisés.

Nous pouvons noter également que l'ensemble des valeurs montre une faible dispersion. En effet, le rapport entre la valeur maximale (324) et minimale (63) est environ égal à 5, ce qui reste acceptable. Si par contre ce rapport avait été supérieur à 10 (un ordre de grandeur), cela aurait demandé d'effectuer une transformation sur le facteur de mérite pour limiter la dispersion et faciliter ainsi l'analyse du plan.

Enfin, une tendance semble se dégager sur l'impact des différents paramètres. En effet, les échantillons qui présentent les meilleurs facteurs de mérite sont ceux qui n'ont pas vu d'oxygène pendant leur dépôt (numéros 2 et 7). D'un autre côté, les plus mauvais échantillons sont les numéros 3 et 5, dont le dépôt s'est effectué sous atmosphère oxydée. Il semblerait donc que la présence d'oxygène dans la chambre de

1. L'analyse de la variance (ou ANOVA pour ANalyse Of VAriance) est une méthode d'analyse statistique qui permet de quantifier l'effet d'un ou plusieurs paramètres sur une réponse donnée.

dépôt dégrade le facteur de mérite. Nous pourrions voir dans la suite de l'étude que cette tendance est confirmée.

### Détermination des effets dominants

Avant de procéder à l'analyse de la variance proprement dite, il faut au préalable déterminer l'influence des différents paramètres et de leurs interactions. D'après le plan que nous avons choisi, le facteur de mérite est décrit dans sa forme générale par le polynôme suivant :

$$K_{Vendik} = a_0 + a_1 \cdot A + a_2 \cdot B + a_3 \cdot C + a_{12} \cdot AB + a_{13} \cdot AC + a_{23} \cdot BC + a_{123} \cdot ABC \quad (7.1)$$

Dans cette expression, les variables sont *codées*. Cela signifie qu'elles peuvent prendre des valeurs égales à -1, 0 ou +1. Cela évite notamment au paramètre (B) qui varie entre 700 V et 1500 V, d'avoir plus de poids que le paramètre (A) qui varie entre 0 sccm et 20 sccm. Les trois paramètres sont mis ainsi sur un même pied d'égalité.

Grâce aux résultats récoltés avec les 11 expériences du plan, les facteurs  $a_i$  peuvent être déterminés. Ils vont permettre de quantifier l'influence des différents paramètres sur la réponse considérée. Plus un facteur  $a_i$  sera élevé, plus le paramètre correspondant sera influent sur  $K_{Vendik}$ .

Le signe des  $a_i$  est également important. Pour un coefficient positif, une augmentation de la valeur du paramètre correspondant provoquera la hausse de  $K_{Vendik}$  ; si à l'inverse le coefficient  $a_i$  est négatif, l'augmentation du paramètre correspondant sera suivi d'une baisse de  $K_{Vendik}$ .

Il est possible de préciser l'analyse sur l'influence des paramètres, en réalisant un *test de Student* sur chacun. Le but de ce test est de quantifier le degré de confiance à accorder à l'effet des différents paramètres du modèle. Il se déroule de la manière suivante :

1. Dans un premier temps on calcule une fonction de test  $t_i$  pour chaque paramètre. Elle correspond à la valeur de l'effet ( $a_i$ ), divisée par l'erreur d'estimation.
2. On compare alors cette valeur  $t_i$  à la valeur seuil  $t_s$  du test. Les valeurs  $t_s$  sont données par des abaques et dépendent du seuil d'erreur choisi (en général, ce seuil est de 5 %) et du nombre de degrés de liberté<sup>2</sup> fixés par le modèle.
3. Si  $t_i > t_s$ , on peut alors admettre avec 95% de confiance que le coefficient  $a_i$  est significatif.

Il existe un moyen graphique de voir le résultat du test de Student. Il s'agit du diagramme de Pareto des effets. Ce diagramme est un histogramme qui représente les valeurs  $t_i$  des différents paramètres, les classe par ordre décroissant, et vérifie la condition  $t_i > t_c$ . Nous avons représenté en figure 7.1 le diagramme de Pareto pour les effets influents  $K_{Vendik}$ . Ce diagramme a été réalisé avec le logiciel Design Expert.

Comme nous l'avions intuité précédemment, le paramètre le plus influent du modèle est le **débit d'oxygène (A)**. Ce facteur a un impact négatif sur le facteur de mérite. Par conséquent si nous souhaitons maximiser  $K_{Vendik}$ , il faudra réduire le débit d'oxygène dans la chambre.

Le second effet est la **tension du canon ionique (B)**. Celle-ci devra être minimisée également pour pouvoir obtenir des valeurs de facteur de mérite convenables.

La compréhension physique de l'influence du premier paramètre va à l'encontre de ce que nous connaissons sur les pérovskites. En effet, ces matériaux sont généralement connus pour être déficitaires en oxygène, ce qui dégrade leurs propriétés diélectriques [142, 162]. Ici le contraire est observé : il semblerait qu'un surplus d'oxygène soit à l'origine de la baisse du facteur de mérite. Grâce aux résultats du tableau 7.2, nous pouvons observer que la présence d'oxygène a tendance à accroître les pertes diélectriques.

---

2. Le nombre de degrés de liberté est égal au nombre d'expériences moins le nombre de coefficient choisis pour le modèle.

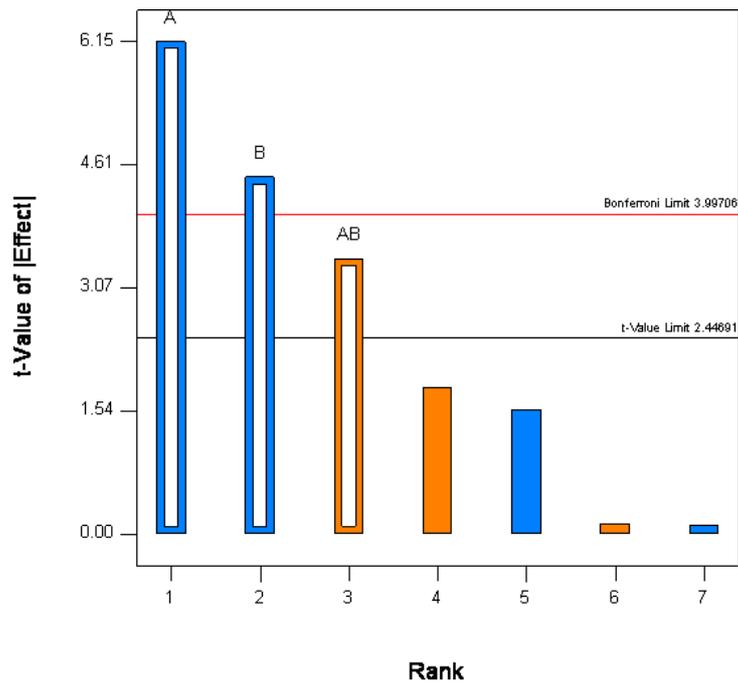


FIGURE 7.1 – Diagramme de Pareto des effets significatifs sur le facteur de mérite. Les effets prépondérants sont (A) le débit d'oxygène (influence négative), (B) la tension du canon ionique (influence négative) et l'interaction (AB) (influence positive).

La réduction du facteur de mérite semble alors être liée principalement à l'augmentation des pertes diélectriques.

Nous pouvons émettre une hypothèse concernant ce phénomène, grâce à des analyses de composition par RBS effectuées sur un précédent plan d'expériences sur BST. Il s'était avéré en effet que les couches minces déposées n'étaient pas stœchiométriques et présentaient notamment des lacunes en Baryum, alors que la cible était stœchiométrique. L'hypothèse avancée est que l'excès d'oxygène induit par le dépôt facilite la formation de composés BaO volatils, qui s'évacuent ensuite lors du recuit. Les lacunes de Baryum résultantes peuvent au final constituer des défauts augmentant les pertes diélectriques. Malheureusement, aucune analyse RBS n'a été effectuée sur le plan d'expériences présenté dans ce manuscrit. Une analyse complémentaire sur des échantillons amorphes et cristallisés constitue donc une perspective intéressante de travail pour la compréhension des interactions entre la composition des couches et leurs paramètres diélectriques.

Dans le cas de la tension du canon ionique, le phénomène physique est plus immédiat à comprendre. La tension du canon est en effet directement liée avec l'énergie des atomes incidents sur la cible, et indirectement avec les atomes de la cible projetés sur le substrat. Plus la tension  $V_{cp}$  est élevée, plus l'énergie des atomes incidents sur le substrat le sera. Il est donc possible qu'avec une énergie d'incidence trop élevée, ces atomes provoquent des séries de collisions dans le substrat et génèrent ainsi des défauts.

Pour affiner le modèle, nous prendrons en compte également **l'interaction (AB)** entre le débit d'oxygène et la tension du canon ionique. On note que (AB) a un effet positif sur le facteur de mérite, ce qui semble logique étant donné que (A) et (B) ont tous deux une influence négative.

### Analyse de la variance

D'après le graphe de Pareto de la figure 7.1, trois paramètres vérifient le test de Student : (A), (B) et (AB). L'analyse de la variance nous permet d'apprécier la robustesse du modèle défini à partir de ces paramètres, autrement dit la dispersion des valeurs expérimentales par rapport à celles qui sont prédites.

Il s'avère que dans notre cas le modèle est très robuste, et décrit à plus de 88 % le comportement du facteur de mérite  $K_{Vendik}$ . On estime en effet le  $R^2$  ajusté à 88.1 %. Cela peut également être vérifié graphiquement, en représentant les valeurs expérimentales en fonction des prédictions du modèle. Ainsi, le graphe de la figure 7.2 confirme la très bonne adéquation entre ce qui a été mesuré et ce que le modèle a prédit. Les points centraux, qui ne font pas partie du calcul du modèle, sont cependant en parfaite adéquation avec celui-ci et présentent une très bonne reproductibilité. Cela nous permet d'accorder une totale confiance dans le procédé de fabrication de nos couches minces. Nous pourrions en outre utiliser à l'avenir n'importe quel point de procédé du plan d'expérience de manière sûre.

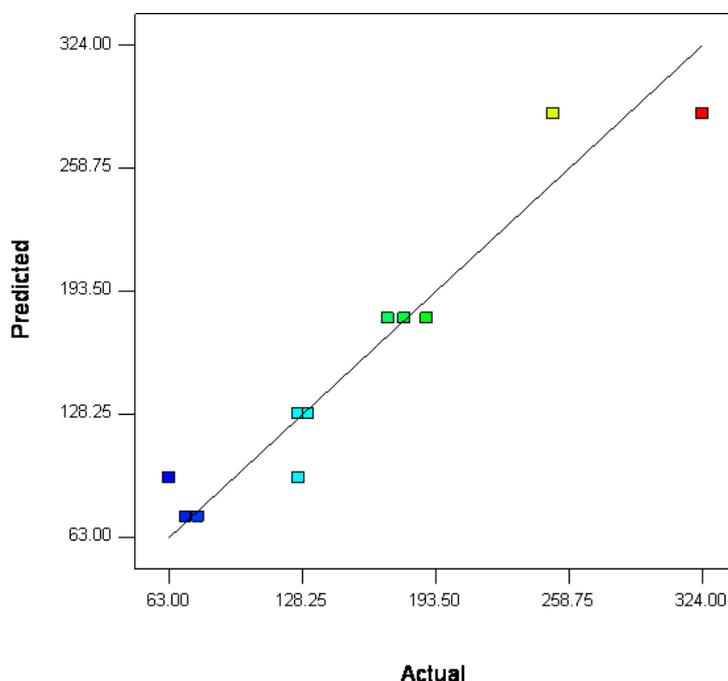


FIGURE 7.2 – Graphique comparant les valeurs de  $K_{Vendik}$  prédites par le modèle et celles qui ont été mesurées.

Le logiciel d'analyse du plan d'expérience nous permet de calculer précisément les coefficients de chaque paramètre. L'expression générale de  $K_{Vendik}$  devient donc la suivante :

$$K_{Vendik} = 146.12 - 61.88 \cdot A - 44.88 \cdot B + 34.63 \cdot AB + 18.38 \cdot C - 15.62 \cdot BC \quad (7.2)$$

Pour finir l'analyse de la variance, nous vérifions la linéarité de  $K_{Vendik}$  en fonction des paramètres principaux, sur le domaine d'investigation choisi. Cette hypothèse de linéarité est une hypothèse forte, qu'il faut valider si l'on veut pouvoir définir le facteur de mérite sur toute la fenêtre expérimentale.

Nous traçons donc l'évolution de  $K_{Vendik}$  en fonction des paramètres (A) et (B), et ajoutons les points centraux sur la courbe (figure 7.3). Il apparaît sur les deux courbes que les points centraux du plan sont légèrement excentrés. Le modèle pourra alors être affiné, en ajoutant des termes quadratiques, notamment une influence en  $A^2$  et en  $B^2$ , qui sont les deux effets majeurs. Ici, nous admettrons que le facteur de mérite est assez bien défini par les paramètres qui ont été choisis.

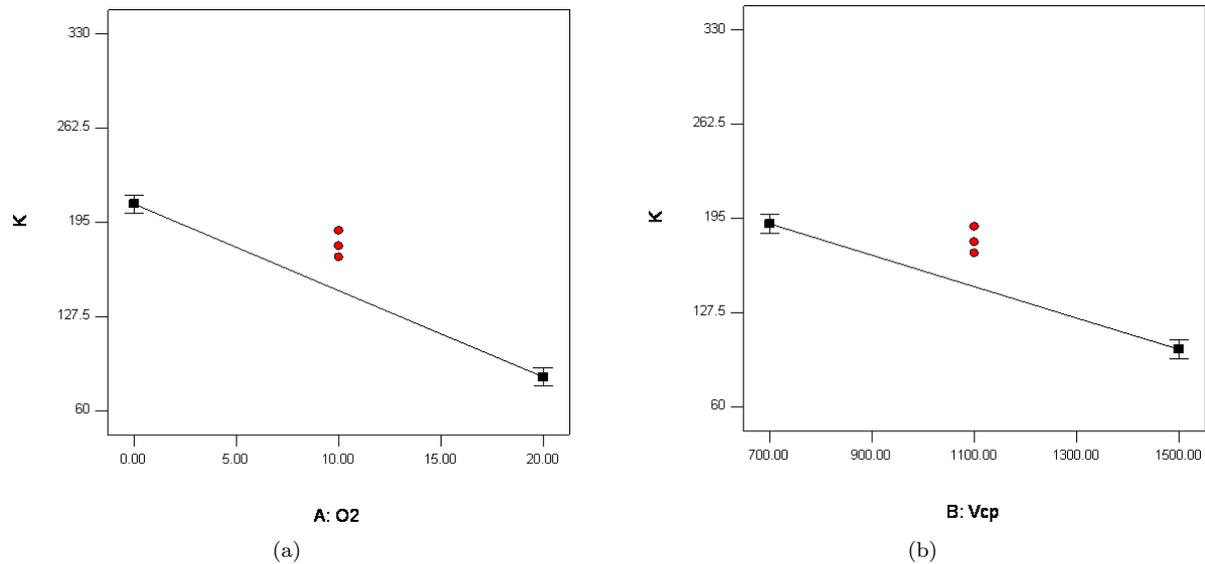


FIGURE 7.3 – Evolution du facteur de mérite  $K_{Vendik}$  en fonction des paramètres (a) (A) et (b) (B), les autres paramètres étant fixés à 0.

### Choix du point de procédé optimal

La détermination des effets principaux et l'analyse de la variance effectuée sur la réponse  $K_{Vendik}$  nous orientent vers un point optimal de fabrication. En effet, nous avons pu montrer que pour maximiser le facteur de mérite, il fallait :

1. Diminuer le débit d'oxygène dans la chambre de dépôt, car un surplus d' $O_2$  contribue à augmenter les pertes diélectriques.
2. Diminuer la tension du canon ionique, pour limiter l'énergie des atomes incidents sur le substrat.
3. Augmenter l'intensité du canon principal.

Le logiciel d'analyse de plan d'expériences permet de déterminer un point optimal d'après l'effet voulu sur une réponse. Dans notre cas, l'augmentation du facteur de mérite conduit le logiciel à nous proposer un point de procédé appartenant au plan :

- (A) :  $d_{O_2} = 0$  sccm
- (B) :  $V_{cp} = 700$  V
- (C) :  $I_{cp} = 120$  mA

Sachant que les expériences sont reproductibles et que ce point de procédé appartient au plan, nous pouvons être confiant sur le choix proposé.

## 7.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons effectué la première étape nécessaire à la fabrication d'une capacité variable ferroélectrique. Le but de l'étude était en effet de chercher à optimiser le dépôt de la couche mince active de BST, en vue d'obtenir le meilleur facteur de mérite possible.

Pour ce faire, nous avons mis en place une étude se basant sur les plans d'expérience. De cette façon, nous avons pu quadriller de manière exhaustive la fenêtre expérimentale, et ainsi déterminer un point de fabrication optimal de la couche active du dispositif.

L'étude a permis de montrer dans un premier temps que les expériences étaient reproductibles. Cette constatation est probablement la plus importante de l'étude, car elle montre le degré de confiance que nous pouvons accorder à la réalisation de couches minces de BST d'après les points de procédé optimaux définis ici.

L'analyse effectuée sur le facteur de mérite a montré qu'il était majoritairement influencé par le débit d'oxygène et la tension du canon principal, agissant sur les pertes diélectriques.

L'analyse de la variance a permis de définir un modèle robuste, décrivant les effets des différents paramètres à plus de 99%. Une légère courbure a été observé, du fait de l'excentration des points de reproductibilité du plan. Néanmoins il a été admis que cet effet pouvait être négligé dans un premier temps, étant donné le degré de confiance accordé au modèle.

Le point de procédé optimal que nous choisissons pour la suite de l'étude est donc le suivant :

$$\begin{aligned}d_{O_2} &= 0 \text{ sccm,} \\ V_{cp} &= 700 \text{ V,} \\ I_{cp} &= 120 \text{ mA.}\end{aligned}$$

A présent, ce point de procédé va être utilisé pour la fabrication de la capacité variable RF de BST. L'élaboration de ce composant fait l'objet du prochain chapitre.

## Chapitre 8

# Fabrication de la capacité variable ferroélectrique RF

*Dans le chapitre précédent, nous avons optimisé le dépôt de couches minces de BST, en déterminant un point de fabrication pour lequel le facteur de mérite était maximal. Grâce à cette étude, la couche active va pouvoir à présent être intégrée dans le composant variable défini pour ce travail de thèse.*

*Le chapitre qui vient sera donc articulé autour de l'élaboration de la capacité variable ferroélectrique présentée au chapitre 1. Après avoir rappelé brièvement son architecture, nous détaillerons les points principaux qui ont ponctué sa fabrication :*

- La limitation du couplage entre le composant et le substrat,*
- L'intégration de la couche active de BST au sein de la fabrication du dispositif,*
- Le dépôt des peignes interdigités commandant le BST.*

### 8.1 Rappel de la solution proposée

Comme cela a déjà été détaillé dans le premier chapitre de ce manuscrit, de nombreuses spécifications ont été définies pour les besoins de cette étude. Deux d'entre elles émergent naturellement, à cause de leur caractère à la fois contraignant et antagoniste :

1. Le signal RF qui traverse la capacité présente des excursions en tension pouvant aller jusqu'à  $15\text{ V}$  ; il risque non seulement de modifier la permittivité du matériau, mais aussi de le dégrader par claquage.
2. La variation de permittivité du BST est limitée par la tension de batterie du téléphone portable, soit  $5\text{ V}$ .

La différence notable entre ces deux tensions impose donc de dissocier le signal RF de la commande DC. Pour cette raison, une architecture classique de capacité ne peut pas être envisageable. C'est pourquoi la structure hybride RF/DC de la figure 8.1 a été proposée.

Du côté RF, les électrodes forment un guide d'onde coplanaire (Coplanar Waveguide, ou CPW), et définissent une capacité planaire entre la ligne de signal et les lignes de masse. Pour la partie DC, on utilise des peignes interdigités pour faire varier la permittivité du BST. Ces peignes sont déposés à l'endroit même où le signal RF doit passer, à savoir dans le gap des lignes coplanaires.

Le système proposé a pour avantage de résoudre les différents problèmes auxquels nous étions confrontés. Il permet dans un premier temps de découpler complètement la commande DC du signal RF, et d'éviter ainsi toute influence d'un signal sur l'autre.

D'autre part, il apporte une solution aux deux spécifications majeures rappelées plus haut. Le champ RF, réduit par l'éloignement des lignes coplanaires, ne risque plus de dégrader le BST ou de modifier

inopinément sa permittivité. Le champ DC quant à lui est augmenté grâce au rapprochement des peignes, ce qui permet d'accroître la tunabilité.

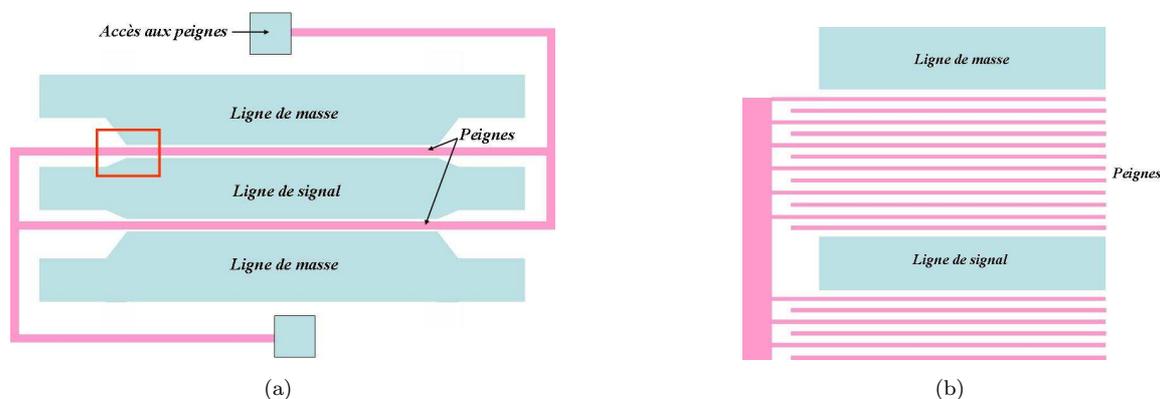


FIGURE 8.1 – Vue de dessus de la capacité variable proposée. La figure (a) est une vue d'ensemble représentant les lignes coplanaires RF et les peignes interdigités DC. La figure (b) est un zoom (encadré rouge de (a)) sur les peignes interdigités.

L'empilement simplifié de cette capacité hybride est présenté en figure 8.2. Le composant (matériau actif + électrodes) est déposé sur un substrat qui, dans l'optique d'une intégration en microélectronique, est en Silicium. Nous verrons dans la suite du chapitre (partie 8.2) que ce choix impose de prendre certaines précautions afin d'assurer le bon fonctionnement du dispositif.

Les lignes RF se doivent d'être les plus conductrices possibles, notamment pour éviter les problèmes de résistance série. Avec sa faible résistivité ( $2.3 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ), mais aussi pour sa compatibilité avec la salle blanche "microélectronique" du CEA-LETI, le cuivre est tout indiqué pour servir de matériau de base pour les lignes de propagation en RF.

Conformément à ce qui a été décrit dans le chapitre 1, le matériau constituant les peignes interdigités doit être très résistif. Nous verrons par la suite (partie 8.4) que le choix de ce matériau peut être délicat, car il doit également répondre à des spécifications d'ordre technologique.

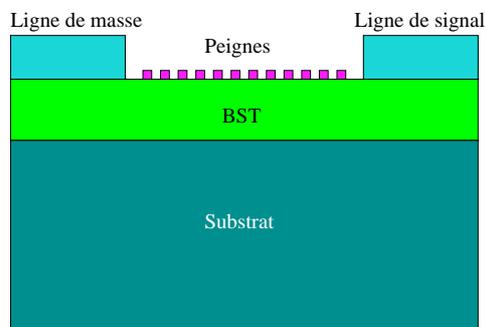


FIGURE 8.2 – Vue schématique en coupe de la capacité variable ferroélectrique. Le dispositif, composé d'un matériau actif et d'électrodes DC et RF (peignes interdigités et lignes coplanaires), est déposé sur un substrat de Silicium.

## 8.2 Influence du substrat

Comme nous le disions plus haut, le fait d'avoir un substrat en Silicium implique de prendre certaines précautions. En effet, si l'on n'y prend pas garde, le couplage entre le dispositif et le substrat peut s'avérer non négligeable. La partie qui suit fera donc état des problèmes rencontrés dans le cas d'une influence parasite du Si, puis détaillera les solutions que nous y avons apporté.

### 8.2.1 Problèmes rencontrés

En amont de la fabrication de la capacité variable de BST, nous avons effectué une étude préliminaire en nous servant du même empilement, mais avec du STO<sup>1</sup>.

Le substrat est le suivant (ordre d'empilement des couches) :

- Silicium Haute Résistivité (Si HR)
- SiO<sub>2</sub> thermique (d'une épaisseur de 500 nm)
- TiO<sub>2</sub> servant de couche d'accroche au ferroélectrique (d'une épaisseur de 20 nm)

Le composant en lui-même est constitué d'une couche de STO de 400 nm, sur laquelle sont déposées des électrodes RF en Cu et des peignes interdigités résistifs en ITO (Indium Titanium Oxyde).

Dans le but de vérifier le rôle du substrat, des mesures RF ont été faites sur des lignes ayant un gap de 5  $\mu\text{m}$ , en superposant une tension continue au signal RF. Ces caractérisations ont été effectuées avec l'aide de Thierry Lacrevez du laboratoire IMEP/LAHC de Chambéry.

L'appareillage utilisé est constitué d'un banc de mesures RF manuel, d'un analyseur vectoriel Anritsu 37397C (40 MHz - 65 GHz), et d'une source de tension paramétrable Agilent 6614C. En effectuant cette mesure, nous cherchons à caractériser l'évolution de la permittivité effective du dispositif<sup>2</sup>. Dans le cas idéal la couche ferroélectrique réagit fortement, car sa constante diélectrique élevée canalise le champ électrique. Comme le montre la simulation reportée en figure 8.3(a), cela doit se traduire par une décroissance de la permittivité effective de la capacité planaire quand la constante diélectrique du matériau diminue.

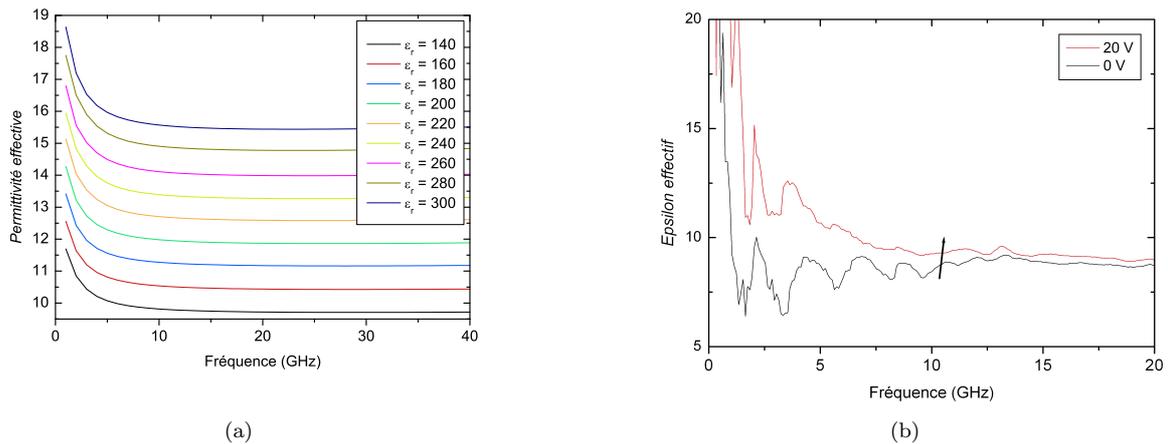


FIGURE 8.3 – Evolution de la permittivité effective de la structure en fonction de la fréquence.

Le résultat de la mesure, présenté en figure 8.3(b), montre tout d'abord que l'ordre de grandeur d' $\varepsilon_{eff}$  (autour de 9) est cohérent avec ce qui a été obtenu par simulation. La valeur extraite est proche de la

1. Le STO a été choisi à la place du BST pour des questions de disponibilité de cibles de pulvérisation.  
2. La permittivité effective est extraite à partir de l'exposant de propagation  $\gamma$ . Afin de s'affranchir de l'influence des accès, on utilise la méthode de Bianco et Parodi détaillée en annexe.

constante diélectrique du Silicium, et semble indiquer que le substrat exerce une influence certaine sur l'ensemble de l'objet (substrat + composant). La variation de permittivité effective reste cependant faible sur la gamme de tension appliquée. Si l'on considère le champ électrique appliqué (20 V sur 5  $\mu\text{m}$ , soit 40 kV/cm), cela n'est pas étonnant : la tunabilité du STO pour cette valeur de champ est extrêmement faible.

Le résultat surprenant de cette mesure est le sens de variation de la permittivité effective, qui *augmente* avec la tension. Le phénomène est reproductible, et laisse entendre que nous ne sommes pas dans l'erreur de mesure. En considérant que la seule couche variable du dispositif est le matériau ferroélectrique, l'application d'un champ aurait pourtant tendance à faire décroître la permittivité globale, comme peut le confirmer par ailleurs la simulation (figure 8.3(a)). Le comportement ferroélectrique qui nous intéresse semble alors occulté par un phénomène parasite.

Du fait de la valeur de la permittivité effective, proche de la constante diélectrique du Silicium, et de la pénétration des lignes de champ électrique observée par simulation dans le substrat (figure 8.4), il paraît probable que le substrat interagisse avec la capacité planaire.

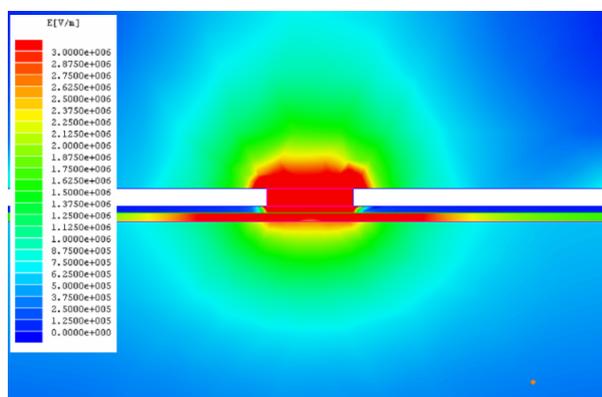


FIGURE 8.4 – Simulation électrostatique du champ présent dans la structure considérée.

Pour investiguer plus loin dans ce sens là, nous réalisons une mesure de capacité à basse fréquence (500 kHz), en balayant en tension entre -20 V et 20 V. L'allure de la courbe (figure 8.5) est loin de ressembler à celle d'un matériau ferroélectrique. Elle se rapproche d'avantage d'une capacité MOS, comprenant un plateau d'accumulation (de -20 V à -7.5 V), un régime de désertion, et une remontée en inversion aux tensions positives.

L'influence du substrat étant loin d'être négligeable, il faut pouvoir expliquer son origine. Plusieurs éléments peuvent être incriminés :

1. Le premier élément incriminé est le gap entre les lignes RF, qui est de 5  $\mu\text{m}$  alors que la distance entre les électrodes et le Silicium est de 920 nm (500 nm de  $\text{SiO}_2$ , 20 nm de  $\text{TiO}_2$  et 400 nm de STO). Comme cela a été observé sur les simulations en coupe du dispositif (figure 8.4), ce facteur de forme favorise une forte pénétration des lignes de champ électrique dans le substrat. Cela peut donc expliquer le fait que la permittivité effective de la structure se rapproche plus de celle du Silicium que de celle du STO.

Seulement, si le substrat a un effet très marqué sur le calcul de la permittivité du composant, il ne devrait pas pour autant présenter les variations de capacité observées précédemment. Le Silicium utilisé est en effet de type HR, et possède quantité égale de trous et d'électrons. Les porteurs sont donc sensés se recombiner, et ne pas contribuer à un effet MOS.

2. L'effet MOS observé dans la figure 8.5 ne peut donc se faire sans la présence de charges mobiles. Si les porteurs à l'origine de cet effet ne proviennent pas du Si lui-même, ils doivent être injectés à partir d'un "réservoir" proche du substrat. Or nous savons que lorsque qu'une plaque de Silicium

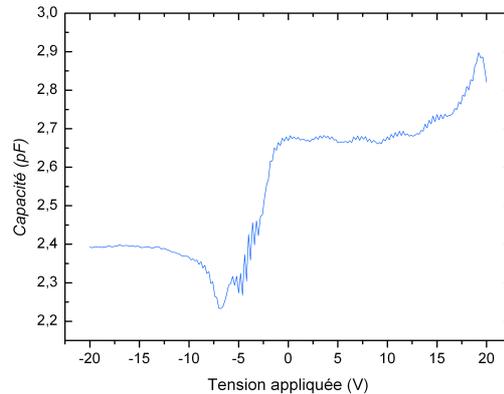


FIGURE 8.5 – Mesure C-V effectuée entre deux lignes coplanaires du dispositif. La fréquence de mesure est de 500 kHz.

est en contact avec l'air, il se forme naturellement en surface une fine couche d'oxyde dit natif. Cet oxyde s'avère être de très mauvaise qualité et posséder de nombreux défauts ponctuels (dislocations, lacunes atomiques...). Sous l'effet d'un champ électrique, des porteurs peuvent être générés à partir de ces défauts, puis se déplacer vers le substrat sous-jacent. L'hypothèse avancée est donc qu'avant l'étape d'oxydation thermique, un oxyde natif s'est formé en surface du Silicium, puis s'est trouvé encapsulé sous le composant durant le reste de la fabrication.

3. Au final, lors de l'application d'un champ électrique entre les deux lignes coplanaires, des charges mobiles (électrons ou trous) sont générées à partir de l'oxyde natif du Si. Elles s'accumulent dans un premier temps sous les électrodes comme le montre la figure 8.6(a). En faisant varier la différence de potentiel entre les deux électrodes, les charges vont désertir la zone qu'elles occupaient (figure 8.6(b)) et se déplacer vers l'électrode opposée, inversant ainsi la distribution électronique (figure 8.6(c)). Ce phénomène de "dipôle macroscopique" met en jeu deux capacités MOS en série, et traduit donc le comportement de la permittivité effective observé en basses et hautes fréquences.

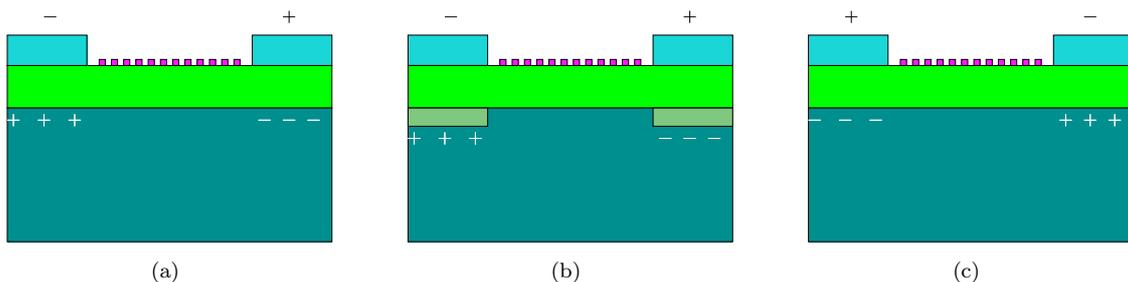


FIGURE 8.6 – Comportement des porteurs générés dans l'oxyde natif du Si lors d'un balayage en tension sur la structure RF. Trois régimes sont ici représentés : (a) l'accumulation, (b) la désertion, et (c) l'inversion.

### 8.2.2 Solutions apportées

Les problèmes de couplage avec le substrat ayant été définis et leurs origines identifiées, nous pouvons à présent proposer différentes solutions pour tenter de les résoudre.

Dans un premier temps, il faut parvenir à limiter le phénomène de génération/recombinaison de porteurs à l'interface Si/SiO<sub>2</sub>. Pour cela avant de commencer les dépôts, les plaques de Silicium subissent un nettoyage de surface (nettoyage particulaire, puis bain d'acide Fluoridrique), pour faire disparaître l'oxyde natif. Immédiatement après, nous faisons croître un oxyde thermique d'une épaisseur de 500 nm sur le substrat. Enfin une couche épaisse de 4.5 μm de SiO<sub>2</sub> est déposée par PECVD, puis densifiée grâce à un recuit sous air à 800°C pendant 15 minutes.

En effectuant plusieurs simulations de lignes de champ en coupe avec différentes épaisseurs de SiO<sub>2</sub>, il a été observé que pour limiter la pénétration des lignes de champ électrique dans le substrat, il fallait avoir un ratio gap/épaisseur inférieur ou égal à 3. La réduction du gap nécessitait de fabriquer un nouveau masque de photolithographie. Cela étant exclu pour raisons pécuniaires, nous avons choisi d'éloigner le dispositif du substrat. Toutes les épaisseurs ont donc été augmentées, à commencer par celle du BST mais également celle du SiO<sub>2</sub>. Concernant le BST, cela n'a pas été sans rajouter de nouveaux problèmes, notamment au niveau du temps de dépôt par IBS, mais aussi par rapport au recuit de cristallisation (problèmes détaillés dans la partie **8.3**). Au final, 700 nm de BST et 4.5 μm de SiO<sub>2</sub> auront été déposés.

Enfin, Thierry Lacrevez a montré dans le cadre de sa thèse que la présence d'un plan métallique flottant (PMF) limitait l'influence du substrat sur le dispositif [163]. Nous avons donc encapsulé une couche métallique dans les 4.5 μm de SiO<sub>2</sub>. Deux types de PMF ont été fabriqués dans cette étude : le PMF pleine plaque, et le PMF patterné. Grâce à des simulations électrostatiques (figures 8.7(a) et 8.7(b)), il a été prouvé que les lignes de champ électrique du composant n'atteignaient pas le substrat.

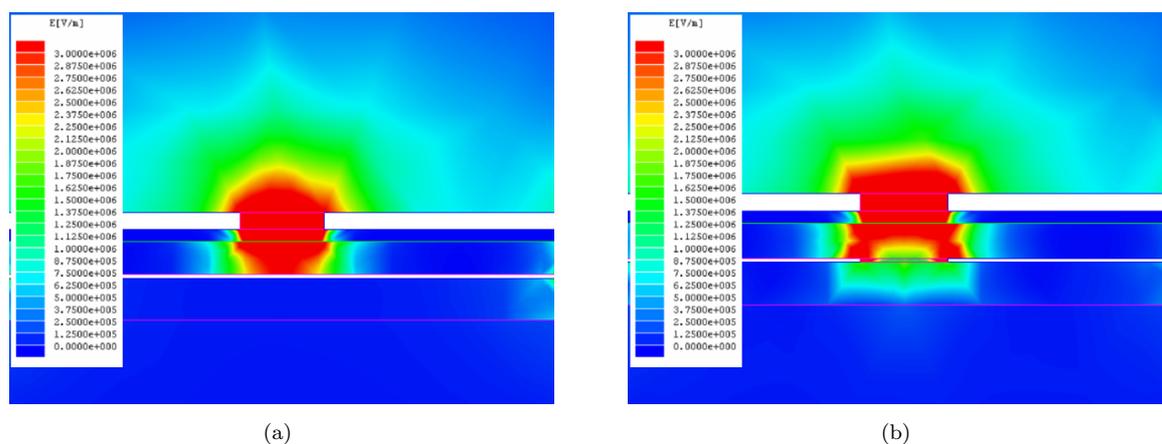


FIGURE 8.7 – Simulation électrostatique de capacité planaire, incluant (a) un PMF en pleine plaque, ou (b) un PMF patterné. Dans les deux cas, il apparaît que le substrat ne "voit" pas le champ électrique provenant des électrodes.

### 8.3 Couche mince de BST

Afin de maximiser le facteur de mérite de Vendik, les conditions de dépôt de la couche de BST ont été déterminées par plans d'expériences (voir le chapitre 7). Pour mémoire, ces conditions étaient les suivantes :

- Tension du canon principal  $V_{cp} = 700$  V
- Intensité du canon principal  $I_{cp} = 120$  mA
- Débit d'O<sub>2</sub>  $d_{O_2} = 0$  sccm

Si la définition du point de procédé optimal du BST est primordiale pour la suite, elle ne représente cependant qu'une partie de l'étude menée. Les différentes contraintes technologiques liées à la couche ferroélectrique nous amènent en effet à ajuster de nouveaux paramètres.

Dans cette partie il sera donc question de trouver dans un premier temps un compromis sur l'épaisseur de BST déposée. La question du recuit sera également abordée, à travers son impact sur la cristallinité et la microstructure du matériau.

### 8.3.1 Epaisseur

Comme cela a été montré dans la partie **8.2**, nous cherchons à éloigner les électrodes du substrat pour éviter l'effet MOS induit par le Silicium. L'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  a été fixée à  $4.5 \mu\text{m}$ . Augmenter l'épaisseur du BST permettra notamment de limiter le couplage avec le substrat, mais également d'augmenter la sensibilité, c'est à dire l'impact qu'a la tunabilité du ferroélectrique sur celle du composant. Outre le temps de dépôt qu'il ne faut pas négliger dans la fabrication d'un composant, quatre paramètres physiques seront à prendre en compte pour déterminer la bonne épaisseur :

- La constante diélectrique du matériau,
- La permittivité effective de la structure,
- La sensibilité du composant,
- La largeur des craquelures générées par la cristallisation.

#### Constante diélectrique

Maximiser l'épaisseur de BST permettra non seulement d'éloigner les électrodes du substrat, mais également d'accroître la permittivité du matériau. Grâce à cela, le champ électrique pourra être d'avantage canalisé dans la couche active.

De nombreuses études ont pu montrer que la constante diélectrique du BST augmentait en fonction de l'épaisseur du film déposé [164–167]. Nous avons également pu vérifier cette propriété dans le chapitre **5** de ce manuscrit. Par conséquent, si l'on veut accroître la permittivité du BST il nous faudrait choisir l'épaisseur la plus grande caractérisée, à savoir **800 nm**. Pour mémoire, cette épaisseur nous donnait une constante diélectrique de l'ordre de 340.

#### Permittivité effective et sensibilité

L'augmentation de la constante diélectrique aura également pour effet de jouer sur la permittivité effective et la sensibilité du composant. Ces deux paramètres ont pu être estimés par simulations électromagnétiques avec le logiciel HFSS. Nous avons considéré ici trois épaisseurs, 400 nm, 700 nm et  $1 \mu\text{m}$ , sur une structure sans PMF. Pour la détermination de la permittivité effective, nous avons effectué le calcul en nous servant de la constante diélectrique à champ nul. Dans le cas de la sensibilité, c'est la tunabilité qui a été introduite comme paramètre de simulation. Les données utilisées sont celles de l'étude du chapitre **5**.

Pour illustrer notre propos de manière plus précise, nous prendrons comme exemple le cas où la couche de BST est épaisse de 700 nm. L'étude du chapitre **5** nous fournit pour cette épaisseur-ci la valeur de  $\varepsilon_r(0V)$ , qui est de 300. Pour être cohérents avec l'objectif de cette étude, la tunabilité que nous utiliserons sera celle obtenue pour une tension de 3.6 V, équivalente à un champ de 150 kV/cm sur les peignes<sup>3</sup>. La permittivité du BST mesurée à cette valeur de champ (et pour une épaisseur de 700 nm) est de 220. La tunabilité correspondante est donc de 28%, nous utiliserons cette valeur pour le calcul de la sensibilité.

D'autre part, précisons que pour les besoins de la simulation, il sera considéré que la totalité de la couche mince ferroélectrique varie en fonction du champ électrique. Il est peu probable en pratique que ce soit le cas, étant donné la pénétration de lignes de champs émanant d'électrodes distantes de 250 nm, sur une épaisseur de 700 nm. Pour bien faire, il faudrait donc considérer un matériau comprenant des zones à faible (baignant dans le champ électrique) et haute (en dehors du champ électrique) permittivité. Cette structure particulière étant fastidieuse à modéliser, nous ferons l'approximation d'avoir une couche

3. Pour mémoire cette tension est celle de la batterie du téléphone portable.

homogène d'un point de vue électrique. Nous négligerons également le phénomène de relaxation en fréquence du BST pour simplifier le calcul.

Les résultats de la simulation sont présentés dans la figure 8.8. Les courbes tracées mettent avant tout en évidence la grande différence qu'il existe entre la constante diélectrique du matériau (300 à champ nul) et la permittivité effective du composant (15.4 à champ nul). Cet écart tient au fait que la structure est de type planaire. Il faut donc prendre en compte non seulement la contribution de la couche ferroélectrique, mais aussi celles du substrat sous-jacent et de l'air au dessus.

La variation de permittivité effective, que nous appellerons *tunabilité effective*, est également faible comparée à la tunabilité du matériau. Afin de pouvoir comparer les différentes structures les unes aux autres, nous quantifions la sensibilité  $S$  du dispositif en la définissant de la manière suivante :

$$S = n_{eff}/n_r \quad (8.1)$$

où  $n_{eff}$  est la tunabilité effective de la structure, rapportée à  $n_r$  la tunabilité du matériau. Dans le cas où la couche mince ferroélectrique est épaisse de 700 nm,  $S$  est égale à 65%.

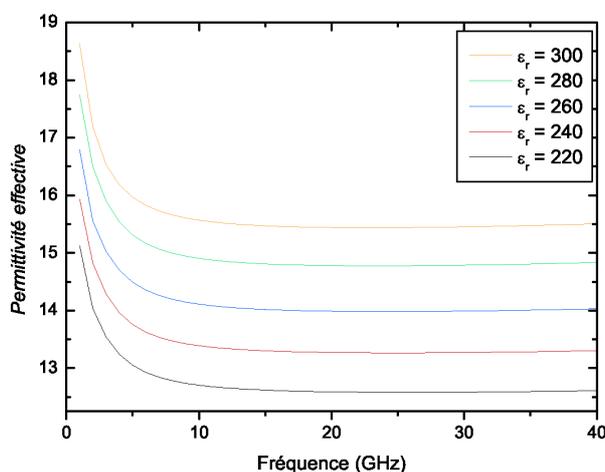


FIGURE 8.8 – Simulations électromagnétiques réalisées avec le logiciel HFSS, sur une structure de capacité hybride planaire. L'épaisseur de BST est de 700 nm. La permittivité du matériau varie entre 220 et 300.

Les résultats obtenus pour les trois épaisseurs considérées sont consignés dans le tableau 8.1. L'augmentation conjointe de l'épaisseur et de la constante diélectrique a pour effet d'accroître les propriétés effectives du composant, et notamment sa sensibilité.

Même s'il est difficile de savoir si l'évolution de ces propriétés est linéaire en fonction de l'épaisseur, on peut supposer d'après la courbe obtenue qu'une sensibilité de 100% sera atteinte autour de la valeur de 1.5  $\mu\text{m}$ . Etant donné qu'il n'est pas envisageable de déposer une telle épaisseur, la valeur retenue est celle de 1  $\mu\text{m}$ , pour laquelle 82% de l'effet ferroélectrique est retransmis au composant.

### Craquelures après recuit

Jusqu'à présent, il a été montré que pour obtenir le meilleur composant possible, il fallait augmenter l'épaisseur de BST déposée. Dans les couches minces céramiques, le recuit de cristallisation est connu pour induire des contraintes notamment au niveau de l'interface avec le substrat. Ces contraintes se relaxent par le biais de dislocations dites traversantes, qui à plus grande échelle peuvent devenir des craquelures comme celles de la figure 8.9.

Dans le cadre de notre étude, nous avons observé que la largeur de ces craquelures augmentait en fonction de l'épaisseur déposée. Cela présente un risque considérable pour le fonctionnement du

Épaisseur	$\varepsilon_r(0 \text{ V})$	$\varepsilon_{eff}(0 \text{ V})$	$n_r(150 \text{ kV/cm})$	$n_{eff}(150 \text{ kV/cm})$	Sensibilité
400 nm	220	10.6	15%	8.5%	57%
700 nm	300	15.4	28%	18%	65%
1 $\mu\text{m}$	400	24.5	40%	33%	82%

TABLE 8.1 – Tableau récapitulatif des données mesurées sur le BST en couches minces, et leur impact sur la structure capacitive étudiée.

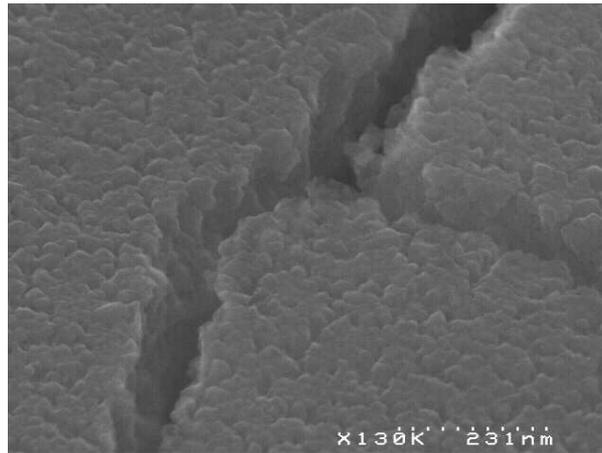


FIGURE 8.9 – Craquelure observée à la surface d'une couche mince de BST épaisse de 1  $\mu\text{m}$ .

composant, étant donné que les électrodes d'actionnement du matériau ferroélectrique sont déposées à sa surface. Si leur épaisseur est trop faible, une rupture de continuité électrique peut survenir, et empêcher la commande du BST.

La largeur des craquelures semble suivre deux régimes de variation : jusqu'à 500 nm, la taille des crevasses reste acceptable ; au delà, elle évolue plus rapidement en fonction de l'épaisseur déposée (figure 8.10). Au maximum, pour une épaisseur de BST déposé de 1.5  $\mu\text{m}$ , la taille d'une de ces failles sera d'environ 250 nm. Par conséquent, nous proposons de nous limiter sur ce critère à l'épaisseur maximale du premier régime, soit **500 nm**.

## Conclusion

A la lueur des différentes études présentées ici, il apparaît qu'un compromis sur l'épaisseur de matériau actif est nécessaire. Si l'on est censé augmenter au maximum la quantité de BST dans le but de maximiser les propriétés diélectriques, nous serons rapidement limités par la taille des craquelures formées lors du recuit de cristallisation.

Une couche de **700 nm** présente des craquelures d'une centaine de nanomètre de large environ. Du point de vue des résultats diélectriques (constante diélectrique, permittivité effective et sensibilité), une telle épaisseur donne des résultats satisfaisants. Nous choisirons donc de déposer cette épaisseur-ci pour les dispositifs capacitifs.

### 8.3.2 Recuit de cristallisation

Le BST est déposé à température ambiante par IBS. Les propriétés requises sont ensuite obtenues grâce à un recuit de cristallisation. Le choix de ce recuit est très important dans la fabrication de la

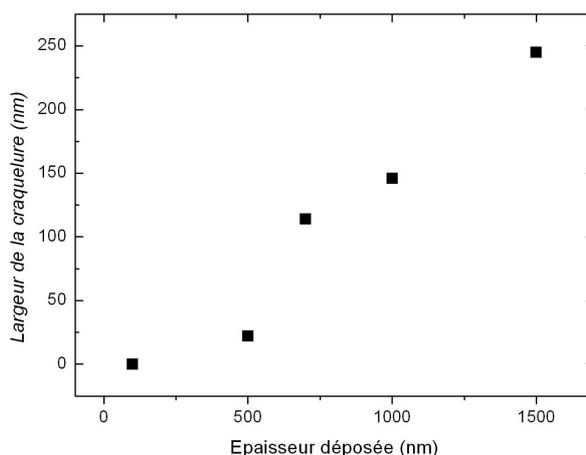


FIGURE 8.10 – Evolution de la largeur des craquelures en surface de la couche mince, pour différentes épaisseurs déposées.

capacité variable, car c'est lui qui va conditionner la bonne qualité du BST, et déterminer ses propriétés diélectriques.

Les résultats obtenus dans le chapitre 5 montrent que le BST cristallise à partir de  $600^{\circ}\text{C}$ <sup>4</sup>. Sur l'ensemble des dispositifs que nous nous proposons de fabriquer, deux variantes sont prévues. La première est de reprendre l'idée de cristallisation partielle du chapitre 6, en effectuant des recuits à  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $650^{\circ}\text{C}$  et  $700^{\circ}\text{C}$ . La seconde variante est d'estimer l'impact du PMF sur le fonctionnement du composant ; dans ce cas là, la température sera fixée à  $700^{\circ}\text{C}$ .

Dans cette partie, la qualité du recuit sera estimée à travers deux paramètres : la microstructure de la couche mince et la cristallinité du matériau.

### Microstructure

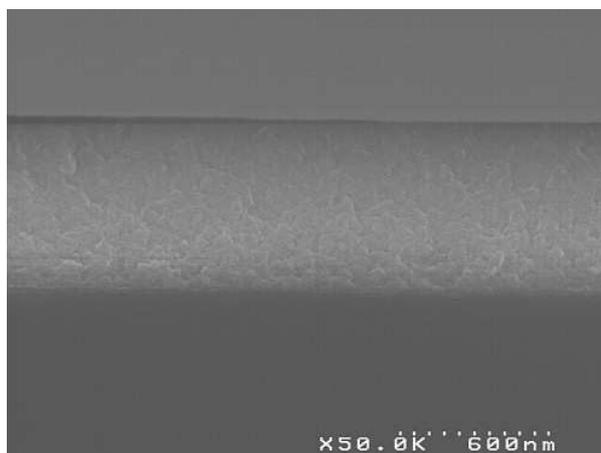


FIGURE 8.11 – Coupe MEB d'une couche mince de BST de 700 nm recuite à  $700^{\circ}\text{C}$ .

---

4. Jusqu'à présent, les recuits effectués sur les matériaux dans ce manuscrit ont été effectués sous air. Ce sera également le cas dans cette partie.

La microstructure de la couche de BST est observée par MEB. Le cliché de la figure 8.11 montre qu'un recuit à 700°C permet de cristalliser totalement le matériau.

La couche présente en effet un aspect granuleux, comme ce que nous avons déjà pu observer auparavant (chapitre 6). La cristallisation forme des grains sphériques, d'une taille moyenne de 50 nm. Le matériau semble être bien densifié, même si localement des pores peuvent être présents.

La photo prise permet également de vérifier que l'épaisseur déposée est bien de 700 nm. D'autre part, nous pouvons noter qu'aucun décollement n'est à déplorer sur cet échantillon. La couche d'accroche de TiO<sub>2</sub> semble avoir rempli son rôle, et ses 20 nm d'épaisseur paraissent suffisants pour assurer une bonne tenue de la couche active.

### Cristallinité

D'après les photos MEB en coupe des différents échantillons, la cristallisation semble s'être déroulée normalement. Afin d'estimer plus précisément l'influence du recuit sur les propriétés structurales du BST, des diagrammes de diffraction par rayons X ont été effectués. Les différentes variantes de fabrication présentées plus haut ont été considérées. Nous avons donc caractérisé les échantillons recuits à 600°C, 650°C et 700°C. Des mesures ont également été faites sur les structures comprenant un PMF plein ou patterné.

Les résultats obtenus sont reportés dans la figure 8.12. La totalité des pics de la phase pérovskite du BST est présente, ce qui indique que le matériau est polycristallin. Il ne semble pas y avoir d'orientation préférentielle, car conformément au diagramme de poudre de ce composé, le pic le plus intense est celui de l'orientation cristalline (110), suivi par ceux des directions (100), (200) et (111).

D'autre part, si l'on considère les intensités relatives ( $I_{hkl}/I_{110}$ ) des pics de diffraction pour les températures de recuit 600°C, 650°C et 700°C, on ne dénote pas d'évolution de la cristallinité. Nous confirmons ainsi ce qui a été observé sur les échantillons étudiés dans le chapitre 6. De même, pour les trois échantillons recuits à 700°C (sans PMF, avec PMF plein, avec PMF patterné), le changement d'empilement sous-jacent ne modifie pas la cristallisation du matériau.

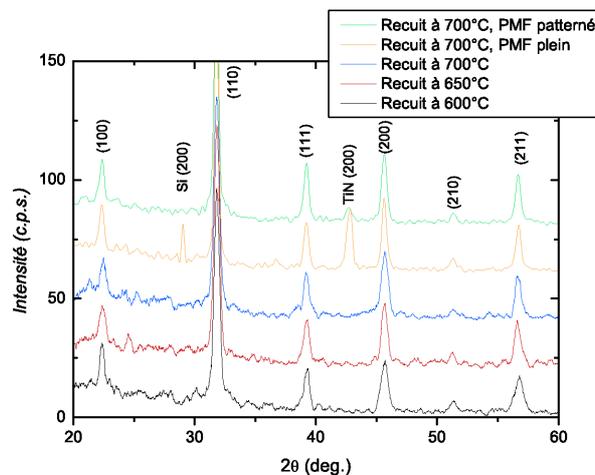


FIGURE 8.12 – Diagrammes de diffraction effectués sur des échantillons recuits à 600°C, 650°C, 700°C, avec PMF plein et PMF patterné.

## 8.4 Peignes interdigités

Le dernier point critique que nous détaillerons dans ce chapitre concerne l'actionnement du matériau ferroélectrique. Ce point est essentiel, car c'est grâce à son bon fonctionnement que nous pourrions valider la structure proposée de capacité RF variable ferroélectrique.

Comme nous l'avons présenté au début de ce chapitre, la partie commande de la capacité est réalisée grâce à des peignes interdigités, situés dans le gap de la ligne coplanaire RF. Lors de l'étude préliminaire déjà présentée dans la partie 8.2, nous avons choisi de déposer 70 nm d'ITO en guise d'électrodes DC. Cette partie fera état des problèmes rencontrés suite à ce choix, puis détaillera les solutions proposées par la suite.

### 8.4.1 Problèmes rencontrés

Dans le cadre de l'étude préliminaire effectuée sur STO, l'ITO avait été choisi pour son caractère résistif, comme préconisé à l'origine de l'étude (voir chapitre 1). Nous avons alors volontairement réduit la section des électrodes DC (et donc leur épaisseur), dans le but d'augmenter leur résistance.

Les premiers tests électriques effectués sur les peignes seuls ont donné les courbes de la figure 8.13. Leur allure semble loin de celle que peut fournir un matériau ferroélectrique, en forme de "cloche".

L'effet observé ici rappelle une fois de plus un phénomène MOS. Nous observons en effet les trois régimes qui lui sont caractéristiques : l'accumulation (tensions négatives), la désertion (autour de 5 V) et l'inversion (aux tensions positives). En effectuant la mesure à différentes fréquences, une décroissance de la capacité d'inversion est observée. Rappelons que les porteurs d'inversion sont sensibles aux faibles fréquences, et ne réagissent plus à partir d'une certaine fréquence. Ils ne participent alors plus à la capacité globale, faisant alors chuter celle-ci.

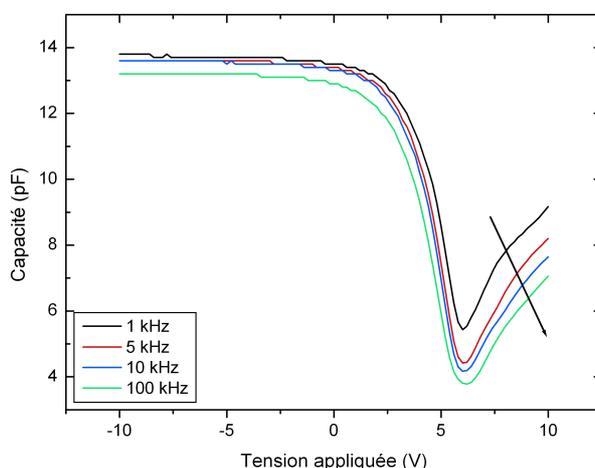


FIGURE 8.13 – Courbe d'évolution de la capacité en fonction de la tension mesurée sur des peignes interdigités d'ITO épais de 70 nm.

Tout semble donc confirmer que nous sommes en présence d'un couplage avec le substrat, comme celui observé précédemment sur les lignes coplanaires. Seulement, la première fois cet effet indésirable était majoritairement attribué au rapport trop faible qui existait entre le gap et la distance entre électrodes et substrat.

Dans le cas présent, le gap est de 250 nm tandis que les peignes sont éloignés du substrat de 900 nm. Les lignes de champ électrique ne devrait donc pas, ou peu, pénétrer dans le substrat et interagir avec lui.

Une explication peut être avancée à la lumière des clichés MEB réalisés sur les mêmes structures. La photographie de la figure 8.14 montre en effet les peignes d'ITO déposés sur du STO cristallisé. Les craquelures résultant du recuit sont nettement visibles à la surface du matériau ferroélectrique. Les peignes, reposant sur cette surface rugueuse, épousent le relief du matériau sous-jacent. Il apparaît même sur un des peignes que la craquelure a été reportée jusqu'à sa surface.

Au final, il est possible que les électrodes d'actionnement DC soient coupées au niveau des peignes. Il résulte alors que les électrodes effectives deviennent les accès aux peignes. Ceux-ci étant éloignés de plusieurs dizaines de microns, les lignes de champ les reliant passent inévitablement par le substrat et induisent l'effet MOS observé.

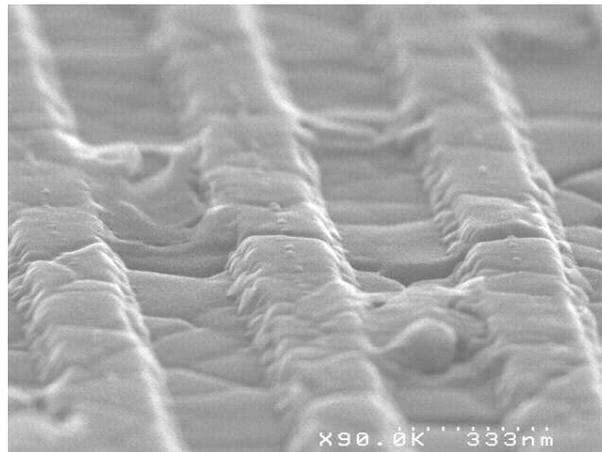


FIGURE 8.14 – Cliché MEB réalisé sur des peignes interdigités d'ITO reposant sur le STO cristallisé. Les peignes, trop fins, reproduisent à l'identique le relief du matériau sur lequel ils sont déposés.

### 8.4.2 Solutions apportées

Pour résoudre le problème de continuité des peignes, nous choisissons naturellement dans un premier temps d'augmenter leur épaisseur. Le matériau qui les compose a également été modifié. Nous choisissons en effet d'utiliser le TiN, qui est plus compatible avec une intégration en microélectronique. Nous verrons également comment il permet de limiter l'impact des craquelures.

#### Justification du choix du TiN

Afin de s'assurer que le TiN est un bon candidat pour le bon fonctionnement de l'objet final, des simulations électriques sont réalisées avec le logiciel Ansoft Designer. Le schéma électrique de la structure hybride est représenté en figure 8.15(a).

Rappelons le mode de fonctionnement de cette capacité. Le fait d'intégrer des électrodes DC dans le gap de lignes coplanaires RF implique de prendre certaines précautions quant à l'influence d'un signal sur l'autre. Quand la fréquence du signal RF est faible, l'impédance globale des peignes peut s'écrire de la manière suivante :

$$Z_{DC} = R_{DC} + \frac{1}{jC_{DC}\omega} \quad (8.2)$$

où  $R_{DC}$  est la résistance des peignes et  $C_{DC}$  leur capacité. Dans ce cas précis, la capacité des peignes est autant influencée par le signal DC que par le signal RF.

## Fabrication de la capacité variable ferroélectrique RF

Aux fréquences où nous souhaitons faire fonctionner le dispositif, c'est à dire entre 1.8 et 2 GHz, l'impédance des peignes devient quasiment égale à  $R_{DC}$ . Si  $Z_{DC}$  est comparable à  $Z_{RF}$ , le signal passera autant par les peignes que par les lignes coplanaires.

Pour éviter cela, nous choisissons d'utiliser un matériau résistif pour les peignes. Dans ce cas là aux fréquences de travail, le signal se retrouve face à deux électrodes. L'une est très résistive, l'autre est très conductrice. Il se dirigera donc vers l'électrode la plus conductrice.

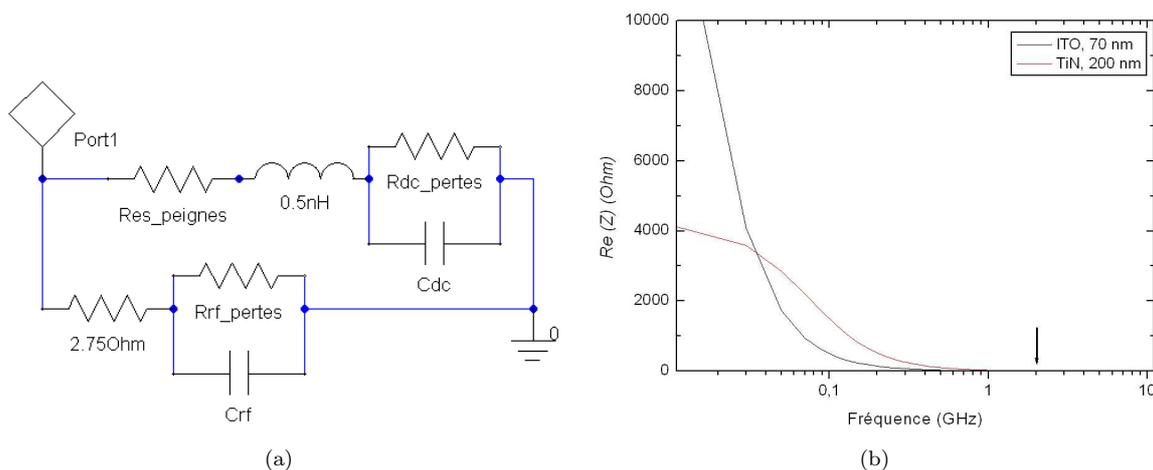


FIGURE 8.15 – (a) Modèle électrique de la capacité variable hybride. (b) Simulation de l'évolution en fréquence de la partie réelle de l'impédance équivalente du modèle. Deux dispositifs ont été comparés : le premier possède des peignes de 70 nm en ITO, l'autre de 200 nm en TiN.

Tout ceci est résumé dans le graphe de la figure 8.15(b). A basses fréquences, l'impédance équivalente de la structure prend en compte toutes les contributions (capacitives, résistives et inductives). Sa partie réelle, correspondant à la résistance équivalente du circuit, est alors très haute.

Aux fréquences de travail, l'impédance du coté DC devient nettement supérieure à celle du coté RF, grâce à la résistivité des peignes. Le signal RF privilégie donc naturellement la branche RF, qui possède l'impédance la plus faible. L'impédance équivalente se rapproche de celle de la branche RF.

### Dépôt du TiN

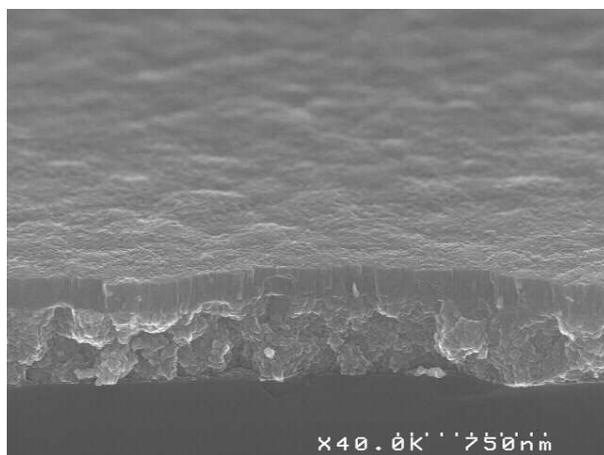


FIGURE 8.16 – Cliché MEB d'un double dépôt de TiN (CVD puis PVD) sur le BST.

Le TiN s'avère donc être un bon candidat en tant que matériau pour les peignes interdigités. Seulement une question se pose toujours, à savoir celle du dépôt de ce matériau sur une surface craquelée. Une solution a pu être proposée, grâce aux différentes techniques de dépôt de ce matériau.

Le TiN peut en effet être déposé de deux manières différentes : par voie chimique (CVD) ou voie physique (PVD). Le dépôt de TiN par CVD est connu pour être extrêmement conforme. Nous proposons donc de le déposer en tant que couche "tampon", qui gommara le relief bosselé. On le recouvrira alors de TiN PVD. Nous avons choisi de déposer 200 nm de TiN au total. La lenteur du procédé de dépôt de TiN par CVD (épaisseur de couches limitée à 40 nm), nous contraint donc fortement. Finalement, nous choisissons de déposer 40 nm de TiN CVD, suivis de 160 nm de TiN PVD. Le résultat est visible sur la photo MEB de la figure 8.16. Le BST sous-jacent a une épaisseur de 700 nm, et possède comme montré précédemment de nombreuses craquelures. Cependant, on note que la surface du TiN est lisse. Le risque de rupture de continuité devrait donc être écarté.

## 8.5 Conclusions

Dans ce chapitre, la fabrication de la capacité variable hybride a été présentée. Nous nous sommes focalisés sur les étapes les plus critiques, à savoir :

- La limitation du couplage entre le dispositif et le substrat,
- Le dépôt et la cristallisation de la couche de BST,
- Les peignes résistifs servant à la commande du matériau ferroélectrique.

Nous avons pu montrer dans un premier temps que l'influence du substrat pouvait s'avérer non négligeable si l'on n'y prenait pas garde. Dans le cadre d'une étude préliminaire, il a en effet été démontré que la variation de capacité observée sur la structure devait être attribuée à un effet MOS.

Différents éléments ont pu être incriminés, notamment la présence d'un oxyde natif à la surface du Si, et l'éloignement des électrodes par rapport au substrat.

Pour résoudre ce problème de couplage, l'oxyde natif a été retiré, et les épaisseurs de SiO<sub>2</sub> et de BST ont été augmentées afin d'éloigner la capacité du Silicium. Il a été proposé par ailleurs d'inclure un plan métallique flottant (PMF) bloquant la pénétration du champ électrique dans le substrat.

Une étude a également été menée sur le dépôt du BST, dans laquelle nous avons montré qu'il était nécessaire de faire certains compromis sur l'épaisseur de la couche.

Comme mentionné précédemment celle-ci devait bien sûr être maximisée pour limiter le couplage avec le substrat. Il a aussi été démontré que l'amélioration des propriétés du dispositif (permittivité effective, sensibilité) passait par une augmentation de l'épaisseur. En contrepartie il s'est avéré que plus l'épaisseur de BST déposée était grande, plus les craquelures post-cristallisation étaient larges.

Afin d'éviter aux peignes interdigités déposés par dessus d'être coupés, l'épaisseur de 700 nm a finalement été choisie.

Enfin concernant l'actionnement du matériau actif, il a fallu porter une attention toute particulière aux peignes interdigités. Lors de l'étude préliminaire il est en effet ressorti que leur épaisseur était trop faible par rapport à la taille des craquelures.

Pour solutionner ce problème, il a naturellement été proposé dans un premier temps d'augmenter cette épaisseur. D'autre part, nous avons choisi d'utiliser un matériau plus compatible avec des technologies microélectronique. Le TiN a été sélectionné pour cette raison là. Nous avons pu vérifier par simulations que son caractère d'électrode résistive concordait avec le fonctionnement de la capacité aux fréquences de travail. De plus, ce choix a permis de régler le problème des craquelures dans le BST, en utilisant un double dépôt CVD puis PVD.



## Chapitre 9

# Caractérisation de la capacité variable RF/DC

*Dans le chapitre précédent, nous présentions la fabrication de la capacité variable RF à base de BST. Le dernier chapitre de ce manuscrit concerne la caractérisation du dispositif que nous avons fabriqué.*

*Il sera notamment présenté comment le couplage avec le substrat a été supprimé, en éloignant les lignes RF du substrat et en introduisant un plan métallique flottant entre les lignes coplanaires et le Silicium. Nous verrons ensuite l'effet d'un recuit partiel sur le composant, et tenterons de mettre en relation les résultats obtenus avec ceux du chapitre 6. Enfin, nous validerons l'utilisation de peignes interdigités pour commander le matériau indépendamment du signal RF.*

### 9.1 Principe de la mesure sur lignes de transmission

Avant de détailler les différents résultats obtenus sur les dispositifs que nous avons élaborés, nous nous proposons de décrire la méthode de mesure employée pour les caractériser.

Conformément à la solution choisie pour répondre aux spécifications, les composants fabriqués sont des capacités planaires RF. Il s'agit dans notre cas de guides d'ondes coplanaires (Co Planar Waveguides, ou CPW), dont les électrodes sont représentées en vue de dessus sur la figure 9.1. Ces électrodes sont au nombre de trois, et comprennent une ligne centrale de signal (S), avec deux lignes reliées à la masse (G). Une telle configuration de lignes coplanaires s'appelle GSG (Ground Signal Ground).

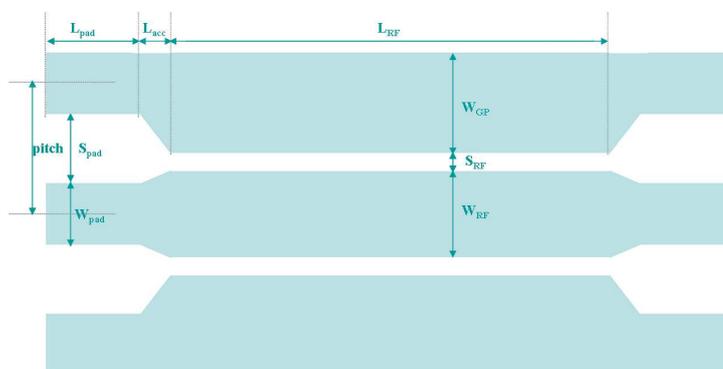


FIGURE 9.1 – Guide d'ondes coplanaire utilisé pour les mesures.

Les caractéristiques de nos dispositifs sont reportées dans le tableau 9.1. Nous disposons de plusieurs

## Caractérisation de la capacité variable RF/DC

longueurs de ligne ( $L_{RF}$ ) : 500  $\mu\text{m}$ , 1000  $\mu\text{m}$ , 2000  $\mu\text{m}$  et 3000  $\mu\text{m}$ . Pour commander le matériau ferroélectrique, deux solutions s'offrent à nous. La première est de superposer une tension continue à l'endroit même où le signal RF est appliqué. La seconde est de commander le BST par le biais de peignes interdigités inclus dans le gap de chaque ligne coplanaire.

Paramètre	Valeur
$L_{pad}$	120 $\mu\text{m}$
$W_{pad}$	80 $\mu\text{m}$
$S_{pad}$	70 $\mu\text{m}$
$L_{accès}$	100 $\mu\text{m}$
Pitch	150 $\mu\text{m}$
$W_{GP}$	100 $\mu\text{m}$
$W_{RF}$	145 $\mu\text{m}$
$S_{RF}$	5 $\mu\text{m}$

TABLE 9.1 – Dimensions caractéristiques des guides d'ondes coplanaires utilisés pour la mesure capacitive.

Dans le cadre de l'étude que nous menons, nous souhaitons observer la variation de permittivité effective  $\varepsilon_{eff}$  du composant en fonction d'une tension continue. Seulement cette détermination n'est pas immédiate. Elle nécessite de réaliser au préalable une mesure de paramètres représentatifs de la ligne coplanaire, appelés paramètres S (Scattering parameters). Sur un dispositif sous test quelconque, la propagation d'une onde électromagnétique est caractérisée à la fois par la transmission du signal et sa réflexion. Les paramètres S permettent de quantifier cela. Pour le cas simple d'une mesure à deux ports, ils sont définis de la manière suivante (figure 9.2) :

- $S_{11} = b_1/a_1$ , pour  $a_2=0$ . Il s'agit du coefficient de réflexion sur le port 1 lorsque le port 2 n'émet pas.
- $S_{21} = b_2/a_1$ , pour  $a_2=0$ . Il s'agit du coefficient de transmission du port 1 vers le port 2 lorsque le port 2 n'émet pas.
- $S_{12} = b_1/a_2$ , pour  $a_1=0$ . Il s'agit du coefficient de transmission du port 2 vers le port 1 lorsque le port 1 n'émet pas.
- $S_{22} = b_2/a_2$ , pour  $a_1=0$ . Il s'agit du coefficient de réflexion sur le port 2 lorsque le port 1 n'émet pas.

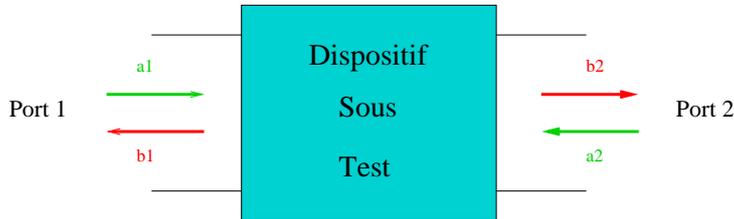


FIGURE 9.2 – Schéma de principe d'une mesure à 2 ports.

Si le signal se propage de manière identique du port 1 vers le port 2 et réciproquement, on dit que le dispositif est symétrique. Dans ce cas là  $S_{11}=S_{22}$  et  $S_{12}=S_{21}$ . On représentera le dispositif sous test par une matrice de répartition regroupant les paramètres S :

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}$$

Dans notre cas, la configuration est de type 2 ports. Le port 1 émet une onde électromagnétique qui se propage dans le guide d'onde coplanaire, jusqu'au port 2 qui mesure ce qui est transmis (coefficient  $S_{21}$ ). Le port 2 émet ensuite une onde de même type vers le port 1, qui mesure la transmission (coefficient  $S_{12}$ ) mais aussi la réflexion de ce qu'il a émit précédemment (coefficient  $S_{11}$ ). Le coefficient  $S_{22}$  sera mesuré par le port 2 lors du cycle suivant.

Les lignes de transmission propagent les ondes électromagnétiques selon différents modes : TEM (Transverse Electric and Magnetic), non TEM ou quasi TEM. Une propagation de type TEM signifie que les champs électrique et magnétique sont perpendiculaires à la direction de propagation. Le mode quasi TEM fait référence à des propagations dans des milieux non homogènes ; le comportement des lignes est identique à un mode TEM, mais seulement sur une gamme réduite de fréquences.

Pour une propagation de type TEM ou quasi TEM, on peut définir totalement la ligne à partir de deux grandeurs caractéristiques :

- L'exposant de propagation linéique  $\gamma$ , en  $m^{-1}$ , qui est une grandeur complexe. On écrit en effet  $\gamma = \alpha + j\beta$ , où  $\alpha$  est le coefficient d'atténuation linéique ( $Np.m^{-1}$ ) et  $\beta$  est la constante de déphasage linéique ( $rad.m^{-1}$ ).
- L'impédance caractéristique  $Z_c$  ( $\Omega$ ).

Si la ligne est adaptée<sup>1</sup>, la matrice de répartition prend la forme suivante (cas idéal) :

$$\begin{pmatrix} 0 & e^{-\gamma L_{RF}} \\ e^{-\gamma L_{RF}} & 0 \end{pmatrix}$$

Grâce aux mesures de paramètres S, il est possible d'extraire la permittivité effective de la ligne. En effet, si celle-ci était dans le vide, l'onde électromagnétique se propagerait à une vitesse de phase ( $v_p$ ) égale à la vitesse de la lumière ( $c$ ). Le fait que la ligne soit entourée de milieux possédant chacun une permittivité relative  $\epsilon_r$  induit un retard sur la propagation des ondes. La vitesse de phase réelle prend alors en compte l'influence de tous les matériaux et milieux autour de la ligne coplanaire, sous la forme d'une permittivité effective  $\epsilon_{eff}$ . On définira donc  $v_p$  de la manière suivante :

$$v_p = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{eff}}} \tag{9.1}$$

Il existe en outre une autre définition de la vitesse de phase, qu'on exprime en fonction de la pulsation  $\omega$  du signal et de la constante de déphasage  $\beta$  :

$$v_p = \frac{\omega}{\beta} \tag{9.2}$$

D'après les expressions (9.1) et (9.2), nous pouvons donc extraire une relation simple liant la permittivité effective avec la mesure de paramètre S :

$$\epsilon_{eff} = \left(\frac{\beta c}{\omega}\right)^2 = \left(\frac{\phi_{12} c}{\omega L_{RF}}\right)^2 \tag{9.3}$$

où  $\phi_{12}$  est la phase du paramètre  $S_{12}$ , égale à la constante de déphasage  $\beta$ .

L'extraction de la permittivité effective peut paraître simple au premier abord, mais il s'avère qu'une mesure unique sur une ligne de transmission ne suffit pas. Cela est illustré dans les graphes de la figure 9.3.

---

1. On dit d'une ligne de transmission qu'elle est adaptée si la totalité du signal injecté dans un port est transmise dans l'autre port, sans réflexion.

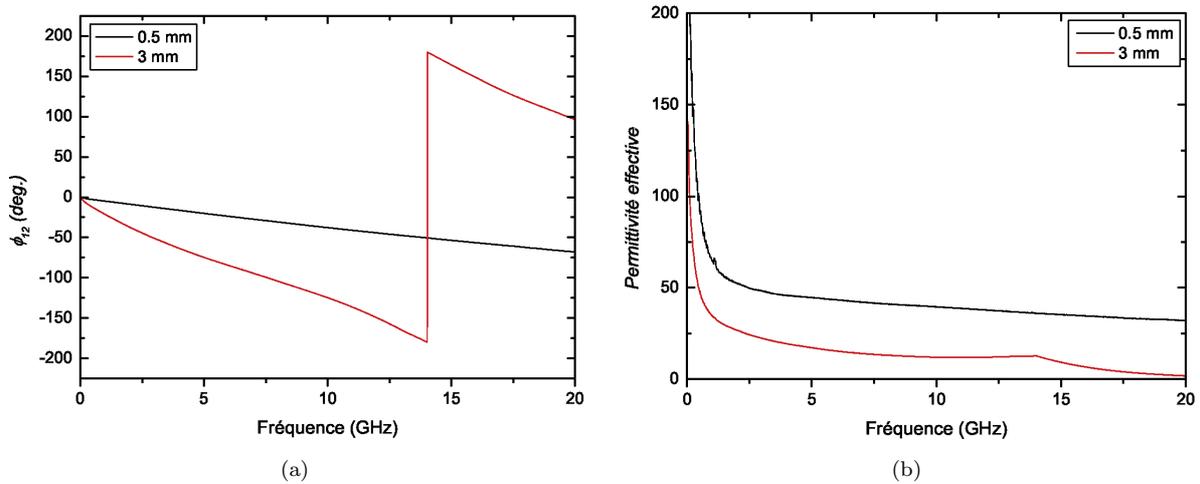


FIGURE 9.3 – (a) Phase de  $S_{12}$  en fonction de la fréquence, pour deux lignes de longueurs différentes. (b) Permittivités effectives extraites à partir des phases mesurées.

Nous avons dans un premier temps effectué une mesure sur une ligne d’une longueur de 0.5 mm. En utilisant l’équation (9.3), la phase de  $S_{12}$  (représentée en figure 9.3(a)) permet de tracer la permittivité effective (figure 9.3(b)). L’allure de celle-ci est caractérisée par de fortes valeurs à basses fréquences (phénomène d’onde lente<sup>2</sup>), suivie d’un plateau à plus hautes fréquences.

Nous effectuons ensuite la même opération sur une ligne plus longue (3 mm). En théorie, nous devrions obtenir le même résultat, car les paramètres d’extraction ( $\gamma$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ ) sont linéiques et l’environnement (matériaux sous-jacents et air) est considéré comme homogène le long de la ligne.

Or, une première singularité apparaît sur la figure 9.3(a). La ligne la plus longue présente un saut de phase aux environs de 14 GHz, tandis que la ligne la plus courte varie continument. Cette discontinuité a un effet sur l’extraction de permittivité, comme nous pouvons le voir sur la figure 9.3(b), ce qui induit une première différence entre les deux courbes.

D’autre part, la ligne la plus courte présente une permittivité effective de 50 à 2 GHz. Cette valeur est plus élevée que celle que nous avons pu extraire par simulations auparavant, qui se situait aux alentours de 15 à la même fréquence. Il en est de même pour la ligne de 3 mm, qui affiche un  $\epsilon_{eff}$  de 25 à 2 GHz.

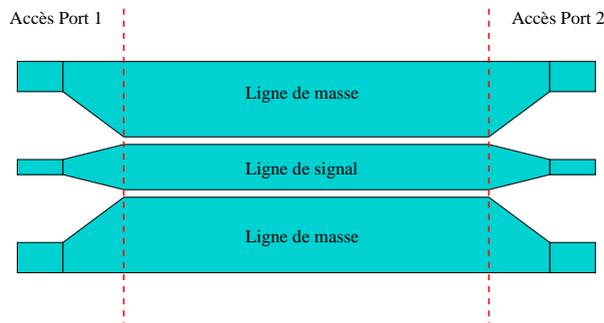


FIGURE 9.4 – Schéma représentatif d’un guide d’ondes coplanaire en vue de dessus.

2. A basses fréquences, une partie du signal passe dans les lignes de transmission, car le métal d’électrode n’est pas idéal. La permittivité effective comprend alors une contribution diélectrique, mais également métallique. Quand on monte en fréquence, un effet de peau apparaît dans le métal, ce qui exclut le champ des électrodes et le force à passer dans les matériaux avoisinants. La contribution du métal disparaît, et fait baisser la permittivité effective mesurée.

## 9.1 Principe de la mesure sur lignes de transmission

Il s'avère que les différents problèmes décrits plus haut sont liés à la géométrie des guides d'ondes coplanaires. Comme le montre le schéma de la figure 9.4 les lignes de transmission comprennent en effet deux parties distinctes : la ligne de propagation en elle-même, et les accès pour poser les pointes de mesure. Ainsi, lors de la mesure, la permittivité extraite prend compte à la fois de la contribution de la ligne, mais également de celle des accès.

Pour simplifier l'explication du phénomène, considérons le cas simple où le guide d'ondes coplanaire est modélisé par une capacité entre la ligne de signal et la ligne de masse. Cette capacité équivalente est séparée en deux contributions : une capacité  $C_{\text{ligne}}$  correspondant à ce que nous cherchons à caractériser, et une capacité  $C_{\text{accès}}$  de faible valeur, l'éloignement entre électrodes étant plus grand à cet endroit là. Ces deux capacités étant en parallèle,  $C_{\text{accès}}$  va s'additionner à la capacité de la ligne. Nous extrairons ainsi une capacité (ou permittivité) effective plus élevée que celle d'une ligne simple, ce qui explique l'écart observé entre la mesure et la simulation, où les accès ne sont pas considérés.

D'autre part, la contribution de ces accès sera plus importante dans le cas d'une ligne courte, où les capacités  $C_{\text{ligne}}$  et  $C_{\text{accès}}$  seront comparables. Plus on augmentera la longueur de la ligne, plus on caractérisera celle-ci.

Malheureusement, les lignes ne peuvent être allongées indéfiniment et l'erreur liée aux accès est toujours présente, quelle que soit la valeur de  $L_{RF}$ . C'est pourquoi différentes méthodes ont été développées pour éliminer cette contribution.

Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser la méthode proposée par Bianco et Parodi [168]. Cette méthode permet d'extraire la permittivité effective à partir de deux mesures sur des lignes de longueurs différentes. L'idée est résumée dans le schéma de la figure 9.5. La ligne la plus courte (longueur  $L_1$ ) sert de dispositif de référence. La ligne la plus longue (longueur  $L_2$ ) peut être considérée comme une ligne courte séparée en deux, au centre de laquelle on a rajouté un tronçon de ligne de longueur  $\Delta L = L_2 - L_1$ . La méthode de Bianco et Parodi permet d'extraire la permittivité effective de ce tronçon de ligne, délimité par les plans de référence en pointillés.

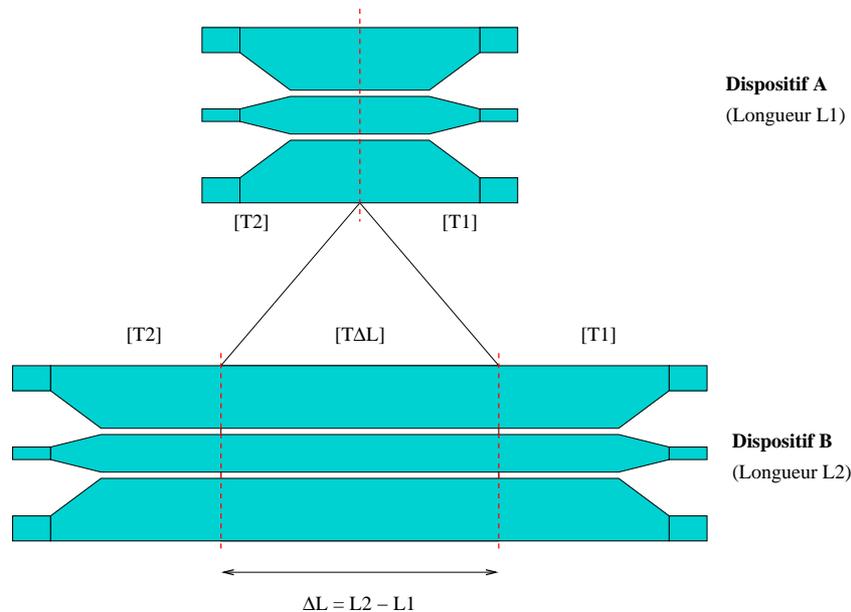


FIGURE 9.5 – Schéma de principe de la méthode de Bianco et Parodi.

Le calcul est effectué à partir des matrices de transfert  $[T]$ . L'avantage de ces matrices est qu'elles sont cascadables, ce qui signifie qu'on peut représenter une ligne par une multiplication de matrices  $[T]$ , correspondant chacune à une portion du dispositif. Les matrices  $[T_A]$  et  $[T_B]$  sont définies de la manière

suivante [168] :

$$[T_A] = \frac{1}{S_{21,A}} \begin{pmatrix} 1 & -S_{22,A} \\ S_{11,A} & -\det S_A \end{pmatrix}$$

$$[T_B] = \frac{1}{S_{21,B}} \begin{pmatrix} 1 & -S_{22,B} \\ S_{11,B} & -\det S_B \end{pmatrix}$$

où  $S_A$  et  $S_B$  sont les matrices de répartition des dispositifs A et B.

Grâce aux propriétés de cascade des matrices de transfert, on peut également écrire les expressions suivantes pour définir  $[T_A]$  et  $[T_B]$  :

$$[T_A] = [T_1][T_2] \quad (9.4)$$

$$[T_B] = [T_1][T_{\Delta L}][T_2] \quad (9.5)$$

D'après les formules (9.4) et (9.5), on peut écrire :

$$[T_B][T_A]^{-1} = [T_A][T_{\Delta L}][T_A]^{-1} \quad (9.6)$$

Les matrices  $[T_B]$ ,  $[T_A]^{-1}$  et  $[T_{\Delta L}]$  ont la particularité d'être semblables. Rappelons que deux matrices  $[M]$  et  $[M']$  sont dites semblables s'il existe une matrice inversible  $[P]$  telle que  $[M] = [P][M'][P]^{-1}$ . Deux matrices semblables possèdent le même déterminant et la même trace. Nous tirons parti de cette deuxième propriété pour écrire l'égalité suivante :

$$\text{Trace}[T_{\Delta L}] = \text{Trace}[T_B][T_A]^{-1} \quad (9.7)$$

Le tronçon de ligne de longueur  $\Delta L$  est adapté, par construction. La matrice  $[T_{\Delta L}]$  est donc diagonale avec comme éléments diagonaux  $e^{\gamma \Delta L}$ . Sa trace est par conséquent égale à  $2\text{ch}(\gamma \Delta L)$ , et on peut écrire :

$$\gamma = \frac{1}{\Delta L} \text{ach} \left( \frac{S_{21,A}^2 + S_{12,B}^2 + S_{11,A}S_{22,B} + S_{11,B}S_{22,A} - S_{11,A}S_{22,A} - S_{11,B}S_{22,B}}{2S_{12,A}S_{12,B}} \right) \quad (9.8)$$

La mesure des paramètres  $S$  pour les deux lignes de longueurs différentes nous permet donc d'extraire l'exposant de propagation  $\gamma$ . A partir de celui-ci, nous pourrions obtenir la permittivité effective, grâce à l'équation (9.3). Dans la suite, nous utiliserons systématiquement cette méthode pour extraire les permittivités effectives de nos composants.

## 9.2 Elimination du couplage avec le substrat

### 9.2.1 Rappel de la problématique du substrat

Lors de la fabrication de premiers dispositifs, nous avons pu constater que l'effet ferroélectrique n'était pas transféré au dispositif. Autrement dit, la permittivité effective extraite des mesures RF ne suivait pas le sens de variation attendu, à savoir une décroissance en fonction du champ électrique appliqué (figure 9.6(a)). Grâce aux simulations en coupe des lignes de champ (figure 9.6(b)) et aux caractérisations basses fréquences effectuées sur nos dispositifs, il a pu être démontré que le substrat perturbait la mesure, en induisant un effet MOS.

Afin de se prémunir contre ces problèmes, plusieurs solutions ont été proposées :

- Eloigner les lignes coplanaires du substrat, en augmentant les épaisseurs des différentes couches (SiO<sub>2</sub> et BST).

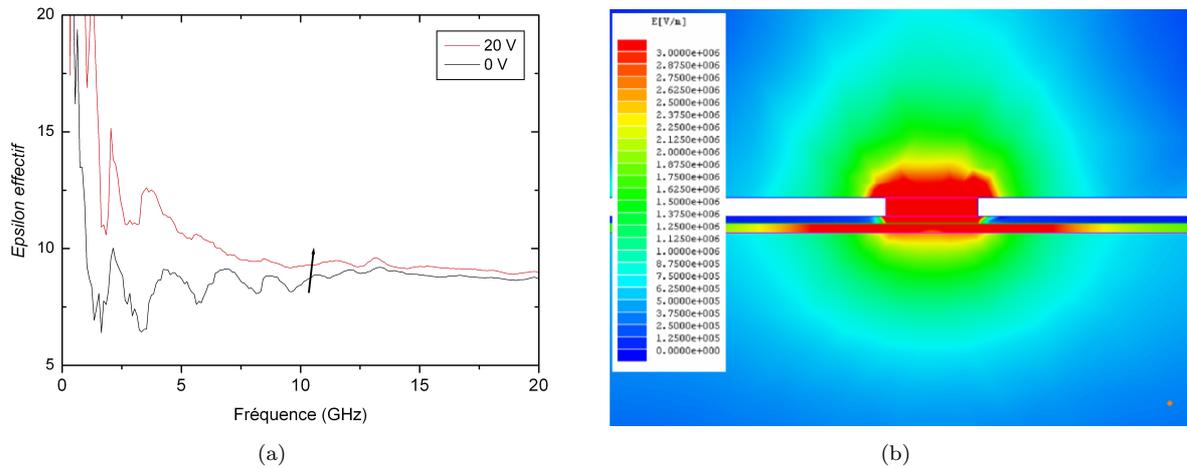


FIGURE 9.6 – (a) Evolution de la permittivité effective de la structure en fonction de la fréquence pour deux valeurs de champ électrique appliquées. (b) Simulation du comportement des lignes de champ électrique dans la structure initiale.

- Favoriser l’influence du matériau ferroélectrique sur le dispositif global, en augmentant l’épaisseur de BST.
- Ecranter le substrat en introduisant un plan métallique flottant enterré sous le BST.

### 9.2.2 Augmentation des épaisseurs

Comme nous l’avons détaillé dans le chapitre 8, la première idée proposée pour annuler le couplage avec le substrat est d’augmenter l’épaisseur d’oxyde séparant le Silicium des lignes RF. Nous choisissons donc de déposer une épaisseur de  $\text{SiO}_2$  comparable à la largeur du gap entre les électrodes, à savoir  $4.5 \mu\text{m}$ . Le BST déposé par dessus est épais de  $700 \text{ nm}$ , et est recuit à  $700^\circ\text{C}$ .

Le but est de montrer que l’effet MOS dû au substrat est supprimé, au profit de l’effet ferroélectrique. Pour cela, nous estimerons la sensibilité du composant, à savoir le rapport de la tunabilité effective sur la tunabilité du matériau ferroélectrique (équation (8.1)). L’étude sera menée sur une plage de fréquences large (40 MHz à 20 GHz), mais l’étude de sensibilité sera focalisée sur la fréquence de 2 GHz.

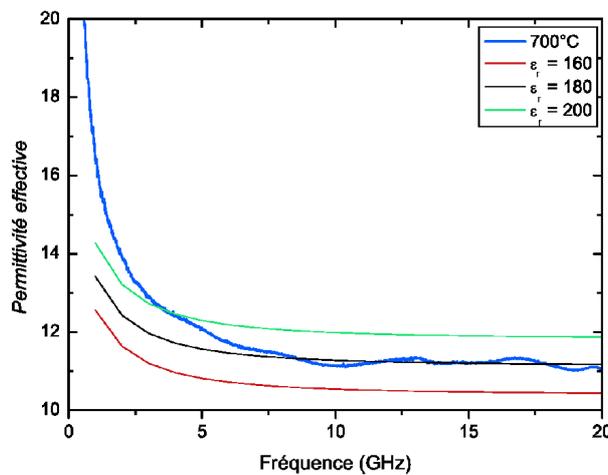


FIGURE 9.7 – Variation de permittivité effective en fonction de la fréquence, pour un dispositif isolé du substrat par  $4.5 \mu\text{m}$  de  $\text{SiO}_2$ .

Nous appliquons dans un premier temps la méthode de Bianco et Parodi décrite précédemment pour extraire la variation de permittivité effective en fonction de la fréquence. Les longueurs de lignes utilisées sont de 1 mm et 3 mm. Le résultat de l'extraction est tracé en figure 9.7, et comparé aux simulations électromagnétiques réalisées sur le logiciel HFSS.

Grâce à la figure 9.7, nous pouvons vérifier dans un premier temps une bonne adéquation entre la mesure et la simulation, avec des valeurs se situant autour de 12 sur la gamme de fréquences [5 GHz ; 20 GHz]. En dessous de 5 GHz, on observe un effet d'onde lente résultant en une permittivité effective plus élevée. D'après les simulations, il est possible de déduire la valeur de constante diélectrique du matériau, sur une gamme de fréquence où l'effet d'onde lente n'apparaît plus (au delà de 5 GHz typiquement). La valeur obtenue est de 180, ce qui est plus faible que ce que nous avons obtenu à basses fréquences auparavant (dans le chapitre 5 nous mesurons une valeur de 380 à 0 V). Cet écart n'est cependant pas surprenant, car il est connu que le BST présente une relaxation relative aux parois de domaines aux alentours du Gigahertz [110].

Pour les besoins de l'application visée, nous souhaitons faire se propager un signal RF dans un matériau ferroélectrique. Précédemment, nous avons démontré que le fonctionnement du composant était majoritairement influencé par un effet MOS du substrat (voir chapitre 8). Afin de vérifier que le signal RF passe bien par le matériau actif, nous avons réalisé une mesure en superposant une tension continue au signal RF. Nous avons fait varier cette tension selon un cycle d'hystérésis, entre -40 V et +40 V. La fréquence à laquelle cette mesure a été faite est de 2 GHz, conformément à l'application que nous visons. La courbe résultante est tracée en figure 9.8. La variation de permittivité effective observée présente une allure similaire à celle d'un matériau ferroélectrique (courbe en forme de cloche), ce qui montre que l'effet MOS a été supprimé dans le composant.

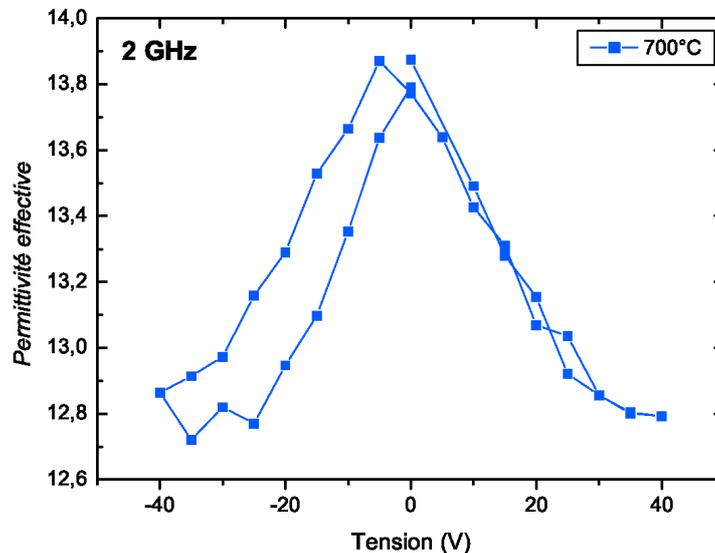


FIGURE 9.8 – Variation de permittivité effective en fonction de la tension, à une fréquence de 2 GHz.

Nous observons en outre la présence d'une légère hystérésis sur la courbe, mettant en évidence la présence d'une phase ferroélectrique. Aucune étude précise n'a été effectuée sur ce changement de phase (pour la composition choisie, le BST devrait être en phase paraélectrique à l'ambiante). Cependant, considérant les résultats du chapitre 4, il est probable que la différence de dilatation thermique du substrat avec la couche mince de BST soit à l'origine de contraintes en tension. La transition de phase pourrait alors se déplacer vers les hautes températures [51, 112], le matériau se retrouvant alors en phase *aa*. Cela pourrait expliquer le fait d'observer un cycle d'hystérésis en effectuant une mesure dans le plan.

Pour un champ de 80 kV/cm (tension de 40 V sur un gap de 5  $\mu\text{m}^3$ ), la tunabilité effective du composant est de 7.8 %. Cette valeur semble plus faible que ce que nous avons estimé auparavant par simulations, à savoir un  $n_{eff}$  de 18 %. Seulement cette estimation était effectuée pour un champ de 150 kV/cm, qui est donc deux fois plus élevé que celui que nous appliquons ici. Il semble donc logique que la tunabilité soit deux fois plus faible que sur les simulations, si le champ est deux fois plus faible également.

Connaissant la valeur de tunabilité du BST pour ce champ, nous pouvons estimer la sensibilité N du composant. Pour la calculer, il nous faut connaître les variations de la constante diélectrique du BST en tension. Malheureusement, la valeur de tunabilité  $n_r$  à 2 GHz n'est pas connue. Cela dit, nous disposons de celle mesurée à basse fréquence. Pour les besoins du calcul, nous considérerons qu'elles sont similaires, tout en étant conscients que si la constante diélectrique est plus faible aux fréquences RF, il y a de fortes chances que la tunabilité le soit également.

Pour un champ de 80 kV/cm,  $n_r$  est égale à 10.5 %. Par conséquent, la sensibilité, qui est le rapport entre tunabilité effective et tunabilité ferroélectrique, est égale à **74 %**. Cela signifie que l'effet ferroélectrique est retranscrit à près de 75 % dans le composant.

### 9.2.3 Utilisation d'un plan métallique flottant

Afin d'éliminer l'influence du substrat, il a également été proposé d'enterrer sous le dispositif un plan métallique flottant (PMF). Nous avons pu montrer par simulations de lignes de champ en coupe (voir chapitre 8) que l'utilisation d'un PMF écranait totalement l'influence du substrat. Deux types de PMF ont été proposés : le PMF plein et le PMF patterné. Le BST a été recuit à 700°C dans les deux cas. Nous nous proposons de décrire les résultats obtenus sur les dispositifs correspondants.

#### Plan métallique plein

Dans un premier temps, nous avons caractérisé une structure avec PMF plein, par la méthode de Bianco et Parodi. Les deux longueurs de lignes étaient de 1 mm et 3 mm. La courbe expérimentale est représentée en figure 9.9. A titre de comparaison, nous avons également tracé la courbe obtenue par simulation avec le logiciel HFSS. La constante diélectrique a été fixée à 180, conformément à ce qui a été montré plus haut.

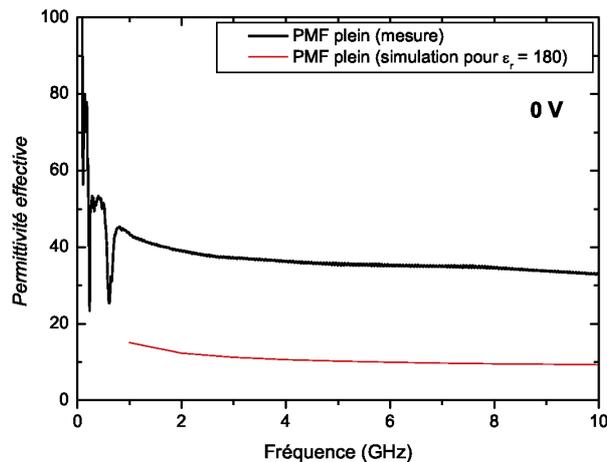


FIGURE 9.9 – Variation de permittivité effective en fonction de la fréquence (tension de 0 V), pour une structure avec PMF plein. Les courbes expérimentales et simulées ont été représentées.

3. Pour faciliter le calcul, nous supposons que le champ électrique est uniforme dans la couche ferroélectrique.

La permittivité effective mesurée expérimentalement présente un écart significatif avec la simulation. En effet sur le plateau, à 5 GHz typiquement, elle est de 35 pour la mesure et de 10 pour la simulation. Si cet écart provenait d'une différence de constante diélectrique  $\epsilon_r$  dans le matériau, celle-ci atteindrait des valeurs trop élevées (à titre indicatif dans le cas d'une constante diélectrique à 300, la simulation donne une permittivité effective à 11.5, ce qui reste encore très éloigné de la valeur mesurée). Nous pouvons donc écarter cette première hypothèse.

Considérons maintenant le composant en lui-même. Dans le chapitre 8, nous avons simulé ces lignes de champ sur une coupe de la structure avec PMF plein. Cette simulation est rappelée en figure 9.10(a). Une partie du champ électrique semble être attirée par la présence du PMF sous-jacent. On peut donc envisager la structure non plus comme plane, mais comme l'association en série de deux capacités MIM (voir figure 9.10(b)). L'épaisseur totale de BST vue par le champ électrique est plus faible dans ce cas là (deux fois 700 nm en comparaison avec 5  $\mu\text{m}$  pour une structure plane), ce qui peut expliquer la valeur de permittivité effective mesurée.

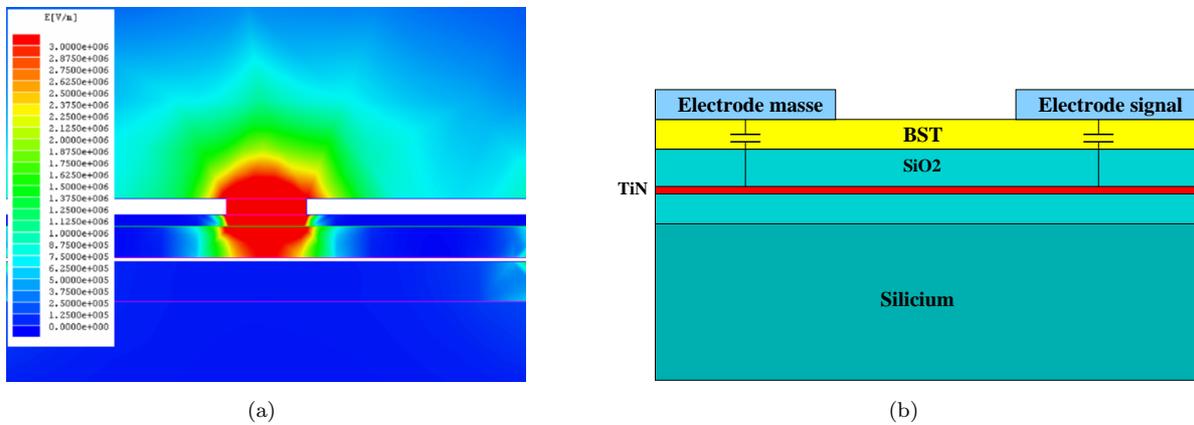


FIGURE 9.10 – (a) Simulation en coupe des lignes de champ électrique dans une structure avec PMF plein. (b) Schéma représentatif d'une structure avec PMF plein.

D'autre part, nous observons plusieurs singularités à basses fréquences (110 MHz, 230 MHz et 610 MHz) sur le graphe de la figure 9.9. Si nous supposons que la structure se comporte comme une association de capacités MIM en série, il est alors probable que les singularités observées soient des pics de résonance acoustiques du matériau. En effet, ce type de comportement a été observé à plusieurs reprises sur le BST [169–171]. Ivira *et al.*, de notre groupe au CEA-LETI, ont montré l'existence de pics à 1.7 GHz sur des couches de BST que nous avons déposées [169]. Dans le cadre de leur étude, les empilements étaient plus simples. Les électrodes supérieures et inférieures étaient identiques, et seule une couche de BST faisait partie de l'empilement.

A champ nul, les auteurs n'observaient pas de résonance, contrairement à nous. Cela provient du fait que dans leur cas, le BST était en phase paraélectrique, tandis que le nôtre semble être dans une phase ferroélectrique. Le BST, s'il est en phase paraélectrique, peut sous l'application d'un champ électrique générer des ondes acoustiques de volume, grâce à son comportement électrostrictif [170,172]. Si par contre comme dans notre cas, il est en phase ferroélectrique, des propriétés piézoélectriques s'additionnent aux propriétés électrostrictives, et lui autorisent de générer ces mêmes ondes à champ nul.

Grâce à un outil de simulation basé sur la modélisation de Mason [173], nous avons pu prendre en compte les particularités de notre dispositif (électrodes métalliques différentes, présence de SiO<sub>2</sub> dans l'empilement). De cette manière, la présence d'une résonance aux alentours de 600 MHz a été vérifiée. Par rapport à l'étude menée par Ivira *et al.*, cette fréquence est plus faible. Cela peut être expliqué simplement par la présence de la couche épaisse de SiO<sub>2</sub> dans l'empilement, qui constitue un balourd et réduit la fréquence de résonance.

Le dispositif avec PMF plein s'avère donc *a posteriori* peu intéressant pour l'application visée. Le problème ne vient pas tant de la présence de résonances, car celles-ci sont situées à plus basses fréquences que les fréquences de travail visées (autour de 2 GHz).

Le réel problème qui risque de se poser, est d'avoir une structure à capacités MIM en série et non plus sous forme planaire. A cause de cela, l'idée de commander le BST dans le gap des lignes coplanaires ne sera plus applicable, dans la mesure où le signal aura changé de parcours. De plus, le matériau sera d'avantage soumis aux risques de dégradation dûs aux excursions en tension du signal RF (voir chapitre 1).

### Plan métallique patterné

Comme nous venons de le montrer, l'utilisation d'un plan métallique plein oriente verticalement les lignes de champ vers lui, ce qui induit l'apparition de deux capacités MIM en série. Nous proposons donc d'utiliser un plan métallique patterné : à la place d'une couche métallique au potentiel unique, on aura des motifs aux potentiels flottants et différents.

En vue de dessus, le PMF possède les mêmes motifs que ceux des lignes de transmission. Par ailleurs, les deux niveaux métalliques sont volontairement alignés (voir schéma 8.7(b) du chapitre 8). Grâce à cela, le champ électrique n'est pas censé atteindre le substrat, et le fait d'avoir encapsulé chaque électrode du PMF par du SiO<sub>2</sub> permet d'éviter le phénomène de capacité MIM. Sur ce dispositif, le BST a été recuit à 700°C.

Le dispositif avec PMF patterné est caractérisé par la méthode de Bianco et Parodi, sur des lignes de longueurs 1 mm et 3 mm. Le résultat de l'extraction est représenté en figure 9.11.

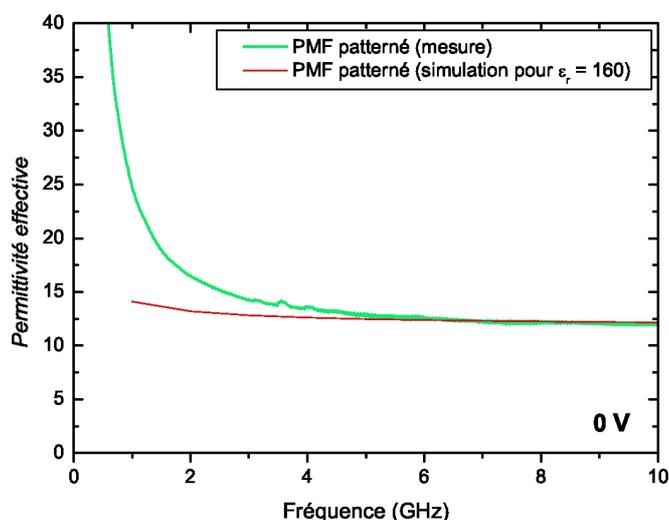


FIGURE 9.11 – Variation de permittivité effective en fonction de la fréquence (tension de 0 V), pour une structure avec PMF patterné. La courbe expérimentale est comparée avec une courbe simulée, où la constante diélectrique a été fixée à 160.

On s'aperçoit que la courbe obtenue présente une allure différente de celle de la figure 9.9 (PMF plein), et plus proche de celle d'une structure planaire. Nous vérifions en effet dans un premier temps que la simulation montre un meilleur accord avec la mesure que précédemment. La constante diélectrique semble légèrement plus faible qu'auparavant. Avec une valeur de 160, elle reste néanmoins dans l'ordre de grandeur de ce qui avait été mesuré sur une structure sans PMF ( $\epsilon_r = 180$ ). Cet écart peut être dû à la mesure, où au fait que les propriétés diélectriques du BST déposé soient sensiblement différentes. Rappelons notamment que pour des dépôts strictement identiques (échantillons de reproductibilité du plan d'expérience), nous obtenions des permittivités comprises entre 276 et 295 (voir chapitre 7).

Nous pouvons noter en outre que les pics de résonance observés pour la structure "PMF plein" n'apparaissent plus, ce qui laisse entendre que l'effet de capacité MIM n'existe plus. De cette manière, la capacité peut bien être considérée comme planaire, ce qui est préconisé pour l'application finale afin de limiter le champ RF.

A présent que nous avons vérifié que le composant n'était pas un résonateur mais bien une capacité, nous souhaitons confirmer que la présence d'un plan métallique flottant permet d'écranter l'effet MOS du substrat. Une mesure en tension est donc réalisée sur le dispositif. Cette mesure permettra, d'après l'allure de la courbe, d'estimer si la couche active réagit ou non. En pratique, nous superposons une tension continue au signal RF, et observons le comportement de la permittivité effective selon les variations de tension, entre -40 V et +40 V. La courbe de variation de la permittivité effective (extraite à 2 GHz) en fonction de la tension est représentée en figure 9.12.

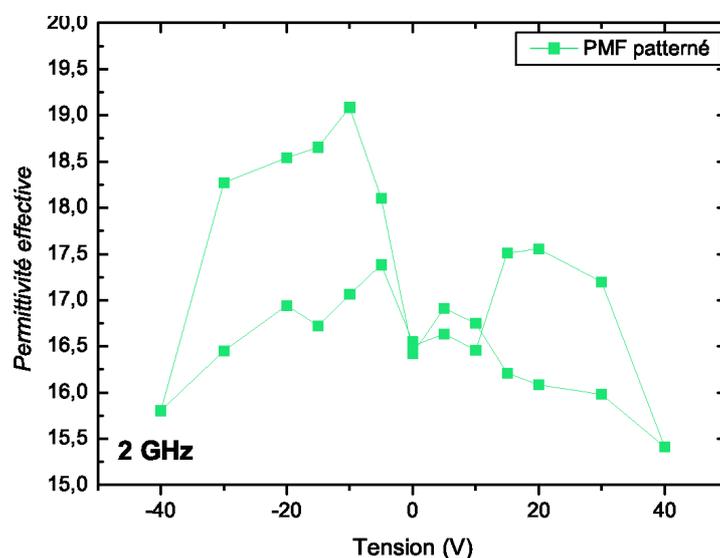


FIGURE 9.12 – Variation de permittivité effective en fonction de la fréquence (tension de 0 V), pour une structure avec PMF plein. Les courbes expérimentales et simulées ont été représentées.

Le comportement de  $\epsilon_{eff}$  en fonction de la tension nous permet de confirmer la suppression de l'effet MOS du substrat. En effet, la courbe obtenue présente l'allure générale d'un comportement significatif du BST. Les quelques dissemblances qui la distinguent d'une courbe plus *classique* peuvent être attribuées à l'effet d'onde lente visible à la fréquence choisie pour l'extraction. En effet, à 5 GHz le même graphe montrera une tendance plus proche de celle qui est attendue.

Il s'avère par ailleurs que la permittivité effective suit un cycle d'hystérésis, de la même manière que pour la structure sans PMF. Nous pouvons donc supposer que contrairement à ce qui est attendu pour la composition de BST choisie (70 % de Baryum), le matériau est en phase ferroélectrique. Comme précédemment, il est possible que des contraintes liées aux phénomènes de dilatation thermique du substrat soient apparues dans la couche mince.

Entre 0 V et 40 V, on mesure une variation relative de permittivité effective (tunabilité effective) égale à 6.5 %. Connaissant la valeur de tunabilité ferroélectrique  $n_r$ , nous pouvons en déduire la sensibilité du composant fabriqué. Cette sensibilité est de **62.5 %**, ce qui est plus faible que pour une structure sans PMF.

### 9.3 Influence de la température de recuit

Dans le chapitre 6 nous avons montré l'intérêt d'effectuer une cristallisation partielle pour obtenir de meilleures propriétés diélectriques. Nous nous proposons ici d'estimer l'effet de différents degrés de cristallisation sur le fonctionnement de la capacité variable RF. A cet effet, trois températures de recuit ont été appliquées sur le BST : 600°C, 650°C et 700°C.

Les structures testées sont des dispositifs sans PMF, avec un empilement identique à celui de la partie 9.2.2. Afin d'extraire la permittivité effective de chaque échantillon, nous avons appliqué la méthode de Bianco et Parodi, en mesurant les paramètres de lignes de longueurs 1 mm et 3 mm.

L'évolution de  $\varepsilon_{eff}$  est représentée en figure 9.13 en fonction de la fréquence, pour les trois dispositifs.

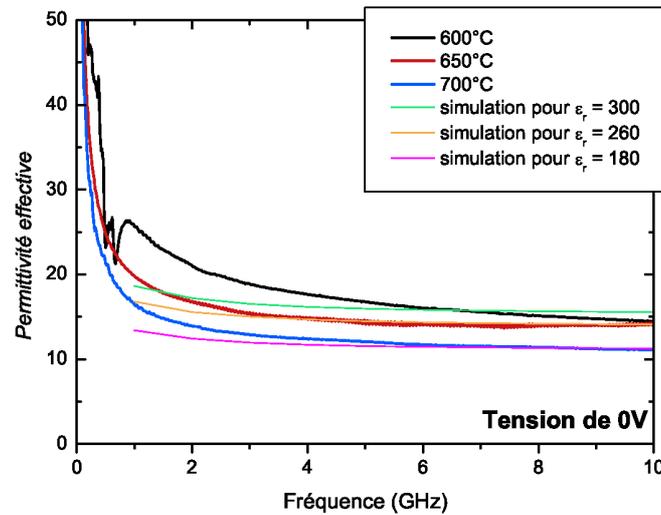


FIGURE 9.13 – Variation de permittivité effective en fonction de la fréquence, pour des échantillons recuits à 600°C, 650°C et 700°C.

Les trois graphes affichent une différence notable au niveau des permittivités effectives. Sur la gamme de fréquences considérée (40 MHz à 10 GHz),  $\varepsilon_{eff}$  semble suivre une loi monotone de décroissance en fonction du recuit. Lors de l'étude de l'effet d'épaisseur sur les propriétés diélectriques (chapitre 5), nous avons pu montrer que la constante diélectrique du BST diminuait en fonction de la température de recuit, entre 600°C et 700°C. Cette étude a été faite à basse fréquence (100 kHz), néanmoins nous admettons pour les trois échantillons que la relaxation dûe aux parois de domaines a eu lieu, et qu'à 2 GHz l'évolution de la constante diélectrique est toujours décroissante en fonction de la température de recuit.

Afin de déterminer les valeurs de constantes diélectriques du BST pour les trois échantillons, nous comparons les résultats de mesures avec les simulations réalisées sur le logiciel HFSS. Comme montré précédemment, un recuit à 700°C donne un  $\varepsilon_r$  de 180. L'échantillon recuit à 650°C semble quant à lui avoir une constante diélectrique de 260. Enfin, un recuit de 600°C permet d'obtenir une valeur située entre 260 et 300 ; l'extraction ne reste qu'approximative cependant pour ce dernier recuit, étant donné le manque d'adéquation entre la mesure et la simulation.

D'autre part, la courbe de permittivité effective de l'échantillon recuit à 600°C présente des singularités identiques à celles que nous avons observées dans le cas du dispositif avec PMF plein. Or dans ce précédent cas, nous avons montré que ces singularités étaient des résonances liées à la présence de deux capacités MIM en série dans la structure. Il avait alors été vérifié que notre structure générait sous l'effet d'un signal RF des ondes acoustiques de volume résonant aux alentours de 600 MHz.

Dans le cas présent, le plan métallique flottant a été retiré. Il n'est donc *a priori* pas envisageable d'avoir une configuration de champ électrique autre que planaire dans le BST. La présence de pics de résonance laisserait donc supposer la génération d'ondes acoustiques latérales dans le matériau. Ce phénomène n'est pas exclu, pour les mêmes raisons que précédemment. Le BST, grâce à son caractère électrostrictif, permet de générer intrinsèquement des ondes acoustiques sous l'effet d'une excitation RF. Le caractère piézoélectrique de nos couches permet en outre de les générer sans l'application d'un champ.

Le fait de n'observer ce phénomène que dans le cas de l'échantillon recuit à 600°C peut également paraître inattendu. Une explication peut cependant être avancée, en s'inspirant des travaux de Mac Neal *et al.* [174]. Les auteurs ont en effet étudié l'effet de la taille des grains sur les phénomènes de relaxation et résonance, pour des céramiques de BaTiO<sub>3</sub>. Ils ont notamment démontré que l'apparition de résonances dans le matériau était favorisée par la présence de petits grains, grâce à leur caractère monodomaine. Leur étude peut être reliée à la nôtre, dans le sens où la taille des grains est censée évoluer avec la température de recuit. Les résonances observées sur l'échantillon recuit à 600°C peuvent alors être dues à une plus faible taille de grains que dans les deux autres échantillons.

Nous souhaitons à présent comparer les tunabilités effectives pour les trois températures de recuit, et les comparer aux tunabilités du matériau ferroélectrique. Pour estimer la tunabilité effective de chaque dispositif, une tension continue a été superposée au signal RF. Nous avons fait varier cette tension entre -40 V et +40 V, selon un cycle d'hystérésis. Les variations de permittivités effectives ont été extraites à 2 GHz, conformément à l'application visée. Les courbes obtenues sont représentées en figure 9.14.

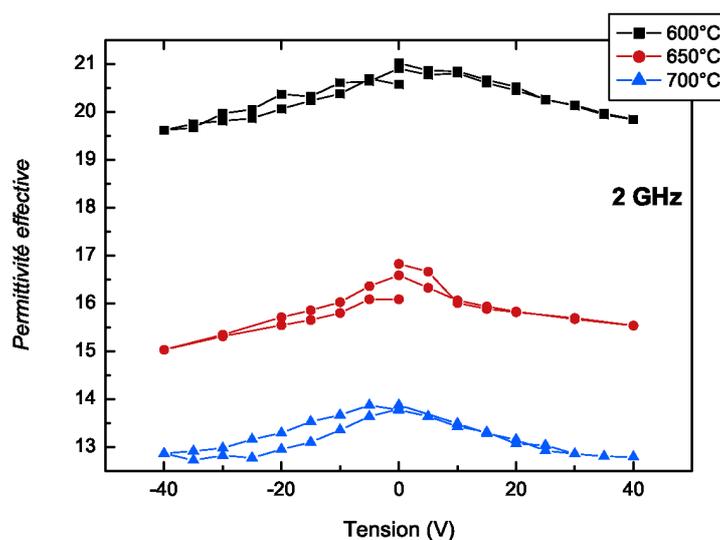


FIGURE 9.14 – Evolution de la permittivité effective en fonction de la tension, pour des échantillons recuits à 600°C, 650°C et 700°C.

D'après les graphes obtenus, les tunabilités effectives des trois échantillons sont de 5.6 %, 7.6 % et 7.8 % respectivement pour les recuits de 600°C, 650°C et 700°C. Connaissant les tunabilités du BST pour ces trois températures de cristallisation (chapitre 5), nous pouvons en déduire les sensibilités. Au final, l'échantillon recuit à 700°C présente une forte sensibilité, égale à **74 %** ; l'échantillon recuit à 650°C donne une sensibilité de **44 %** ; l'échantillon recuit à 600°C a la sensibilité la plus faible, **23 %**.

## 9.4 Utilisation de peignes interdigités pour l'actionnement

Pour ce projet de thèse, nous avons proposé de fabriquer un composant hybride, constitué à la fois de lignes de transmission RF et de peignes interdigités DC. L'idée de ce dispositif est de modifier la valeur

d'une capacité RF, en faisant varier de manière indépendante la constante diélectrique d'un matériau ferroélectrique.

Jusqu'à présent, tous les dispositifs présentés dans ce chapitre n'utilisaient pas de peignes interdigités. Nous nous proposons dans la partie qui suit de valider la solution proposée au début de l'étude.

Les dispositifs présentés précédemment, dont l'épaisseur de BST avait été calibrée par rapport aux paramètres de fonctionnement (chapitre 8), n'ont pas pu être utilisés. En effet, il était prévu de déposer 200 nm de TiN, et seulement 60 nm ont été déposés. Au final, aucun peigne ne fonctionnait sur les plaques possédant 700 nm de BST. Il s'est avéré cependant que nous avons choisi de fabriquer d'autres dispositifs avec une épaisseur de BST de 200 nm. Une attention plus particulière a été portée sur le dépôt des peignes cette fois-ci (mesure d'épaisseur de dépôt par pesée). Au final, la mesure d'épaisseur des peignes interdigités a donné 160 nm.

Dans la partie qui suit, nous présenterons dans un premier temps les caractéristiques des peignes seuls. Puis nous caractériserons la structure globale, telle qu'elle sera censée fonctionner.

### 9.4.1 Tests électriques sur les peignes seuls

#### Caractéristiques C(V)

Les peignes sur lesquels sont effectués les premiers tests ont des doigts de 250 nm de large et des distances inter-doigts de 250 nm. Les peignes interdigités étant placés dans le gap des lignes de transmission, le nombre de doigt se retrouve limité par la distance entre électrodes RF. Pour un gap de 5  $\mu\text{m}$ , nous aurons ainsi 4 paires de doigts.

Une première mesure de capacité est effectuée sur ces peignes. Nous avons appliqué une tension variant entre - 20 V et + 20 V sur les dispositifs, en montée et en descente. Les pertes diélectriques ont également été mesurées. La courbe résultante est représentée en figure 9.15.

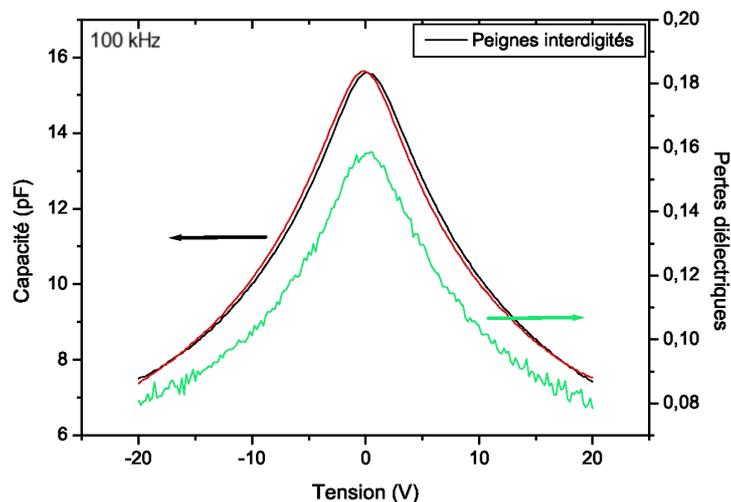


FIGURE 9.15 – Mesure de la capacité et des pertes diélectriques sur des peignes interdigités en fonction de la tension.

Les graphiques obtenus présentent des allures typiques de matériaux ferroélectriques. Il ne semble pas y avoir de cycle d'hystéresis sur la courbe de capacité, ce qui laisse supposer que le BST est en phase paraélectrique pour cette épaisseur de 200 nm.

Les pertes diélectriques à champ nul sont quant à elles très élevées. Elles affichent des valeurs proches de 15 %, ce qui représente près de 10 fois ce que nous avons mesuré au chapitre 5. Les paramètres de dépôt étant les mêmes, nous pouvons être confiants sur le fait d'obtenir un matériau similaire à celui

de l'étude menée précédemment. Cet écart peut néanmoins être expliqué par l'utilisation d'électrodes différentes. En effet, dans le cas précédent, nous utilisons des électrodes de Platine, dont la résistivité était de  $20 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ . Dans le cas présent, les peignes interdigités sont fabriqués avec du TiN, dont la résistivité approche  $200 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ . Il est donc probable que les pertes observées prennent en compte la contribution résistive des électrodes, représentée par l'ajout en série d'une résistance  $R_s$ .

De ce fait, si nous calculons le facteur de mérite de Vendik, les fortes valeurs de pertes vont nous conduire à obtenir de faibles valeurs pour  $K_{Vendik}$ . En effet, le calcul donne **45**, la tunabilité relative étant de 52 %. L'obtention d'un facteur de Vendik significatif du matériau ferroélectrique nécessiterait donc de décorrélérer les contributions résistives et diélectriques des pertes.

Il existe une méthode d'extraction basée sur la comparaison d'électrodes de tailles différentes, utilisé par plusieurs auteurs [175, 176]. Cette technique n'est applicable que dans le cas de capacités MIM. En tentant de l'utiliser sur nos structures, nous avons extrait des valeurs de pertes  $\tan\delta$  négatives. La distribution du champ électrique étant complètement différente dans le cas de structures planaires, il est possible que le modèle proposé dans la littérature ne soit pas adapté.

### Tests paramétriques

Connaissant la valeur du facteur de mérite  $K_{Vendik}$  sur une structure, nous avons souhaité l'estimer sur l'ensemble des puces d'une même plaque. Un test automatique a donc été réalisé sur une plaque entière, selon une mesure de capacité et pertes diélectriques à 0 V et 10 V. Pour chaque puce, le facteur de mérite a été estimé, et représenté sous forme de cartographie en figure 9.16(a). Les pertes ont également été représentées en cartographie sur la figure 9.16(b).

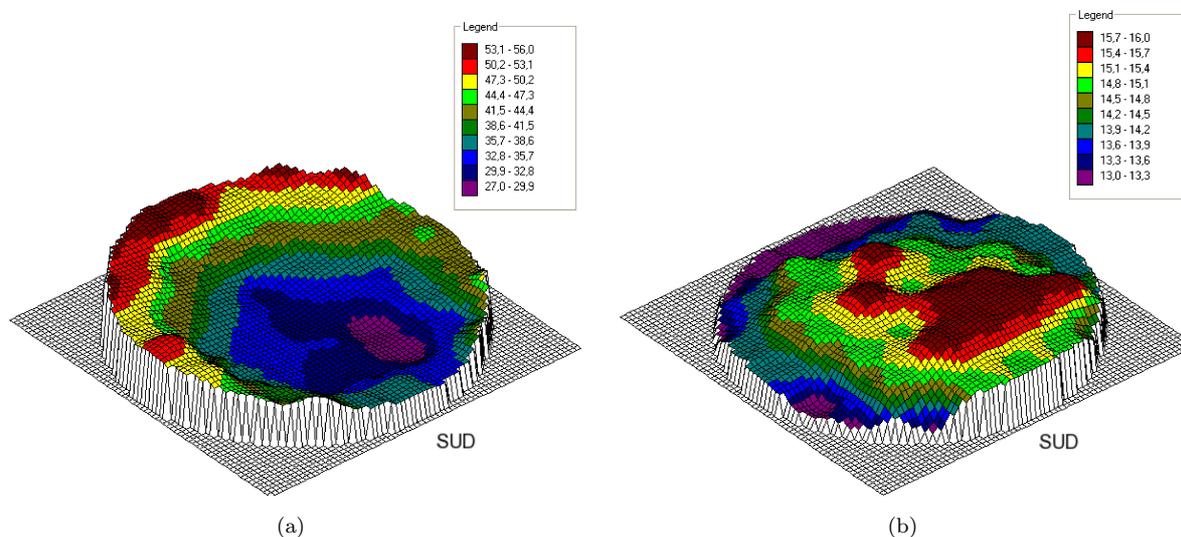


FIGURE 9.16 – Représentation des valeurs de (a) facteur de mérite et des (b) pertes sur une plaque entière.

Les valeurs de facteurs de mérite sont comprises entre 27 et 56 sur la plaque, ce qui est faible mais compréhensible connaissant les valeurs de pertes. La comparaison des deux cartographies permet de relier assez directement les deux grandeurs. Pour de fortes valeurs de pertes (sud de la plaque), les valeurs de  $K_{Vendik}$  sont plus faibles.

Il est intéressant de noter la tendance des valeurs dans les cartographies de la figure 9.16. Il apparaît en effet qu'au sud de la plaque, il existe une zone où les pertes sont plus élevées. Nous avons pu vérifier que ces pertes étaient liées à la forte résistivité des électrodes. La différence observée peut donc être due à un changement de résistivité dans le TiN, provenant d'un changement de stœchiométrie (excès d'azote

notamment). L'aspect de la plaque paraît homogène, nous pouvons donc être confiants sur ce point là. L'hypothèse la plus plausible est d'avoir un gradient d'épaisseur à cet endroit de la plaque. En effet, pour une épaisseur plus faible la résistivité sera augmentée. Il peut donc être supposé que le dépôt n'ait pas été homogène (phénomène pouvant être dû par exemple à un dysfonctionnement dans le magnétron).

### Estimation de la constante diélectrique

Si pour extraire la constante diélectrique du BST, on utilise la technique de transformation conforme du chapitre 5, on obtient une valeur de 1500. Cette valeur est évidemment aberrante, et provient de la limitation du modèle par les dimensions des peignes. En effet, d'après Gevorgian *et al.* les calculs peuvent être faussés lorsque la largeur des doigts devient comparable avec l'épaisseur du matériau ferroélectrique [133]. La méthode de transformation conforme n'est donc pas adaptée dans notre cas.

Nous nous proposons cependant de donner une estimation de cette constante diélectrique, en faisant comme hypothèse préalable que le champ électrique est homogène entre deux doigts des peignes. Cette hypothèse est tout d'abord vérifiée en effectuant une simulation de champ électrique sur notre structure. Le résultat est présenté en figure 9.17.

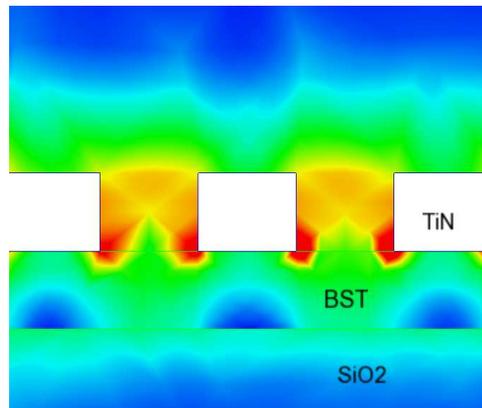


FIGURE 9.17 – Comportement du champ électrique dans le BST, lors de l'actionnement par les peignes interdigités.

Le champ semble homogène entre les peignes. Nous admettrons alors, pour les besoins du calcul, que les lignes de champ sont parallèles entre deux doigts et ce sur toute l'épaisseur du BST. La capacité mesurée correspond donc à la mise en parallèle de 7 capacités "pseudo-MIM" (car les doigts sont au nombre de 8). L'expression de cette capacité  $C_{mesure}$  sera donc :

$$C_{mesure} = 7 \cdot \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e} \quad (9.9)$$

où  $S$  correspond à la surface d'électrode fictive, c'est-à-dire l'épaisseur du BST multipliée par la longueur d'un peigne, et  $e$  est l'épaisseur fictive, égale à la distance entre peignes.

Le calcul nous donne une valeur proche de 300, ce qui est dans l'ordre de grandeur de ce que nous avons mesuré auparavant. La légère surestimation qui est faite provient de la contribution des couches de  $\text{SiO}_2$  environnantes.

La simulation de la figure 9.17 rend compte d'une répartition non-homogène dans la couche de BST. Si un champ électrique est bien appliqué entre les électrodes, les régions situées sous les électrodes semblent moins impactées par ce champ. De cette manière le signal RF transitera par un matériau ferroélectrique *en partie* polarisé. On pourra alors effectuer un parallèle avec l'étude menée sur les matériaux composites (voir chapitre 6). La mesure aux fréquences de travail sera nécessairement impactée par la présence de dipôles dans certaines régions de la couche et dans d'autres non.

### 9.4.2 Tests RF/DC découplés

A présent, il ne reste plus qu'à valider le fonctionnement de la capacité hybride RF/DC proposée au début de l'étude. Nous avons pu vérifier que les peignes interdigités fonctionnaient, et que l'effet du substrat n'était plus présent. Nous effectuons donc une mesure sur deux lignes de longueurs différentes (1 mm et 3 mm), et extrayons la permittivité effective par méthode de Bianco et Parodi.

Dans un premier temps, la mesure est réalisée sans appliquer de tension sur les peignes interdigités. De cette manière, nous contrôlons l'allure de la courbe dans une configuration similaire à celle des échantillons déjà testés (partie 9.2.2). La permittivité effective est tracée en fonction de la fréquence, et représentée en figure 9.18.

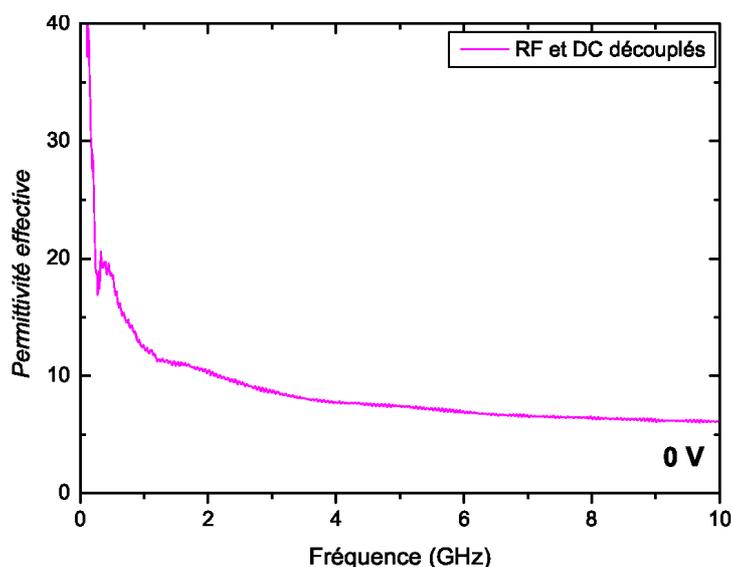


FIGURE 9.18 – Evolution de la permittivité effective en fonction de la fréquence, sur une structure hybride RF/DC.

L'évolution de  $\epsilon_{eff}$  en fréquence est conforme à ce qui est attendu (effet d'onde lente à basses fréquences, puis plateau à plus hautes fréquences). La valeur obtenue sur le plateau est proche de 7. Le fait qu'elle soit plus faible que précédemment n'est pas surprenant, étant donné que l'épaisseur de BST est moindre.

On note également la présence d'une singularité à 300 MHz. L'observation d'une résonance sans application de champ dans un matériau paraélectrique est étonnante. Nous pourrions néanmoins supposer que la présence de défauts chargés dans la couche induit l'apparition d'un champ électrique qui favorise le caractère résonant du BST.

Nous proposons à présent d'utiliser le composant fabriqué dans son mode de fonctionnement usuel, et de le caractériser à la fréquence de 2 GHz. Une tension (balayage en cycle d'hystérésis entre - 10 V et + 10 V) est appliquée sur les peignes interdigités, induisant ainsi une modification de constante diélectrique dans le BST. Pour chaque tension, on extrait la valeur de permittivité effective du dispositif. La courbe obtenue est représentée en figure 9.19.

Le résultat obtenu sur la courbe de  $\epsilon_{eff}$  en fonction de la tension permet de valider de manière immédiate le fonctionnement de notre structure. En effet, on observe un effet direct de l'application *découplée* d'un champ DC sur le BST, sur la réponse du dispositif en RF. La variation de permittivité effective, induite par la variation de constante diélectrique, est significative. En effet pour une tension de 10 V, la tunabilité effective du dispositif est de **10.3 %**. Rappelons que pour les précédents composants caractérisés, des tensions de 40 V étaient requises pour atteindre des tunabilités de 7.8 % au mieux.

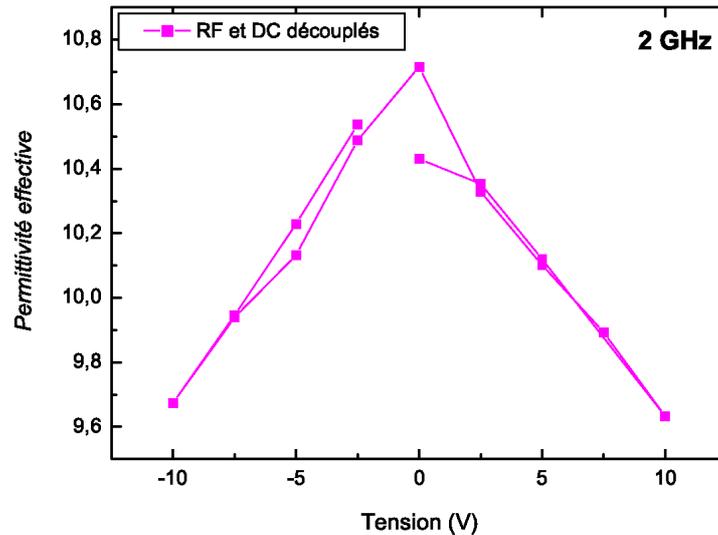


FIGURE 9.19 – Evolution de la permittivité effective en fonction de la tension, sur une structure hybride RF/DC.

Nous avons donc de ce fait validé la solution proposée. Le fait de rapprocher les électrodes DC permet d'accroître la tunabilité effective du composant en RF. Pour l'application visée, nous ne disposons que de 5 V avec la tension de batterie. La valeur de tunabilité correspondante est de 5.6 %, ce qui ne rentre pas dans les spécifications prévues. Cela n'a pas été fait dans le cadre de cette étude, mais de nombreux dispositifs similaires sont disponibles, avec des variantes de longueurs de lignes, largeurs de doigts, largeurs de gaps. Une des perspectives immédiates de notre travail sera donc de caractériser ces différentes structures, pour atteindre l'ensemble des spécifications fixées.

## 9.5 Conclusions

Ce chapitre clotûre l'étude menée dans le cadre de ce projet de thèse. Nous souhaitons réaliser une capacité variable avec un matériau ferroélectrique, dans le but de la faire fonctionner à des gammes de fréquences RF (typiquement autour de 2 GHz). La solution que nous proposons est une capacité planaire sous la forme de lignes coplanaires déposées sur un matériau ferroélectrique. La commande de ce matériau est effectuée par le biais de peignes interdigités, présents dans le gap des lignes coplanaires.

Pour parvenir à la validation finale du fonctionnement du composant, trois études ont été menées dans ce chapitre.

Dans un premier temps, nous avons cherché à limiter **l'influence du substrat** sur la structure caractérisée. Deux solutions ont été proposées pour obtenir ce résultat. La première était d'éloigner les lignes coplanaires du Silicium sous-jacent, en augmentant les épaisseurs de matériaux intermédiaires. De cette manière il a été montré que le matériau ferroélectrique était visible du champ RF.

La seconde solution était d'introduire un plan métallique flottant (ou PMF) entre les lignes coplanaires et le substrat. Deux types de plans métalliques ont été testés : un plan métallique plein, recouvrant la totalité de la plaque, et un plan métallique partiel. Il a été montré que le premier des deux dispositifs n'était pas intéressant pour notre étude, la structure étant au final plus proche d'une capacité MIM que d'une architecture planaire. L'autre dispositif, le PMF partiel, a présenté des résultats qui correspondaient plus à nos attentes, et notamment la suppression de l'effet du substrat.

Dans un second temps, nous avons souhaité étudier l'effet du **degré de cristallisation** sur le fonctionnement du composant RF. Trois recuits ont donc été appliqués sur le BST : 600°C, 650°C et 700°C. Il a pu être démontré qu'un recuit à 600°C donnait une permittivité effective plus élevée, mais une tunabilité effective plus faible. Il s'est avéré par ailleurs que ce même échantillon présentait des résonances pouvant être dues à la génération d'ondes acoustiques latérales.

Enfin dans une troisième et dernière partie, la **solution hybride RF/DC** a pu être validée. La caractérisation des peignes interdigités seuls a montré que les variations de constante diélectrique étaient acceptables, mais également que les pertes étaient en majeure partie dues à des phénomènes de résistance série dans les électrodes. Nous avons alors caractérisé des lignes coplanaires, polarisées en DC par le biais des peignes interdigités. Cette mesure a permis de montrer qu'il était possible de découpler totalement l'actionnement du matériau ferroélectrique, de la mesure de capacité en RF.

D'après les différents résultats obtenus dans ce chapitre, il nous est possible de déterminer quelle solution serait la plus proche des spécifications fixées à l'origine de ce projet de thèse. Tout au long du chapitre, nous avons en effet caractérisé la sensibilité des différentes structures de test, c'est-à-dire l'influence mutuelle du matériau ferroélectrique et du composant, par l'intermédiaire du signal RF. Etant donné que le signal RF est susceptible d'induire des excursions en tension élevées, il serait souhaitable de limiter cette influence. C'est pourquoi le composant le plus adapté pour cette spécification serait celui qui a été recuit à 600°C.

D'autre part, nous avons montré que l'utilisation de peignes interdigités pour l'actionnement était favorable, dans la mesure où la tunabilité effective était plus élevée que sans peignes, et avec des tensions plus faibles.

# Conclusions et Perspectives



# Conclusions et perspectives

## Conclusions

La tendance actuelle à la réalisation de composants microélectroniques souples et ajustables nous a conduit à réaliser un travail de thèse sur ce sujet. La problématique prend tout son sens dans le contexte de la téléphonie mobile, où les recherches se multiplient sur les antennes adaptatives, les filtres accordables, ou les circuits reconfigurables.

Dans notre cas, l'étude se sera focalisée sur une fonction d'amplification de puissance, pour laquelle le rendement n'est pas idéal sur la totalité de la bande de fréquences d'appel. Afin de corriger cette perte d'efficacité en bords de bande, il a été proposé d'intégrer une capacité variable ferroélectrique à base de  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  (BST) dans le système. Pour répondre aux spécifications de l'application, nous avons proposé une architecture de capacité hybride, pour laquelle l'actionnement du BST et la mesure capacitive en fréquences RF sont totalement dissociés.

L'étude a été développée selon deux axes :

- L'étude des propriétés structurales et diélectriques du matériau actif, le BST.
- La réalisation de la capacité hybride, et sa caractérisation aux fréquences de travail.

La diminution des dimensions est un paramètre essentiel pour une intégration en microélectronique. **L'analyse du matériau ferroélectrique** a donc été bâtie sur l'étude d'échantillons de tailles de plus en plus réduites : céramiques, couches épaisses puis couches minces. Nous avons pu ainsi considérer plusieurs effets influençant les performances du BST comme notamment la taille des grains, la présence de contraintes dans la couche, ou la microstructure.

Dans un premier chapitre, les *céramiques et couches épaisses* de BST ont été caractérisées. Les analyses effectuées sur les céramiques massives nous ont permis de caractériser l'effet de la taille des grains sur les propriétés diélectriques. Pour des tailles de grains comparables, nous avons ensuite comparé les propriétés des céramiques avec celles des couches épaisses. La présence de contraintes homogènes et inhomogènes dans les couches a pu expliquer le phénomène de dégradation des propriétés diélectriques. Les mécanismes de conduction ont également été analysés dans les couches épaisses, ce qui nous a permis de montrer que la conduction dans le BST était liée à un mécanisme de limitation par les charges d'espace.

Une étude sur *l'effet d'épaisseur* a ensuite été menée dans un second chapitre. L'analyse s'est portée sur des couches de tailles submicroniques, en configuration MIM et planaire. Grâce à cette étude, il a été prouvé qu'il existait une couche morte aux interfaces avec les électrodes. La comparaison avec les capacités planaires a montré que la constante diélectrique dans le plan était plus élevée que hors-plan.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur une certaine épaisseur de couche (100 nm), et avons caractérisé dans un troisième chapitre *l'influence du recuit de cristallisation* sur celle-ci. Il a été démontré que la température de recuit agissait sur le taux de cristallisation du matériau. De cette manière, une couche de BST composite (amorphe/cristallin) a pu être fabriquée. En recuisant partiellement le matériau ferroélectrique, nous avons montré que le facteur de mérite (tunabilité rapportée aux pertes diélectriques)

était meilleur que pour une cristallisation totale.

Après l'étude des propriétés du BST, nous nous sommes intéressés à la **capacité hybride RF/DC** qui l'utilise comme couche active.

Le dépôt du BST a été effectué par pulvérisation par faisceau d'ions. Cette technique permet de contrôler indépendamment plusieurs paramètres. Nous avons donc proposé de déterminer par *plans d'expériences* la meilleure configuration de paramètres menant à l'obtention d'une couche de qualité. L'élément que nous avons choisi d'optimiser dans ce premier chapitre était le facteur de qualité.

Le dépôt de la couche de BST optimisée a ensuite été intégré dans la *fabrication de la capacité hybride*. Dans le chapitre correspondant, nous avons montré tout d'abord comment réduire l'influence du substrat de Silicium, en insérant notamment un plan métallique flottant dans l'empilement. L'actionnement du matériau ferroélectrique est réalisé par des peignes interdigités. Une étude sur le dépôt de ces peignes a donc été faite pour s'assurer du bon fonctionnement de la capacité. Nous avons montré notamment qu'une épaisseur trop faible empêchait de commander efficacement le matériau ferroélectrique.

Au final, un certain éventail de composants a été fabriqué. Le dernier chapitre de ce manuscrit présente les différentes *caractérisations en RF* effectuées sur ceux-ci. L'annulation de l'effet du substrat a pu être vérifié sur trois types de composants différents, utilisant soit un oxyde épais, soit un plan métallique plein, soit un plan métallique partiel. Notons que la structure avec plan métallique plein s'est trouvée être un résonateur au final et non plus une capacité planaire. Dans un second temps, nous avons souhaité caractériser l'effet de différents recuits de cristallisation sur les performances du composant. Il a ainsi été montré que le recuit le plus bas permettait d'obtenir la plus haute permittivité effective, et la plus faible tunabilité effective. Pour finir, nous avons caractérisé la capacité hybride dans son fonctionnement complet. Il a été démontré que l'application d'une tension continue sur les peignes interdigités faisait varier la capacité RF mesurée entre les lignes coplanaires.

## Perspectives

Le travail réalisé lors de cette thèse a permis de répondre à certaines questions, mais ouvre également des portes sur de futures études.

Les **composants fabriqués** n'ont été caractérisés qu'en partie. En effet, nous avons volontairement ciblé une largeur de gap précise (distance entre électrodes de  $5 \mu\text{m}$ ), alors qu'il en existe quatre au total. Il en est de même pour l'actionnement du BST, où une unique configuration de peignes a été testée, alors qu'il y en a trois au total. De plus, la permittivité effective est le seul paramètre qui ait été mesuré en fonction de la fréquence et du champ électrique.

Il serait donc intéressant dans un premier temps de continuer les caractérisations sur les mêmes dispositifs (même gap et même configuration de peignes). L'estimation des *pertes* (ou facteur de qualité  $Q$ ) dans le composant permettrait de compléter l'étude sur la tunabilité. En effet, il est en général demandé pour un composant RF variable d'avoir la plus grande variabilité avec les plus faibles pertes.

L'application visée est une fonction d'amplification de puissance. Ainsi, les mêmes capacités pourraient être caractérisées par un *signal RF de puissance* (typiquement 2 W). L'estimation de la non-linéarité RF du composant s'avère être un point intéressant à étudier. En effet, nous avons réalisé une étude d'intermodulation sur les précédents dispositifs (à base de  $\text{SrTiO}_3$ ), et les résultats étaient très encourageants. Le BST étant *a priori* plus performant, nous pouvons être optimistes quant à cette étude.

Lors de l'étude sur les différents dispositifs fabriqués, nous avons pu voir à plusieurs reprises l'apparition de cycles d'hystérésis, liés à la présence d'une phase ferroélectrique du BST. De ce fait, une étude de *caractérisation RF en température* pourrait s'avérer intéressante. Cela permettrait d'apprécier la stabilité en température du composant, et d'observer d'éventuels changements de phase.

---

Enfin, comme nous le disions précédemment, un seul composant a été testé alors qu'il en existe près de quinze différents sur une même puce. Une analyse sur la largeur du gap ou la configuration de peignes serait probablement très instructive sur l'influence du substrat notamment.

Plusieurs **études amont** peuvent également être menées à la suite de ce travail de thèse. Nous nous sommes efforcés dans notre travail de comprendre comment le matériau ferroélectrique passait d'un état amorphe à cristallin par recuit, et quelles étaient les conséquences sur ses propriétés diélectriques. Il a notamment été démontré que le BST se comportait dans cette transition comme un matériau composite amorphe/cristallin.

Ainsi, de nouvelles études peuvent venir compléter la nôtre. Nous avons notamment initié une étude sur la cinétique de cristallisation du matériau. Il a été montré à ce jour qu'un recuit à plus basse température et plus long permettait d'obtenir un matériau de meilleure qualité cristalline et dont les grains étaient plus volumineux. Nous avons pu observer en outre un changement de phase en fonction de la température de recuit, de manière assez précise. Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude, et de caractériser de façon complète les propriétés diélectriques obtenues en fonction des différents échantillons déjà disponibles.

D'autre part, la transition amorphe/cristallin du BST n'a été caractérisée que de manière macroscopique. Nous pourrions proposer par exemple une étude sur les contraintes dans cette transition. Cela permettrait de déterminer par exemple l'évolution des défauts (reliés aux contraintes inhomogènes) en fonction de la température de recuit.

Enfin, nous pourrions envisager la **fabrication de nouveaux composants**, connaissant les points d'amélioration possibles sur le BST et nos composants.

Lors de notre travail de thèse, nous avons notamment initié une étude comparative sur les techniques d'IBS (pulvérisation par faisceau d'ions) et Sol Gel. Les échantillons fabriqués par Sol Gel se sont montrés très poreux, mais présentait des propriétés diélectriques encourageantes. Il serait intéressant de continuer les investigations sur cette technique, afin de l'intégrer dans le procédé de fabrication de notre capacité RF.

Tout au long de notre étude, les temps de recuit ont été fixés à 30 minutes. Nous pourrions donc envisager une nouvelle étude sur différents temps de recuit, en baissant la température de procédé.

Nous avons pu voir en outre que la composition de BST choisie (70 % de Baryum) amenait le risque d'obtenir un matériau en phase ferroélectrique, et de voir ainsi l'apparition d'un cycle d'hystérésis sur la capacité. En réduisant la proportion de Baryum dans le composé, ce problème pourrait être résolu. Une étude sur des échantillons de BST de différentes compositions serait donc intéressante à mettre en place.

A travers le travail effectué lors de ces trois ans de thèse, un lien fort a pu être montré entre les propriétés d'un matériau actif, le  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ , et son utilisation dans une application concrète. La recherche fondamentale sur de tels matériaux est essentielle pour l'amélioration des caractéristiques des composants intégrés. Ici, nous nous sommes focalisés sur UNE fonction (l'amplificateur de puissance) dans UNE application (le téléphone portable). Mais l'éventail de possibilités est large. Le nombre de fonctions augmente sans cesse pour un nombre d'applications croissant (automobile, spatial...). Quant aux matériaux, nous avons pu voir qu'il était possible d'obtenir les propriétés voulues en jouant sur quantité de paramètres. La porte est donc ouverte aujourd'hui à la réalisation de toute une diversité de fonctions variables intégrés, à condition de maîtriser correctement les propriétés des matériaux.



# Bibliographie

- [1] G. Moore, *Electronics*, **38** (1965).
- [2] ITRS, <http://public.itrs.net>, 2007.
- [3] AgileRF, <http://www.agilematerials.com>, 2007.
- [4] A. Giry, *Etude des potentialités des technologies CMOS avancées pour les radiofréquences : Application aux amplificateurs de puissance*, PhD thesis, INPG, 2001.
- [5] P. Andreani and S. Mattisson, *Solid-State Circuits, IEEE Journal of* **35**, 905 (2000), 0018-9200.
- [6] M. Kameche and N. Drozdovski, High-temperature distortion and power-handling properties of GaAs-, 4H-SiC-, GaN-MESFET's switches, in *Electrotechnical Conference, 2006. MELECON 2006. IEEE Mediterranean*, pages 169–172, 2006.
- [7] R. L. Bunch and S. Raman, *Solid-State Circuits, IEEE Journal of* **38**, 1325 (2003), 0018-9200.
- [8] T. Manku, *Solid-State Circuits, IEEE Journal of* **34**, 277 (1999), 0018-9200.
- [9] J. Mira, T. Divel, S. Ramet, J.-B. Begueret, and Y. Deval, Distributed MOS varactor biasing for VCO gain equalization in 0.13 $\mu$ m CMOS technology, in *2004 IEEE radio frequency integrated circuits (RFIC) symposium*, edited by IEEE, 2004.
- [10] T. H. Lee, CMOS RF : no longer an oxymoron, in *Gallium Arsenide Integrated Circuit (GaAs IC) Symposium, 1997. Technical Digest 1997., 19th Annual*, pages 244–247, 1997.
- [11] J. L. Hilbert, *Communications Magazine, IEEE* **46**, 68 (2008), 0163-6804.
- [12] J. Zou, L. Chang, J. Schutt-Aine, C. Jinghong, and K. Sung-Mo, Development of a wide tuning range MEMS tunable capacitor for wireless communication systems, in *Electron Devices Meeting, 2000. IEDM Technical Digest. International*, pages 403–406, 2000.
- [13] J. Yao, S. Park, and J. DeNatale, High tuning ratio MEMS based tunable capacitors for RF communications applications, in *Technical Digest of Solid-State Sensors and Actuators Workshop*, pages 124–127, Hilton Head Island, 1998.
- [14] J.-B. Yoon and C. T. C. Nguyen, A high-Q tunable micromechanical capacitor with movable dielectric for RF applications, in *Electron Devices Meeting, 2000. IEDM Technical Digest. International*, pages 489–492, 2000.
- [15] C. Palego, A. Pothier, A. Crunteanu, and P. Blondy, *Microelectronics and Reliability* **46**, 1705 (2006).
- [16] B. Pillans, A. Malczewski, R. Allison, and J. Brank, 6-15 GHz RF MEMS tunable filters, in *Microwave Symposium Digest, 2005 IEEE MTT-S International*, page 4, 2005.
- [17] L. Dussopt and G. Rebeiz, *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on* **51**, 1247 (2003).
- [18] K. Entesari and G. M. Rebeiz, RF MEMS, BST, and GaAs varactor system-level response in complex modulation systems, 2008.
- [19] L. Dussopt and G. M. Rebeiz, High-Q millimeter-wave MEMS varactors : extended tuning range and discrete-position designs, in *Microwave Symposium Digest, 2002 IEEE MTT-S International*, volume 2, pages 1205–1208, 2002.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [20] H. Nieminen, V. Ermolov, K. Nybergh, S. Silanto, and T. Ryhanen, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **12**, 177 (2002), 0960-1317.
- [21] F. Micheron, *Techniques de l'ingénieur* **E1870** (1985).
- [22] Paratek, <http://www.paratek.com>, 2008.
- [23] Gennum, <http://www.gennum.com>, 2008.
- [24] T. Samoiloa et al., Power handling capability of ferroelectric film varactors and tunable microwave devices, in *Microwave Symposium Digest, 2006. IEEE MTT-S International*, pages 1273–1276, 2006.
- [25] Y.-K. Yoon, D. Kim, M. Allen, J. Kenney, and A. Hunt, *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on* **51**, 2568 (2003).
- [26] J. Valasek, *Physical Review* **17**, 475 LP (1921).
- [27] M. Déri, *Ferroelectric Ceramics*, 1996.
- [28] D. W. Chapman, *Journal of Applied Physics* **40**, 2381 (1969).
- [29] N. F. Foster, *Journal of Applied Physics* **40**, 420 (1969).
- [30] M. E. Line and A. M. Glass, *Principle and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford, 1977.
- [31] C. B. Sawyer and C. H. Tower, *Physical Review* **35**, 269 LP (1930).
- [32] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Oxford, 1962.
- [33] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 2005.
- [34] C. Elissalde and J. Ravez, *Journal of Materials Chemistry* **11**, 1957 (2001).
- [35] R. D. L. Kronig, *Journal of the Optical Society of America* **12**, 547 (1926).
- [36] G. Godefroy, *Techniques de l'ingénieur* **E1870** (1996).
- [37] A. Tagantsev, V. Sherman, K. Astafiev, J. Venkatesh, and N. Setter, *Journal of Electroceramics* **V11**, 5 (2003).
- [38] J. Petzelt et al., *Physical Review B* **64**, 184111 (2001).
- [39] I. Vendik, O. Vendik, and E. Kollberg, *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on* **48**, 802 (2000).
- [40] T. M. Shaw et al., *Applied Physics Letters* **75**, 2129 (1999).
- [41] R. Kretschmer and K. Binder, *Physical Review B* **20**, 1065 LP (1979).
- [42] O. G. Vendik and S. P. Zubko, *Journal of Applied Physics* **88**, 5343 (2000).
- [43] C. Zhou and D. M. Newns, *Journal of Applied Physics* **82**, 3081 (1997).
- [44] J. Junquera and P. Ghosez, *Nature* **422**, 506 (2003).
- [45] G. Gerra, A. K. Tagantsev, and N. Setter, *Physical Review Letters* **98**, 207601 (2007).
- [46] I. P. Batra and B. D. Silverman, *Solid State Communications* **11**, 291 (1972).
- [47] C. J. Brennan, *Integrated Ferroelectrics* **7**, 93 (1995).
- [48] T. Hirano et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1345 (1992).
- [49] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, S. Hoffmann, R. Waser, and A. K. Tagantsev, *Journal of Applied Physics* **85**, 1698 (1999).
- [50] A. Sharma, Z. G. Ban, S. P. Alpay, and J. V. Mantese, *Applied Physics Letters* **85**, 985 (2004).
- [51] Z. G. Ban and S. P. Alpay, *Journal of Applied Physics* **93**, 504 (2003).
- [52] H.-X. Cao, V. C. Lo, and Z.-Y. Li, *Journal of Applied Physics* **101**, 014113 (2007).
- [53] A. Antons, J. B. Neaton, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **71**, 024102 (2005).

- 
- [54] S. Ito, H. Funakubo, I. P. Koutsaroff, M. Zelner, and A. Cervin-Lawry, *Applied Physics Letters* **90**, 142910 (2007).
- [55] S. Hyun and K. Char, *Applied Physics Letters* **79**, 254 (2001).
- [56] G. Smolenskii and V. Isupov, *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* **24**, 1375 (1954).
- [57] K. Koyama et al., A stacked capacitor with  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$  for 256M DRAM, in *Electron Devices Meeting, 1991. Technical Digest., International*, pages 823–826, 1991.
- [58] N. Ichinose and T. Ogiwara, *Japanese Journal of Applied Physics* **32**, 4115 (1993).
- [59] K. Takemura, T. Sakuma, and Y. Miyasaka, *Applied Physics Letters* **64**, 2967 (1994).
- [60] T. S. Kim, C. H. Kim, and M. H. Oh, *Journal of Applied Physics* **75**, 7998 (1994).
- [61] D. Roy and S. B. Krupanidhi, *Applied Physics Letters* **62**, 1056 (1993).
- [62] A. T. Findikoglu, Q. X. Jia, D. W. Reagor, and X. D. Wu, Electrical characteristics of coplanar waveguide devices incorporating nonlinear dielectric thin films of  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ , 1995.
- [63] X. Sun et al., *Journal of Applied Physics* **99**, 084103 (2006).
- [64] P. Shi, X. Yao, and L. Zhang, *Journal of Crystal Growth* **276**, 97 (2005).
- [65] S.-I. Jang and H. M. Jang, *Thin Solid Films* **330**, 89 (1998).
- [66] A. Tombak et al., *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on* **51**, 462 (2003), 0018-9480.
- [67] C. Basceri, S. K. Streiffer, A. I. Kingon, and R. Waser, *Journal of Applied Physics* **82**, 2497 (1997).
- [68] H.-S. Kim, H.-G. Kim, I.-D. Kim, K.-B. Kim, and J.-C. Lee, *Applied Physics Letters* **87**, 212903 (2005).
- [69] K.-B. Kim et al., *Microwave and Optical Technology Letters* **45**, 15 (2005).
- [70] A. Srivastava, D. Kumar, R. K. Singh, H. Venkataraman, and W. R. Eisenstadt, *Physical Review B* **61**, 7305 (2000).
- [71] J. Nath et al., *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on* **53**, 2707 (2005).
- [72] E. A. Fardin, A. S. Holland, K. Ghorbani, and P. Reichart, *Applied Physics Letters* **89**, 022901 (2006).
- [73] D. Ghosh et al., *Thin Solid Films* **496**, 669 (2006).
- [74] M. Al Ahmad et al., Tunable low-field interdigitated barium strontium titanate capacitors, in *Microwave Conference, 2007. APMC 2007. Asia-Pacific*, pages 1–4, 2007.
- [75] V. Reymond, *Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de  $\text{BaTiO}_3$  : Optimisation des propriétés électriques*, PhD thesis, Ecole doctorale des sciences chimiques de Bordeaux, 2004.
- [76] S. Ezhilvalavan and T.-Y. Tseng, *Materials Chemistry and Physics* **65**, 227 (2000).
- [77] J. Nath et al., Microwave properties of bst thin film interdigital capacitors on low cost alumina substrates, in *Microwave Conference, 2004. 34th European*, volume 3, pages 1497–1500, 2004.
- [78] K. L. Chopra and M. R. Randlett, *Review of Scientific Instruments* **38**, 1147 (1967).
- [79] P. H. Schmidt, R. N. Castellano, H. Barz, A. S. Cooper, and E. G. Spencer, *Journal of Applied Physics* **44**, 1833 (1973).
- [80] C. Weissmantel, O. Fiedler, G. Hecht, and G. Reisse, *Thin Solid Films* **13**, 359 (1972).
- [81] H. R. Kaufman, J. J. Cuomo, and J. M. E. Harper, *Journal of Vacuum Science and Technology* **21**, 725 (1982).
- [82] J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, and H. R. Kaufman, *Journal of Vacuum Science and Technology* **21**, 737 (1982).
- [83] A. Anders, *Surface and Coatings Technology* **200**, 1893 (2005).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [84] A. H. Mueller, N. A. Suvorova, E. A. Irene, O. Auciello, and J. A. Schultz, *Applied Physics Letters* **80**, 3796 (2002).
- [85] E. Defay et al., *Ferroelectrics* **288**, 121 (2003).
- [86] G. K. Wehner, *Physical Review* **102**, 690 (1956).
- [87] A. Richardt and A.-M. Durand, *Le Vide*, In Fine, 1994.
- [88] P. Sigmund, *Physical Review* **184**, 383 (1969).
- [89] J.-J. Bessot, *Techniques de l'ingénieur* **M1657** (1985).
- [90] J. W. Coburn, E. W. Eckstein, and E. Kay, *Journal of Vacuum Science and Technology* **12**, 151 (1975).
- [91] E. Defay et al., Above IC integrated SrTiO<sub>3</sub> high K MIM capacitors, in *Solid-State Device Research Conference, 2006. ESSDERC 2006. Proceeding of the 36th European*, pages 186–189, 2006.
- [92] X. H. Zhu et al., *Journal of European Ceramic Society* (unpublished).
- [93] W. Jackson and W. Reddish, *Nature* **156**, 717 (1945).
- [94] M. McQuarrie, *Journal of the American Ceramic Society* **38**, 444 (1955).
- [95] V. S. Tiwari, N. Singh, and D. Pandey, *Journal of Physics : Condensed Matter* **7**, 1441 (1995), 0953-8984.
- [96] L. C. Sengupta and S. Sengupta, *Materials Research Innovations* **2**, 278 (1999).
- [97] U. C. Chung et al., *Applied Physics Letters* **92**, 042902 (2008).
- [98] D. Zhang et al., *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 1047 (2007).
- [99] Y. Zhang, G. Wang, K. Wang, Y. Wang, and X. Dong, *Journal of Applied Physics* **103**, 114103 (2008).
- [100] G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, *Journal of Applied Physics* **58**, 1619 (1985).
- [101] M. H. Frey and D. A. Payne, *Physical Review B* **54**, 3158 LP (1996).
- [102] C. Ménoret, *Ordre et désordre polaire dans le titanate de strontium : effet du champ électrique et des substitutions chimique et isotropique*, PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2002.
- [103] J. Fang, J. Wang, S. Ng, C. Chew, and L. Gan, *Journal of Materials Science* **34**, 1943 (1999), 10.1023/A :1004596217129.
- [104] C. Bogicevic et al., *Ferroelectrics* **270**, 57 (2002), 0015-0193.
- [105] P. Duran, J. Tartaj, and C. Moure, *Ceramics International* **29**, 419 (2003).
- [106] S. L. Swartz, *Electrical Insulation*, *IEEE Transactions on* **25**, 935 (1990), 0018-9367.
- [107] E. J. Cukauskas, S. W. Kirchoefer, W. J. DeSisto, and J. M. Pond, *Applied Physics Letters* **74**, 4034 (1999).
- [108] E. Ngo, P. C. Joshi, M. W. Cole, and C. W. Hubbard, *Applied Physics Letters* **79**, 248 (2001).
- [109] X. H. Zhu, B. Guigues, E. Defay, C. Dubarry, and M. Aid, *Journal of Applied Physics* (unpublished).
- [110] B. Su, J. E. Holmes, C. Meggs, and T. W. Button, *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 2699 (2003).
- [111] F. Zimmermann, M. Voigts, W. Menesklou, and E. Ivers-Tiffée, *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 1729 (2004).
- [112] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, and A. K. Tagantsev, *Physical Review Letters* **80**, 1988 LP (1998).
- [113] A. K. Tagantsev, *Physical Review B* **34**, 5883 LP (1986).
- [114] G. Catalan, L. J. Sinnamon, and J. M. Gregg, *Journal of Physics : Condensed Matter* **16**, 2253 (2004), 0953-8984.

- 
- [115] G. Catalan, B. Noheda, J. McAneney, L. J. Sinnamon, and J. M. Gregg, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **72**, 020102 (2005).
- [116] B. Dkhil, E. Defay, and J. Guillan, *Applied Physics Letters* **90**, 022908 (2007).
- [117] D. M. Potrepka et al., *Journal of Applied Physics* **99**, 014108 (2006).
- [118] P. E. Janolin, *Instabilités structurales sous contraintes dans les matériaux ferroélectriques*, PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2006.
- [119] Z. G. Ban and S. P. Alpay, *Journal of Applied Physics* **91**, 9288 (2002).
- [120] P. Scherrer, *Nachr. Gott.* **2**, 98 (1918).
- [121] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, *Proceedings of the Physical Society* **56**, 174 (1944).
- [122] G. Williamson and W. Hall, *Acta Metallica* **1**, 22 (1953).
- [123] Y. Wang, B. Liu, F. Wei, Z. Yang, and J. Du, *Applied Physics Letters* **90**, 042905 (2007).
- [124] J. Guillan, *Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> déposées par pulvérisation par faisceau d'ions*, PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2005.
- [125] M. D. Glinchuk and A. N. Morozovska, *Journal of Physics : Condensed Matter* **16**, 3517 (2004).
- [126] J. C. Shin, J. Park, C. S. Hwang, and H. J. Kim, *Journal of Applied Physics* **86**, 506 (1999).
- [127] G. W. Dietz et al., *Journal of Applied Physics* **82**, 2359 (1997).
- [128] K. Natori, D. Otani, and N. Sano, *Applied Physics Letters* **73**, 632 (1998).
- [129] B. T. Lee and C. S. Hwang, *Applied Physics Letters* **77**, 124 (2000).
- [130] C. T. Black and J. J. Welser, *Electron Devices, IEEE Transactions on* **46**, 776 (1999).
- [131] C. S. Hwang, *Journal of Applied Physics* **92**, 432 (2002).
- [132] C. P. Wen, *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on* **17**, 1087 (1969).
- [133] S. Gevorgian, T. Martinsson, P. Linner, and E. Kollberg, *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on* **44**, 896 (1996).
- [134] P. C. Joshi and M. W. Cole, *Applied Physics Letters* **77**, 289 (2000).
- [135] Z. Yuan et al., *Applied Physics Letters* **87**, 152901 (2005).
- [136] M. W. Cole, P. C. Joshi, and M. H. Ervin, *Journal of Applied Physics* **89**, 6336 (2001).
- [137] M. W. Cole et al., *Applied Physics Letters* **92**, 182906 (2008).
- [138] S. L. Delprat, C. Durand, J. Oh, M. Chaker, and K. Wu, *Applied Physics Letters* **91**, 063513 (2007).
- [139] R.-V. Wang et al., *Applied Physics Letters* **87**, 192906 (2005).
- [140] K.-T. Kim and C.-I. Kim, *Microelectronic Engineering* **66**, 835 (2003).
- [141] S. Saha and S. B. Krupanidhi, *Applied Physics Letters* **79**, 111 (2001).
- [142] J. Wang and S. Trolier-McKinstry, *Applied Physics Letters* **89**, 172906 (2006).
- [143] M. W. Cole, P. C. Joshi, M. H. Ervin, M. C. Wood, and R. L. Pfeffer, *Thin Solid Films* **374**, 34 (2000).
- [144] M. Jain, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, D. C. Agrawal, and A. S. Bhalla, *Applied Physics Letters* **81**, 3212 (2002).
- [145] M. Jain, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla, *Materials Letters* **57**, 4232 (2003).
- [146] K. P. Jayadevan, C. Y. Liu, and T. Y. Tseng, *Applied Physics Letters* **85**, 1211 (2004).
- [147] T. Yamada et al., *Applied Physics Letters* **89**, 032905 (2006).
- [148] F. Xiang et al., *Applied Physics Letters* **91**, 192907 (2007).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [149] M. W. Cole, E. Ngo, S. Hirsch, M. B. Okatan, and S. P. Alpay, *Applied Physics Letters* **92**, 072906 (2008).
- [150] L. Yan et al., *Applied Physics Letters* **85**, 3522 (2004).
- [151] H. Tian et al., *Applied Physics Letters* **89**, 142905 (2006).
- [152] V. O. Sherman, A. K. Tagantsev, N. Setter, D. Iddles, and T. Price, *Journal of Applied Physics* **99**, 074104 (2006).
- [153] D. Bruggeman, *Annalen der Physik* **24**, 636 (1935).
- [154] K. W. Yu, P. M. Hui, and D. Stroud, *Physical Review B* **47**, 14150 LP (1993).
- [155] K. W. Yu, Y. C. Wang, P. M. Hui, and G. Q. Gu, *Physical Review B* **47**, 1782 LP (1993).
- [156] T. Nagai, H. J. Hwang, M. Yasuoka, M. Sando, and K. Niihara, *Japanese Journal of Applied Physics* **37**, 3377 (1998).
- [157] T. Nagai, H. J. Hwang, M. Yasuoka, M. Sando, and K. Niihara, *Preparation of a barium titanate-dispersed-magnesia nanocomposite*, 1998.
- [158] Y. Xia et al., *Applied Physics Letters* **92**, 102906 (2008).
- [159] J. Q. He, E. Vasco, R. Dittmann, and R. H. Wang, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **73**, 125413 (2006).
- [160] X. H. Zhu, B. Guigues, E. Defay, and M. Aid, *Journal of Applied Physics* **104**, 074118 (2008).
- [161] E. Defay, *Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> sur silicium pour applications aux microsystemes*, PhD thesis, INSA Lyon, 1999.
- [162] Y.-P. Wang and T.-Y. Tseng, *Journal of Applied Physics* **81**, 6762 (1997).
- [163] T. Lacrevez, *Caractérisation hyperfréquence de matériaux isolants de haute permittivité en vue de l'intégration de fonctions passives dans les circuits intégrés avancés*, PhD thesis, Université de Savoie, 2005.
- [164] K. Kageyama, A. Sakurai, A. Ando, and Y. Sakabe, *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 1873 (2006).
- [165] E. A. Fardin et al., *Applied Physics Letters* **89**, 182907 (2006).
- [166] T. Kuroiwa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5187 (1994).
- [167] N. A. Pertsev, R. Dittmann, R. Plonka, and R. Waser, *Journal of Applied Physics* **101**, 074102 (2007).
- [168] B. Bianco and M. Parodi, *Alta Frequenza* **X**, 107 (1976).
- [169] B. Ivira, A. Reinhardt, E. Defay, and M. Aid, *Integration of electrostrictive Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> thin films into Bulk Acoustic Wave resonator for RF-frequency tuning under DC bias*, in *Frequency Control Symposium, 2008 IEEE International*, pages 254–258, 2008.
- [170] S. Tappe, U. Bottger, and R. Waser, *Applied Physics Letters* **85**, 624 (2004).
- [171] S. Gevorgian, A. Vorobiev, and T. Lewin, *Journal of Applied Physics* **99**, 124112 (2006).
- [172] W. P. Mason, *Physical Review* **74**, 1134 (1948).
- [173] W. P. Mason, *Proceedings of the IRE* **23**, 1252 (1935).
- [174] M. P. McNeal, S.-J. Jang, and R. E. Newnham, *Journal of Applied Physics* **83**, 3288 (1998).
- [175] D. C. Dube, J. Baborowski, P. Muralt, and N. Setter, *Applied Physics Letters* **74**, 3546 (1999).
- [176] M. P. J. Tiggelman et al., *Identifying dielectric and resistive electrode losses in high-density capacitors at radio frequencies*, in *Microelectronic Test Structures, 2008. ICMTS 2008. IEEE International Conference on*, pages 190–195, 2008.