



**HAL**  
open science

# Réalisation des couches minces PMN-PT dans la technologie MEMS pour les applications hyperfréquences

Kim Anh Bui Meura

► **To cite this version:**

Kim Anh Bui Meura. Réalisation des couches minces PMN-PT dans la technologie MEMS pour les applications hyperfréquences. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112232 . tel-00755519

**HAL Id: tel-00755519**

**<https://theses.hal.science/tel-00755519>**

Submitted on 21 Nov 2012

**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.



Comprendre le monde,  
construire l'avenir®

THALES



UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : STITS

Laboratoire de *Magnétisme, Micro et nano Structures - Institut d'Electronique  
Fondamentale*

*Laboratoire de l'Analyse et de la Physique Appliquée - Thales Research & Technology*

*DISCIPLINE PHYSIQUE*

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 19/10/2012

par

**Thi Kim Anh BUI MEURA**

**Réalisation des couches minces PMN-PT dans la technologie  
MEMS pour les applications hyperfréquences**

Directeur de thèse : Philippe Lecoer Professeur Université Paris-Sud

Composition du jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Gérard Tanné Denis Rémiens	Professeur Université de Bretagne Occidentale Professeur Université de Valenciennes
<i>Examineurs :</i>	Claude Pasquier Houssny Bouyanfif Guy Garry	Professeur Université Paris-Sud Maître de Conférence - U. Picardie Jules Verne HDR - THALES Research & Technology
<i>Membres invités :</i>	Mai Pham Thi Mona Moret	Docteur ès Science - THALES Research & Technology Ingénieur - CAMECA Science & Metrology Solutions







## Remerciements

La rédaction du mémoire de thèse a été pour moi une épreuve exceptionnelle. D'une part, le français est une langue étrangère que je ne maîtrise pas encore vraiment bien; d'autre part, la complexité du sujet et la diversité des travaux réalisés m'ont donné beaucoup de difficultés à rédiger ce manuscrit. Je suis contente d'être arrivée jusqu'ici, le moment où je résume tout ce que j'ai vécu pendant ces quatre dernières années et particulièrement les onze derniers mois quand je me suis investie dans la rédaction de ce manuscrit. Avant tout, je sais que j'ai déjà fait de mon mieux pour ce projet et malgré certains défauts linguistiques, je crois fortement à la valeur (même petite) et à la contribution de ma thèse aux deux mondes de la recherche et de l'industrie.

Je tiens dans un premier temps à remercier Monsieur Gérard Tanné, Professeur de l'Université de Bretagne Occidentale et Monsieur Denis Rémiens, Professeur de l'Université de Valenciennes d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je tiens à remercier mon Directeur de thèse, Professeur Philippe Lecoeur de l'Université Paris-Sud XI, qui a été toujours là pour moi dans les moments les plus difficiles du projet, qui n'a jamais arrêté de m'encourager et de me donner les moyens d'arriver jusqu'au bout.

Je remercie Monsieur Guy Garry, Responsable du Laboratoire de l'Analyse et de la Physique Appliquée et Madame Mai PHAM-Thi, Responsable du Laboratoire des Nanocomposites et des Matériaux Multifonctionnels de Thales Research & Technology (TRT) Palaiseau pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires et de m'avoir guidée dans ce domaine que sont les ferroélectriques pour des applications RF.

J'aimerais adresser un remerciement particulier à Monsieur Renato Bisaro, Expert de la diffraction des rayons X, Ingénieur de TRT Palaiseau pour m'avoir fait partager ses connaissances, sa curiosité et sa grande passion de la recherche.

Je remercie ma chère collègue, ma meilleure amie (et aussi la témoin de mon mariage), Madame Aude Leuliet, Ingénieur de TRT Palaiseau pour sa gentillesse et sa motivation. C'est avec elle que j'ai passé les meilleurs moments de ma thèse où tous les travaux ont porté leurs fruits.

Je remercie également Monsieur Matthieu Le Baillif, Ingénieur de TRT Palaiseau, de m'avoir donné les toutes premières connaissances des MEMS RF et de m'avoir accordé sa confiance et son amitié.

Je remercie Monsieur Gianguido Baldinozzi, Chargé de Recherche au CEA – Ecole Centrale Paris et Monsieur Houssny Bouyanfif, Maître de Conférence de l'Université de Picardie Jules Verne, d'avoir passé du temps avec moi pour les manips très longues et fatigantes que sont l'analyse par diffraction rayon X et l'analyse par diffusion Raman.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Je tiens à remercier le personnel des deux centres de recherche pour leur soutien et leur collaboration : Messieurs Cyrille Deranlot, Yves Lemaître et Bruno Marcilhac de l'Unité Mixte de Recherche THALES/CNRS ; Messieurs Bernard Servet, Christian Collet, Frédéric Wyczisk du Laboratoire de l'Analyse et de la Physique Appliquée ; Messieurs Guillaume Agnus, Pascal Aubert, Mesdames Valérie Pillard et Na Lei du Laboratoire de Nanoélectronique de l'Institut d'Electronique Fondamentale.

J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres de l'équipe MMS de l'IEF et l'équipe LNMM de TRT. Je pense particulièrement à Valérie Pillard, Bernard Bartenlian, Thomas Maroutian, Pascal Marie, David Estève, Mickael Février ... de l'IEF, Annie Marx, Albert Lordereau, Richard Lebourgeois, Elodie Leveugle, Michel Paté, Mickael Thiercelin et Gérard Cibien de l'équipe LNMM qui m'ont laissé des souvenirs inoubliables. Je souhaite également remercier tous les intermittents de la recherche, thésards et stagiaires (trop nombreux pour être tous cités) qui ont grandement contribué à l'excellente ambiance générale.

Je tiens à adresser mes remerciements à mes supérieurs de la société CAMECA, Monsieur Michel Schuhmacher et Madame Mona Moret pour m'avoir accordé leur confiance et surtout pour m'avoir donné les moyens et le temps pour finir mon manuscrit. Je remercie ma nouvelle collègue sympathique Anne-Sophie Robbes pour m'avoir aidée à corriger cette lettre.

J'adresse mon dernier remerciement à mon époux, Alexis Meura pour m'avoir aimée, écoutée, supportée et pour m'avoir fait partager les meilleurs et les pires moments jusqu'à l'heure actuelle.







*« Deux choses sont infinies : l'Univers et la bêtise humaine. Mais, en ce qui concerne l'Univers, je n'en ai pas encore acquis la certitude absolue ».*

**Albert Einstein**



## SOMMAIRE

<b>Glossaire</b> .....	1
<b>Introduction générale</b> .....	3
<b>Chapitre I – Etat de l’art</b>	
I.1. Les commutateurs MEMS-RF .....	5
I.1.1. Historique et domaines d’application .....	5
I.1.2. Dispositifs hyperfréquences.....	6
I.1.3. Les commutateurs MEMS-RF .....	9
I.1.3.1. Introduction .....	9
I.1.3.2. Paramètres S d’un commutateur MEMS-RF .....	9
I.1.3.3. Commutateur en parallèle.....	11
I.1.3.4. Commutateur en série .....	13
I.1.3.5. Le rôle du diélectrique dans le fonctionnement d’un commutateur MEMS.....	15
I.1.3.6. Modélisation numérique des commutateurs MEMS-RF .....	16
I.2. Les matériaux ferroélectriques.....	17
I.2.1. Matériaux piézoélectriques et ferroélectriques .....	17
I.2.2. Classification des composés ferroélectriques .....	19
I.2.3. La dispersion électrique dans les composés ferroélectriques.....	20
I.2.4. Fonctionnement d’un commutateur Fe-MEMS – Modèle de Salesse et Fazan .....	22
I.2.5. Application des ferroélectriques dans les MEMS-RF .....	23
I.2.6 Choix du ferroélectrique relaxeur : $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT).....	24
I.3. Synthèse .....	25
<b>Chapitre II – Fabrication et propriétés structurales des couches minces de PMN-PT</b>	
II.1. La méthode de dépôt par ablation laser .....	27
II.1.1. Principe et paramètres pertinents.....	27
II.1.2. Présentation des différents bâts d’ablation laser utilisés .....	28
II.2. Méthodes d’analyses structurales utilisées .....	31
II.2.1. Diffraction des rayons-X .....	31

II.2.1.1. Modes de diffraction utilisés .....	31
II.2.1.2. Présentation des diffractomètres utilisés .....	34
II.2.2. Diffusion Raman .....	36
II.2.2.1 Présentation de la diffusion Raman.....	36
II.2.2.2 Spectre Raman du PMN-PT .....	37
II.3. Etude des films minces de PMN-PT 65/35 déposés .....	40
II.3.1. Dépôt de PMN-PT par ablation laser : influence du substrat .....	40
II.3.2. Structure de la couche mince de PMN-PT (001) sur substrat de MgO <001>.....	44
II.3.3. Dépôt de PMN-PT sur substrats métallisés .....	47
II.3.3.1. Motivations.....	47
II.3.3.2. Couches minces de PMN-PT sur substrat de saphir/Pt sans couche d'accrochage ....	49
II.3.3.3. Couches minces de PMN-PT sur substrat de saphir/Pt avec couche d'accrochage ....	50
II.3.4. Dépôt de PMN-PT sur substrat de silicium métallisé pour les applications MEMS.....	57
II.4. Synthèse .....	58
 <b>Chapitre III : Mesure électrique des couches minces ferroélectriques</b>	
III.1. Mesure des cycles ferroélectriques : montage de Sawyer et Tower.....	61
III.2. Mesure des cycles ferroélectriques : montage par intégration de charge .....	63
III.3. Mesure des couches minces de PMN-PT .....	65
III.3.1. Mesure de la polarisation .....	65
III.3.2. Mesure du courant de fuite.....	70
III.3.3. Mesure des valeurs de capacité et détermination des constantes diélectriques.....	73
III.3.4. La fatigue et la tenue en tension.....	75
III.3.5. Transition de phase et tenue en température .....	76
III.3.6. Mesure du temps de décharge .....	77
III.4. Synthèse .....	80
 <b>Chapitre IV. Compatibilité des couches minces de PMN-PT avec la technologie des MEMS-RF</b>	
IV.1. Structure de test : le Frozen MEMS.....	82
IV.2. Réalisation d'un Frozen MEMS .....	84
IV.2.1. Dimensionnement des électrodes basses.....	84

IV.2.2. Procédé de fabrication des électrodes basses .....	87
IV.2.3. Structuration de la couche ferroélectrique .....	89
IV.2.4. Réalisation des électrodes hautes .....	91
IV.2.5. Etude et effet de la rugosité.....	91
IV.3. Caractérisation hyperfréquence des frozen MEMS.....	94
IV.3.1. Mesure des paramètres S .....	94
IV.3.2. Extraction de la permittivité à haute fréquence.....	96
IV.4. Apports du PMN-PT avec l'orientation $\langle 011 \rangle$ pour les FeMEMS .....	103
IV.4.1. Solution existante et limitations des FeMEMS.....	103
IV.4.2. Apports du PMN-PT orienté $\langle 011 \rangle$ pour les FeMEMS .....	103
IV.5. Synthèse .....	105
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>108</b>
<b>Annexe A : Mesures avec des résonateurs diélectriques.....</b>	<b>112</b>
<b>Annexe B : Transport électrique.....</b>	<b>116</b>
<b>Annexe C : Les couches minces pyrochlores : la structure cristalline et les propriétés électriques à basse fréquence.....</b>	<b>121</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>127</b>



## Glossaire

**MEMS-RF** : Systèmes Micro-Electro-Mécaniques à Radio Fréquence

**FeMEMS** : Systèmes Micro-Electro-Mécaniques utilisant le Ferroélectrique

**PMN-PT** : Composé  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $0 < x < 1$ )

**PZT** : Composé  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $0 < x < 1$ )

**HFSS** : High Frequency Simulation Software

**LSMO** :  $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$

**MMIC**: Monolithique de Circuits Micro-ondes.

**TEM** : Transverse Electronique et Magnétiques

**TE** : Transverse Electronique

**Pe** : Pérovskite

**Py** : Pyrochlore

**MET** : Microscopie Electronique à Transmission

**MEC** : Microscopie Electronique à Balayage

**DRX (XRD)**: Diffraction des Rayons X

**AFM** : Microscopie à Force Atomique

**(T)** : Tétragonal (ou Quadratique)

**(M)** : Monoclinique

**(O)** : Orthorhombique

**(C)** : Cubique

**FIB** : Sonde Ionique Focalisée (Focused Ion Beam)

**FWHM** : Largeur à mi-hauteur

**RMS** : Moyenne quadratique de la rugosité de surface

**P<sub>r</sub>** : Polarisation Rémanente





## Introduction générale

Les systèmes d'information actuels reposent fortement sur les technologies micro-ondes utilisées pour les communications hertziennes. Le développement de ces technologies s'oriente maintenant vers le TéraHertz (gamme des ondes millimétriques) pour répondre aux exigences à la fois de l'augmentation de la bande passante et de l'amélioration des performances. Ce développement se fait en lien avec une demande toujours plus importante de la société et de certains secteurs industriels tels que l'automobile, la médecine, la robotique, la défense... Tous ces systèmes doivent être plus conviviaux, plus versatiles et reconfigurables avec un coût peu élevé. Le téléphone portable est à ce jour un exemple : il n'est plus un simple outil pour communiquer, de nouvelles fonctions (Internet, GPS, TV, etc....) se sont ajoutées, nécessitant de nouveaux canaux et une augmentation des bandes passantes. Les systèmes doivent donc être agiles, c'est-à-dire adaptables et reconfigurables. Cela conduit à une demande plus exigeante en performances des dispositifs constituant ces systèmes ainsi qu'à une évolution des matériaux intégrés dans ces dispositifs. Face à cette évolution, les matériaux traditionnels ne sont plus adaptés et la recherche de nouveaux matériaux de remplacement est requise. Les matériaux ferroélectriques répondent à deux exigences importantes des dispositifs microondes demandés aujourd'hui : l'agilité et le prix ; ils attirent de plus en plus l'attention de l'industrie. Après des années d'efforts dans la recherche en science des matériaux, de nombreuses démonstrations réalisées dans plusieurs laboratoires dans le monde valident la possibilité et la potentialité d'intégrer ces matériaux dans des dispositifs électroniques.

Les matériaux ferroélectriques forment une classe de matériaux caractérisés par la présence d'une polarisation spontanée dans une phase dite « phase polaire » ou « phase ferroélectrique ». Ces deux états de polarisation peuvent être exploités pour coder l'information sous forme binaire comme cela est le cas dans les mémoires ferroélectriques FeRAM (Ferroelectric Random-Access Memory). L'étude de composants à base de ces matériaux est en pleine croissance dans de nombreux centres de recherche mais aussi chez les grands acteurs de la microélectronique pour le développement de capacités de stockage de l'information dans des systèmes mécaniquement statiques. Certaines familles de ferroélectrique possèdent des propriétés piézoélectriques importantes (déformation volumique associée au changement d'état de polarisation) qui rendent ces matériaux très utilisés comme capteurs et actuateurs. Ces piézoélectriques dominent le marché des matériaux ferroélectriques. Une autre partie du marché couvre les applications micro-ondes profitant de la très grande permittivité électrique que l'on trouve dans les ferroélectriques, particulièrement dans les structures pérovskites. Cette permittivité élevée dépend du champ appliqué, de la contrainte mécanique et de la température. Cette propriété rend ces matériaux très attractifs pour les dispositifs accordables et les systèmes agiles dans le domaine des micro-ondes. Pour ces composants micro-ondes qui demandent des pertes et des courants de fuite toujours plus faibles, la phase polaire du ferroélectrique est considérée comme moins attractive que la phase non polaire dite « phase para-électrique ». La tendance actuelle est d'intégrer ces matériaux dans les MEMS (micro-électro-mécanique systèmes) ou NEMS (nano-électro-mécaniques systèmes) pour réaliser les dispositifs fonctionnels dans le domaine des ondes submillimétriques.

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude de l'intégration du composé PMN-PT dans des composants passifs que sont les commutateurs MEMS. La modulation des bandes passantes de ce composant pourra servir à la fois pour des applications civiles (réseaux téléphoniques, radio ou réseaux sans fils) et pour la défense (satellites). Ces bandes passantes dépendent fortement des comportements des

ferroélectriques à la fréquence de travail considérée. Dans la gamme de fréquence d'intérêt, de 500 MHz jusqu'à 100 GHz, les propriétés de ces matériaux ont été peu étudiées sur les matériaux massifs et encore moins sous forme de films minces. L'objectif de cette thèse était de réaliser les couches minces ferroélectriques et de tester leur compatibilité dans l'ensemble du fonctionnement d'un composant MEMS mais aussi de mener une étude réciproque : l'analyse des FeMEMS (MEMS basé sur les ferroélectriques) permettant de compléter les connaissances de ces matériaux dans cette gamme de fréquence. Ce travail est d'intérêt pour l'industrie de la technologie MEMS mais aussi pour la science des matériaux ferroélectriques par la compréhension des mécanismes physiques gouvernant les propriétés diélectriques en termes de pertes notamment dans ce domaine de fréquence.

Ce mémoire fait une synthèse du travail mené sur le plan fondamental de la croissance des films minces et leurs caractérisations structurale, microstructurale et physique, ainsi que sur le développement de MEMS-RF à base de PMN-PT pour lequel des travaux de conception, de réalisation et de mesures associées à des simulations ont été menés. Le travail s'est déroulé entre deux laboratoires : le Groupe CTM (Couches Minces Transport et Magnétisme) de l'Institut d'Electronique Fondamentale de l'Université Paris-Sud et le Laboratoire de la Physique Appliquée de THALES Research & Technology à Palaiseau. Ce document est divisé en cinq chapitres qui présentent dans l'ordre, les connaissances acquises durant les trois années de cette thèse en physique des matériaux, en caractérisations structurales, en réalisation ainsi qu'en modélisation et caractérisation des dispositifs MEMS.

Le premier chapitre est une courte introduction qui donne un regard général sur les dispositifs MEMS, les connaissances de base des ferroélectriques et la possibilité d'intégrer ces ferroélectriques dans les composants MEMS sur la base d'une recherche bibliographique donnant un état de l'art du sujet. Les modes de fonctionnement d'un FeMEMS sont présentés sur le plan théorique ce qui conduit à des choix tant sur le plan du matériau ferroélectrique que sur le plan de la conception du dispositif.

Dans le second chapitre est présentée la méthode de fabrication des films minces ferroélectriques, les méthodes de caractérisations structurales, les résultats de ces analyses structurales et également les études en température des transitions de phase du composé retenu. Cela permet de définir de manière optimale la couche mince ferroélectrique avec les contraintes de la technologie MEMS : substrat, température, taille d'échantillon, épaisseur...

Le troisième chapitre se concentre sur les mesures électriques des couches minces réalisées au cours de cette thèse. Il comprend les mesures des cycles d'hystérésis, du courant de fuite, de la constante diélectrique, des mesures de pertes ainsi que l'étude de la fatigue du matériau sous contrainte électrique. Des simulations numériques sont également présentées dans ce chapitre et ont conduit à l'identification des paramètres pertinents pour l'utilisation de ces matériaux. Les résultats obtenus permettent de définir la configuration et le mode de fonctionnement de FeMEMS à base de PMN-PT.

Le chapitre quatre comporte deux parties. La première partie rapporte la mesure à haute fréquence des films minces pour valider la bande passante des dispositifs de test couplée à des simulations numérique afin d'identifier le comportement de notre matériau aux fréquences d'intérêt. La seconde partie présente la fabrication de FeMEMS compatibles avec la technologie MEMS standard.

Le dernier chapitre résume les performances principales de notre dispositif FeMEMS ainsi que l'identification de certaines limites à améliorer. Nous nous orientons vers les autres matériaux dans cette famille de ferroélectriques qui offrent les mêmes performances voir meilleures que celles établies au cours de ce travail. Nous proposons à la suite l'utilisation de ces matériaux dans d'autres types applications.





## Chapitre I. Etat de l’art

Afin de situer ce travail dans les applications des ferroélectriques pour la technologie micro-onde, nous rappelons la classification proposée par Spartak Gevorgian en 2009 [Gevorgian2009]. L’intégration des ferroélectriques dans les composants micro-ondes peut-être décrite en trois domaines distincts. Le premier domaine concerne les composants piézoélectriques utilisant leurs propriétés acoustiques comme c’est le cas dans les composants à ondes acoustiques de surface (Surface Acoustic Wave : SAW) ou les résonateurs en volume (Thin Film Bulk Acoustic Wave Resonators : FBAR). Le second domaine est celui des composants passifs et plus particulièrement les condensateurs à haute permittivité embarqués dans les circuits, les lignes de transmission à faible impédance et les diélectriques dans les commutateurs MEMS. Enfin le dernier domaine est celui des circuits et dispositifs micro-ondes accordables tels que les lignes à retard accordables, les résonateurs et filtres accordables, les surfaces sélectives pour l’accordabilité des impédances et des fréquences dans des domaines applicatifs tels que les antennes à faisceaux micro-ondes balayés par exemple.

Le travail de thèse présenté porte sur les composants passifs que sont les commutateurs MEMS-RF. Ce chapitre expose l’état de l’art des commutateurs MEMS-RF et plus particulièrement adresse l’importance de la couche diélectrique. Est ensuite présenté l’état de l’art des matériaux ferroélectriques sous forme massive et sous forme des films minces. A partir de ces notions, nous discuterons l’intérêt portant sur l’intégration des films minces ferroélectriques pour améliorer la performance des commutateurs MEMS-RF, et leurs différents modes de fonctionnement en lien avec le choix du matériau. La dernière partie de ce chapitre est réservée à détailler les points critiques pour assurer une bonne intégration de ce type de films dans les techniques de fabrication et les modes de fonctionnement des MEMS.

### I.1. Les commutateurs MEMS-RF

#### I.1.1. Historique et domaine d’application

Les systèmes micro électromécaniques (MEMS) puis les systèmes nano électromécaniques (NEMS) ont été initiés dans les années 1970 avec les premières applications pour des capteurs de température, de pression ou accéléromètres. Dès les années 1980 il a été démontré que des applications basses fréquences à base de commutateurs MEMS étaient réalisables. Le principe d’un commutateur MEMS est d’utiliser un mouvement mécanique pour placer en circuit ouvert ou en court-circuit une ligne de transmission par activation d’une membrane. En 1990-1991 avec le soutien de l’Agence américaine DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency) le Docteur Larry Larson du laboratoire de Recherche Hugues à Malibu Californie, développa le premier commutateur MEMS destiné à des applications micro-ondes. C’est aussi au début des années 80 que le domaine des communications hyperfréquences a connu un essor technologique important, notamment grâce au développement des technologies à base de GaAs (Arséniure de Gallium) et l’intégration monolithique de circuits microondes (circuits MMIC). Cela correspond au point de départ pour intégrer les composants passifs et actifs sur un même substrat et donc supprimer la plupart des lignes et guides d’ondes qui jusqu’alors équipaient la majorité des systèmes. Cela conduit à des gains en encombrement et en performances améliorant la reproductibilité, la fiabilité et réduisant dans un même

temps les coûts. Cela entraîna un rapide développement des domaines d’application liés à cette technologie : les applications militaires (dispositifs radar), spatiales et de télécommunications (circuits pour téléphones portables, communications par satellite). Les performances de ces commutateurs ont rapidement été bien supérieures aux technologies GaAs de l’époque pour de nombreuses caractéristiques : fréquence de coupure, pertes d’insertion, isolation ou consommation [Rebeiz2003].

### I.1.2. Dispositifs hyperfréquences

Cette étude porte sur les moyens de la propagation des signaux hyperfréquences sur les substrats semi-conducteurs. Pour cela, nous disposons de deux concepts, la ligne micro-ruban d’une part et la ligne coplanaire d’autre part. Chacune de ces deux technologies présente ses intérêts et ses inconvénients.

#### La ligne micro-ruban

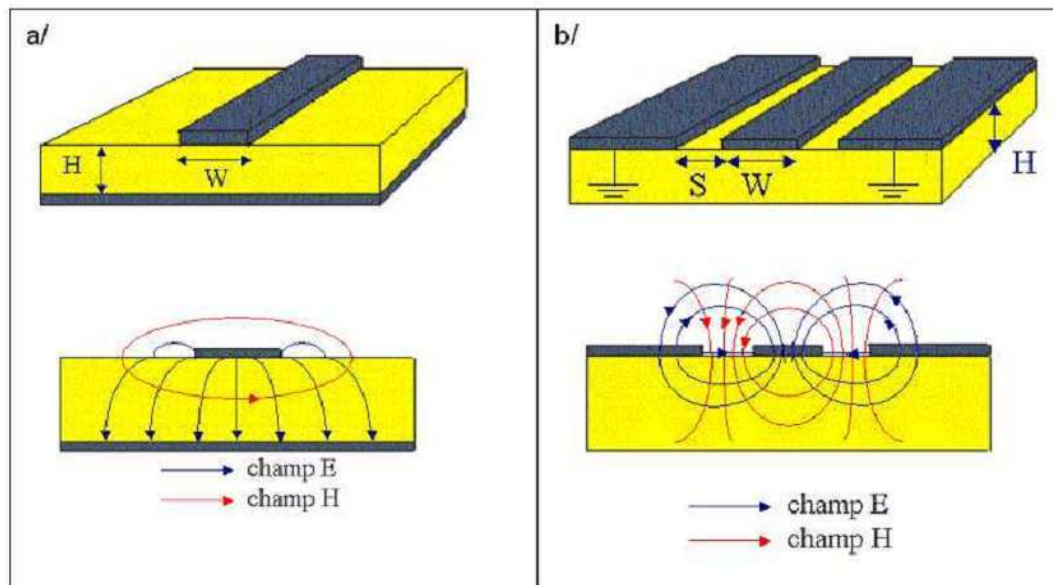
Le cas d’une ligne micro-ruban (« microstrip ») est schématisé sur la *Figure I-1.a*. Elle est constituée d’une ligne mince, de largeur  $W$ , posée sur un substrat diélectrique d’épaisseur  $H$  avec un plan de masse métallisé en face arrière du substrat. Les champs électriques traversent le substrat entre la ligne et le plan de masse et les champs magnétiques entourent la ligne dans le sens déterminé par la loi d’ampère. L’utilisation de ce type de ligne pour des circuits monolithiques nous amène à employer un plan de masse infiniment large afin de minimiser les pertes d’origine ohmique. De même, cela implique que le milieu doit être aussi parfait que possible pour éviter les pertes diélectriques dans les lignes. C’est donc naturellement que des substrats tels que le quartz, l’alumine, le GaAs ou l’InP sont prédisposés à une telle application et que le silicium, à cause de ses pertes diélectriques très importantes, n’est pas le plus adapté [Lebaillif 2006].

Ce type de ligne présente différents avantages :

- Les lignes de champ sont essentiellement confinées dans le diélectrique ce qui conduit à un mode de propagation de type TEM (transverse électrique et magnétique), les composantes  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  du champ électrique et du champ magnétique sont perpendiculaires à la direction de propagation du signal. Il est alors possible d’utiliser une méthode quasi-statique pour déterminer les caractéristiques de la ligne lorsque  $W$  et  $H$  sont très inférieurs à la longueur d’onde guidée ce qui évite une analyse plus complète utilisant la résolution des équations de Maxwell.
- Ce type de ligne permet d’obtenir une large bande d’impédances caractéristiques ( $Z_0$ ) comprise entre 15 et 100  $\Omega$  pour une permittivité relative effective comprise entre 7 et 10 et un rapport  $W/H$  de l’ordre de 0,1 à 5.
- La gestion thermique du dispositif est facilitée grâce au plan de masse en face arrière qui permet de thermaliser le dispositif par un simple contact mécanique.
- Par sa topologie, la ligne micro-ruban permet et facilite le montage en série d’éléments localisés.

Cependant cette structure comporte aussi des inconvénients :

- L’inconvénient majeur repose sur les fortes pertes diélectriques aux fréquences millimétriques dues au confinement des champs dans le diélectrique et donc très sensible à la qualité de ce dernier.
- Le substrat nécessite d’être aminci (entre 100 et 200 $\mu\text{m}$  d’épaisseur) afin d’éviter l’excitation de modes du substrat dans les gammes de longueur d’onde millimétrique.
- Cette géométrie exige de fabriquer des trous métallisés dans le substrat chaque fois que l’on a besoin de contacter la masse avec le plan supérieur. La mise en court circuit de la ligne à l’aide d’un actionneur n’est pas réalisable dans cette configuration en parallèle.



**Figure I-1 : La propagation des signaux hyperfréquences**  
*a. d'une ligne micro-ruban (« microstrip ») ; b. d'une ligne coplanaire*

### La ligne coplanaire :

Le guide d'onde coplanaire conventionnel a été introduit par Wen en 1969 [Wen 1969]. Longtemps non considéré aux fréquences centimétriques pour ses pertes supérieures à celles des lignes micro-ruban, son utilisation ne cesse de croître pour les applications millimétriques où ses performances deviennent comparables et même supérieures à celles de la ligne micro-ruban. Sa particularité réside dans sa topologie coplanaire, en effet la ligne et les deux plans de masse sont situés dans le même plan : un conducteur central de largeur  $W$  encadré par deux plans de masse considérés infinis (mais habituellement limité) distants de la ligne centrale d'une longueur  $S$ . Si les plans de masses sont limités, leurs dimensions ne doivent pas être trop petites au risque de devenir l'équivalent de lignes micro-rubans couplées.

Cette structure présente divers avantages :

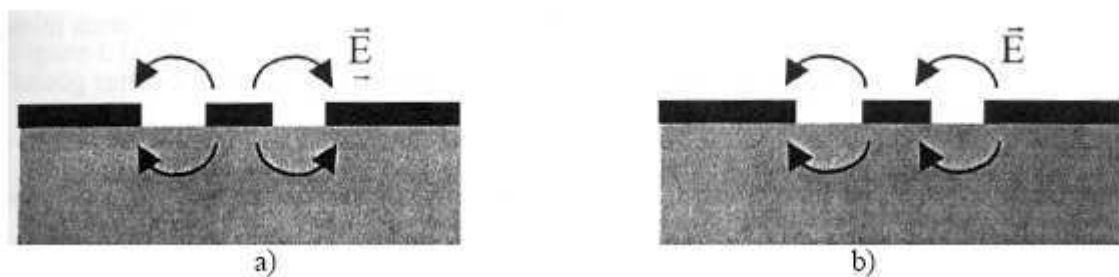
- Son caractère coplanaire qui rend le guide idéal pour l'élaboration de Circuits Intégrés Monolithiques Micro-ondes (MMICs) ou encore l'installation de composants en face arrière, ce qui permet de monter très facilement des composants en série ou en parallèle.



- Le guide d’onde coplanaire est beaucoup moins soumis à la qualité du substrat si les métallisations sont assez épaisses contrairement à la ligne micro-ruban. Dans ce cas on augmente la proportion de ligne de champs dans l’air qui constitue un meilleur diélectrique. Ainsi il est possible de travailler avec des lignes de  $3\mu\text{m}$  d’épaisseur déposées sur des substrats de silicium tout en limitant les pertes de la ligne.
- La détermination de l’impédance  $Z_0$  du guide d’onde coplanaire est plus simple que dans le cas de la ligne micro-ruban. Les valeurs des impédances accessibles sont plus étendues et peuvent aller de 25 à 155 Ohms.
- Contrairement à la ligne micro-ruban le substrat du guide d’onde coplanaire ne nécessite pas d’usinage supplémentaire tel que l’amincissement du substrat.

Le guide présente malgré tout quelques inconvénients :

- Contrairement à la ligne micro-ruban où c’est un mode quasi TEM qui se propage, le guide d’onde possède deux modes TE, l’un impair est propagatif, le second mode est pair et rayonne comme cela est schématisé sur la *Figure I-2*. La première solution à ce problème est d’éviter au maximum les discontinuités et les dissymétries qui entraînent une excitation du mode pair. Une seconde solution consiste à poser des ponts afin d’égaliser les potentiels des deux plans de masses.
- L’existence du mode TE pair génère des pertes par rayonnement supérieures à celles de la ligne micro-ruban pour laquelle le champ reste confiné.
- L’apparition du mode TE pair est équivalent à une ligne à fentes lorsque nous montons en fréquence car les courants se concentrent près des fentes coplanaires. Cela dégrade par conséquent les performances aux très hautes fréquences. Les solutions aux deux derniers problèmes sont les mêmes que pour le premier point puisque l’on revient toujours à l’élimination maximal du mode TE pair rayonnant.



*Figure I-2 : Représentation comparative des deux modes TE du guide d’onde coplanaire : a. TE impair ; b. TE pair [Combes 1997]*

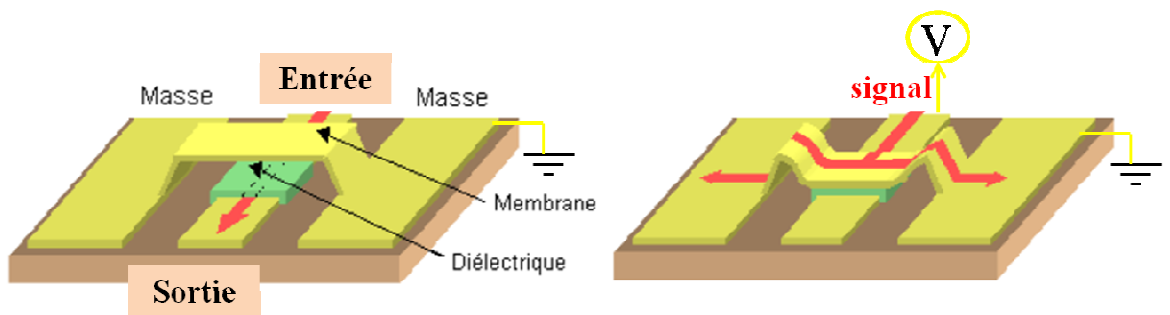
Les commutateurs MEMS-RF sont basés sur la propagation d’onde de la ligne coplanaire grâce à ses larges applications dans le domaine des ondes millimétriques et submillimétriques. Les inconvénients principaux de la ligne coplanaire sont résolus par la structure du commutateur (interrupteurs) MEMS-RF que nous présenterons par la suite.

### I.1.3. Les commutateurs MEMS-RF

#### I.1.3.1. Introduction

Les commutateurs MEMS sont des lignes coplanaires où nous y ajoutons un pont métallique. Dans le cas du commutateur dit « parallèle » ce pont sert à assurer la même tension entre les deux plans de masse et aussi à actionner le dispositif. L’actionnement pourra être contrôlé par plusieurs méthodes : thermique, piézoélectrique ou électrostatique. Nous présentons ici l’actionnement le plus courant dans le domaine des MEMS-RF : l’actionnement par force électrostatique (*Figure I-3*).

Une différence de tension entre le plan masse et la ligne centrale est à l’origine de cet actionnement. Nous prenons l’exemple d’un commutateur parallèle (un « shunt switch ») illustré sur la *Figure I-3* pour expliquer ce mode de fonctionnement. En circuit ouvert, aucune tension n’est appliquée à la ligne centrale, la membrane est en position haute, le signal se propage le long de la ligne coplanaire. Quand une tension suffisamment élevée est appliquée à la ligne centrale, la membrane se déplace par la force électrostatique générée. Quand la membrane est en contact avec la ligne coplanaire, la ligne coplanaire est court-circuitée et le signal RF sera envoyé à la masse. Imaginons que nous plaçons deux récepteurs (deux ports d’ondes) aux deux côtés de la ligne, une à l’entrée du signal et l’autre à la sortie ; lorsque la membrane n’est pas actionnée, nous pouvons capter un signal à la sortie mais lorsque la membrane est abaissée, aucun signal ne pourra être capté sur le port de sortie. Dans le cas idéal où il n’y a pas de pertes, la totalité du signal envoyé à un port est reçue sur l’autre port.



*Figure I-3 : Schématisation de l'actionnement électrostatique d'un commutateur MEMS-RF « parallèle » par commutation d'une membrane*

En absence de la couche diélectrique (couleur verte dans la *Figure I-3*), nous avons un contact purement ohmique entre la membrane et la ligne centrale (T-Ligne), une partie de la puissance du signal d'actionnement sera convertie en énergie thermique. Cela provoque un échauffement important au niveau du contact et est une source de défaillance importante de ce type de dispositif. L'introduction de la couche diélectrique assure l'isolation électrique mais aussi thermique qui conduit à une meilleure endurance du dispositif. L'influence de cette couche diélectrique sur la fréquence de travail du dispositif est discutée dans la suite de ce chapitre.

#### I.1.3.2. Paramètres S d'un commutateur MEMS-RF

On caractérise un commutateur MEMS-RF par ses paramètres S, qui traduisent la proportion de puissance transmise au travers du dispositif ainsi que la puissance réfléchi en entrée (*Figure I-4*). Suivant l'état de la membrane, les valeurs de ces puissances sont différentes.

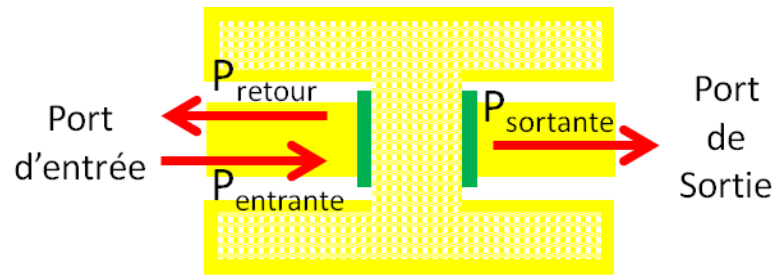


Figure I-4 : Représentation schématique du trajet des signaux.

Le coefficient de réflexion de la puissance incidente s’exprime en décibel par :

$$S_{11dB} = 10 \log \left( \frac{\text{Puissance du signal réfléchi à l'entrée}}{\text{Puissance du signal incident}} \right)$$

De manière analogue le coefficient de transmission est exprimé par :

$$S_{21dB} = 10 \log \left( \frac{\text{Puissance du signal en sortie}}{\text{Puissance du signal incident}} \right)$$

Notons que dans le cas d’un composant symétrique sans gain on obtient :  $|S_{21}|_{dB} = |S_{12}|_{dB}$

Dans les cas idéaux où il n’y a pas de pertes :

- pour un signal incident complètement réfléchi :  $S_{11dB} = 0$   $S_{21dB} \rightarrow -\infty$
- pour un signal complètement transmis :  $S_{11dB} \rightarrow -\infty$   $S_{21dB} = 0$

Les paramètres  $S_{11}$  et  $S_{21}$  traduisent donc respectivement, la qualité d’isolation et de transmission de l’interrupteur réalisé par le MEMS-RF. Cependant les dispositifs MEMS-RF possèdent différentes origines des pertes. Ces pertes sont dues aux contacts imparfaits entre la membrane et la ligne, aux impuretés dans le métal, aux pertes dans le matériau diélectrique mais aussi aux défauts de conception (mauvaise adaptation du circuit par exemple).

Les coefficients  $S_{11}$  et  $S_{21}$  ne sont donc jamais idéaux et des pertes, dans la bande passante, sont systématiquement observées. Nous devons donc déterminer pour chaque concept de MEMS, en lien avec les matériaux et la structure utilisés, rechercher une plage de fréquence dans laquelle le dispositif est mieux adapté et appelée l’adaptation du dispositif. En dehors de cette zone, le commutateur est considéré comme désadapté. Il n’existe pas encore un vrai standard aidant à définir la zone d’adaptation. Chaque centre de recherche définit sa zone d’adaptation sur la base de l’expérience et de ses exigences techniques. En mode isolation le coefficient  $S_{21}$  qualifie la qualité d’isolation du composant lorsque la membrane est à l’état bas et traduit en partie les pertes d’insertion lorsque la membrane est à l’état haut et que l’interrupteur est passant.

A titre d’exemple, nous déterminons la zone d’adaptation retenue dans le cas de notre commutateur par :

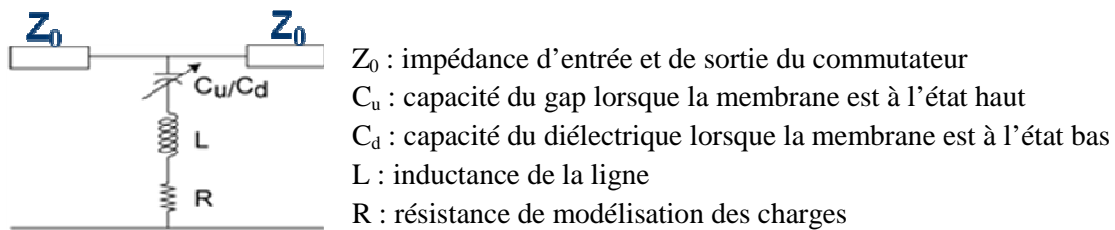
- $S_{21dB} < -20 \text{ dB}$  soit moins de 1 % du signal transmis en mode isolation
- $S_{21dB} > -0,5 \text{ dB}$  soit plus que 90% du signal transmis en mode transmission

Le commutateur n’est pas le seul élément du système, ce dernier est constitué de plusieurs amplificateurs et modulateurs, une mauvaise adaptation d’un commutateur peut donc entraîner une perturbation de l’ensemble.

Pour un commutateur MEMS, le coefficient  $S_{11}$  est techniquement moins important car l’objectif est de bloquer les signaux à transmettre. Le coefficient  $S_{21}$  est donc utilisé pour qualifier les dispositifs. Néanmoins, en mode transmission, lorsque le circuit n’est pas adapté, l’énergie réfléchiée par la charge va se propager dans la ligne de transmission (T-ligne) vers la source et se superposer à l’énergie issue de cette même source. Ces deux énergies sont cohérentes et vont interférer en donnant naissance à « une onde stationnaire », composée d’un maxima ou minima correspondant à la composition en phase des répartitions le long de la ligne de ces deux énergies. La qualification de la désadaptation en impédance, souvent dû aux pertes liées aux charges, permet d’évaluer le rendement du système. A l’ensemble de ces pertes s’ajoutent des pertes parasites considérées comme des sources de consommations supplémentaires pendant la propagation du signal. Elles influencent tout d’abord le rendement du dispositif. Une forte perte peut également mener à une mauvaise adaptation du dispositif (en entraînant une onde stationnaire du signal de retour par exemple). Quand le dispositif est considéré comme adapté dans une certaine gamme de fréquence, ces pertes n’influent pas sur le fonctionnement du système. Ces pertes augmentent fortement les causes de défaillance du système et donc la durée de vie d’un commutateur MEMS. Afin de mieux décrire ces paramètres, nous détaillons par la suite les caractérisations de deux différents concepts du commutateur MEMS-RF : le commutateur en parallèle et le commutateur en série. Dans le but de clarifier le rôle de la couche diélectrique dans le fonctionnement d’un MEMS, on néglige dans un premier temps l’influence des résistances en série qui sont toujours présentes avec des lignes coplanaires.

### I.1.3.3. Commutateur en parallèle

Le terme anglais d’un commutateur en parallèle est un « shunt switch ». La structure de ce commutateur est décrite sur la *Figure I-3*. Le circuit RLC équivalent à ce concept est présenté ci-dessous :



*Figure I-5 : Schéma d’un circuit équivalent d’un commutateur parallèle*

La transmission  $S_{21}$  d’un tel circuit est donnée par :

$$S_{21} = S_{12} = \frac{2}{2 + \frac{Z_0}{Z}} \quad [I-1]$$

où  $Z_0$  est l’impédance du système, et  $Z$  est l’impédance totale du dispositif donnée par :

$$Z = R + jL\omega + \frac{1}{jC\omega} \quad [I-2]$$

où  $\omega$  est la pulsation du signal hyperfréquence transmis dans le dispositif.

La fréquence de résonance du circuit est alors obtenue pour :  $f_0 = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{LC}}$  [I-3]

Suivant le domaine de fréquence, l’impédance du commutateur parallèle se simplifie de la manière suivante:

$$Z = \begin{cases} \frac{1}{j\omega C} & \text{si } f \ll f_0 \\ R & \text{si } f = f_0 \\ j\omega L & \text{si } f \gg f_0 \end{cases} \quad \text{[I-4]}$$

A partir des relations [I-4] et [I-1], nous pouvons déduire d’une manière approximative :

$$|S_{12}| \approx \begin{cases} \frac{2}{\omega C Z_0} & \text{si } f \ll f_0 \\ \frac{2R}{Z_0} & \text{si } f = f_0 \\ \frac{2\omega L}{Z_0} & \text{si } f \gg f_0 \end{cases} \quad \text{[I-5]}$$

L’état d’isolation et l’état de transmission du commutateur diffèrent principalement par la capacité C et par une résistance supplémentaire liée au contact. La variation de la résistance est négligeable par rapport au changement de capacité qui peut atteindre un facteur 1000. Lorsque la membrane est à l’état haut, la capacité C dépend de la surface de contact S entre le diélectrique et la membrane, la dimension du gap d’air g et de la constante diélectrique  $\epsilon_0$  de l’air

$$C_u = \epsilon_0 \frac{S}{g} \quad \text{[I-6]}$$

Quand la membrane est à l’état bas, la capacitance C dépend de la surface de contact S entre le diélectrique et la membrane, de l’épaisseur e et de la constante diélectrique  $\epsilon_r$  du diélectrique.

$$C_d = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad \text{[I-7]}$$

En conséquence, lorsque la membrane change d’état, la fréquence de résonance se trouve modifiée, le comportement du circuit a donc complètement changé. Pour la membrane à l’état bas où dans l’état d’isolation, la capacité  $C_d$  est nettement supérieure à la capacité  $C_u$  donnant l’état ouvert apte à la transmission du signal. La résonance de l’état d’isolation se trouve donc à plus basse fréquence par rapport à celle de l’état de transmission. Aux fréquences plus basses que la cette fréquence, le rapport perte d’Insertion aux perte d’Isolation est directement déduit du rapport  $C_d/C_u$ . A partir de [I-6] et [I-7], nous pouvons ainsi écrire :

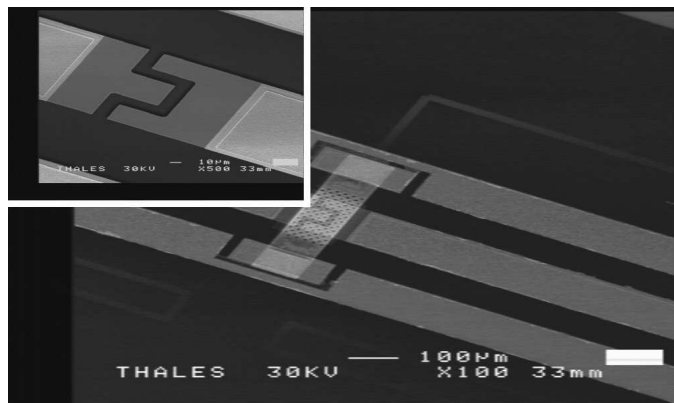
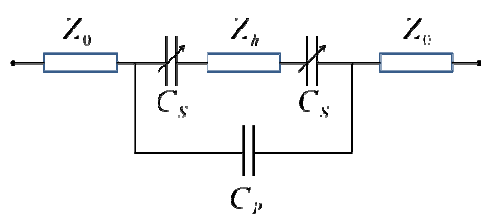
$$\frac{C_d}{C_u} = \frac{g \epsilon_r}{e} \quad \text{[I-8]}$$

A la différence de l’adaptation du commutateur qui est fixée par l’ensemble (inductance/capacité) donc par les dimensions de la ligne (longueur et la largeur) et la distance entre des lignes, le changement d’état d’isolation ou de transmission de ce dispositif est seulement imposé par la taille du gap d’air ainsi que l’épaisseur et les propriétés du matériau diélectrique.

L’avantage principal du commutateur en parallèle est sa facilité de mise en œuvre au niveau de la conception et de la fabrication. Cependant les pertes d’insertion sont relativement élevées au regard des autres caractéristiques. Les technologies actuelles permettent de fabriquer des commutateurs MEMS commutateurs parallèles adaptés de 10 GHz à 200 GHz [Rebeiz 2003].

#### I.1.3.4. Commutateur en série

Différent du commutateur parallèle, la T-ligne du commutateur en série n’est pas une ligne continue et la membrane est isolée des plans masse par un gap caractérisé par la capacité  $C_p$ . En négligeant les résistances séries, le concept d’un tel commutateur MEMS est composé par deux contacts dont la représentation est proposée sur la *Figure I-6*.



- $Z_0$  : l’impédance du circuit externe
- $C_s$  : capacité de l’ensemble (gap d’air + diélectrique)
- $C_p$  : capacité parasite
- $Z_h$  : impédance de la ligne (partie contact)

*Figure I-6 : Modélisation et vue d’un commutateur MEMS-RF série  
Schéma RLC équivalent (à gauche) et image par microscopie électronique à balayage (à droite)*

Le commutateur en série fonctionne de manière opposée au commutateur parallèle. Lorsque la membrane est à l’état haut, à cause de la discontinuité de la T-ligne, le signal n’est pas transmis et le dispositif est en état d’isolation. A l’inverse, lorsque la membrane est actionnée, le signal se propage au travers du gap désigné par les plans masses et les ancrages de la membrane. L’actionnement pourra être réalisé par une tension appliquée directement à la ligne centrale ou une tension appliquée à la membrane. Dans le deuxième cas, les trois lignes de la structure coplanaire peuvent partager la même masse DC.

L’impédance de la ligne au contact est très faible (la ligne est discontinue) et présente une contribution négligeable. Le coefficient de transmission du circuit devient :

$$S_{21} = S_{12} = \frac{2}{2 + \frac{Z_0}{Z}} = \frac{2j\omega CZ_0}{1 + 2j\omega CZ_0} \quad [I-9]$$

Quand la membrane est à l’état haut, nous remplaçons la capacité C du circuit par :

$$C_u = \frac{C_s}{2} + C_p \quad [I-10]$$

$$\text{d'où : } C_s = \epsilon_0 \frac{S}{g}$$

La faible constante diélectrique de l’air et la grandeur du gap fait que  $C_u$  est limité à quelques pF ; nous pouvons facilement estimer que le terme :  $2\omega C_u Z_0 \ll 1$ .

L’isolation se réduit à :

$$|S_{12}| = \left| \frac{2j\omega C_u Z_0}{1 + 2j\omega C_u Z_0} \right| \approx 2\omega \left( \epsilon_0 \frac{S}{2g} + C_p \right) Z_0 \quad [I-11]$$

Lorsque la membrane est à l’état haut, nous pouvons considérer  $C_s \gg C_p$ , la capacité du circuit

$$\text{s’écrit alors : } C_d = \frac{C_s}{2} + C_p \approx \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{2e}$$

La perte d’insertion est évalué approximativement par :

$$|S_{12}| \approx \begin{cases} 2\omega \left( \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{2e} \right) Z_0 & \text{lorsque } 2\omega C_d Z_0 \ll 1 \\ 1 & \text{lorsque } 2\omega C_d Z_0 \gg 1 \end{cases} \quad [I-12]$$

Nous remarquons que les pertes d’insertion du commutateur en série sont faibles particulièrement à haute fréquence. Aux basses fréquences nous retrouvons néanmoins le même rapport que celui trouvé pour le commutateur parallèle aux basses fréquences (valeur inférieure à la fréquence de résonance) :

$$\frac{\text{perte d'insertion}}{\text{isolation}} \approx \frac{C_d}{C_u} = \frac{g \epsilon_r}{e}$$

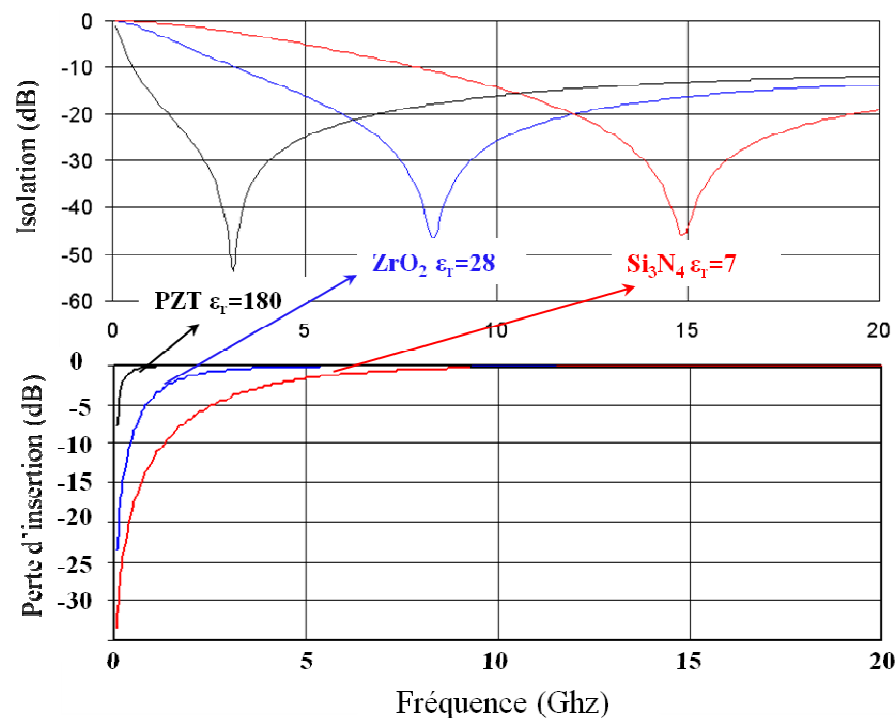
Les commutateurs série sont mieux adaptés comparativement aux commutateurs parallèles pour l’intégration dans des circuits RF principalement en raison de la facilité à intégrer les lignes de commande de la membrane. Le principal inconvénient de ce dispositif est qu’il n’est pas complètement isolé à basse fréquence (typiquement pour les fréquences inférieures à 4 GHz) en raison de sa faible capacité (1 – 4 pF). A haute fréquence ils sont également mal adaptés à cause des pertes d’isolation importantes. La technologie MEMS assure aujourd’hui une bonne adaptation des commutateurs en série de 10 GHz à 50 GHz.

Dans l’approche utilisée dans la partie précédente les deux types de MEMS-RF ont été exposés. Cependant le rôle de la couche diélectrique est discuté dans la partie suivante.

### I.1.3.5. Le rôle du diélectrique dans le fonctionnement d’un commutateur MEMS

L’équation [I-8] décrit la manière dont nous pouvons optimiser le fonctionnement d’un commutateur MEMS-RF. Le rapport : pertes d’insertion aux pertes d’isolation est directement défini par la profondeur du gap d’air  $g$ , l’épaisseur du diélectrique  $e$  et la constante diélectrique  $\epsilon$ . Afin d’améliorer la performance du dispositif, nous cherchons à optimiser ce rapport de deux manières : soit par le design du dispositif soit par le matériau retenu. En jouant sur le design, nous devons augmenter  $g$  et diminuer  $e$ . De cette façon, nous devons nous affranchir de plusieurs difficultés liées à la technologie. Un gap d’air est souvent de l’ordre de quelques micromètres. Un grand gap d’air correspond à un déplacement important de la membrane ce qui exige une grande tension d’actionnement. La diminution de la taille des composants ne permet pas d’augmenter la taille du gap d’air qui serait au-delà des limites des propriétés élastiques de la membrane. L’épaisseur d’une couche mince diélectrique est aussi limitée à 100 nanomètres pour une utilisation optimale. Au-dessous de cette épaisseur, les phénomènes physiques comme l’effet tunnel, la rugosité de surface, les pièges en surface et la présence d’impuretés fait que la plupart des matériaux (traditionnels ou nouveaux) perdent très rapidement leurs capacités d’isolation. C’est la raison pour laquelle de nombreux travaux de recherche portent sur l’amélioration des MEMS-RF en recherchant des matériaux de remplacement.

Un changement de capacité influence la fréquence de résonance, remplacer le diélectrique par un autre matériau ayant une plus forte permittivité va modifier la zone d’adaptation en fréquence du dispositif. Nous avons discuté dans le paragraphe I.1.3 le calcul analytique des paramètres S d’un commutateur MEMS. Afin de mieux comprendre l’influence de la constante diélectrique, nous avons effectué des simulations numériques sur HFSS<sup>iii</sup> (High Frequency Simulation Software) sur un modèle de commutateur en série en analysant l’effet du changement de la constante diélectrique. Les résultats sont présentés dans la *Figure I-7*.



*Figure I-7 : Isolation et perte d’insertion d’un commutateur MEMS série en variant la constante de l’isolant diélectrique*



Nous remarquons qu’une augmentation de la constante diélectrique va déplacer la fréquence de résonance vers les basses fréquences. La zone d’adaptation en fréquence est de 12 à 18 GHz pour  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de 6 à 12 GHz pour  $\text{ZrO}_2$  et de 2 à 7 GHz pour le  $\text{PbZrTO}_3$ . Notons qu’aucun concept de commutateur, parallèle ou en série, est accessible en fréquence en dessous de 10 GHz avec des matériaux traditionnels ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ...) [Goldsmith 1998, Peng 2006]. L’utilisation des diélectriques ayant une forte constante diélectrique peut donner accès aux applications aux basses fréquences (radio, réseaux sans fils, téléphone, ...) de 500 MHz à 10GHz ce qui montre leur intérêt face aux diélectriques traditionnels.

### I.1.3.6. Modélisation numérique des commutateurs MEMS-RF

Les calculs analytiques permettent de calculer les caractérisations d’un commutateur simple en utilisant des approximations. Lorsque les structures deviennent complexes, il est indispensable d’utiliser des logiciels de calculs électromagnétiques comme IE3D<sup>i</sup>, Sonnet<sup>ii</sup> ou HFSS<sup>iii</sup> pour résoudre les problèmes d’une manière plus complexe. Ces logiciels sont souvent complétés par les modules de modélisation géométriques qui permettent de construire les modèles simulés 3D des commutateurs et non plus les circuits RLC équivalent. Ces outils rendent la technologie MEMS et surtout la recherche des matériaux de remplacement beaucoup performante. Les premiers paramètres pour regarder ce type de simulation sont les paramètres S pour déterminer la zone d’adaptation d’un commutateur en fréquence. Nous pouvons également modéliser les pertes parasites, le rendement du dispositif, adaptation d’impédance, la distribution des charges...

Les simulations électromécaniques, électrothermiques ou électro-piézo sont des calculs complémentaires dépendant le type d’actionnement du circuit. Elles peuvent être réalisées par Ansys ou par une nouvelle génération de logiciel avec des interfaces couplées comme Comsol MultiPhysics.

La plus grande difficulté pour ce type de modélisations électromagnétiques ou multiphysiques couplées est le manque de données sur les matériaux utilisés.

Ces matériaux ont souvent des propriétés sous forme de couches minces qui peuvent être très différentes de celles de l’état massif et peuvent varier en fonction de l’épaisseur, de la rugosité des surfaces, de l’évolution en température de leurs propriétés. Il y a une grande variété des matériaux dont les données hyperfréquences ne sont pas encore suffisamment connues tel que c’est le cas pour les matériaux ferroélectriques. L’amélioration les performances des MEMS-RF doit donc s’accompagner d’une recherche de matériaux de remplacement. Les matériaux de remplacement les plus prometteurs sont des matériaux ferroélectriques qui possèdent de très grande constante diélectrique. Nous exposerons par la suite de ce chapitre l’état de l’art des matériaux ferroélectrique sous forme massive et sous forme de couches minces utilisées dans le cadre de ce travail.

---

<sup>i</sup>Zeland Software, Zeland’s IE3D, Fremont, CA

<sup>ii</sup>Sonnet Software Inc., Liverpool, Newyork.

<sup>iii</sup>Ansoft Corporation, High Frequency Simulation Software, Pittsburgh, PA.

## I.2. Les matériaux ferroélectriques

### I.2.1. Matériaux piézoélectriques et ferroélectriques

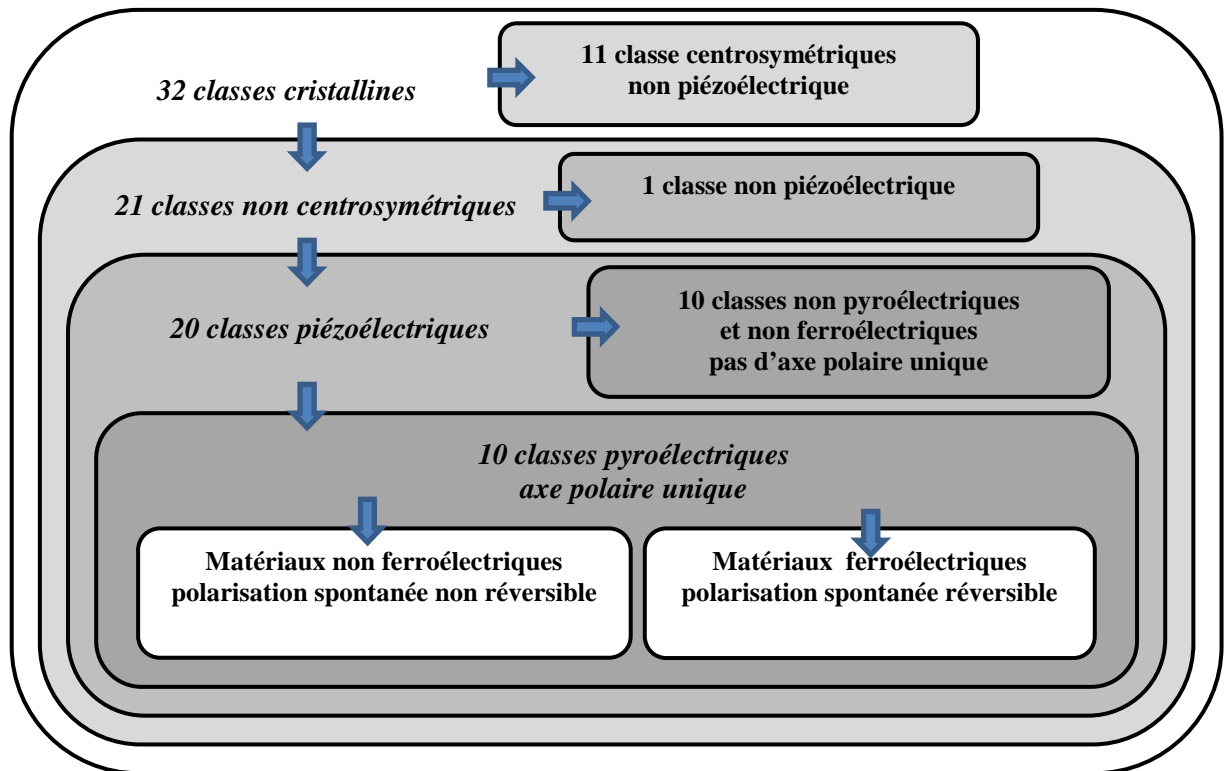
L’effet piézoélectrique direct a été mis en évidence par Pierre et Jacques Curie en 1880 [Smith 2005]. Cet effet se produit pour certains matériaux qui, lorsque soumis à une contrainte mécanique manifestent une réponse sous forme d’une polarisation électrique. L’effet piézoélectrique inverse est caractérisé par l’apparition d’un déplacement suite à l’application d’un champ électrique, dont la nature (expansion ou contraction) dépend de la direction du champ électrique. Il faut attendre 1946 pour que Cady propose une définition précise liant propriétés piézoélectriques et symétrie cristalline : « polarisation électrique produite par des contraintes mécaniques dans les cristaux se rapportant à certaines classes, la polarisation étant proportionnelle à la contrainte, et changeant de signe avec » [Cady 1946].

Les propriétés physiques des matériaux cristallins sont donc intrinsèquement liés à leurs propriétés de symétrie. Ils peuvent être décrits au travers de 32 groupes de symétries représentées sur la *Figure I-8*. Seuls les matériaux dont la maille cristalline ne possède pas de centre de symétrie sont piézoélectriques. Ce sont donc des matériaux anisotropes pour lesquels les propriétés physiques varient suivant la direction considérée. Les 32 classes cristallines se divisent donc en deux catégories. Les matériaux possédant un centre de symétrie se regroupent dans 11 classes cristallines. Les 20 classes cristallines restantes sont dépourvues de centre de symétrie et peuvent donc présenter l’effet piézoélectrique. Pour ces matériaux, à l’échelle de la maille, le déplacement relatif des ions positifs et négatifs crée un dipôle électrique qui peut-être permanent ou non permanent. Seules 10 de ces 20 classes présentent une polarisation spontanée et donc des dipôles électriques permanents en absence de toute contrainte ou champ électrique extérieur. Ces classes sont dites polaires et présentent des propriétés pyroélectriques en raison de l’effet de la température sur leur polarisation spontanée. Lorsque les dipôles s’orientent de manière collective pour former des domaines on observe de la ferroélectricité. A ces différentes propriétés il est possible d’associer les définitions suivantes.

**La piézoélectricité** décrit le phénomène de polarisation électrique induite par une déformation mécanique. Cette polarisation est proportionnelle et de même signe à la déformation.

**La pyroélectricité** est le phénomène de polarisation induite par absorption d’énergie, cette polarisation étant proportionnelle et de même signe au changement thermique (échauffement ou refroidissement). Il existe un phénomène opposé appelé effet électro-calorique généralement de faible importance.

**La ferroélectricité** forme un sous-groupe de la pyroélectricité. Les ferroélectriques sont généralement des matériaux polaires possédant au moins deux orientations d’équilibre de la polarisation spontanée en l’absence d’un champ électrique externe et pour lesquels cette polarisation spontanée peut être basculée d’un état à l’autre par l’application d’un champ électrique externe.



*Figure I-8 : Hiérarchisation des classes cristallines en lien avec les propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques*

Pour les matériaux ferroélectriques polycristallins, les grains sont constitués de domaines ferroélectriques séparés par des parois de domaines. Chaque domaine possède une orientation qui lui est propre et qui est liée à sa structure cristalline. Cette structure cristalline fait que seules quatre orientations de la polarisation à l'échelle microscopique sont autorisées :  $71^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $109^\circ$  et  $180^\circ$ . La mobilité de l'axe polaire de la structure sous l'action d'un champ électrique extérieur appliqué et l'existence d'une polarisation macroscopique non nulle sont caractéristiques des matériaux ferroélectriques. La polarisation spontanée ainsi que la réorientation de la polarisation sont les deux conditions nécessaires pour classer les ferroélectriques [Haertling 1999]. Les matériaux ferroélectriques sont donc des cristaux dont la particularité est d'avoir une polarisation interne variant en fonction de leur structure avec la tension appliquée et possédant une hystérèse comme cela est représenté sur la *Figure I-9*. Ces matériaux ferroélectriques possèdent une bonne activité piézoélectrique et une constante diélectrique élevée. Dans cette thèse, nous utilisons le terme « ferroélectrique » pour appuyer que c'est bien les propriétés électriques de ces matériaux auxquelles nous nous intéressons, le terme « piézoélectrique » sera utilisé lorsque ce sont ces propriétés qui seront mises en valeur.

Il existe d'autres matériaux que les ferroélectriques qui donnent également une grande constante diélectrique, ce sont les matériaux électrostrictifs. Le comportement électrique de ces matériaux est très intéressant et est comparable avec les matériaux ferroélectriques. La comparaison entre la ferroélectricité et l'électrostriction est présentée dans la *Figure I-9*.

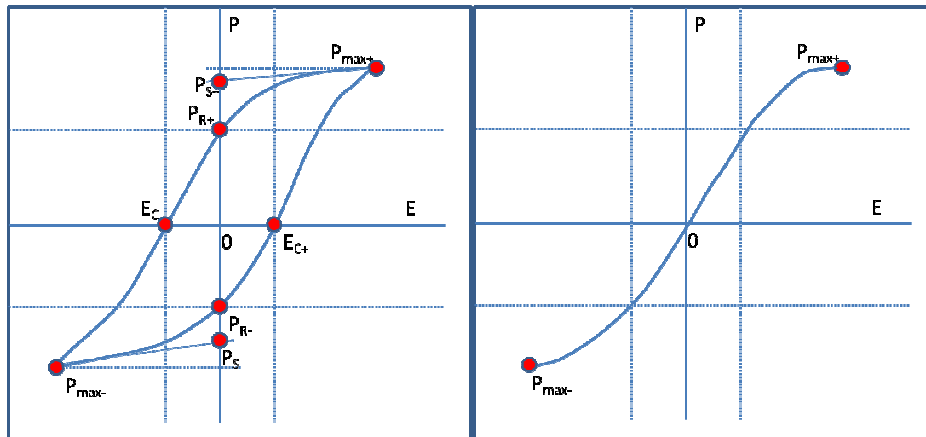


Figure I-9 : Evolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué à un matériau ferroélectrique (à gauche) et un matériau électrostrictif (à droite)

Un matériau électrostrictif est souvent un cristal ionique possédant un centre de symétrie. Les barycentres de ses charges positives et celui de ses charges négatives sont confondus en l’absence de champ électrique appliqué. En appliquant un champ électrique, ces barycentres vont se séparer, ce qui conduit à une polarisation induite dans la direction du champ électrique appliqué. En conséquence, en changeant la direction du champ électrique appliqué, ceci conduit à ce que ces barycentres se déplacent dans l’autre direction. Le champ électrique appliqué dans la direction opposée avec la même amplitude résulte donc en la séparation des barycentres des charges d’une même distance. Donc, la maille primitive du cristal s’allonge dans le même rapport pour des champs électriques de direction opposés. Cet effet électrique induisant une déformation dans le cristal est défini par l’électrostriction. Pour les matériaux ayant une cellule d’unité polaire, l’effet électrostrictif quadratique est dominé par leur effet piézoélectrique inverse. Cependant, dans les matériaux ayant une cellule d’unité non polaire, l’effet électrostrictif est très faible pour des applications techniques [Jaffe 1971]. Au centre de la cellule d’unité symétrique, les barycentres des charges positives et négatives ne peuvent pas être séparés par une pression mécanique, et donc, un état de polarisation neutre est préservé en vertu du chargement mécanique. Toutefois, lorsqu’un champ électrique a induit une polarisation, une pression mécanique appliquée en plus du champ électrique peut modifier cette polarisation. Il y aura donc un changement de l’état électrique du à l’application d’une contrainte mécanique. Les changements piézoélectriques et électrostrictifs de la déformation sont une conséquence du changement de la polarisation provoqué par un champ électrique [Kamlah 2001].

### I.2.2. Classification des composés ferroélectriques

Les ferroélectriques sont généralement classifiés de deux manières :

- soit par la variation de la polarisation en fonction du champ appliqué : nous discriminons les ferroélectriques « durs » et les ferroélectriques « doux »
- soit par la dépendance à la température et aux fréquences : nous classifions les ferroélectriques « relaxeurs » et les ferroélectriques « non-relaxeurs ».

Les ferroélectriques durs ont une polarisation rémanente élevée qui est conservée sur des échelles de temps longues après polarisation. Le cycle d’hystérésis de ce matériau est souvent très « carré » et la polarisation de saturation est très facilement définie. C’est le cas des cristaux de  $\text{BaTiO}_3$  ou de PZT (20/80) par exemple. Nous trouvons également dans certaines céramiques dopées, les

propriétés d’un ferroélectrique dur. Ces matériaux mémorisent leurs états de polarisation pendant un temps très long et sont à la base des FRAM (Ferroelectric Random Access Memory). Les ferroélectriques doux se déchargent plus rapidement que les ferroélectriques durs. En effet, l’existence de plusieurs parois de domaine entraîne un changement au fur et à mesure de l’état de polarisation. Le cycle d’hystérésis de ce matériau est alors plus étroit.

La transition de phase entre la phase polaire et la phase non polaire à la température de Curie,  $T_C$ , est abrupte : le maximum de la partie réel et la partie imaginaire de la permittivité se trouve autour de cette température. Dans les matériaux non relaxeurs, ce maximum ne dépend pas de la fréquence. Pour un relaxeur, au contraire, la transition de phase est diffuse et l’on observe un déplacement de la température du maximum de la partie réelle de la permittivité vers les plus hautes températures lorsque la fréquence augmente. Ce comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation : une chute brutale de la partie réelle associée à un maximum de la partie imaginaire (par exemple le cas du composé PMN comme cela est présenté sur la *Figure I-13*, cette dispersion a lieu dans la gamme de fréquence  $10^3$ - $10^6$  Hz. L’effet relaxeur apparaît généralement dans des compositions ou solutions solides pour lesquelles un site cristallographique au moins est occupé par deux cations de valences différentes. La distribution de ces cations sur un même site est un facteur déterminant pour les propriétés du matériau. La plupart des composés relaxeurs sont des pérovskites complexes à base de plomb de formule générale  $A(B'_x B''_{x-1})O_3$ . La structure de ces composés peut être obtenue sous forme ordonnée ou désordonnée, la transition de phase peut être expliquée par la Théorie de Landau-Devonshire [Devonshire 1954, Falk 1982].

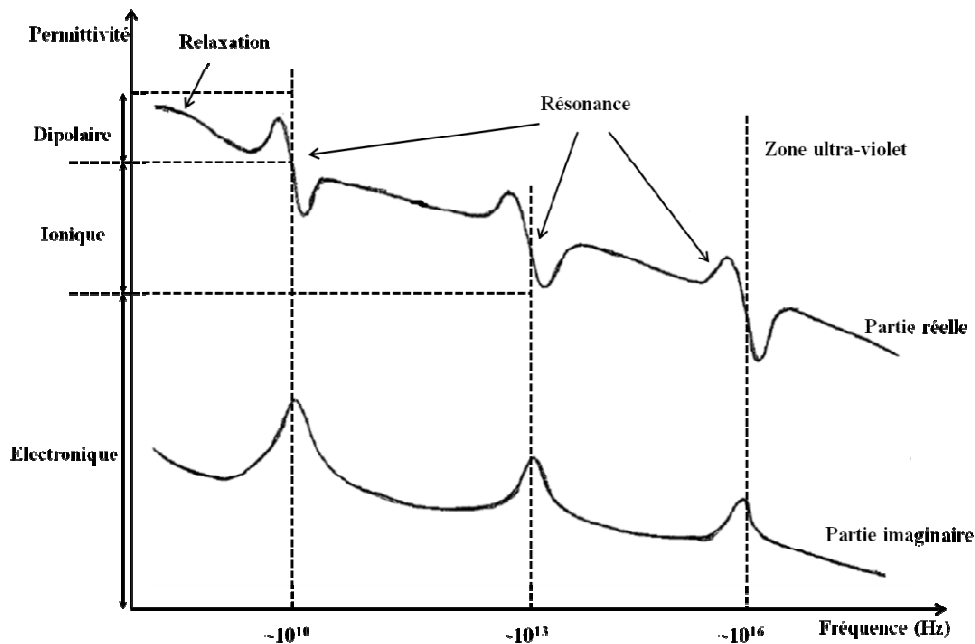
### I.2.3. La dispersion diélectrique dans les composés ferroélectriques

En physique, la dispersion diélectrique est la dépendance de la permittivité d’un matériau diélectrique en fonction de la fréquence ou du champ électrique appliqué. Parce qu’il y a toujours un décalage entre l’évolution de la polarisation et les variations du champ électrique, la permittivité du diélectrique s’exprime par une grandeur complexe en fonction de la fréquence du champ électrique. La dispersion diélectrique est très importante dans les applications des matériaux diélectriques et dans l’analyse des systèmes polarisés.

La *Figure I-10* résume tous les mécanismes de polarisation existant dans un matériau et leurs fréquences approximatives.

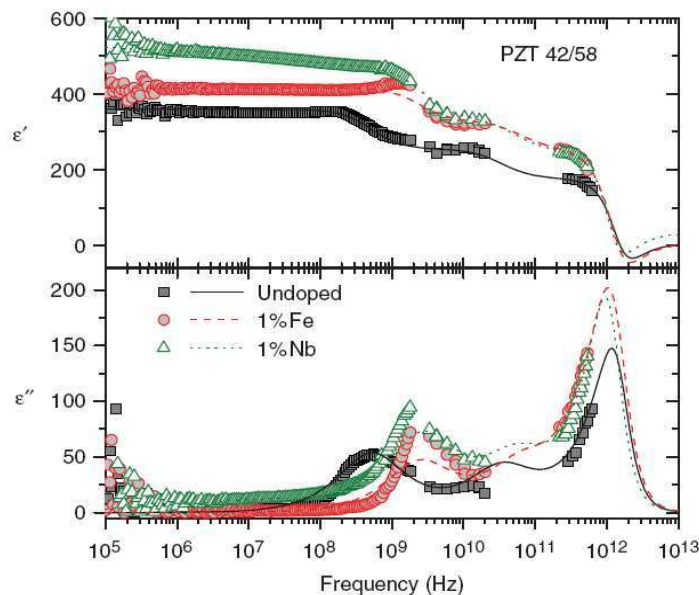
- a. **La polarisation électronique** : soit une molécule neutre, le centre de gravité des charges positives coïncide avec le centre de gravité des charges négatives. Si nous appliquons un champ électrique local  $E_0$ , les centres de gravité s’écartent et il y a formation d’un dipôle, cette forme de polarisation est encore appelée polarisation optique. Elle participe à la polarisation de tous les matériaux.
- b. **La polarisation ionique ou atomique** : lorsque le cristal est ionique, sous l’influence d’un champ électrique, les ions positifs et négatifs s’écartent de l’équilibre électrostatique, et il y a formation de dipôles.
- c. **Polarisation par rotation** : certaines molécules appelée « molécule polaire » possèdent un moment  $\mu$  permanent comme pour la molécule d’eau par exemple. A l’équilibre, les dipôles sont orientés au hasard et la polarisation globale est nulle. Sous l’effet d’un champ électrique, les dipôles s’orientent dans le même sens et il en résulte une polarisation non nulle. A chaque fréquence où le mécanisme de polarisation dans le

matériau est couplé avec la fréquence, nous trouverons un mode de résonance pour lequel les pertes (la partie imaginaire de permittivité) atteignent leur valeur maximale.



*Figure I-10 : Représentation schématique de la dispersion diélectrique en fonction de la fréquence pour les différents termes de polarisation*

Les ferroélectriques diffèrent des isolants traditionnels par leurs mode de relaxation. Les mécanismes de relaxation diffèrent également entre les ferroélectriques « doux » et les ferroélectriques « durs », les relaxeurs et les non-relaxeurs. La Figure I-11 illustre ce propos en comparant le cas d’un PZT non dopé et un PZT dont le dopage lui confère un caractère hystérétique plus ou moins marqué. Le PZT doux est obtenu par un dopage à base de niobium et le PZT dur obtenu par un dopage à base de fer.



*Figure I-11 : Variation fréquentielle de la permittivité du ferroélectrique PZT non-dopé, du PZT dopé Nb (PZT doux) et du PZT dopé Fe (PZT dur) [E. Buixaderas 2010]*

Les expériences les plus récentes ont démontré aussi quelques anomalies dans ces comportements fréquentielles. A titre d’exemple, E. Buixaderas a identifié un mode de résonance supplémentaire vers  $5 \times 10^{11}$  Hz entre les deux modes de résonance dipolaire et ionique qu’il a expliquée par le déplacement des différents tailles de parois de domaine. D. Damjanovic quant à lui n’a observé aucun mode de résonance entre  $10^5$  et  $10^9$  Hz en examinant la céramique relaxeur  $\text{BiNaTiO}_3\text{-xBaTiO}_3$  [Damjanovic 2010]. La complexité des expériences montre le manque d’informations sur le comportement fréquentiel de la plupart des ferroélectriques au-delà du gigahertz. Ces connaissances sont encore plus faibles pour les ferroélectriques sous forme de films minces à cause de la limitation de la taille de domaine, la formation des parois à l’échelle submicrométrique, la contrainte liée au substrat et l’orientation de polarisation spontanée générée par l’axe de croissance.

#### I.2.4. Fonctionnement d’un commutateur FeMEMS – Modèle de Salesse et Fazan

Comme nous avons expliqué auparavant, le ferroélectrique est choisi pour les applications MEMS grâce à sa constante diélectrique élevée. Néanmoins, les comportements non-linéaires de ce matériau nécessitent de prendre en compte les éléments qui peuvent modifier le fonctionnement du commutateur MEMS. Le mode d’actionnement est le premier élément à discuter.

Nous rappelons qu’un commutateur MEMS fonctionne suivant l’état d’une membrane métallique. Le contact (ou l’absence de contact) entre la membrane et la couche diélectrique située en dessous détermine l’état de transmission ou de réflexion du signal. Dans les matériaux traditionnels, malgré que le temps de déchargement (le temps nécessaire pour évacuer les charges accumulés dans un condensateur) ne soit pas négligeable, la polarisation est proportionnelle au champ appliquée. Quand la tension appliquée à la membrane est nulle, la polarisation de cet isolant doit revenir à sa valeur nulle après un certain temps. Ceci n’est pas le cas du ferroélectrique. Après l’étape de polarisation, la polarisation rémanente bloque la membrane à l’état bas même lorsque la tension appliquée est nulle. Le signal de contrôle de la membrane doit être modifié comparativement à un MEMS dont le diélectrique ne possède pas d’état de rémanence. Salesse et Fazan ont décrit un tel mode de fonctionnement pour les ferroélectriques MEMS (FeMEMS) en 2004 [Salesse 2004]. Une représentation schématique de ce mode de fonctionnement est présentée sur la *Figure I-12*.

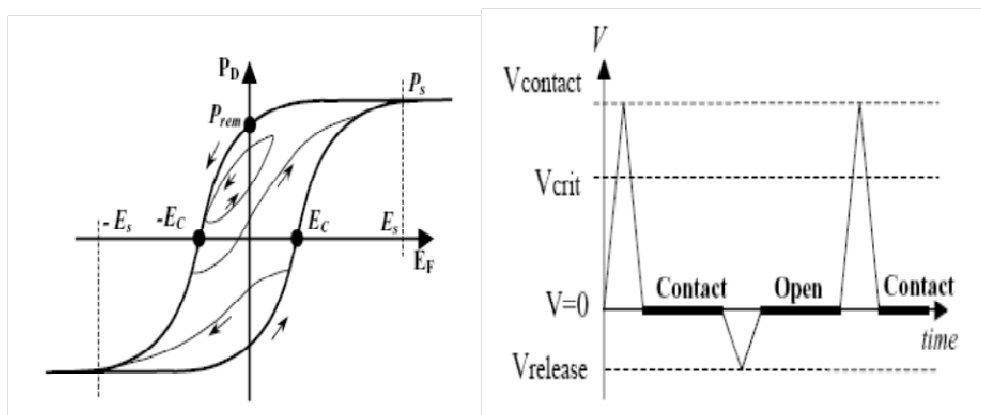


Figure I-12 : Mode d’actionnement d’un FeMEMS

Selon ce modèle, nous appliquons une tension  $V_{\text{contact}}$  qui est suffisante pour faire baisser mécaniquement la membrane. Le calcul de cette tension a été modélisé par Rebeix [Rebeix 2003]. Cette tension crée un champ  $E_S$  au sein du ferroélectrique en contactant la membrane et la couche ferroélectrique. Lorsque ce champ est supprimé, ces deux derniers sont toujours en contact grâce à la polarisation rémanente. Pour débloquer la membrane, une tension négative  $V_{\text{release}}$  plus importante que la tension nécessaire créant le champ  $-E_C$  est appliquée. A ce champ, la polarisation du ferroélectrique devient nulle, la membrane est alors relâchée. A l’instant du relâchement de la membrane, le champ appliqué aux bornes du ferroélectrique est nul, la polarisation dans le ferroélectrique se trouve entre une polarisation nulle et la polarisation rémanente  $P_{\text{rem}}$  qui ne suffit pas à actionner la membrane. La membrane est actionnée seulement lorsqu’une tension  $V_{\text{contact}}$  est à nouveau appliquée.

L’avantage principal de ce fonctionnement est que la tension n’est pas appliquée continuellement pendant et après le contact. La source de l’actionnement est fournie par intermittence sous forme des impulsions de tension. Ce mode a un grand avantage au point de vue de l’énergie consommée. Néanmoins, certaines difficultés pourront apparaître au niveau de matériaux à l’état de couche mince. Ce point sera discuté dans la suite de ce mémoire.

### I.2.5. Application des ferroélectriques dans MEMS-RF :

Depuis 1960, les ferroélectriques ont attiré énormément l’attention des applications micro-ondes agiles et plusieurs composants ont été démontrés durant ces dernières années. « Pendant ces premières années jusqu’aux années 1990, la technologie micro-onde a été entièrement ou partiellement considérée pour les applications militaires basés sur les composants ferroélectriques » [Gevorgian 2009]. Les pionniers étaient des Soviétiques à l’Institut Electrotechnique de St-Petersburg (Leningrad) dont leurs activités ont conduit à de nombreuses publications couvrant des aspects fondamentaux de la physique, le design et l’expérience. Malgré tous ces efforts de démonstrations [Varadan 1992 ; Das 1991], les composants micro-ondes agiles n’ont pas trouvé leurs places dans les systèmes micro-ondes appliqués, principalement en raison de leurs pertes diélectriques importantes.

Dans le domaine radio fréquence, les ferroélectriques dans leurs phases para-électriques (non polaires) sont généralement préférés. Les ferroélectriques dans leurs phase polaires ne sont pas appréciés pour les applications micro-ondes parce que la plupart des ferroélectriques dans ces phases polaires sont également des piézoélectriques et la transformation piézo provoque des pertes élevée à relativement basse fréquence (inférieur à 10GHz). Ces pertes sont associées au déplacement des parois de domaine [Damajonovic 2010]. L’effet d’hystérésis, qui apparaît sous forme la dépendance de la permittivité au champ appliqué est un autre handicap au développement de la phase polaire du ferroélectrique. Ces raisons limitent les applications des ferroélectriques dans le domaine RF (à part les applications d’onde acoustique de surface). Néanmoins, les expériences les plus récentes ont montré que cette « discrimination » n’est pas valide. Par exemple, une agilité de plus de 15% accompagnant une perte relativement faible (maximum de 5%) a été observée dans les couches minces ferroélectriques de  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$  jusqu’à 50 GHz [Adabei 2001]. Cela indique qu’à l’échelle des ondes millimétriques, le déplacement des domaines et la transformation piézoélectrique ne contribue plus aux pertes diélectriques, et la phase polaire des ferroélectriques peut être utilisée pour les composants accordables si cette dernière est toujours agile et l’effet d’hystérésis est compensé électriquement. La dégradation de la permittivité en fonction de la fréquence est pourtant toujours présente. En traversant la fréquence de résonance, les ferroélectriques subissent des pertes importantes qui risquent de perturber le fonctionnement d’un MEMS. La détermination du comportement fréquentielle du matériau utilisé est



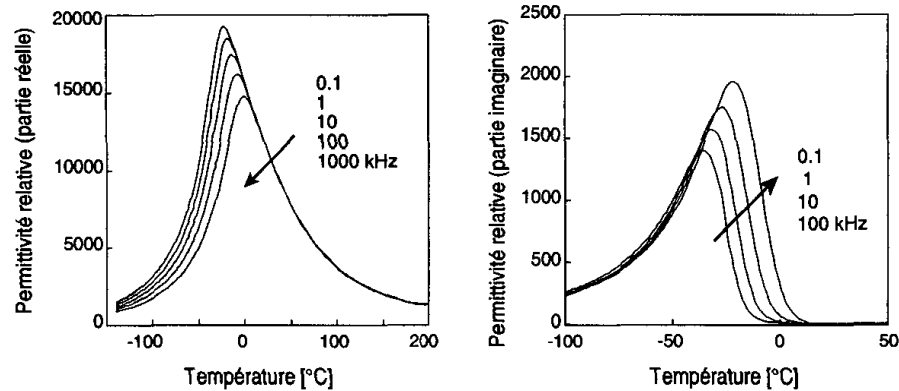
donc indispensable. Les anomalies observées récemment ouvrent de nouvelles perspectives pour l’utilisation des ferroélectriques dans les applications micro-ondes mais exigent d’autre part une étude plus approfondie pour mieux expliquer l’existence de tous ces mécanismes que ce soit une relaxation ou une résonance fréquentielles. Sans cette base de connaissance, les FeMEMS ne pourront pas avancer surtout pour le renouvellement des conceptions et des designs.

La miniaturisation des composants oblige à utiliser des composés ferroélectriques dans les applications MEMS pour rester à l’échelle submicrométrique donc, à l’état couche mince. Expérimentalement, les ferroélectriques peuvent être considérés aptes à conserver leurs propriétés intrinsèques de l’état massif sous forme de films minces lorsque leur épaisseur est supérieure à 500 nm. Une épaisseur moins importante que cette valeur modifie quasiment tous les propriétés électriques et mécaniques. Par exemple, une constante diélectrique de 10000 pour une céramique de PMN-PT de composition 65/35 conduit à une valeur de 1000 pour les couches minces d’une centaine de nanomètres de l’épaisseur. La contribution des domaines à taille réduite à la polarisation peuvent également rendre un ferroélectrique dur à doux dans l’état couche mince. Le modèle Salesse et Fazan présenté en paragraphe **I.2.4** ne peut être appliqué qu’à certaine famille des ferroélectriques et aussi limité à certaine épaisseur. Comme expliqué dans le paragraphe **I.2.3**, les expériences démontrent que les comportements fréquentiels des couches minces ferroélectriques sont très limités. Ce sont des difficultés principales qui limitent à ce jour le développement des FeMEMS.

### **I.2.6. Choix du ferroélectrique relaxeur : $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3) - \text{PbTiO}_3(\text{PMN-PT})$**

Les céramiques de type  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$  (PMN), ont été découvertes et étudiées dans les années 1950 par Smolenski [**Smolenski 1958**]. Ces types de matériaux sont connus comme électrostrictifs et sont étudiés par plusieurs chercheurs [**Swartz 1984, Cross 1987**]. L’addition de PT dans la structure de PMN augmente la température de Curie et le caractère ferroélectrique donc entraîne l’apparition de propriétés piézoélectriques [**Choi 1989**]. Cet ajout de PT donne comme résultat le ferroélectrique connu sous la composition :  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ . C’est une solution solide du ferroélectrique relaxeur (PMN) et d’un ferroélectrique normal (PT) [**Kusumoto 1998**]. Les propriétés diélectriques et piézoélectriques du PMN en fonction du pourcentage de PT ont été reportées par Choi, les propriétés structurales et électromécaniques de ces  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  furent reportées par d’autres auteurs [**Kelly 1997**]. Des valeurs de constantes diélectriques et piézoélectriques très élevées ont été observées pour un taux de titane voisin de 33%. Ces compositions correspondent à des formulations pour lesquelles plusieurs phases cristallographiques peuvent coexister dans le matériau et appelée zone morphotropique ou MPB (Morphotropic Phase Boundary) [**Lejeune 1985**]. Dans ce travail de thèse, nous avons décidé de travailler dans cette zone morpho tropique avec  $x=34,5\%$ . Avec cette composition, nous espérons pouvoir observer une phase ferroélectrique cubique à l’état couche mince avec une constante diélectrique élevée. L’état massif de cette composition a été étudié par H. Hemery pendant sa thèse en 2003 [**Hemery 2003**]. L’état sous forme de couche mince de composition proche  $x=30\%$  a été étudié et comparé avec  $x=10\%$  et avec PZT par le Professeur D. Remiens et son groupe [**Remiens 2008**]. Ils ont montré que le composé PMN-PT avec la proportion 70/30 est moins intéressant pour les applications capacitives mais plus intéressant pour les actionneurs en regard de la composition PMN-PT 90/10. Nous nous attendons à observer pour un film mince de composition PMN-PT 65,5/34,5 un comportement hystérétique semblable à celui de la composition PMN-PT 70/30 rapportée dans la littérature.

En plus du contrôle des propriétés par le pourcentage de PT, les propriétés électromagnétiques du  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  peuvent être modifiées par addition et incorporation de dopants dans la structure. En fonction de la nature du dopant, on peut observer un durcissement du matériau (céramiques dopées au manganèse) ou un adoucissement (céramiques dopé au fer) [Chen 2001, Chen 2000, Park 2001, Beck 1998] selon que le dopant conduise à la création de lacunes d’oxygène ou de plomb.



*Figure I-13 : Evolution des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique à différentes fréquences en fonction de la température pour une céramique massive de PMN [Poplavko 1985]*

Le PMN-PT est principalement connu pour son fort coefficient de couplage. La constante diélectrique est aussi très élevée (peut atteindre 30 000 pour sa valeur maximale). Nous avons choisi ce matériau en comparaison avec des familles de ferroélectrique non relaxeur PZT sur les performances et l’adaptation pour un bon fonctionnement d’un MEMS-RF. Quelques travaux ont également démontré que le PMN-PT possède de faibles pertes dans le domaine des hyperfréquences même à l’état de couche minces [Wang 2004]. A côté des difficultés menées à cause de l’état couche mince, un des problèmes majeurs dans la réalisation de couche mince PMN-PT pour les applications MEMS-RF est le contrôle de la stœchiométrie et de la pureté de la phase synthétisée. En effet, l’incorporation des phases parasites dites phases « pyrochlore » sont souvent observée. Ce sujet sera discuté plus en détail dans le chapitre II.

### I.3. Synthèse

Ce premier chapitre a été consacré à mettre en œuvre les connaissances de bases du domaine MEMS-RF et plus particulièrement les apports potentiels dans l’utilisation de matériaux ferroélectriques en remplacement des isolants traditionnels. Cette approche comporte des avantages et des inconvénients comme cela a été exposé. En particulier le mode de commande d’un FeMEMS diffère de manière importante comparativement avec les MEMS-RF à base de composés diélectriques tels que les nitrures ou oxydes.

Bien que peu de données existent sur le composé ferroélectrique relaxeur PMN-PT dans le domaine des hyperfréquences sous forme de couches minces, l’examen des mécanismes de relaxation observés dans des composés voisins, tel que le PZT, indiquent un réel gain potentiel dans l’intégration de ce matériau dans les MEMS-RF. En particulier sa forte constante diélectrique en fait un matériau de choix mais nécessite de parfaitement contrôler la croissance de ce matériau sous forme de films minces car la phase cristallographique d’intérêt est une solution solide qui se situe dans une zone complexe du diagramme de phase appelée zone de phases morphotropiques.



## Chapitre II. Fabrication et propriétés structurales des couches minces de PMN-PT

Dans ce chapitre, sont présentés les processus de fabrication et de caractérisation des couches minces de PMN-PT adaptables aux applications MEMS. Les couches minces de PMN-PT sont déposées par Ablation Laser et sont caractérisées principalement par deux méthodes : la diffraction des rayons X et la diffusion Raman. Les méthodes de caractérisation complémentaires : Microscopie à Force Atomique (AFM), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Microscopie Electronique à Transmission (MET) ne seront pas présentées ici car elles ont été utilisées comme techniques de routine. Nous commençons par introduire la méthode de dépôt par ablation laser, les méthodes de caractérisation et leurs utilisations. Dans une seconde partie nous présentons les résultats de caractérisation des couches minces de PMN-PT sur différents substrats. L'orientation et les propriétés du substrat influencent fortement la qualité et l'orientation de la couche pérovskite. Une interprétation des mécanismes de croissance de ces structures est également proposée pour comprendre les résultats obtenus. Les phases parasites dite « pyrochlores » qui sont souvent observées dans la croissance des couches pérovskites ont été étudiées et les résultats font l'objet de l'**Annexe C** de ce mémoire.

### II.1. La méthode de dépôt par ablation laser

Le principe de cette technique consiste à focaliser le faisceau laser afin d'obtenir une forte densité d'énergie sur une cible solide et dense du matériau que l'on souhaite déposer, cette dernière étant généralement placée dans une chambre à vide. Le matériau de la cible est vaporisé et se dépose en couche mince sur un substrat placé en regard de la cible, ce porte substrat pouvant être chauffé en fonction des conditions expérimentales souhaitées. Cette technique permet la réalisation de films sous ultra vide ou en présence d'un gaz porteur, tel que l'oxygène. Elle s'est rapidement développée pour le dépôt d'oxydes fonctionnels et ce depuis 1987 avec le succès du dépôt du composé supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [Dijkkamb 1987]. Depuis cette date, cette technique s'est imposée à l'échelle des laboratoires afin de fabriquer des films cristallins de haute qualité. Le dépôt d'oxydes céramique, de films de nitrure, de multicouches métalliques et d'autres super réseaux ont ainsi été réalisés avec succès. La dernière évolution de cette technique est apparue à partir de 1995 [Myung-Bok 1995], avec l'utilisation de gaz oxydants forts tels que le  $\text{NO}_2$ , voire de l'ozone, afin de réduire les pressions de travail de 200 mTorr à quelques 0,1 mTorr. Cela permet une réduction des vitesses de dépôt à quelques centièmes de nanomètres par impulsion et autorise de ce fait un suivi in-situ de la croissance par des techniques telles que le RHEED par exemple.

#### II.1.1. Principe et paramètres pertinents

Si le principe ou le montage de base peuvent paraître relativement simple (*Figure II-1*) en comparaison avec d'autres techniques de dépôt, les phénomènes physiques de l'interaction laser – matière et de la croissance de couches minces sont complexes. Un rayonnement laser de forte puissance (typiquement  $\sim 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$ ) est focalisé sur la cible massive du composé à déposer. Pour les lasers ayant une longueur d'onde d'émission dans l'U.V. ( $\lambda \leq 300 \text{ nm}$ ), le coefficient d'absorption du rayonnement incident est généralement relativement élevé ( $> 90\%$ ).

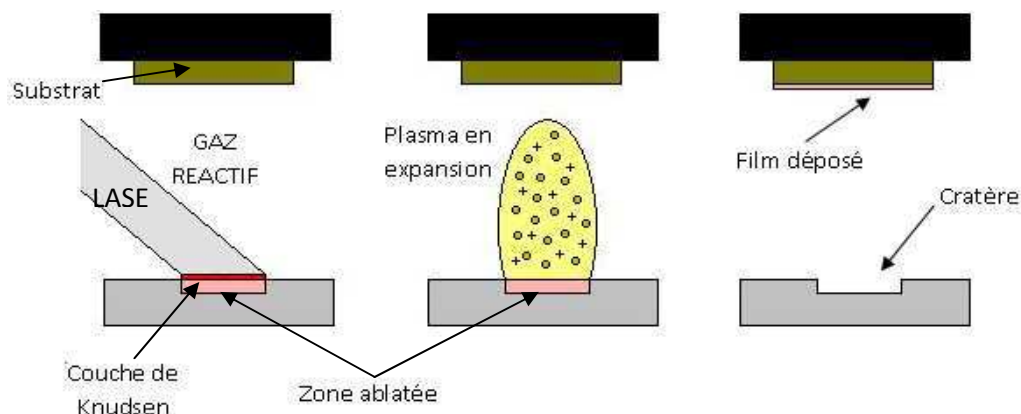


Figure II-1 : Etapes du processus d'ablation laser

Lorsque l'impulsion laser (de quelques dizaines de nanosecondes de durée) est absorbée par la surface de la cible, l'énergie est d'abord transformée en excitation électronique puis, suite aux désexcitations, en énergie thermique, chimique et mécanique conduisant à une évaporation explosive (aussi appelée ablation), puis à la formation du plasma [Chrisey 1994]. Le plasma ainsi formé va subir une expansion adiabatique dans le gaz environnant ; il est constitué d'électrons, d'ions (densité de  $10^{12}$  at.cm<sup>-3</sup> [Tofmann 2002]) et de particules neutres. Ce sont ces espèces qui vont se déposer sur le substrat et être à l'origine des mécanismes de croissance.

Les mécanismes régissant l'ablation laser peuvent être divisés en quatre étapes temporellement indépendantes les unes des autres :

- Interaction laser matière (ablation laser de la cible et création du plasma),
- Expansion sous vide (expansion adiabatique),
- Dépôt des espèces sur le substrat (condensation),
- Nucléation et croissance du film sur la surface du substrat.

### II.1.2. Présentation des différents bâtis d'ablation laser utilisés

Dans le cadre de ma thèse, j'ai travaillé sur deux bâtis d'ablation laser. Ces deux bâtis utilisent le même type de laser Excimer KrF dont la longueur d'onde est de 248 nm. Le paragraphe suivant expose les différences principales entre ces deux bâtis, leurs avantages et leurs utilisations particulières.

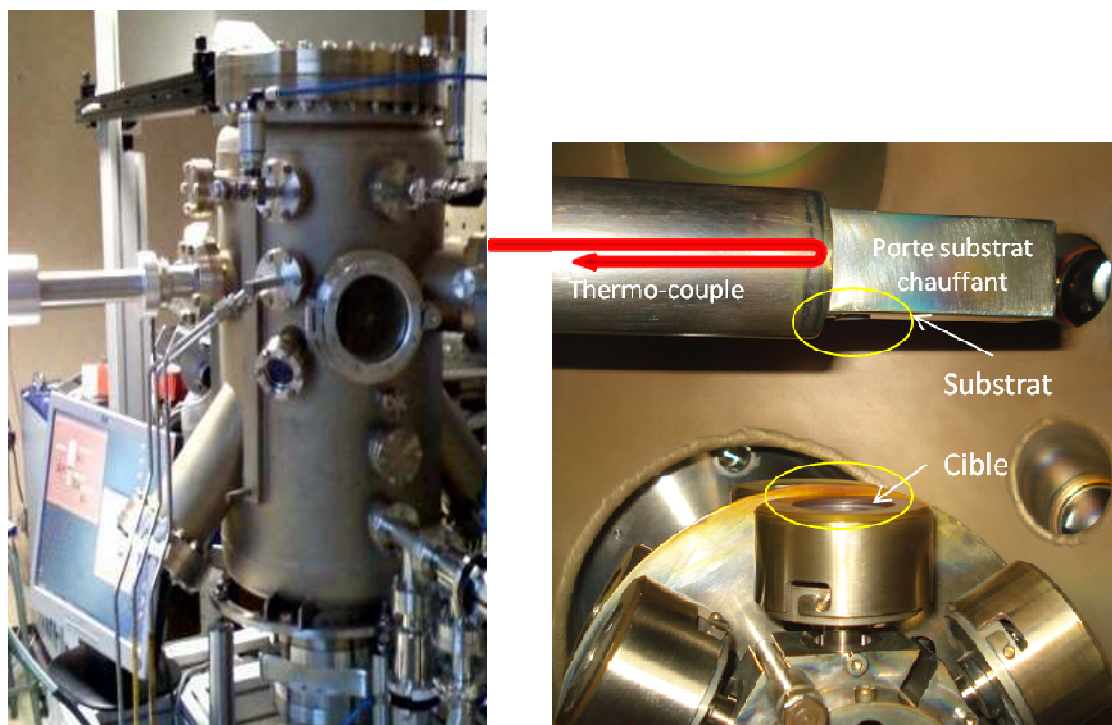
#### A. Bâti d'ablation laser de l'IEF

Le bâti d'ablation laser de l'IEF est intégré à un cluster de dépôt alliant une chambre de pulvérisation cathodique sous ultraviolet, une chambre de gravure et un mécanisme de transfert entre les différentes chambres couplé à un sas d'introduction. Le bâti d'ablation laser est muni d'un groupe de pompage alliant une pompe primaire sèche et une pompe turbo-moléculaire ayant un débit nominal de 1300 l/s. Le vide de base du système est de  $10^{-7}$  Torr.

La cible est la seule partie tournante dans ce bâti (Figure II-2). Un système de pistons actionnés par des ressorts à l'intérieur du porte-cible permet de garder la surface de la cible toujours à la même hauteur quelque soit son épaisseur. La focalisation du laser est faite par le système des miroirs

d’alignement à l’extérieur de chambre de dépôt. Chaque cible est animée d’un mouvement de rotation pendant la phase de dépôt afin de garantir une érosion homogène de cette dernière.

L’échantillon est collé à l’aide de laque d’argent directement sur le porte-substrat qui est quant à lui chauffé par un four et connecté à un thermocouple (*Figure II-2*). Ce montage permet d’avoir la température exacte de l’échantillon et assure une bonne reproductibilité thermique. Néanmoins, ce montage ne permet pas de régler la distance entre la cible et le substrat ou de tourner le substrat. La conséquence est une faible homogénéité du dépôt qui dépend beaucoup à la pression du dépôt, de l’énergie du laser, de la nature de la cible et de la distance cible – substrat. L’homogénéité qui peut être obtenue est de l’ordre de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  avec ce montage.



*Figure II-2. Vue générale du bâti d’ablation laser de l’IEF, figure de gauche. A droite, montage du substrat sur le porte échantillon chauffant et vue du porte cibles.*

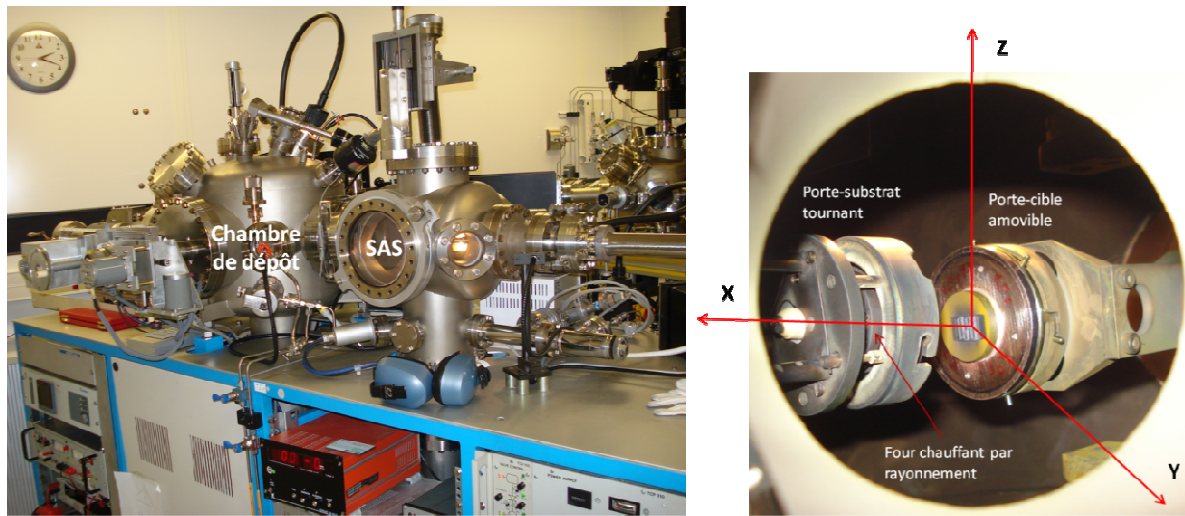
### **B. Bâti d’ablation laser de THALES**

Le bâti d’ablation laser à THALES a été fabriqué par la société Riber en 1992. Ce bâti contient un SAS pour introduire l’échantillon sans avoir besoin de mettre à l’air la chambre de dépôt (*Figure II-3*). Le système de pompage est donc plus compliqué que celui du bâti de l’IEF avec un ensemble de pompes primaire et turbo moléculaire pour chaque zone sous vide. Ce système permet de descendre jusqu’à  $10^{-8}$  Torr.

Le porte-substrat et le porte-cible sont tous les deux amovibles. Le mouvement du porte-cible est possible suivant les trois axes X, Y, Z. Le mouvement suivant l’axe X assure la focalisation du faisceau laser à la surface de la cible en prenant en compte l’épaisseur de la cible. Pendant le dépôt, les programmes permettent de définir la zone ablatée sur la cible suivant l’axe Y et Z selon sa dimension (petit ou grande). Ce montage permet de régler la focalisation et la défocalisation du faisceau sur la surface de la cible et faire ainsi varier la densité d’énergie du faisceau incident sans avoir besoin de

récalibrer le système d’alignement. Ce réglage dépend beaucoup de la composition et de la densité de la cible mais aussi de l’expérience de l’opérateur.

Le porte-substrat est mobile suivant l’axe X et animé d’un mouvement de rotation. Ceci permet d’ajuster la distance cible-substrat et d’augmenter l’homogénéité de la surface de dépôt. Un substrat de deux pouces peut être utilisé. Dans le cadre des dépôts de PMN-PT effectués au cours de ce travail, dans les conditions optimales pour l’obtention d’une bonne phase ferroélectrique, une bonne homogénéité peut être assurée sur une surface de 25 x 25 mm<sup>2</sup>. Néanmoins, ce montage ne permet pas d’avoir un contact direct avec le porte substrat tournant pendant le dépôt. En effet, le substrat est chauffé par le rayonnement thermique produit par un four situé en face arrière du porte-substrat.



**Figure II-3.** A gauche : vue extérieure du bâti d’ablation laser de THALES-TRT. A droite, montage de la cible et vue du porte substrat.

La mesure de la température est effectuée par un pyromètre se trouvant à l’extérieur de la chambre, un thermo-couple mesure la température sur une résistance de test se situant juste au dessous du four. Le pyromètre doit prendre la valeur de la température de porte-substrat comme une référence car un changement de substrat, équivalent à un changement d’émissivité, pourra fausser la mesure. Par conséquent, nous ne pouvons pas mesurer la température vraie de l’échantillon avec une bonne certitude. Ce contrôle de température dépend énormément de la pression de la chambre, de la nature du substrat, de la taille d’échantillon et de la propreté de la fenêtre d’où pointe le pyromètre. Le *Tableau II-1* compare les points principaux des deux bâtis d’ablation laser. Le bâti de l’IEF facilite une optimisation des conditions de dépôt et le bâti de THALES TRT donne accès à la réalisation d’échantillons sur une plus grande surface.

	Reproductibilité Thermique	Reproductibilité Pression	L’homogénéité	Taille d’échantillon
Bâti IEF	☺	☺	☹	10 x 10 mm <sup>2</sup>
Bâti TRT	☹	☺	☹	25 x 25 mm <sup>2</sup>

**Tableau II-1.** Comparaison des deux bâtis d’ablation laser utilisés au cours de ce travail

Les paramètres de dépôt varient entre les deux bâtis parce qu’ils n’utilisent ni le même système de mesure de la pression ni le même système de mesure de la température. Dans le contexte de cette thèse, la maîtrise de la croissance des couches minces de PMN-PT a été menée sur le bâti d’ablation laser de l’IEF et la fabrication des échantillons pour les structures MEMS sur le bâti d’ablation laser

de THALES-TRT selon des conditions optimisées obtenues à l'IEF. Ceci signifie un protocole de calibration avant chaque changement de substrat pour chaque bâti afin d'assurer une bonne qualité de la couche déposée. Les conditions standards de dépôt de PMN-PT sur ces deux bâtis sont présentées dans le *Tableau II-2*.

	Pression d'oxygène	Température mesurée	L'énergie à la sortie du laser	Distance cible-substrat	Vitesse
Bâti IEF	170mtorr	580°C – 620°C (selon substrat)	220mJ/pulse	55 mm	0,875 Å/pulse
Bâti TRT	350mtorr	520°C – 600°C (*)	150mJ/pulse	55 mm	0,75 Å/pulse

(\*) Cette température est mesurée sur la porte-substrat par le pyromètre en réglant l'émissivité du porte-substrat en inox à 52%.

**Tableau II-2. Conditions standards utilisées pour déposer une couche mince de PMN-PT suivant le bâti**

Chaque couche déposée est systématiquement analysée par deux méthodes principales : la diffraction des rayons X et la spectrométrie Raman afin de contrôler la croissance de la bonne phase pérovskite, la stœchiométrie de la couche, l'incorporation éventuelle de phases pyrochlores et l'orientation cristalline des films obtenus. Ces deux méthodes sont non-destructives et sont complémentaires. Elles donnent des informations complètes du film mince déposé. Elles contribuent également à la prédiction des propriétés électriques de la couche obtenue. La partie suivante de ce chapitre détaille ces deux méthodes d'analyse.

## II.2. Les méthodes d'analyse principales

Cette partie ne détaille pas l'aspect théorique des méthodes d'analyse. Nous nous concentrons plutôt sur leurs utilisations pour analyser des couches minces de PMN-PT. Pour chaque méthode d'analyse, nous présentons les différents appareils utilisés, leurs applications particulières, les montages de chaque manipulation et les résultats attendus.

### II.2.1. Diffraction des rayons X :

#### II.2.1.1. Modes de diffraction utilisés

##### A. Mode $\theta/2\theta$ pour un film mince déposé sur un substrat monocristallin

Le diagramme de diffraction de l'échantillon est obtenu à partir de l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque de l'échantillon (substrat + film). Chaque nœud du réseau réciproque représente un ensemble de plans (hkl) du réseau direct du film ou du substrat. La sphère d'Ewald de rayon  $2\pi/\lambda$  est centrée au point d'incidence du faisceau sur le cristal, l'origine du réseau réciproque est placée à l'extrémité du vecteur d'onde incident  $k_0$  (Figure II-4).

Par construction on obtient les vecteurs de diffusion pour lesquels la condition de Bragg est vérifiée, c'est à dire lorsque :

$$|\vec{q}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$$

En d'autres termes, chaque fois que le vecteur de diffusion correspond à un vecteur du réseau réciproque une intensité non nulle est observée sur le détecteur.



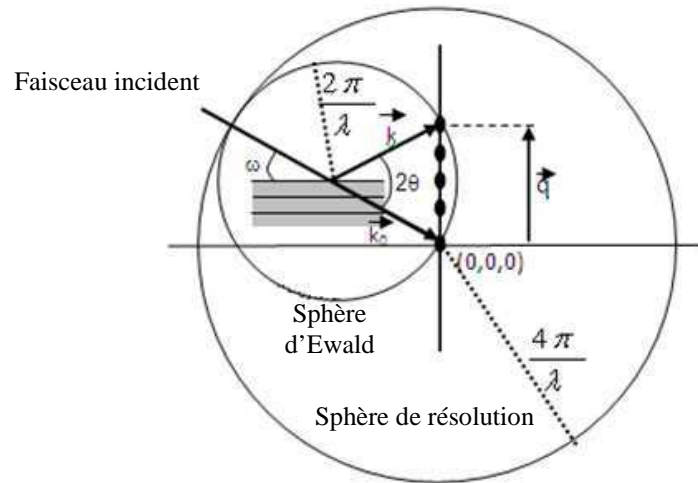


Figure II-4 : Description de la sphère d'Ewald et de la sphère de résolution en configuration  $\theta/2\theta$

### B. Mode " $\omega$ -scan" ou "rocking curve"

Le mode " $\omega$ -scan" consiste à balayer l'angle d'incidence  $\omega$  autour d'une raie de diffraction tout en maintenant le détecteur en position fixe. On éclaire ainsi successivement les orientations cristallines qui vérifient la condition de Bragg. On évalue donc la désorientation de la normale aux plans réflecteurs : une évaluation quantitative de la mosaïcité de la couche est ainsi obtenue.

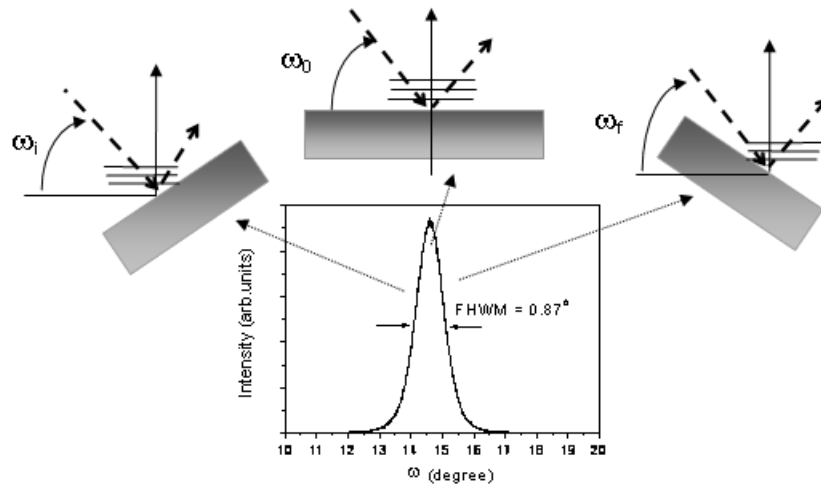
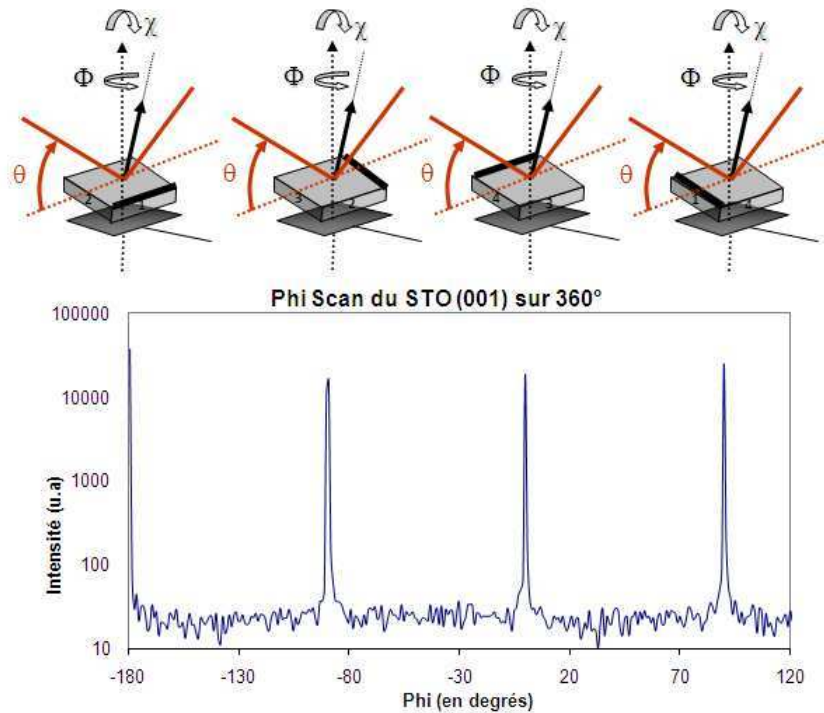


Figure II-5 : Représentation schématique du principe de mesure de la "rocking curve".  
Les cristaux sont successivement éclairés en fonction de leur désorientation par rapport à la normale à la surface de l'échantillon

### C. Mode $\varphi$ scan

Les  $\varphi$  scans permettent d'obtenir des informations sur les relations qui existent dans le plan de l'échantillon entre le substrat et le film. La superposition des  $\varphi$  scans du film et du substrat nous informe sur le degré de parallélisme des mailles respectives et permet de conclure sur la nature de la croissance : couche épitaxiée ou texturée. Afin de réaliser un  $\varphi$  scan, il est nécessaire d'observer des réflexions asymétriques de type (h0l). Dans le cas d'une maille cubique et d'une épitaxie « cube sur cube » sur un  $\varphi$  scan de  $360^\circ$ , quatre pics seront présents. Ils seront espacés de  $90^\circ$ , l'axe de zone entre

(h0l) et la surface étant la signature d'une des arêtes de cube. La *Figure II-6* illustre cette méthode et présente le spectre obtenu sur les réflexions (202) dans le cas d'un substrat de SrTiO<sub>3</sub> (100).



**Figure II-6 :** Principe de mesure d'un  $\phi$  scan et exemple d'un  $\phi$  scan réalisé sur un substrat de STO (100) entre  $-180^\circ$  et  $+120^\circ$  sur la réflexion (202)

#### D. Mode « cartographie » de l'espace réciproque

Ce mode nous donne accès à de nombreuses informations sur la désorientation et de la texture de la couche par rapport au pic du substrat. Cette manipulation peut être effectuée hors du plan (comme montré dans *Figure II-7.b.*) ou dans le plan (sur la famille des plans obliques).

Le principe de cette manipulation consiste pour chaque angle d'incidence  $\omega$ , à effectuer un scan  $\omega$ - $2\theta$  où  $\omega$  et  $2\theta$  se situent dans une zone localisée autour du noeud d'intérêt (voir *Figure II-7.a.*). Nous utilisons le terme scan  $\omega$ - $2\theta$  car nous ne sommes généralement pas en position symétrique lors du scan et ce à fortiori si la couche est très désorientée par rapport au substrat où dans les cas de diffraction sur plans obliques. La cartographie est tracée soit sous forme des contours d'iso-intensités soit sous forme d'une cartographie 3D. Il y a plusieurs manières de présenter la cartographie de l'espace réciproque :  $\omega$  vs.  $2\theta$ ,  $\omega$  vs.  $(\omega-2\theta)$ ,  $q_{\perp}$  vs.  $q_{\parallel}$  ou  $h$  vs.  $\ell$ . Chaque choix donne un accès direct à une information spécifique. Dans ce travail, afin de pouvoir mesurer directement l'angle de désorientation  $\Delta$ , la plupart des cartographies sont tracées en  $\omega$  vs.  $2\theta$  et en  $\omega$  vs.  $(\omega-2\theta)$ . Si la couche est parfaitement épitaxiée, la position du pic de la couche et celui du substrat doivent se trouver sur la même ligne d'équation  $2\theta=2\omega$ . La *Figure II-7.b* illustre ce point dans le cas du PMN-PT déposé sur saphir où on observe que les vecteurs équivalents dans le réseau réciproque de la couche et du substrat sont parallèles : PMN-PT  $\langle 111 \rangle$  // saphir  $\langle 006 \rangle$ .

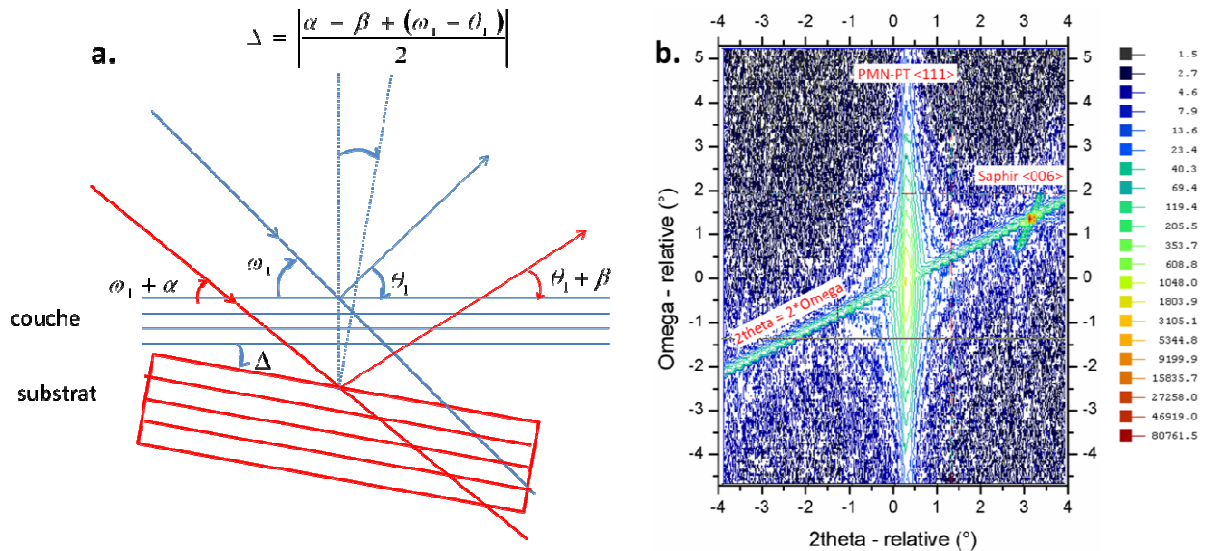


Figure II-7. Exemple de cartographie du réseau réciproque.

a. Schéma de montage pour calculer l'angle de désorientation  $\Delta$

b. Exemple : Le PMN-PT est parfaitement orienté <111> sur substrat de saphir-C (006). Ces deux pics caractéristiques se trouvent sur le même axe  $2\theta = 2\Omega$ .

L'extension en  $\Omega$  de l'intensité diffractée caractérise la mosaïcité de la couche.

### II.2.1.2. Présentation des diffractomètres utilisés

Les films ont été systématiquement étudiés par diffraction des rayons X. Plusieurs diffractomètres ont été mis en œuvre pour cette analyse en fonction de la qualité de l'échantillon et de la nature de l'information recherchée. Nous présentons ci-dessous les quatre principaux diffractomètres utilisés dans ce travail : le modèle X-Pert MR2 de la société Panalytical, le modèle D8 de Bruker-1XS, le modèle 3003-PTS de Seifert et le 4-cercles de Seifert. Le diffractomètre muni d'une anode (ou anti-cathode) tournante Rigaku Cu 18 kW utilisé pour analyser la transition de phase sur les couches minces de PMN-PT en fonction de température ne sera pas présenté ici en détails.

#### A. Le modèle X-Pert MR2 de la société Panalytical

La source est construite avec une anticathode de cuivre. Le faisceau incident est obtenu en sortie d'un miroir parabolique placé en sortie du tube conduisant à un faisceau parallèle environ 0.03 degré de divergence. Le rayonnement monochromatique  $K_{\alpha 1}$  est obtenu en sortie d'un monochromateur de type Bartels à quatre réflexions Ge[220]<sub>4</sub>.

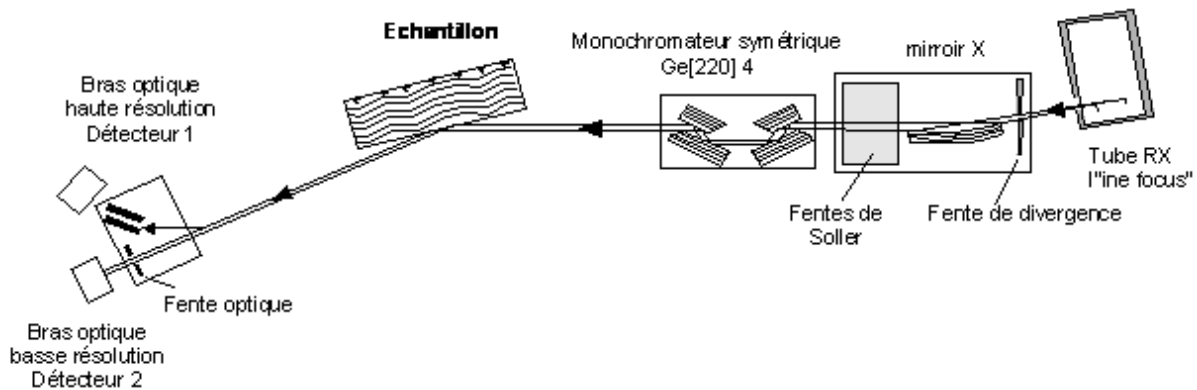


Figure II-8 : Configurations du diffractomètre utilisé construit par Panalytical : mode basse résolution (trajet optique vers détecteur 2), mode haute résolution (trajet optique vers détecteur 1).

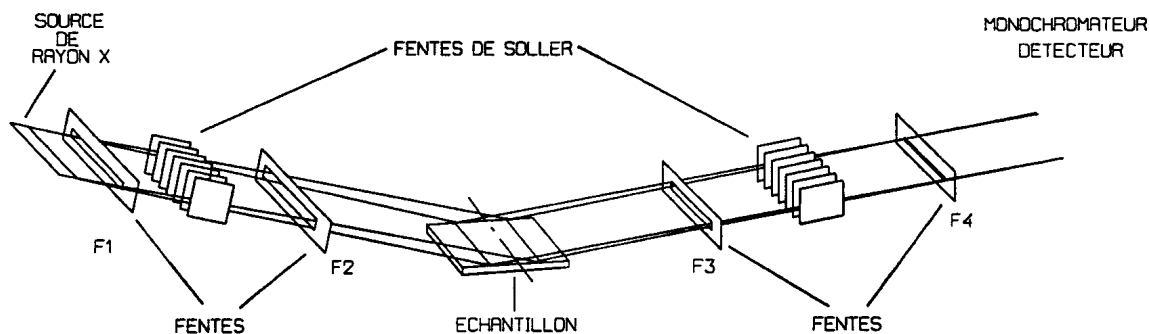
Deux bras optiques sont disponibles en permanence sur cet équipement. Le premier est équipé d'un simple détecteur ponctuel ce qui conduit à un montage de basse résolution, dans ce cas seule la qualité cristalline de l'échantillon est source de l'élargissement des pics. Il est possible d'ajouter une fente à l'entrée de ce détecteur pour réduire l'angle solide de réception lorsque les échantillons sont polycristallins.

Le second bras optique (détecteur 1) est équipé d'un monochromateur arrière conduisant à une résolution de  $2/1000^\circ$  observé sur un échantillon de silicium monocristallin.

Le faisceau d'analyse étant parallèle est bien adapté pour regarder les couches minces épitaxiées ou des monocristaux avec le meilleur rendement signal/bruit. Cependant sur des couches polycristallines où les pics de diffraction sont relativement larges, la désorientation est également importante, la forme des pics de diffraction dépend des fentes en avant et en arrière l'échantillon. Nous utilisons donc ce montage pour analyser les couches minces épitaxiées. Dans les autres cas, le montage de Bragg-Brentano D8 est plus adapté.

### B. Montage de Bragg-Brentano : D8

Le montage classique de Bragg-Brentano consiste à coupler les axes oméga et  $2\theta$  en position symétrique (Figure II-9). L'axe  $2\theta$  entraînant le détecteur se déplace deux fois plus vite que l'axe oméga qui entraîne l'échantillon fixé sur sa tête goniométrique. Ainsi lorsque l'échantillon tourne d'un angle  $\alpha$  le faisceau diffracté et donc le détecteur tourne d'un angle  $2\alpha$ . La fente F1 limite la divergence dans le plan d'incidence inférieure à  $0,025$  degré. Les fentes de Soller limitent la divergence perpendiculairement au plan d'incidence à environ  $0,2$  degré.



**Figure II-9 : Montage de Bragg-Brentano. Des grandeurs typiques assurant un montage de qualité sont : des fentes horizontales  $F_1=0,3\text{mm}$ ,  $F_2=0,5\text{mm}$ ,  $F_3=0,3\text{mm}$ ,  $F_4=0,1\text{mm}$ . Deux canaliseurs de Soller longs de  $50\text{mm}$  sont constitués de  $10$  lames verticales de tungstène séparées de  $1\text{mm}$ . Les distances source – échantillon et échantillon – détecteur sont égales à  $240\text{mm}$ . Un monochromateur arrière (après  $F_4$ ) courbe en graphite pyrolitique permet d'éliminer le fond continu dû à la fluorescence de l'échantillon et à l'effet Compton. Le détecteur proportionnel est un scintillateur bas bruit. La source de rayons X est un tube à anode de cuivre à foyer thermique de  $0,4 \times 12\text{mm}$  fonctionnant à  $2200\text{ Watt}$ .**

Cette méthode a tous les avantages en analysant les échantillons mal texturés ou mal orientés. Les logiciels associés avec ce montage permettent de calculer d'une manière approximative les paramètres de maille et la taille des grains.

Dans le cadre de notre travail, nous nous basons sur la qualité des échantillons pour décider du montage le plus adapté pour recueillir le plus d'informations possible. Les couches épitaxiées utilisées pour les études physiques ont été étudiées à l'aide du montage de Panalytical utilisant un faisceau parallèle; les couches minces ayant servies aux applications MEMS (qui sont généralement de structure polycristalline) sont étudiées par le montage Bragg Brentano D8.

## II.2.2. Diffusion Raman

### II.2.2.1. Présentation de la diffusion Raman

#### A. *Principe physique*

La diffusion de Raman est due à la diffusion inélastique d'un photon par un milieu sachant que le milieu peut modifier légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce phénomène a été découvert en 1928 par le physicien indien Sir Chadrashekhara Venkata Râman (prix Nobel de Physique en 1930). Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule du milieu via la création et l'absorption d'un phonon optique (les phonons acoustiques intervenant parfois). L'onde diffusée n'a pas la même longueur d'onde que l'onde incidente. On distingue les deux cas :

- décalage Stokes : l'onde diffusée est décalée vers les plus grandes longueurs d'onde (plus basse énergie) avec la création d'un phonon
- décalage Anti-Stokes : l'onde diffusée est décalée vers les plus basses longueurs d'onde (plus haute énergie) avec l'absorption d'un phonon.

Quand il n'y pas d'échange énergie, la diffusion est élastique, la longueur d'onde de la lumière diffusée n'est pas décalée, c'est le cas de la diffusion Rayleigh.

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive pour étudier la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Nous envoyons un faisceau monochromatique sur l'échantillon et nous analysons spectralement le faisceau diffusé. La micro-spectroscopie Raman est une technique de mesure où le faisceau laser monochromatique est focalisé sur une petite surface de l'échantillon (le waist du faisceau est d'environ 0,6  $\mu\text{m}$  de diamètre), nous pouvons donc sonder les propriétés de ce milieu sur un volume de quelques  $\mu\text{m}^3$  (lié à la longueur de diffusion des porteurs créés).

L'application la plus importante de la spectroscopie Raman est la mesure des vibrations d'un réseau cristallin d'une couche mince, d'un monocristal ou d'une céramique texturée. Les modes de vibrations détectables par la spectroscopie Raman sont :

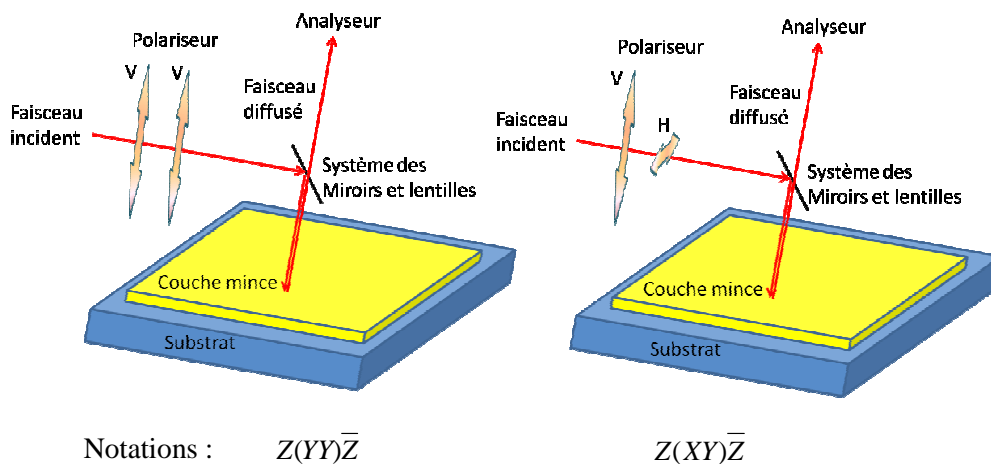
- les modes de vibrations dont le vecteur d'onde est quasi-nul (ou la longueur d'onde quasi-infinie). Ceci est imposé par la conservation de la quantité de mouvement dans le processus de diffusion. Dans les solides, on ne peut donc avoir accès qu'au centre de la première zone de Brillouin.
- les modes de vibration qui provoquent une variation de la polarisabilité du milieu. Ces modes de vibration sont dits « actifs ».

De plus, parmi les modes actifs, certains ne sont détectables que dans une géométrie de diffusion donnée. Une analyse des symétries du cristal (par titre d'exemple : l'analyse de diffraction des rayons X) ou de la molécule permet de prédire quels modes de vibrations seront détectables.

### B. Montages expérimentaux

La diffusion Raman est une technique complémentaire de la diffraction des rayons X car elle donne des informations structurales de la couche ferroélectrique. Nous utilisons la micro-spectrométrie Raman qui nous permet également de contrôler l'homogénéité du dépôt. Le travail sur des couches minces nous oblige à utiliser le montage en réflexion où le vecteur d'onde incident et le vecteur d'onde diffusé sont parallèles et opposés. L'intensité des modes de vibrations de l'échantillon dans la plupart des cas est beaucoup plus faible que l'intensité du mode la diffusion élastique (Rayleigh) situé à l'origine des longueurs d'onde. Afin d'éviter l'influence de cette diffusion, deux appareils ayant des méthodes de filtrage différentes ont été utilisés :

- le Spectromètre Renishaw InVia Reflex avec un filtre coupe-bande dit filtre « notch » (du laboratoire Thalès TRT) : ce filtre coupe complètement les signaux entre  $-100\text{cm}^{-1}$  jusqu'à  $100\text{cm}^{-1}$ . L'avantage de ce montage est un bon système d'optique et de filtrage qui nous fournis des signaux très net des modes de vibration de notre échantillon. Néanmoins, nous devons accepter la perte de tous les modes à basse fréquence autour de longueur d'onde du faisceau incident. Ces modes sont cependant très utiles pour étudier l'incorporation des phases pyro-chlores.
- le Spectromètre Jobin-Yvon T6400 avec un triple monochromateur (du laboratoire de Physique Condensée d'Amiens) : le triple monochromateur aide à diminuer la largeur de raie Rayleigh. Il nécessite néanmoins une correction Bose-Einstein pour retirer précisément les modes de vibration à basse fréquence. Ce montage dispose également de la possibilité de polariser le faisceau incident. La définition des modes de polarisation est donnée en *Figure II-10*. Les différentes réponses de l'échantillon selon différents modes de polarisation nous permettent de confirmer la structure cristalline déterminée par la diffraction des rayons X.



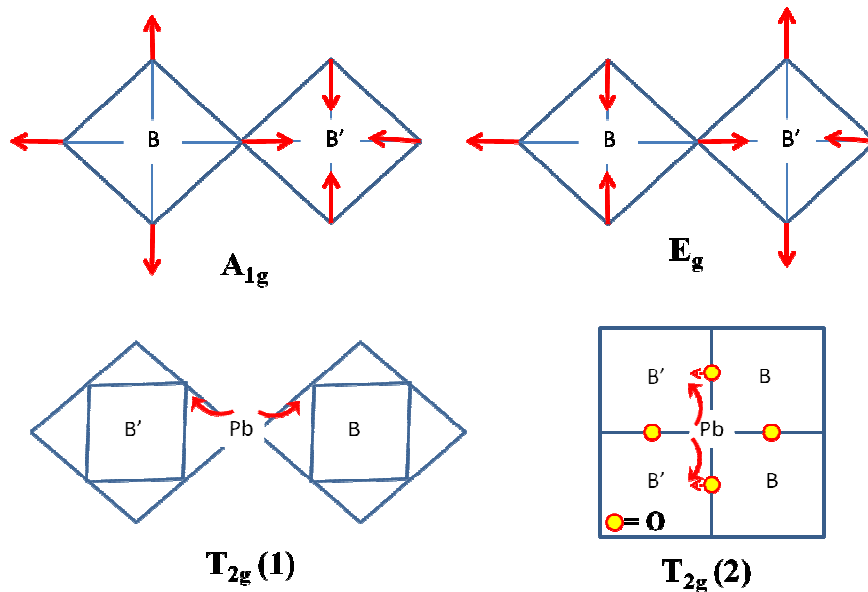
*Figure II-10. Les différents modes de polarisation en diffusion Raman et notations associées*

#### II.2.2.2. Spectre Raman du PMN-PT

Le PMN-PT est une solution solide dont la complexité de la structure et de la composition entraînent certaines difficultés dans l'analyse de son spectre de diffusion Raman. Nous supposons que

sa structure sera proche de celle du PMN qui est un relaxeur non polarisé. Nous présentons ici des modes de vibrations attendues lorsque nous mesurons par spectrométrie Raman les films de PMN-PT.

La structure de la phase cubique de PMN-PT est la même que celle de la phase PMN :  $Fm\bar{3}m$ . Plusieurs études sont réalisées pour identifier les modes de vibration correspondant à cette structure pérovskite. La structure cubique simple de  $Fm\bar{3}m$  ayant la formule  $ABO_3$  n'a pas les modes Raman détectables. Nous ne pouvons pas expliquer l'apparition des modes de Raman du composé PMN avec ce système cubique simple. C'est la structure cubique doublé  $A_2BB'O_6$  qui est l'origine des modes de vibration dans le cas du PMN. En effet, le voisinage d'un cube dont le site central est B(Mg) à côté d'un site de type B'(Nb) rend possible les modes de vibration dont nous pouvons identifier 4 modes détectables dans le domaine du visible : un mode  $A_{1g}$ , un mode  $E_g$  et 2 modes  $T_{2g}$ . La schématisation de ces modes est proposée sur la *Figure II-11*. Le mode  $A_{1g}$  est le mode de l'étirement isotrope non-dégénéré des octaèdres contenant les sites B et B'. Dans ce mode de vibration, l'octaèdre contenant le site B va s'agrandir tandis que son voisin contenant le site B' va diminuer. Le mode  $E_g$  est un mode doublement dégénéré de l'étirement bidimensionnel des octaèdres oxygène. Dans ce mode, l'octaèdre sera comprimé dans un sens et étiré dans l'autre conduisant à une déformation angulaire. Les deux modes  $T_{2g}$  sont des modes triplement dégénérés correspondant à la flexion des liaisons Pb avec ses voisins. Le mode  $T_{2g}(1)$  est la flexion angulaire entre Pb et les octaèdres B. Le mode  $T_{2g}(2)$  à basse fréquence est le résultat une vibration angulaire de liaison O – Pb – O lorsque les atomes d'oxygène sont attirés différemment par les ions B et B' [Baldinozzi 1995].



*Figure II-11 : Représentation schématique des modes de vibration Raman dans une structure de type  $Fm\bar{3}m$  comme dans le cas du composé PMN*

Liegeois-Duyckaerts et Tarte ont étudié en 1974 les spectres Raman des pérovskites ayant la structure cubique à la température ambiante et ils ont montré que seul l'atome oxygène peut se déplacer dans les modes  $A_{1g}$  et  $E_g$ . Les atomes d'oxygène vibrent selon l'axe  $B' - O - B''$  (où  $B'$  et  $B''$  symbolisent les atomes de Nb et Mg) et les fréquences de ces modes sont déterminées par la force de la liaison  $B' - O$  par rapport à la liaison  $O - B''$  [Liegeois-Duyckaerts 1974]. Nous trouverons donc dans plusieurs travaux une autre manière de décrire ces 2 modes :  $O - B - O$  pour le mode  $E_g$  et  $B - O - B'$  pour le mode  $A_{1g}$ . Les atomes de plomb contribuent aux 2 modes  $T_{2g}$ , qui déforment les octaèdres, tandis que les autres atomes (Nb et Mg) restent immobiles. Les 2 modes  $T_{2g}$  caractérisent donc la liaison  $Pb - O$ . Les positions en fréquence de ces modes sont présentées dans le *Tableau II-3*.

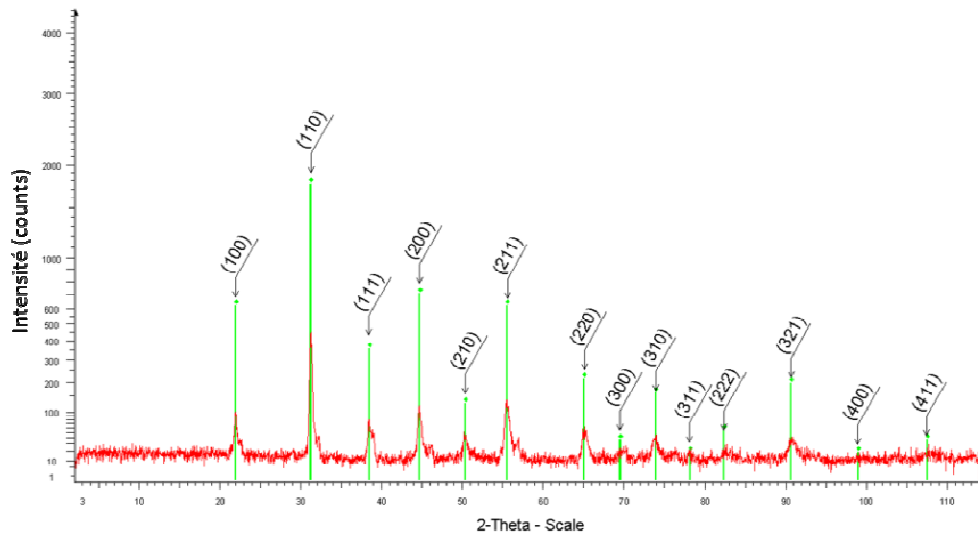
Mode	Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Caractéristique
A <sub>1g</sub>	750 – 800	B' – O – B''
E <sub>g</sub>	500 – 550	B – O – B
T <sub>2g</sub> (1)	250 – 300	Pb – BO <sub>6</sub>
T <sub>2g</sub> (2)	50 – 90	O – Pb – O

(B symbolise Pb, Mg ou Nb ; B' et B'' symbolise Mg ou Nb)

**Tableau II-3 : Signification des modes de vibration du PMN-PT en diffusion de Raman**

Le fait d'être une solution solide avec une forte concentration de PbTiO<sub>3</sub> rend la structure du PMN-PT désordonnée (désordre de composition) et polarisée. Cet effet modifie le spectre Raman du PMN-PT par rapport au spectre Raman du PMN. En effet, les désordres font que un site B n'est plus toujours à côté un site B' et la périodicité est donc rompue. Ce phénomène diminue l'intensité et élargit la largeur de tous les modes de vibration Raman. La position des pics est donc difficile à déterminer et l'observation d'un décalage des pics devient beaucoup plus critique. Afin de mieux comprendre la position des modes de vibration du PMN-PT, nous avons d'abord étudié le spectre Raman de la cible de PMN-PT afin de l'utiliser comme référence.

Lors de la synthèse, la cible de PMN-PT a été dopée avec 10% en excès de PbO lors de l'étape de frittage à 1250°C pour la rendre compacte et disposer d'un excès de plomb lors de la synthèse à haute température des films minces. La masse volumique de la cible obtenue est comparable à celle d'un monocristal de même composition  $M=7,92 \text{ g/cm}^3$ . Le spectre de diffraction des rayons X de la cible ne présente aucune trace des phases parasites dites « pyro-chlores » (voir *Figure II-12*). Le dopage à 10% en PbO effectué pour compenser la perte de PbO volatil lors du dépôt ne présente aucun pic dans ce spectre. Le fait que tous les pics soient doublés montre que la cible n'a pas une structure cubique mais une structure quadratique confirmée par diffusion Raman.



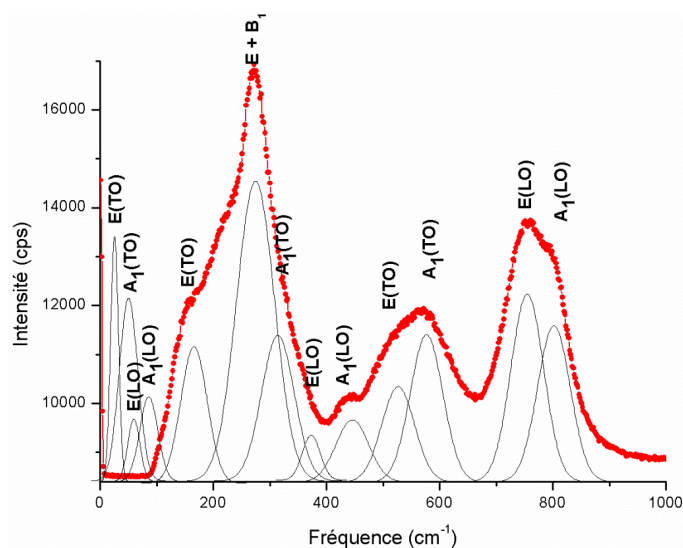
**Figure II-12 : Spectre de diffraction des rayons X de la cible PMN-PT 65/35 + 10%M PbO**

La *Figure II-13* présente les modes de vibrations de la cible de PMN-PT obtenue par diffusion Raman. Le spectre a été mesuré avec le spectromètre Renishaw InVia Reflex muni d'un filtre « notch » qui coupe toutes les fréquences inférieures à 100 cm<sup>-1</sup>, nous ne pouvons donc pas détecter tous les modes à basse fréquence avec cet appareil. Ces modes seront discutés plus en détail en analysant le spectre Raman des couches minces PMN-PT dans le paragraphe **II.3** de ce chapitre. Néanmoins, les modes à



haute fréquence suffisent pour conclure que la structure de la cible est quadratique de groupe d'espace  $P4mm$  et possède 8 modes de vibration : 3 mode  $A_1$ , 4 mode E et 1 mode  $B_1$  [Kania 2006]. Les différences observées par rapport à un spectre de PMN sont l'existence d'épaulements. Selon A. Kania et al., les différences entre le spectre de PMN-PT et le spectre  $Fm \bar{3}m$  de la structure de PMN ne peuvent pas être expliquées par une simple coexistence de phases (PMN et PT séparément). La séparation des modes TO (transversal optique) et LO (longitudinal optique), à cause de la force électrostatique à longue distance comme celle observée dans le cas de  $PbTiO_3$  (mis en évidence par G. Burns et B. A. Scott en 1970 et 1973) [Burns 1970, Burn 1973], semble l'hypothèse la plus raisonnable pour expliquer tous les épaulements.

Cependant en 2007, E. B. Araujo [Araujo 2007] a eu un regard différent et plus simple de ces modes de vibration. Il propose que le mode simple à  $760\text{ cm}^{-1}$  de PMN a été modifié par substitution du magnésium ou du niobium par du titane sur les sites  $B'$  ou  $B''$  associés. Ce mode  $A_{1g}$  dû à l'étirement unidimensionnel de l'octaèdre qui caractérise la liaison  $B' - O - B''$  ( $B', B'' = Mg, Nb$ ) est dédoublé à cause de la présence de  $B', B'' = Ti, Mg, Nb$ . Compte tenu de la masse des éléments considérés, le mode à haute fréquence du doublet correspond à  $Ti - O$  et celui à plus basse fréquence du doublet correspond à  $Mg/Nb - O$ . Les bandes à  $515$  et  $581\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement à  $Nb - O - Nb$  et  $Ti - O - Ti$ , le faible mode à proximité de  $450\text{ cm}^{-1}$  caractérise le mode  $Mg - O - Mg$ , le mode  $T_{2g}$  à  $277\text{ cm}^{-1}$  est un triple mode vibration de  $Pb - BO_6$ . Les deux modes à  $99$  et  $64\text{ cm}^{-1}$  (que nous ne pouvons pas observer ici à cause du filtre « notch ») sont assignés à la vibration  $O - Pb - O$ .



**Figure II-13.** Le spectre Raman de la cible PMN-PT 65/35 dopé 10%M. PbO après frittage  
(Les modes à haute fréquence sont simulés par le logiciel Wire 3.0.  
Les 4 modes à basse fréquence sont ajoutés suivant la définition des modes par A. Kania en 2006).

Jusqu'ici, les modes de vibrations de PMN-PT 65/35 ont été identifiés dans la cible utilisée pour déposer les films de cette étude. Cette identification contribue à une étude approfondie de la structure cristalline de la couche mince de PMN-PT qui est exposée dans la partie suivante.

## II.3. Etude des couches minces de PMN-PT 65/35

### II.3.1. Dépôts de PMN-PT par ablation laser : influence du substrat

Les substrats SrTiO<sub>3</sub> (STO) sont les plus utilisés pour des dépôts des ferroélectriques parce que les paramètres de maille de ce substrat sont très proches de ceux des ferroélectriques. Ce matériau peut également être épitaxié avec une très bonne qualité sur silicium ce qui favorise l'intégration des couches ferroélectriques dans les applications industrielles [Estève 2010]. Néanmoins, une difficulté importante est rencontrée lors du dépôt du PMN-PT sur ces substrats ; il s'agit de l'incorporation des phases pyrochlores. Dans la thèse de Benoît Blein en 2010 [Blein 2010], il a montré que les conditions pour obtenir la bonne phase de PMN-PT est très sensible aux conditions de dépôt. Certains auteurs ont rapporté obtenir une telle couche de très bonne qualité sur des substrats vicinaux de STO [Bu 2001]. Néanmoins, nous avons mis en évidence que la croissance de PMN-PT sur les substrats de MgO est plus favorable que la croissance de PMN-PT sur les substrats STO. Ce point est illustré sur la *Figure II-1* les conditions de préparation des substrats utilisés sont indiquées dans le *Tableau II-4*.

Dépôt PMN-PT	Préparation chimique	Température dépôt	Pression oxygène de dépôt	Recuit
Sur STO	Non	620°C	170mtorr	1heure @ 620°C sous la pression atm
Sur MgO	NH <sub>4</sub> OH 32%:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 28%:H <sub>2</sub> O (1 :1 :100) Recuit @ 600°C pendant 30mins	610°C – 640°	120mtorr – 170mtorr	Pas de recuit

**Tableau II-4. Paramètres de dépôt du PMN-PT sur substrat STO et substrat MgO**

Une autre raison qui rend le substrat MgO plus intéressant est qu'il facilite l'analyse des mesures par diffusion Raman mais aussi autorise des mesures hyperfréquences par la méthode de perturbation à l'aide de résonateurs. Le substrat STO n'est pas compatible avec les applications à haute fréquence car il possède des pertes importantes dans cette gamme de fréquences. La *Figure II-14* présente l'orientation des films minces de PMN-PT déposés sur les substrats monocristallins de MgO orientés <001> et <111>. Nous observons une cohérence dans la croissance du PMN-PT : le PMN-PT s'oriente <001> sur le substrat MgO <001> et il s'oriente <111> sur le substrat MgO <111>. Les traces de la phase pyrochlore sont rarement observées sur substrat de MgO alors que dans le cas de dépôts sur STO on les observe plus systématiquement. Pour les substrats de MgO, les phases pyrochlores sont formées à plus basse température (inférieure à 550°C) et elles sont rarement en coexistence avec la phase pérovskite. La fenêtre de température de dépôt du PMN-PT est aussi plus large, quelques 30°C sur MgO autour de 620°C alors que dans cas du dépôt sur STO la fenêtre est de moins de 15°C pour une température optimisée de 580°C. Afin d'analyser cet effet, nous avons calculé les différences de paramètres de mailles pour chaque substrat par rapport au film déposé. Le résultat de ce calcul est synthétisé dans le *Tableau II-5*.

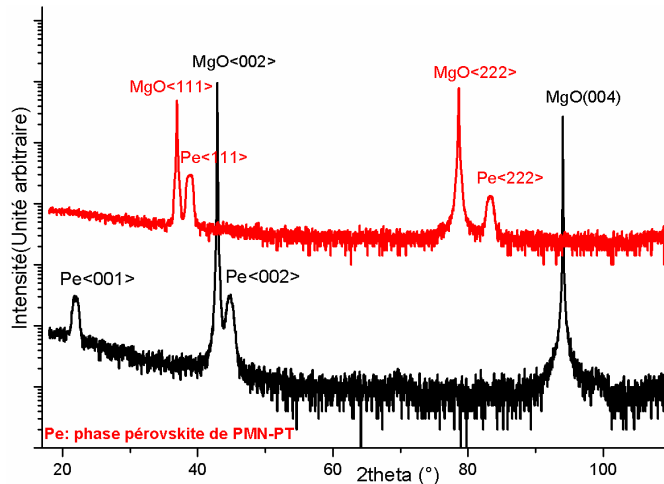


Figure II-14 : Spectre de diffraction des rayons X de PMN-PT déposés sur les substrats MgO <001> et <111>

	STO Cubique Pm-3m a=b=c=3,901Å PDF#01-086-0179	MgO Cubique Fm-3m a=b=c=4,213Å PDF#01-087-0653	Pt Cubique Fm-3m a=b=c=3,923Å PDF#00-004-0802
PMN-PT 65 /35 Cubique a=b=c=4,039Å PDF#04-012-3463 Pyrochlore Pb <sub>3</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>13</sub> Cubique Fd-3m a=b=c=10,56 Å PDF#00-025-0443	3,5% Le film est en compression	-4,1% Le film est en tension	2,95% Le film est en compression
	-4,2% Le film est en tension	-11,3% Le film est en tension	-4,8% Le film est en tension

Tableau II-5 : Calcul de la différence de paramètre de maille du PMN-PT et de la phase pyrochlore Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> sur substrats de MgO et de STO

L'évolution des paramètres de mailles de ces matériaux en fonction de la température est présentée sur la Figure II-7. Le rapport entre ces paramètres de maille ne change pas en fonction de la température parce que les coefficients de dilatation thermique sont très proches d'un matériau à l'autre. Ce qui indique qu'une couche PMN-PT sera toujours en compression lorsqu'elle est déposée sur STO et en tension lorsqu'elle est déposée sur MgO quel que soit la température. La seule contrainte qui domine est la contrainte épitaxiale. Dans le cas sur MgO la couche sera toujours en tension en deçà et au-delà de la température de Curie (ce point a été vérifié lors de l'étude en température du PMN-PT sur MgO avec Gianguido Baldinozzi sur le diffractomètre de l'école Centrale de Paris).

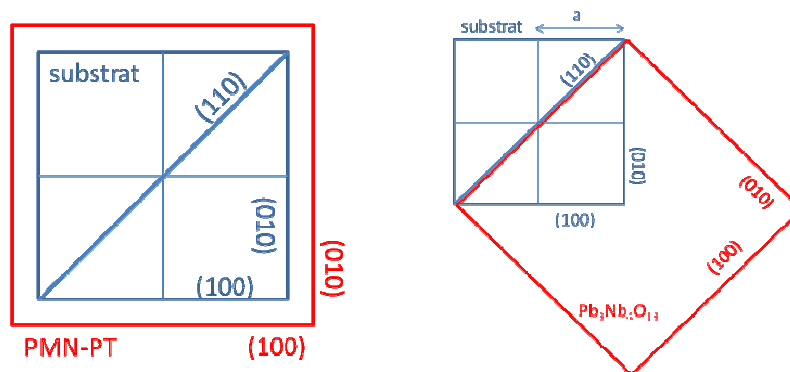
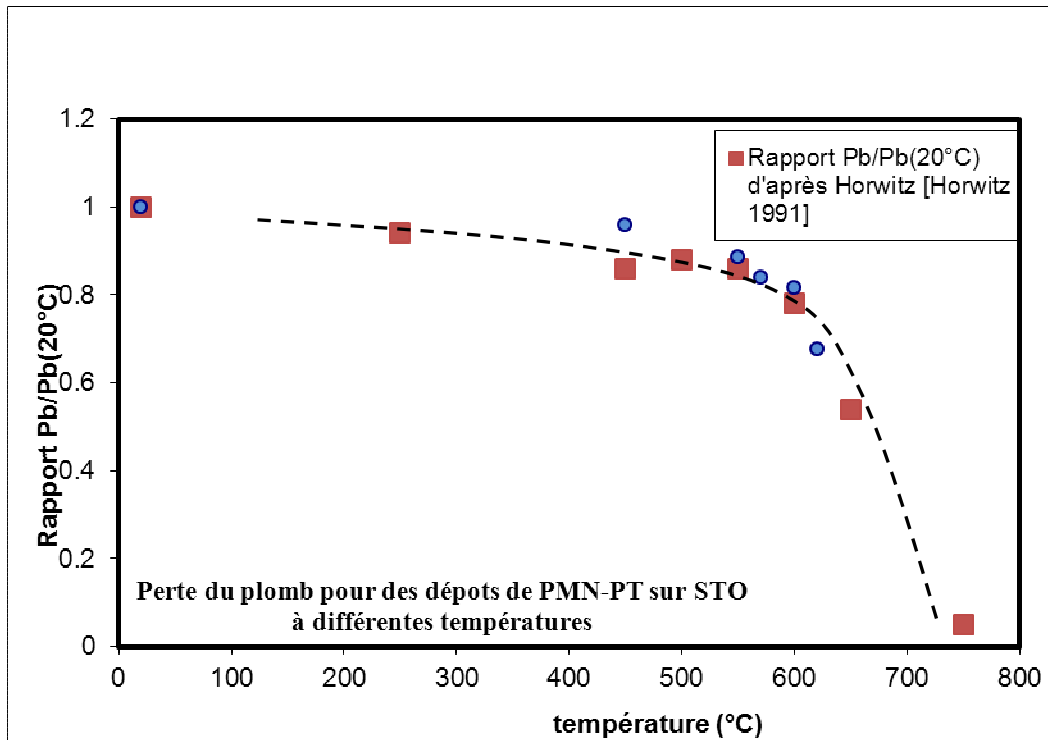


Figure II-15 : Les modes de croissance de PMN-PT et de pyrochlore sur les substrats oxydes MgO et STO

Parallèlement, la composition en plomb est dominée par la pression partielle d'oxygène et la température comme cela est présenté sur la *Figure II-16*.



*Figure II-16 : Evolution du taux de plomb observé dans des films de PMN-PT mesuré par RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) en fonction de la température de dépôt par B. Blein en comparaison avec les mesures dans des films PZT publiée par Horwitz [Horwitz 1991][ Blein 2010]*

Nous remarquons que la fenêtre de dépôt optimale en température se trouve au voisinage de 600°C. Lorsque la composition en plomb est excédentaire (à basse température) la phase la plus stable est la pyro-chlore (communément appelé pyro-chlore basse température). Etant plus stable à basse température, elle est privilégiée par rapport à la phase pérovskite qui nécessite une plus haute température. Néanmoins, les oxydes de plomb sont très volatiles, en surchauffant le substrat pour favoriser la croissance de PMN-PT, nous aurons une perte très importante de la stoechiométrie du plomb. Cet effet favorise les phases déficitaires en plomb qui sont les phases de pyro-chlores à haute température de structure  $A_2B_2O_7$  par exemple [Yoon 2007].

L'identification des phases de pyro-chlores est très compliquée car la quantification atomique d'une couche mince n'est jamais un problème simple et plusieurs phases pyro-chlores ont le même spectre de diffraction X car leurs structures cristallines sont également très proches l'une de l'autre. Il semble que les phases pyro-chlores sont dues au composé PMN parce qu'elles sont très rarement observées pour les dépôts de  $PbTiO_3$  mais nous manquons de données pour confirmer ce point. Cependant, grâce aux spectres de diffraction des rayons X, nous remarquons que la phase pyro-chlore à basse température ( $Pb_3Nb_4O_{13}$ ) est caractérisée par son pic (004) se trouvant autour de  $2\theta=34^\circ$  et la phase pyro-chlore à haute température ( $Pb_2Nb_2O_7$ ) est caractérisée par son pic (222) se trouvant autour de  $2\theta=29,2^\circ$ .

Le paramètre de maille de MgO est plus grand que le paramètre de PMN-PT. Les couches de PMN-PT et Pyro-chlores sont toutes les deux en tension quand elles sont déposées sur le substrat MgO. Mais

l'écart de paramètre de maille entre le MgO et le PMN-PT est plus petit que dans le cas MgO – pyrochlore, la croissance de la phase pérovskite est donc plus favorable sur substrat de MgO.

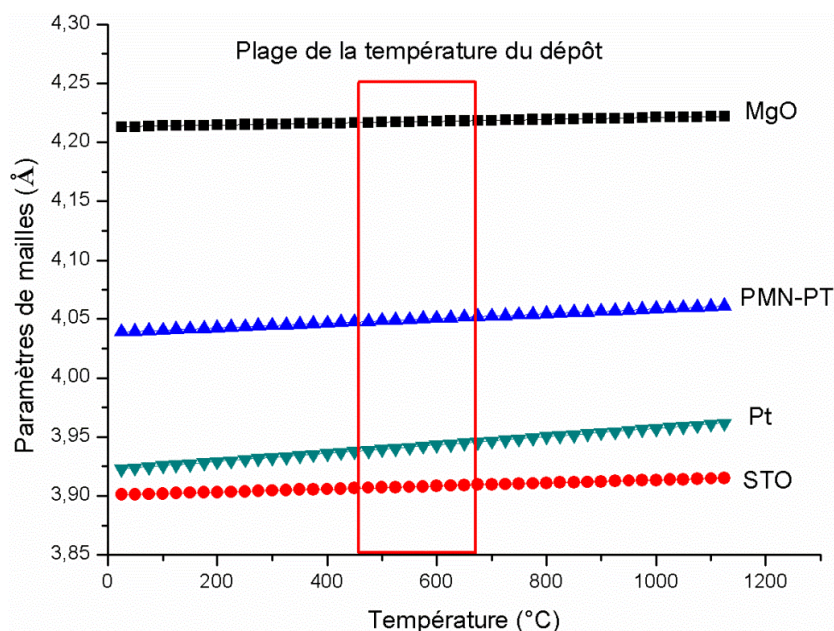


Figure II-17. Evolution des paramètres de maille de MgO, STO, Pt et PMN-PT en fonction de la température.

Pour intégrer le PMN-PT dans la technologie MEMS les dépôts doivent être réalisés sur une électrode métallique telle que du platine ou de l'or. L'écart de paramètre de maille entre le PMN-PT et le platine est plus faible que dans le cas du dépôt de PMN-PT sur STO donc le PMN-PT devrait croître plus facilement sur platine. Cependant, la différence d'énergie de surface et le manque des plans d'oxygène d'accueil en surface nécessitent le dépôt d'une couche d'oxyde d'accrochage. Ce point fait l'objet du paragraphe II.3.3.

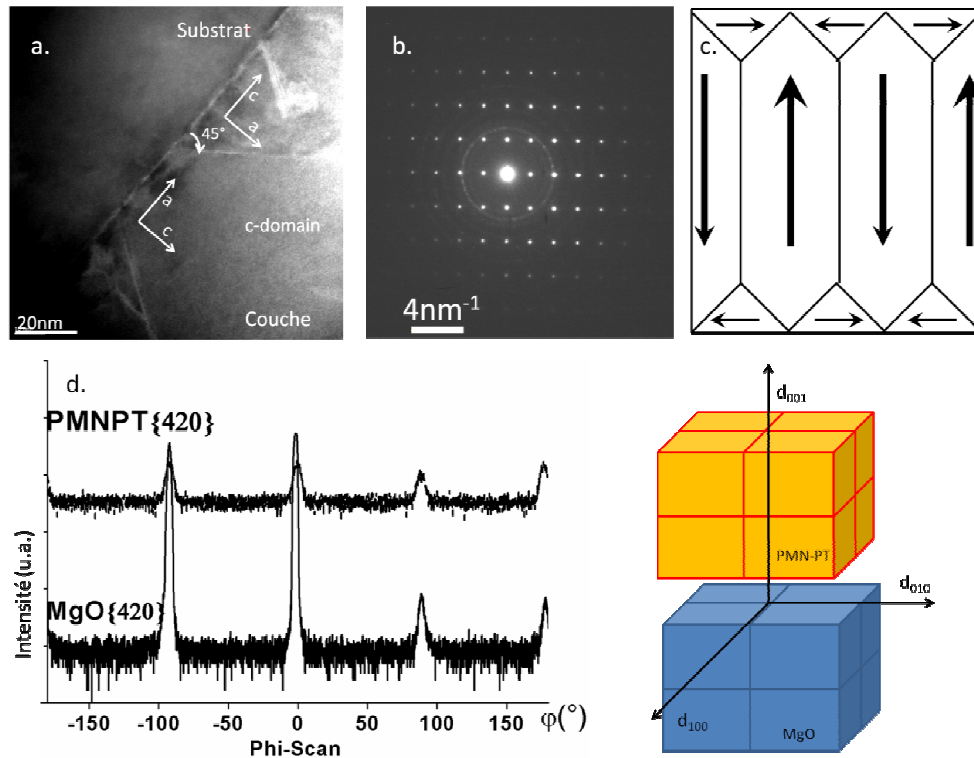
### II.3.2. Structure de la couche mince de PMN-PT (001) sur substrat MgO <001>

Ce paragraphe est consacré à une étude approfondie de la structure cristalline de la couche mince Pme N-PT déposée sur substrat MgO (001). Nous mettons tout d'abord en évidence de la possibilité d'obtenir une couche mince épitaxiale de cette solution solide. Ensuite, nous présentons la manière dont nous exploitons les résultats d'analyse par diffraction des rayons X et analyse Raman.

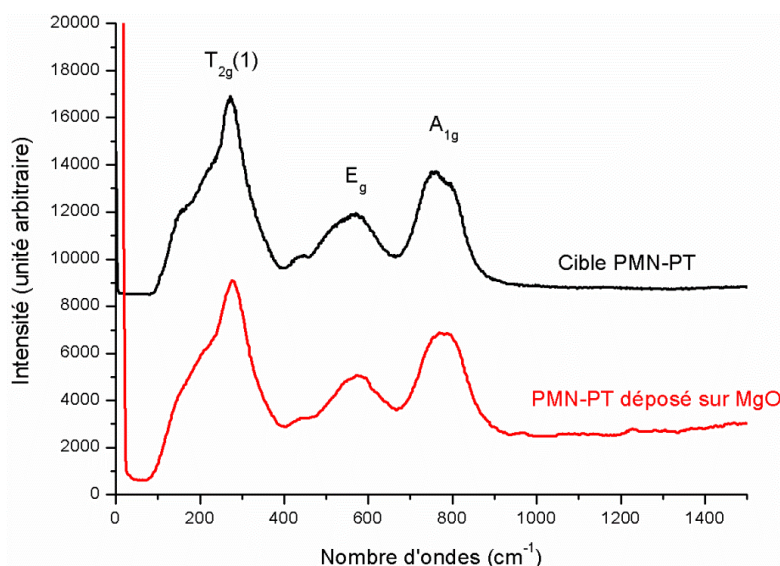
La Figure II-8.d présente la diffraction des rayons X de la famille de plan oblique {420}. La superposition des 4 pics de cette famille de la couche et du substrat démontre le mode de croissance « cube sur cube » de PMN-PT sur substrat MgO. Les images par microscopie électronique à transmission Figure II-8.a et la Figure II-8.b confirme la relation épitaxiale de la croissance du PMN-PT sur substrat de MgO.

La coexistence des deux domaines de PMN-PT : c – domaine et a – domaine est clairement visible sur la Figure II.8.a. Ces domaines sont réellement des macles générées par une transformation de symétrie axiale dont l'axe de symétrie est [101]. Ce phénomène forme dans la couche de PMN-PT des domaines à 90° et à 180° de la même manière qu'ils se forment dans les monocristaux de PMN-PT – phase quadratique [Davis 2006, Yu 2005]. La formation de ces domaines est présentée sur la Figure II-8.c. Nous concluons dans un premier temps grâce à l'analyse par diffraction des rayons X

que notre couche mince PMN-PT est épitaxialement déposée et que sa structure cristalline qui est probablement quadratique avec les paramètres  $a$  et  $c$  restant très proches de sorte que nous n'observons pas la séparation des pics ni dans le scan  $\theta$ - $2\theta$  ni dans la cartographie de réseau réciproque.



**Figure II-18. Signature de l'épitaxie de la couche mince de PMN-PT sur MgO**  
**a. Image par microscopie électronique à transmission sur une coupe transversale PMN-PT//MgO**  
**b. Image de diffraction électronique à l'interface de la couche PMN-PT et substrat MgO**  
**c. Schéma des domaines dans une structure quadratique de PMN-PT  $\langle 001 \rangle$**   
**d. La croissance « cube-sur-cube » de PMN-PT sur substrat MgO attestée par la diffraction des rayons X de la famille  $\{420\}$  en fonction de l'angle  $\phi$**



**Figure II-19 : Diffusion Raman (avec un filtre « notch ») de la cible de PMN-PT 65/35 et de la couche de PMN-PT déposée sur MgO**

La Figure II-9 présente les résultats de diffusion de Raman du PMN-PT déposé sur substrat MgO en comparant avec celui de la cible. Nous observons un bon rapport d'intensité de tous les pics, ce qui signifie une invariance de la stoechiométrie. L'épaisseur analysée par effet Raman pour les oxydes est supérieure au micromètre, or l'épaisseur de notre couche est 250 nm, nous devrions pouvoir détecter le signal d'une phase parasite même si celle-ci se situe à l'interface entre la couche et le substrat. Aucune anomalie n'est visible, la couche mince ne contient aucune trace d'une autre phase que la phase pérovskite. Les analyses Raman effectuées à l'échelle microscopique (à l'aide d'un objectif x100) à plusieurs endroits à la surface de l'échantillon ne provoquent pas un changement significatif de l'intensité des modes de vibration. La couche est donc, déposée de manière homogène sur une surface de 10 x 10mm<sup>2</sup>.

Néanmoins, contrairement à la cible qui est une céramique avec aucune orientation préférentielle, le film étudié est orienté et donc plus sensible à la polarisation du faisceau incident. Nous ne pouvons pas utiliser la cible comme une référence pour interpréter des analyses de la couche avec le faisceau polarisé. Nous avons utilisé les études Raman des monocristaux de PMN-PT et les couches minces de PMN-PT(001)/MgO(001) déposés par Houssny Bouyanfif en 2005 à Amiens. Il a montré dans son travail de thèse que la structure de la couche de PMN-PT déposée sur substrat MgO est quadratique et non pas monoclinique ou cubique [Bouyanfif 2011] en comparant le spectre Raman de la couche mince avec les spectres Raman d'un monocristal de PMN-PT à ses différents états structuraux. La phase monoclinique a les mêmes signaux Raman pour les 2 modes de polarisation tandis que la phase cubique présente des modes très intenses à basse fréquence. Les spectres Raman de couche mince ressemble plus à ceux de la structure quadratique (T) du monocristal. La prédiction de la structure cristalline de la couche mince PMN-PT déposée sur MgO due aux analyses précédentes est ainsi confirmée. La couche mince PMN-PT (001)/MgO (001) est quadratique (et aussi pseudo-cubique parce que les paramètres a et c sont très proches) à la température ambiante.

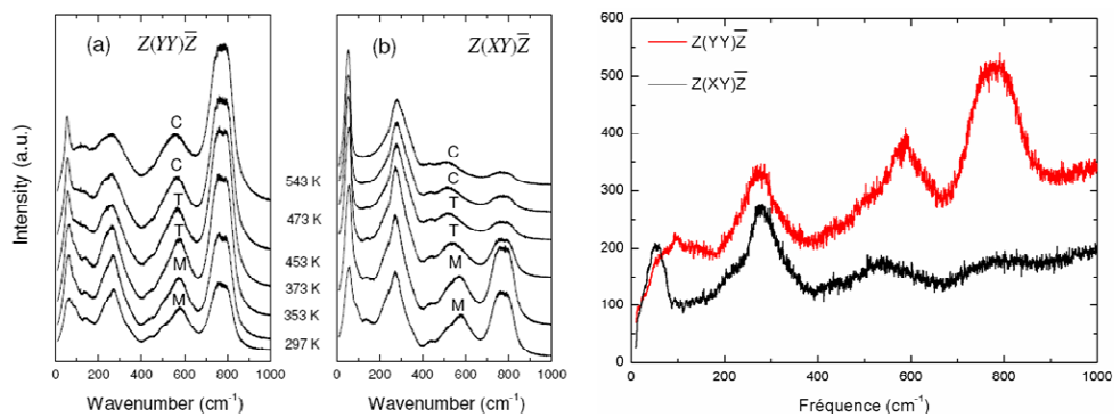


Figure II-20 : La diffusion Raman d'un monocristal de PMN-PT (gauche) à ses différents états structuraux et de la couche mince de PMN-PT/MgO (à droite)

Nous pouvons considérer chaque mode de vibration comme le résultat de l'équation suivante :

$$[R] = [F][S]$$

avec :  $[R]$  : matrice caractérisant les modes de vibration Raman

$[F]$  : matrice caractérisant le faisceau incident

$[S]$  : matrice caractérisant la symétrie du cristal

Selon cette équation, les modes de vibration Raman détectables sont le résultat d'une contribution entre le faisceau incident et la symétrie du réseau atomique. En utilisant un faisceau polarisé, nous sélectionnons donc certains modes de vibration. Le PMN-PT n'est pas un cubique parfait  $A_2BB'O_6$  mais un monoclinique dont les trois paramètres  $a, b, c$  sont très proches et les trois angles sont également proches de  $90^\circ$ . Nous ne pouvons pas éliminer ou sélectionner d'une manière définitive un mode de vibration à cause des désordres intrinsèques à cette structure. Ce phénomène implique que nous ne pouvons observer qu'une simple diminution de l'intensité du signal accompagnant ou non un certain élargissement des pics. Après avoir étudié les analyses Raman sur le monocristal PMN-PT, nous pouvons conclure que la polarisation verticale  $Z(YY)\bar{Z}$  favorise les modes à haute fréquence, tandis que la polarisation horizontale  $Z(XY)\bar{Z}$  sélectionne les modes à basse fréquence.

La description de E.B. Araujo (voir paragraphe II.2.2.2) ne nous permet pas d'expliquer la différence des modes de vibration entre les deux spectres obtenus pour les deux polarisations du faisceau  $Z(YY)\bar{Z}$  et  $Z(XY)\bar{Z}$ . Les modes de vibration décrits par A. Kania correspondent aux vibrations des octaèdres indépendamment du mécanisme de substitution (du magnésium ou du niobium par du titane) proposé par E.B. Araujo. Nos résultats sont en accord avec la description de Kania [Kania 2006]. Le mode  $E+B_1$  à  $240\text{ cm}^{-1}$  est un mode triplement dégénéré qui symbolise l'étirement tridimensionnel de l'octaèdre  $BO_6$ , il dépend donc très peu de la polarisation du faisceau incident. L'intensité de ce mode reste stable et sa position ne change pas dans les spectre  $Z(YY)\bar{Z}$  et  $Z(XY)\bar{Z}$ . Le mode de polarisation  $Z(YY)\bar{Z}$  sélectionne les modes unidimensionnels A non-dégénérés et le mode de polarisation  $Z(XY)\bar{Z}$  sélectionne les modes bidimensionnels E doublement dégénérés. L'intensité des modes E a été beaucoup atténuée par l'orientation de la couche elle-même (c'est aussi le cas pour le monocristal). C'est la raison pour laquelle en comparant avec le spectre Raman de la cible (voir Figure II-13), les modes de vibrations de la couche semblent séparés selon les modes de polarisation du faisceau incident. En effet, non seulement l'intensité a été changée mais aussi les positions de ces pics ne se retrouvent plus aux mêmes endroits dès que nous changeons le mode de polarisation parce que ils ne sont pas tout simplement les mêmes modes sélectionnés. Ces remarques sont très importantes



pour étudier les couches minces réalisées sur des substrats métallisés où l'orientation et la texturation de la couche sont beaucoup moins faciles à interpréter.

### II.3.3. Dépôts de PMN-PT sur les substrats métallisés

#### II.3.3.1. Motivations

Nous avons étudié ensuite des dépôts de PMN-PT avec les substrats silicium orientés  $\langle 001 \rangle$  couverts en surface par une couche d'oxyde  $\text{SiO}_2$  amorphe d'épaisseur  $2 \mu\text{m}$ . Ces substrats de haute résistivité sont les substrats les plus courants pour les applications MEMS. Déposer les films de PMN-PT sur un tel substrat silicium oxydé et métallisé est un point important pour aller jusqu'à la réalisation du MEMS. Néanmoins, à cause de la couche d'oxyde amorphe, les couches de PMN-PT sont difficilement obtenues texturées et dans la plupart des cas, nous observons un mélange des orientations lorsque nous déposons les ferroélectriques (PMN-PT, PZT ou  $\text{BaTiO}_3$ ) sur les substrats  $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti/Pt}$  même en utilisant des couches d'interface [Safari 1995]. Plusieurs travaux ont également été conduits sur le dépôt de PMN-PT ou de PZT déposés sur les substrats silicium métallisés par ablation laser, pulvérisation cathodique, évaporation ou sol-gel en utilisant ou non des couches de nucléation, avec ou pas de procédé de recuit. Malgré les résultats très divers de ces travaux, l'obtention d'une telle couche ferroélectrique épitaxiale n'a pas été reportée sur substrat de  $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti/Pt}$ . Nous cherchons donc à améliorer le plus possible la qualité et également à contrôler l'orientation de notre couche mince pour que le procédé de fabrication soit reproductible. La couche de platine déposée sur silicium oxydé est poly-cristalline, nous avons voulu étudier la croissance du PMN-PT sur un film de platine monocristallin, pour cela nous avons utilisé une couche de platine épitaxiée sur le saphir – C.

Des couches minces de platine et d'or peuvent être obtenues par croissance épitaxiale de manière reproductible en utilisant un dépôt en deux étapes par pulvérisation cathodique avec un porte substrat chauffé à  $600^\circ\text{C}$  pour le platine et  $400^\circ\text{C}$  pour l'or. Cette partie de travail est prise en charge par Cyrille Deranlot et Yves Lemaître de l'unité mixte CNRS/THALES. D'autre part, le substrat de saphir, de par ses pertes très faibles dans le domaine des hyperfréquences, est compatible avec des applications MEMS-RF et peut complètement remplacer les substrats de silicium oxydé dans le fonctionnement normal de ces dispositifs. Cette étape préalable nous a permis de trouver de bonnes conditions (les conditions des dépôts, le choix de la couche d'accrochage, le choix de l'orientation ...) pour travailler après sur  $\text{Si/SiO}_2$  où l'obtention d'une bonne phase de PMN-PT sera fortement influencé par le fait que la couche silice soit amorphe et l'obtention de l'orientation préférentielle unique de la couche PMN-PT sera plus délicate.

Sur les substrats saphir  $\langle 006 \rangle$ , les couches minces métalliques s'orientent  $\langle 111 \rangle$ . Dans le cadre de ma thèse, l'intérêt d'avoir une couche métallique en or impose des contraintes structurales de la couche métallique. En particulier une couche d'or de plusieurs centaines de nanomètres est requise pour réaliser la ligne radio-fréquence. La croissance de PMN-PT sur or est impossible pour des raisons de texturation et de nature chimique d'interface. La structure saphir/Pt/Au/Pt a donc été envisagée sous forme épitaxiale sur saphir pour étudier la croissance de PMN-PT et en faire une électrode métallique pour le MEMS-RF. La couche mince d'or possède la même structure cristalline que la couche du platine sur les substrats de saphir et aussi sur les substrats de  $\text{Si/SiO}_2$  (ces analyses font partie de la croissance métallique et ne seront pas présentés ici), une petite différence de l'état de contrainte peut différencier la structure saphir/Pt/Au/Pt de la structure saphir/Pt, mais il ne change pas l'écart de paramètre de maille entre la couche métallique et le PMN-PT. Le PMN-PT reste toujours en état de

compression lorsqu'il est déposé sur un substrat métallisé par du platine ou de l'or. On s'attend à ce que la structure des couches minces soit la même lorsque nous remplaçons la structure saphir/Pt par la structure saphir/Pt/Au/Pt. Des expériences menées pour cette étude ont prouvé que non seulement la cristallisation de la couche métallique mais aussi l'existence d'une couche d'accrochage fixent la qualité de la couche ferroélectrique. Pour clarifier ce phénomène, nous présentons ci-dessous la caractérisation d'une couche PMN-PT déposée sur les substrats Pt<111>/saphir-C sans et avec la couche d'accrochage. A. Ferri a rapporté des études sur l'électrode LiNbO<sub>3</sub> qui aide à améliorer la croissance de PMN-PT [Ferri 2007]. La couche d'accrochage que nous avons utilisé est La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> qui est aussi une couche conductrice.

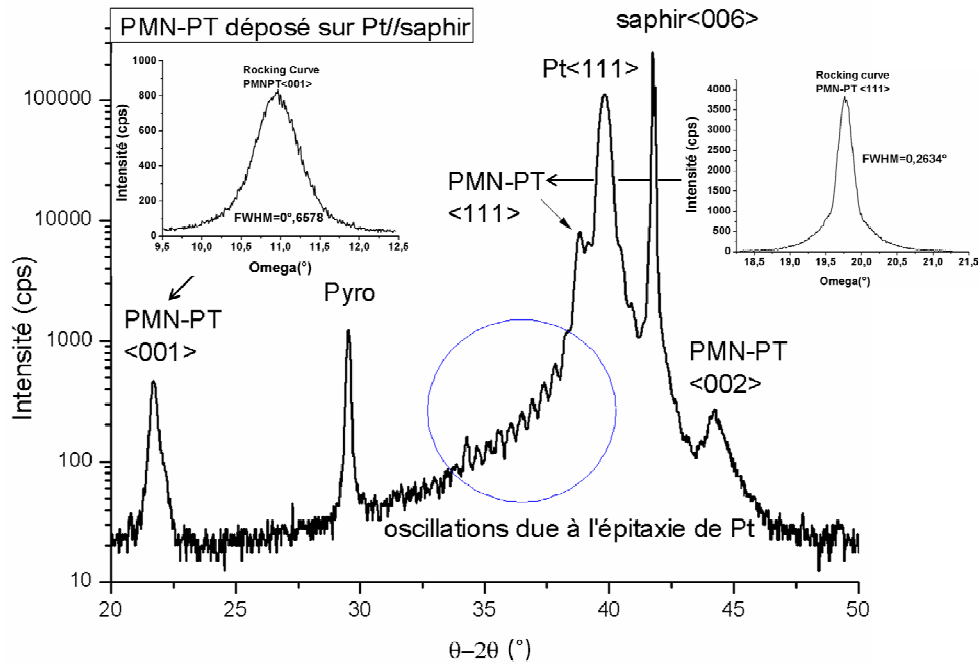
Sachant que l'énergie de surface du métal est plus grande que l'énergie de surface des oxydes, nous avons fourni moins énergie thermique pour les dépôts de PMN-PT sur les substrats métallisés que sur les substrats oxydes. Le procédé d'amélioration de la qualité de la couche de PMN-PT et de la couche d'accrochage en variant la température du porte-substrat et la pression d'oxygène du dépôt et en gardant la même distance cible-substrat suit le procédé d'optimisation des conditions de dépôt sur les substrats MgO. Les conditions de dépôt de ces couches sont présentées dans le *Tableau II-6*.

Substrats	Dépôt	Température	Pression	Recuit
Pt//Saphir ou Pt//Au//Pt//Saphir	PMN-PT (sans LSMO)	570°C	170mtorr O <sub>2</sub>	570°C@300torr@30mins
	LSMO	580°C	120mtorr O <sub>2</sub>	Dépôt PMN-PT à la suite
	PMN-PT (après dépôt LSMO)	570°C	170mtorr O <sub>2</sub>	570°C@300torr@30mins
Si/SiO <sub>2</sub> /Ta/Pt ou Si/SiO <sub>2</sub> /Ta/Pt/Au/Pt	PMN-PT (sans LSMO)	550°C	170mtorr O <sub>2</sub>	550°C@300torr@30mins
	LSMO	580°C	120mtorr O <sub>2</sub>	Dépôt PMN-PT à la suite
	PMN-PT (après dépôt LSMO)	570°C	170mtorr O <sub>2</sub>	570°C@300torr@30mins

*Tableau II-6 : Conditions de dépôt des couches minces sur substrats métallisés*

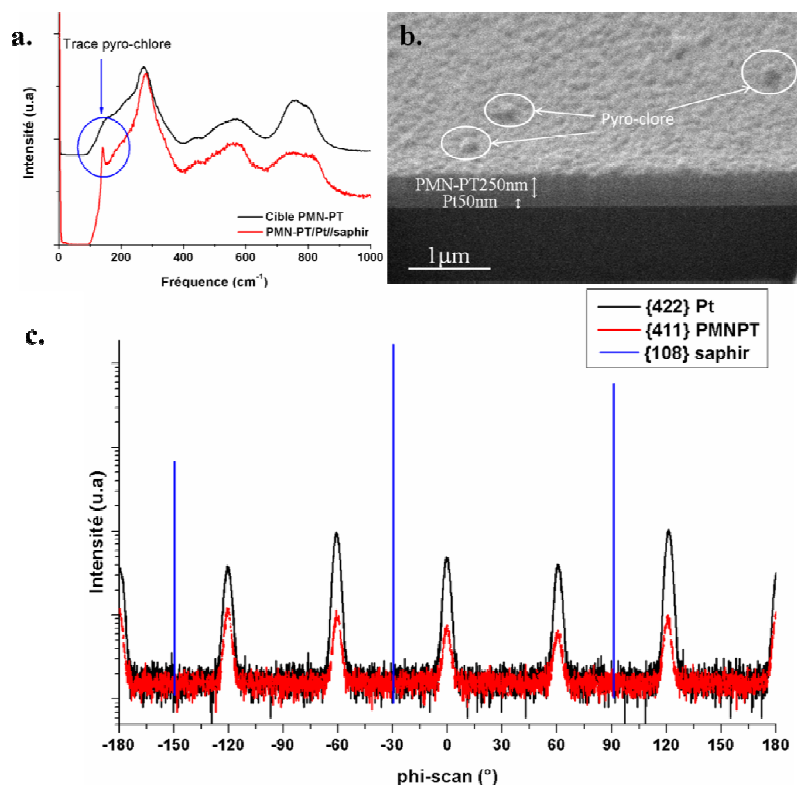
### II.3.3.2. Couche mince PMN-PT sur les substrats Saphir/Pt sans couche d'accrochage

Les couches minces de PMN-PT s'orientent <001> et <111> sur saphir mais des trace de phase pyro-chlore sont toujours détectée. La *Figure II-21* et la *Figure II.22.c* présentent les résultats de la diffraction des rayons X de 250nm de PMN-PT déposée sur 50 nm Pt//saphir. Les oscillations de taille finie autour du pic de Pt <111> attestent de la parfaite épitaxie du platine sur substrat saphir -C.



**Figure II-21 : Diffraction des rayons X de la couche mince PMN-PT déposée sur Pt//saphir. Les deux inserts présentent les scans en oméga « Rocking Curve »**

Les deux orientations de la structure pérovskite n'ont pas la même qualité de croissance. La largeur à mi-hauteur d'un oméga-scan du pic de PMN-PT<001> est deux fois et demie plus large que celle du pic de PMN-PT<111>. L'orientation <111> de la couche Pt monocristalline favorise donc la croissance de l'orientation <111> de la phase pérovskite mais elle n'interdit pas non plus l'orientation <001>. La *Figure II-22.c* présente le phi-scan qui permet de conclure à une croissance « cube-sur-cube » du PMN-PT<111>//Pt<111>//saphir<006> où la pérovskite prend la symétrie du platine. Si le PMN-PT croît suivant l'orientation <111> sur le substrat platine, la croissance pourra donc être épitaxiale. Nous remarquons que la qualité de l'orientation <001> est aussi améliorée par la monocristallinité du platine (FWHM=0,65° contre 0,9° quand le substrat est MgO et 1,4° quand le substrat est silicium métallisé). Malgré les deux orientations, la couche de PMN-PT déposée sur Pt//saphir reste une très bonne couche ferroélectrique avec un cycle d'hystérésis correct (les résultats de la mesure électrique seront présentés dans le **chapitre III**). Néanmoins, la bonne qualité de la couche de platine ne peut pas supprimer la présence résiduelle de la phase pyro-chlore. La *Figure II-22.a* du spectre Raman obtenu, montre la présence de cette phase parasite au travers du pic très fin à 140 cm<sup>-1</sup> qui correspond à une forte concentration d'oxyde de plomb similaire à la structure du α-PbO [Kanai 1996].



**Figure II-22 : Analyse de la couche de PMN-PT/Pt/saphir**  
**a. Analyse Raman      b. Image d'un coupe transverse FIB-MEB**  
**c. Diffraction des rayons X – Phi-scan**

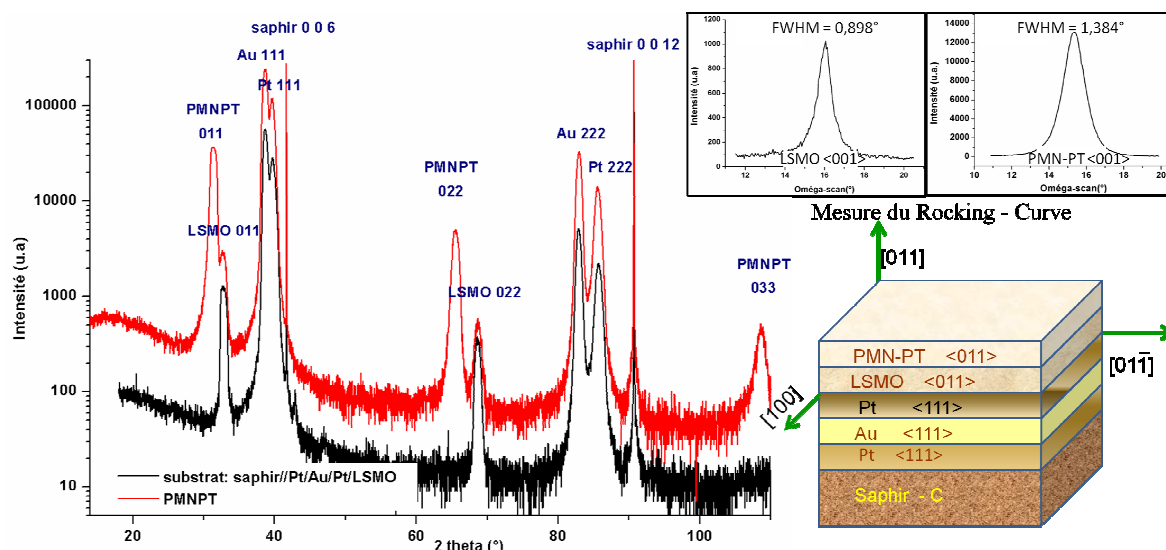
Les analyses par microscopie électronique à balayage présentent des filots visibles à la surface de la couche (*Figure II-22.b*) que nous associons à la phase pyro-chlore, de structure colonnaire ils apparaissent aux joints-de-grains de la phase pérovskite [Bu 2001]. Ces anomalies de surface influencent très peu la rugosité de la couche mince (RMS = 5,4 nm), ce type de film sera utilisable pour la technologie MEMS dans l'hypothèse où la phase pyro-chlore ne détériore pas les propriétés diélectriques du matériau. En effet, comme sera montré dans le chapitre III, cette incorporation de pyro-chlore augmente fortement le courant de fuite de l'échantillon. Nous devons donc, éviter cette phase parasite pour améliorer les propriétés diélectriques de la couche ferroélectrique. Nous effectuerons par la suite une étude visant à améliorer la qualité de ces couches en utilisant une couche d'accrochage.

### II.3.3.3. Couche mince de PMN-PT sur les substrats Saphir/Pt avec couche d'accrochage

La couche d'accrochage choisie est le  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{MnO}_3$  (LSMO) pour deux raisons : premièrement, elle est une couche conductrice donc elle n'ajoute pas de pertes diélectriques pour les dispositifs MEMS, deuxièmement, elle a une structure flexible qui s'adapte plus facilement aux substrats métallique. Expérimentalement, les essais que nous avons effectués montrent que LSMO améliore la qualité des couches ferroélectriques que les pérovskites  $\text{SrTiO}_3$  ou  $\text{SrRuO}_3$ .

Afin d'optimiser la croissance de PMN-PT, la couche d'accrochage est déposée juste avant le dépôt de PMN-PT. La *Figure II-23* présente les résultats de la diffraction des rayons X de la structure 250 nm PMNPT // 40 nmLSMO // 20 nmPt // 50nmAu // 20 nmPt // saphir. Les essais effectués sur les substrats Pt/saphir sans la couche d'or présentent les mêmes résultats. En effet, dès que les couches métalliques sont épitaxiales, la couche d'or n'influence pas la qualité de la couche ferroélectrique.

Différent des essais sur Pt/saphir, l'utilisation de la couche LSMO change complètement le mode de croissance du PMN-PT. La couche de PMN-PT suit l'orientation  $\langle 011 \rangle$  de la couche LSMO et ceci est la seule orientation observée par la diffraction des rayons X. Les Oméga-scans de ces deux pics restent relativement large par rapport à la largeur des pics de la couche PMN-PT déposée sur le substrat Pt/saphir sans couche d'accrochage. L'écart de paramètre de maille est plus difficile à calculer pour les plans (011) de la couche d'accrochage puisque dans ce cas un plan d'ordre 2 (comme le plan (011)) croît sur un plan d'ordre 3 (plans (111)).

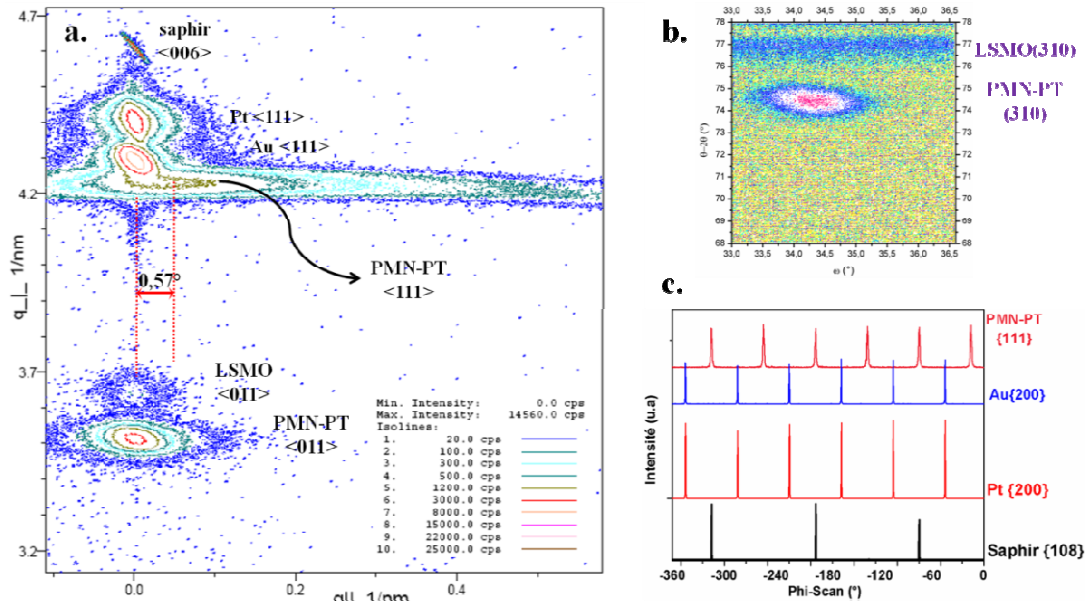


**Figure II-23.** Spectre de diffraction des rayons X de 250 nm de PMN-PT déposé sur substrat LSMO/Pt/Au/Pt/saphir. Les inserts présentent le scan en oméga du LSMO dans la direction  $\langle 001 \rangle$  (insert gauche) et du PMN-PT dans la direction  $\langle 011 \rangle$  (insert droit).

L'ensemble de la couche d'accrochage et de la couche pérovskite reste bien texturé sur le substrat métallisé. L'orientation  $\langle 011 \rangle$  du PMN-PT et du LSMO est parfaitement alignée avec l'orientation  $\langle 111 \rangle$  du platine, de l'or et l'orientation  $\langle 006 \rangle$  du saphir-hexagonal. En augmentant l'épaisseur de la couche ferroélectrique de 250 nm à 400 nm, nous observons l'apparition de l'orientation  $\langle 111 \rangle$  avec une très faible intensité (voir Figure II-24.a). Cette orientation ne s'aligne pourtant pas avec l'orientation  $\langle 111 \rangle$  des couches métallique comme dans le cas de la croissance sur Pt/saphir sans couche d'accrochage (un angle de décalage de  $0,57^\circ$  a été détecté). Le rôle de la couche d'accrochage pour modifier l'orientation de la structure pérovskite est démontré. La direction  $\langle 111 \rangle$  n'est pas l'orientation la plus favorable de la croissance de PMN-PT avec l'existence de la couche tampon LSMO, l'orientation  $\langle 011 \rangle$  est dans ce cas la plus favorable.

A cause de sa faible épaisseur, aucune diffraction sur des plans obliques de LSMO n'a été observée. La Figure II-24.b montre bien que les plans obliques (310) de PMN-PT ont bien été trouvés tandis que ceux du LSMO conduisent à une signature très large. Nous pensons qu'avec 40 nm d'épaisseur, le LSMO est bien texturé hors du plan mais très mal orienté dans le plan. Malgré cette mauvaise texturation de la couche d'accrochage, la couche de PMN-PT présente une parfaite croissance « cube-sur-cube » sur le substrat métallisé (voir Figure II-24.c). Plus curieusement, la direction  $\langle 011 \rangle$  est un axe d'ordre 2, une rotation autour de cet axe génère normalement des familles de plans d'ordre 2 (le phi-scan contient 2 ou 4 pics). A titre d'exemple, avec une couche orientée  $\langle 011 \rangle$ , la projection des plans (111) sur les plans (011) dans le réseau réciproque seront des plans (100), les plans harmoniques de ces plans en tournant en phi seront les plans  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ . Afin de pouvoir observer ces plans

obliques, il nous faut incliner notre échantillon d'un angle  $\chi = 35,265^\circ$  pour ramener ces plans aux plans de diffraction. Les 6 autres plans de la famille  $\{111\}$  (dont 4 sont perpendiculaires aux plans (011) n'ont pas le même l'angle  $\chi$  avec la direction  $\langle 011 \rangle$ , ils ne seront pas présentés dans le phi-scan des plans (111). Le phi-scan doit contenir 2 pics se décalant de  $180^\circ$  selon son ordre de symétrie géométrique. La symétrie d'ordre 2 de l'orientation  $\langle 011 \rangle$  de la couche mince PMN-PT a été rapportée par L. Krishna en 2009 avec le dépôt de PMN-PT sur le substrat saphir -R. Dans le cas de notre couche, 6 pics de la famille  $\{111\}$  ont été observés quand nous tournons de  $360^\circ$  en phi, les positions des pics se décalent de  $60^\circ$  exactement comme la structure de symétrie d'ordre 3 du Pt  $\langle 111 \rangle$ . Ce point est maintenant discuté.



**Figure II-24 : Les analyses par diffraction des rayons X de la structure PMN-PT/LSMO//Pt//Au//Pt//saphir :**  
 a. La cartographie de réseau réciproque hors du plan d'un film de 400 nm de PMN-PT  
 b. La cartographie de réseau réciproque autour le plan oblique (310) d'un film de 250nm de PMN-PT  
 c. Structure « cube-sur-cube » démontrée par les mesures de phi-scans

Nous proposons une hypothèse pour interpréter ces résultats. En effet, si nous considérons le LSMO comme un composé pseudo-cubique, l'ordre de symétrie de cette structure ne nous permet pas d'expliquer cette observation. Nous avons reconstruit les mailles de LSMO en utilisant la structure rhomboédrique R-3c, du platine cubique face centré et du PMN-PT pseudo cubique P4mm. Mais les accords de maille de ces différentes structures n'ont pas pu être établis. L'hypothèse la plus raisonnable est l'existence des domaines de  $60^\circ$  suivant certains plans cristallins. Ces plans forment également des parois de domaines à  $60^\circ$  dans la couche mince de PMN-PT. L'enchaînement des grains ayant des parois de  $60^\circ$  transforme l'axe  $\langle 011 \rangle$  de PMN-PT en un axe de symétrie d'ordre 6. C'est la seule hypothèse qui permet d'observer 6 harmoniques de la famille  $\{111\}$  lors d'une rotation en phi.

Cependant, nous ne sommes pas encore parvenus à identifier l'indice de ces plans cristallins qui forment ces domaines. Ce mécanisme a cependant déjà été observé pour l'orientation  $\langle 011 \rangle$  des couches minces ferroélectriques. S. Yamazoe a rapporté avoir observé les domaines à  $60^\circ$  et  $90^\circ$  dans les couches minces anti ferroélectrique  $\text{NaNbO}_3$  orienté [001] en 2011 [Yamazoe 2010]. Ces types de parois de domaines ont été également observés pour les plans (011) des monocristaux  $\text{KTiNbO}_3$  et  $\text{BaTiO}_3$  [Merz 1954]. Pour l'instant, notre hypothèse est cohérente avec l'ensemble des résultats analysés.

Non seulement la couche de LSMO contrôle l'orientation de la couche ferroélectrique mais son existence supprime complètement les phases parasites. Lorsque nous travaillons avec une plage de température de dépôt plus grande, entre 560°C et 600°C, en utilisant LSMO comme couche d'accrochage, aucune trace de pyro-chlore n'a été détectée que ce soit par la diffraction des rayons X ou par la spectroscopie Raman (voir *Figure II-25.b*). Seul le rapport quantitatif entre l'orientation  $\langle 011 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  et la qualité de la couche ferroélectrique varie. Nous pouvons conclure que l'orientation  $\langle 011 \rangle$  de LSMO ne favorise ni la croissance des pyro-chlores ni l'orientation  $\langle 001 \rangle$  de la phase pérovskite. Dans le contexte d'amélioration de la croissance, supprimer les phases pyro-chlores impose de ne pas avoir la direction de croissance  $\langle 001 \rangle$  comme direction favorable. C'est l'orientation  $\langle 011 \rangle$  (ou  $\langle 111 \rangle$ ) du PMN-PT qui nous apportera la meilleure qualité de croissance dans ce que nous avons observé jusqu'ici suivant que l'on utilise une couche d'interface ou non sur platine épitaxié.

Ayant une couche texturée de 250 nm de PMN-PT/LSMO/Pt/Au/Pt/saphir avec une seule orientation  $\langle 011 \rangle$ , nous nous sommes intéressés à déterminer la transition de phase de cette structure afin de comparer avec celle de l'orientation  $\langle 001 \rangle$  de la couche mince PMN-PT étudiée dans plusieurs travaux.

La *Figure II-26* présente cette étude par diffraction des rayons X, la *Figure II-27* et la *Figure II-28* présentent l'étude par diffusion Raman en fonction de la température avec un faisceau polarisé. Nous analysons d'abord le résultat de l'analyse de diffraction des rayons X.

Le changement du coefficient de dilatation thermique calculé à partir de l'évolution de  $d_{011}$  nous renseigne sur la transition de phase. Nous avons trouvé trois changements de la pente de l'évolution  $d_{011}$  en fonction de la température : à 340 K, à 470 K et à 600 K. Ces changements peuvent correspondre respectivement aux transitions de phases Monoclinique – Tétraonal, Tétraonal – Cubique et la disparition des désordres associée à la température Burns [**Burns 1980**] (la température de Burns est la température à partir de laquelle, il n'y a plus de désordre dans les ferroélectriques).

Nous rappelons que la couche mince de PMN-PT est toujours en compression dès qu'elle est déposée sur des substrats métalliques même en utilisant la couche d'accrochage de LSMO. Cette contrainte fait que la couche ne peut pas se dilater librement dans le plan, la dilatation se fait plus facilement hors du plan. C'est la raison pour laquelle nous avons observé une dilatation thermique plus importante par rapport à celle observée dans le monocristal. Plus curieusement, le coefficient thermique de la couche mince de PMN-PT est encore plus important que ceux des métaux particulièrement après la transition T-C. Ceci signifie qu'après la transition de phase Tétraonal – Cubique, la contrainte avec le substrat continue à empêcher la dilatation dans le plan. Si nous supposons que dans le plan, le PMN-PT se dilate dans la même manière que le substrat d'or (autour de  $1,4 \times 10^{-5} \text{C}^{-1}$ ), alors hors du plan, le PMN-PT se dilate avec une vitesse deux fois plus importante. La contrainte avec le substrat existe toujours même après la transition de phase dans la couche mince.

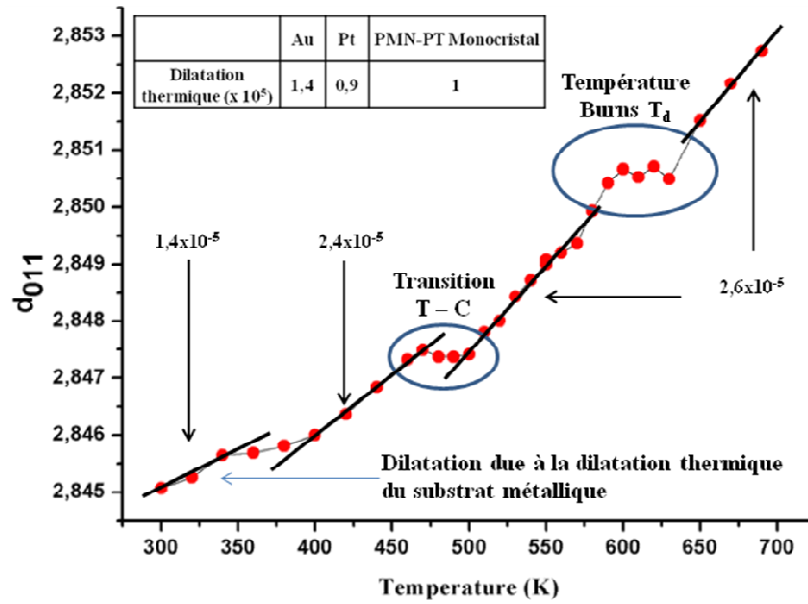


Figure II-26. Transition de phase de 250nmPMN-PT//LSMO//Pt//Au//Pt//saphir observée par la diffraction des plans (011) en fonction de la température

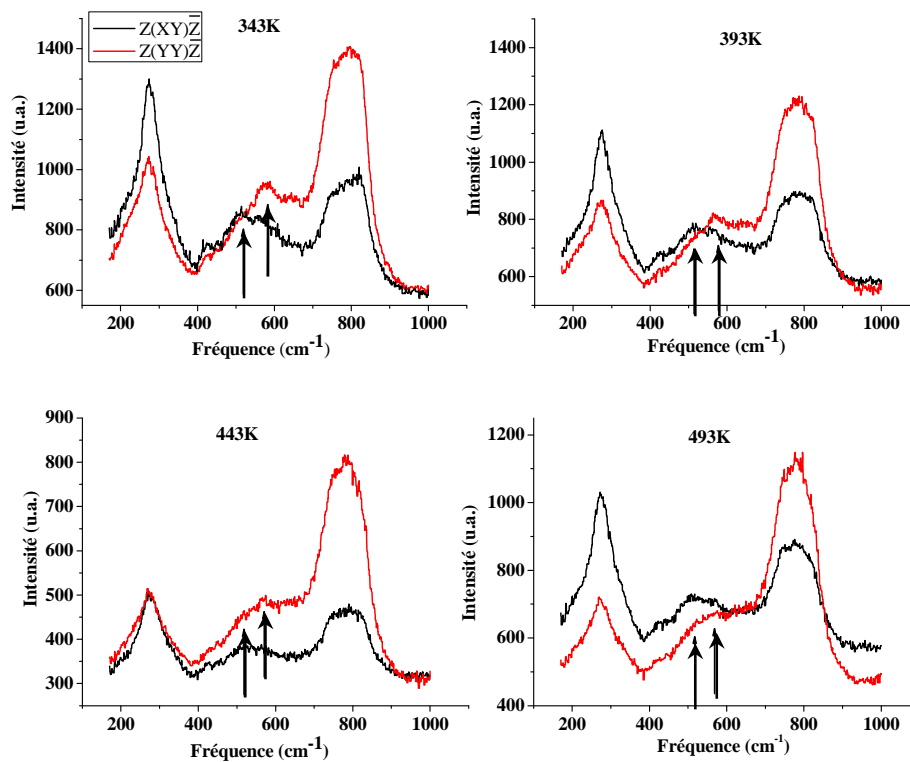


Figure II-27 : Transition de phase de 250nmPMN-PT//LSMO//Pt//Au//Pt//saphir observée par Micro-spectroscopie Raman en montant la température avec le faisceau polarisé.



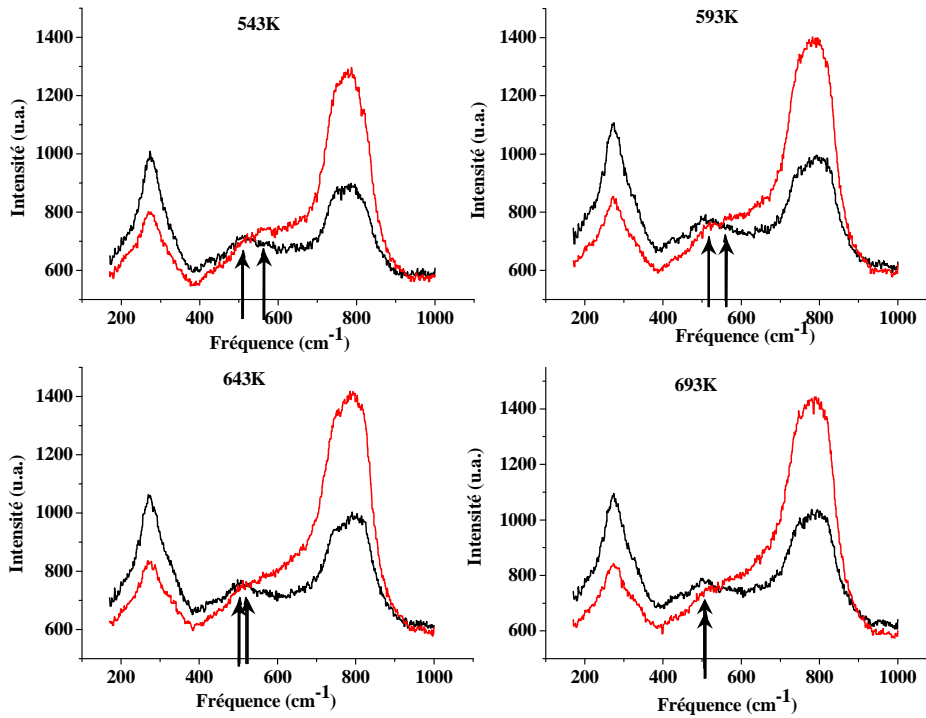


Figure II-27 bis : Transition de phase de 250nmPMN-PT//LSMO//Pt//Au//Pt//saphir observée par Microspectroscopie Raman en montant la température avec le faisceau polarisé.

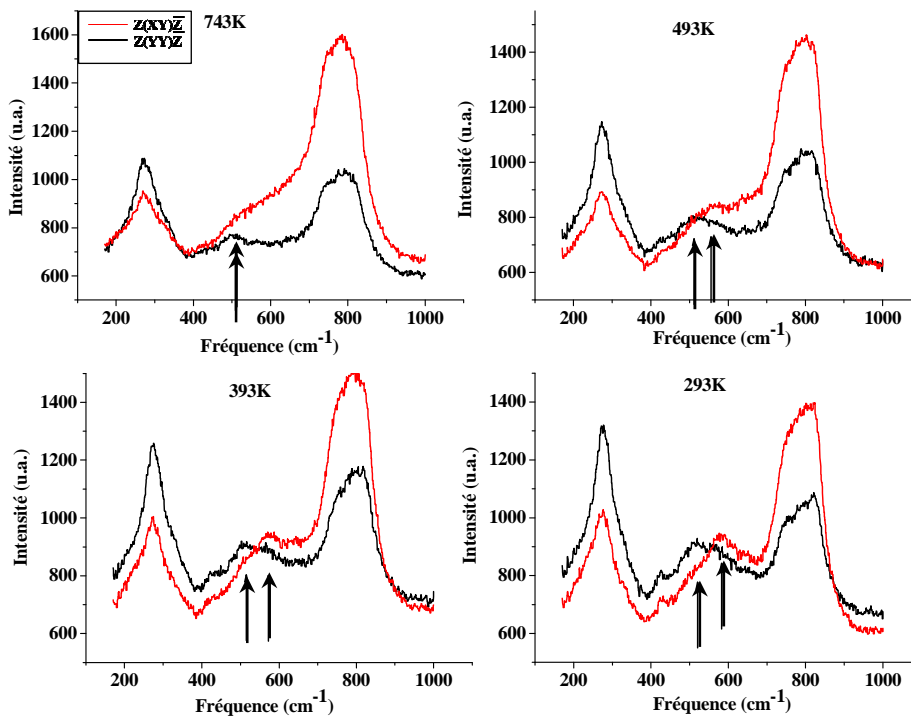


Figure II-28 : Analyse Raman de 250nmPMN-PT//LSMO//Pt//Au//Pt//saphir en descendant la température avec le faisceau polarisé

L'accès aux paramètres dans le plan de PMN-PT est réellement difficile lorsque ce matériau est dans l'état de film mince. Nous n'avons pas réussi à tracer les paramètres dans le plan avec une précision

suffisante pour pouvoir interpréter le résultat. Nous sommes obligés d'utiliser l'analyse de diffusion Raman pour confirmer ce qu'ils ont été observé par l'analyse de diffraction des rayons X.

L'inflexion du paramètre de maille à 350 K ne correspond pas à une transition structurale. En effet, par diffusion Raman en faisceaux polarisés, on peut remarquer qu'à température ambiante, la structure de la couche mince PMN-PT n'est pas monoclinique car l'intensité des modes de vibration de  $Z(YY)\bar{Z}$  est toujours plus grande que ceux de  $Z(XY)\bar{Z}$ . Les décalages du rapport d'intensité démontrent une structure quadratique à la température ambiante comme dans le cas de la couche mince de PMN-PT//MgO. Le changement de pente à 340 K est dû à la contrainte liée au substrat. En effet, le coefficient de dilatation thermique de la couche de 290 K à 340 K est le même que celui de la couche d'or. La séparation des modes de vibration de B – O – B autour de  $550\text{ cm}^{-1}$  selon le mode de polarisation du faisceau disparaît vers 600 K correspond bien à la température de Burns trouvée dans l'analyse par diffraction de rayons X et elle est cohérente avec celle qui était trouvée dans la littérature pour le PMN-PT [Kamba 2005]. La transition de phase quadratique-cubique à 450K trouvée par diffraction des rayons X (ce qui est cohérent avec la température Curie se situant à  $180^\circ\text{C}$  pour les monocristaux de PMN-PT) correspond bien à la disparition du petit mode de vibration O-Mg-O à  $420\text{ cm}^{-1}$  mais l'atténuation du mode E(LO) à  $800\text{ cm}^{-1}$   $Z(XY)\bar{Z}$  est moins forte dans la phase cubique de la couche mince que dans la phase cubique du monocristal. Cet effet est certainement dû à l'orientation  $\langle 011 \rangle$  de la couche qui favorise beaucoup plus les vibrations dans le plan par rapport à l'orientation  $\langle 001 \rangle$ . Nous pouvons conclure qu'à l'exception de favoriser des modes  $E_g$  de vibration dans le plan du à l'orientation  $\langle 011 \rangle$  et un très grand coefficient thermique dû à la contrainte épitaxiale, la couche mince de PMN-PT  $\langle 011 \rangle$  évolue de la même manière que la couche mince de PMN-PT  $\langle 001 \rangle$ //MgO  $\langle 001 \rangle$  étudiée par Houssny Bouyanfif [Bouyanfif 2012] mais aussi de manière proche des monocristaux de PMN-PT.

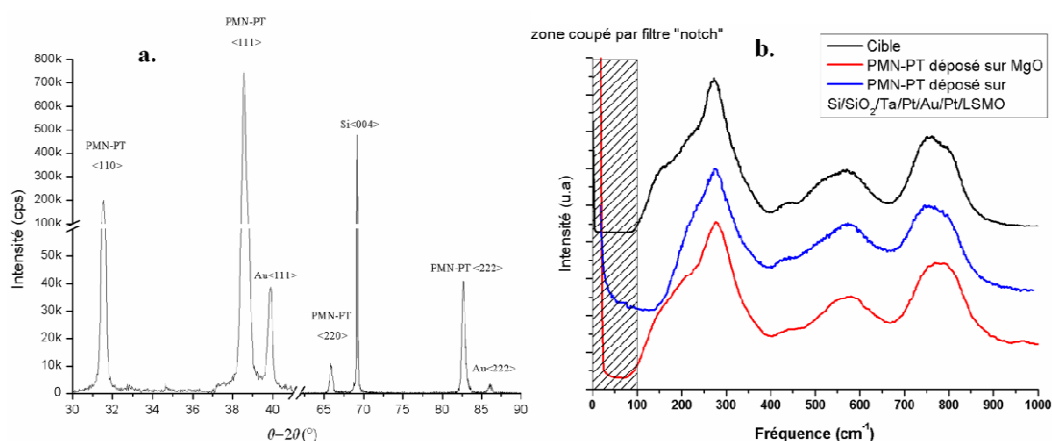
Les modes de diffusion Raman dans le film mince de PMN-PT sont également observés sur le chemin de retour à la température ambiante après l'échauffement. Nous retrouvons les mêmes formes et les mêmes intensités des modes de vibration avant et après l'échauffement. Chauffée jusqu'à  $470^\circ\text{C}$  (inférieur à la température d'où la couche était déposée par ablation laser), le PMN-PT conserve bien sa stœchiométrie : aucune trace de pyro-chlore ou une perte du plomb n'a été observée. La couche a une très bonne tenue en température. Ceci sera confirmé par les mesures électriques à haute température présentées dans le paragraphe III.3.

Pour les dispositifs MEMS, la température de fonctionnement dépasse rarement une centaine de degrés Celsius (400 K), nous sommes assurés que la transition de phase de PMN-PT même en état de couche mince ne sera pas rencontrée dans cette gamme de température. Cependant, une transition de phase liée au changement de la contrainte peut tout-à-fait exister. Pour le dispositif auquel nous nous intéressons, les couches ferroélectriques sont dans la partie passive du dispositif, donc immobiles. Un changement de phase lié à la contrainte même s'il existe, ne perturbera pas le fonctionnement du MEMS.

En résumé, nous avons identifié l'importance de la couche d'accrochage, l'orientation attendue du PMN-PT que nous pouvons obtenir et aussi l'influence du substrat sur la croissance. Nous présentons par la suite notre étude portant sur la reproductibilité de la couche PMN-PT pour les applications MEMS.

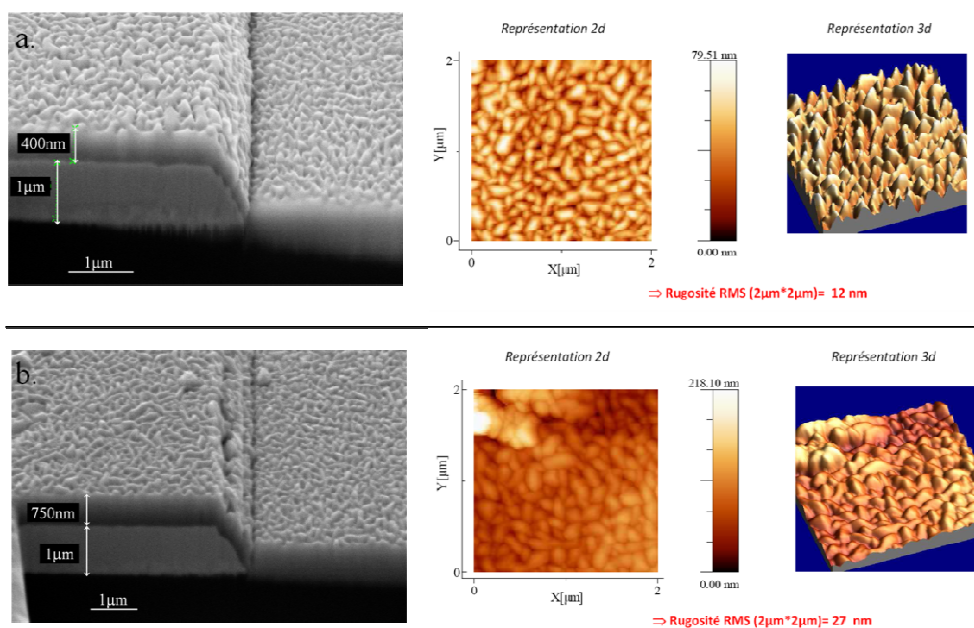
### II.3.4. Dépôt de PMN-PT sur substrats silicium métallisé pour les applications MEMS

Ce paragraphe se focalise sur la réalisation des couches minces de PMN-PT dans les conditions optimisées pour qu'elles soient reproductibles et compatibles avec la fabrication des MEMS-RF. Ce paragraphe ne détaille pas les étapes de fabrication des MEMS qui sera présentée dans le chapitre IV de ce mémoire. Les analyses de films de 400 nm de PMN-PT déposés sur  $1\mu\text{m}$  métal/ $2\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2/\text{Si}$  avec 40 nm de LSMO comme couche d'accrochage sont présentées dans la *Figure II-29*. Les conditions de dépôt sont présentées dans le *Tableau II-6*. Nous observons un pic très intense de l'orientation  $\langle 111 \rangle$  avec une coexistence de l'orientation  $\langle 011 \rangle$  comme dans le cas de PMN-PT déposé sur Pt/Au/Pt/saphir avec couche d'accrochage en LSMO. Aucun pic de la couche de LSMO n'a été observé à cause de sa trop faible épaisseur et de la structure poly-cristalline des couches métalliques épaisses mais sa contribution à la suppression des phases de pyro-chlores est confirmée. Aucune trace de pyro-chlore n'a été détectée ni par diffraction des rayons X (avec un faisceau de la taille de l'échantillon) ni par la micro-spectroscopie Raman. La diffusion Raman montre une stœchiométrie correcte avec un bon rapport de l'intensité de tous les modes de vibration en comparaison avec la cible. La couche mince ferroélectrique reste une couche poly-cristalline bien orientée ayant une largeur à mi-hauteur de l'oméga-scan de  $2,2^\circ$ . L'analyse par microscopie de force atomique montre que la rugosité de la surface augmente avec l'épaisseur de la couche (voir la *Figure II-30*).



**Figure II-29 : Analyse structurale d'un film de 400nm de PMN-PT en couche mince sur les motifs MEMS**  
 a. Diffraction des rayons X      b. Analyse Raman

La rugosité RMS reste assez faible pour cette méthode de dépôt, les effets des îlots sont peu observés. Nous observons un même ordre de grandeur de la rugosité sur les couches PZT réalisées par sol-gel utilisant les mêmes méthodes de métallisation. Néanmoins, dès que l'épaisseur augmente de plus de 700 nm, les îlots deviennent des anomalies de surface qui peuvent atteindre une hauteur maximale de 200 nm. A cette échelle, ces îlots peuvent entraîner un mauvais contact entre la membrane et la couche diélectrique qui va réduire fortement l'isolation du dispositif. Ces points seront clarifiés plus en détails par un modèle de simulation numérique dans le **chapitre IV**. L'introduction de ces couches à la fabrication du dispositif de test sera aussi présentée entièrement dans le **chapitre IV**. A ce niveau, nous supposons qu'une épaisseur de 400 nm de couche mince ferroélectrique satisfait techniquement aux étapes du processus de la fabrication MEMS. Aussi nous pouvons assurer la reproductibilité du dépôt, le contrôle de la qualité et également et de la structure des couches minces.



**Figure II-30 :** Analyse de surface par FIB-MEB (gauche) et AFM (droit) des couches minces PMN-PT de différentes épaisseurs sur les motifs MEMS : a. 400nm b. 750nm

## II.4. Synthèse

Ce chapitre a été consacré à la présentation des résultats de l'optimisation de la couche mince ferroélectrique aux moyens d'analyses structurales parmi lesquelles les plus importantes sont la diffraction des rayons X et l'analyse Raman. En couplant ces deux méthodes nous avons obtenu une bonne compréhension des conditions de stabilisation de la structure pérovskite. La diffraction des rayons X nous a renseignés sur la qualité de la croissance tandis que la diffusion Raman a permis une analyse précise de la stœchiométrie, de la nature de la phase ainsi que de la présence des phases pyrochlores à l'échelle microscopique.

Ce travail confirme que l'orientation  $\langle 001 \rangle$  du ferroélectrique ne peut pas être obtenue pure sur les substrats de silicium métallisés avec du platine texturé (111) malgré les nombreux efforts d'optimisation. La qualité des couches métalliques et l'existence d'une couche d'accrochage modifient l'orientation et la qualité de la couche ferroélectrique déposée au-dessus. La couche LSMO induit un mode de croissance qui favorise l'orientation  $\langle 011 \rangle$  du PMN-PT et pour la première fois, cette orientation est observée pure sur un substrat métallisé. Ce travail a aussi montré la reproductibilité d'une couche mince PMN-PT orientée  $\langle 011 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  sans incorporation des phases pyrochlores sur les substrats silicium métallisés en utilisant la couche d'accrochage en LSMO. Cette structure est compatible avec la fabrication d'un dispositif MEMS jusqu'à atteindre l'épaisseur critique de 750 nm. Une partie de ces résultats y compris l'idée d'utiliser une telle couche d'accrochage provoquant une telle orientation dans les ferroélectriques a fait l'objet d'un brevet déposé au cours de la dernière année de cette thèse.



## Chapitre III. Mesures électriques des couches minces ferroélectriques

Ce chapitre est consacré aux techniques de mesures de la permittivité, de la polarisation et des courants de fuite que nous avons effectuées sur les couches minces ferroélectriques réalisées au cours de cette thèse et dont les propriétés structurales ont été décrites dans le chapitre précédent. Ces mesures électriques permettent non seulement de comparer les caractéristiques des matériaux déposés à celles de l'état de l'art, mais également de déterminer la compatibilité du PMN-PT avec les dispositifs MEMS-RF.

Nous avons vu dans le **chapitre I**, l'intérêt d'avoir une forte permittivité électrique. Nous avons également montré que la valeur de la polarisation rémanente influence le mode de fonctionnement du dispositif. Afin de choisir un diélectrique, il faut également tenir compte du fait que la membrane de ces dispositifs peut être dégradée par le passage d'un courant trop important dans le diélectrique. De même la tension de claquage du matériau doit être supérieure à la tension d'activation du MEMS pour que ce dernier puisse fonctionner correctement.

Dans un premier temps, nous allons donc présenter les deux bancs de mesures utilisés pour effectuer nos mesures électriques (**paragraphe III.1 et III.2**). Ensuite, nous exposerons les résultats obtenus pour la polarisation, le courant de fuite et la permittivité en fonction de l'orientation cristalline du matériau (**paragraphe III.3**).

Enfin nous allons nous intéresser aux cycles de charge et de décharge du PMN-PT. Nous avons vu dans le **chapitre I** que l'accumulation de charges dans le diélectrique peut modifier le comportement d'un MEMS-RF. Dans le **paragraphe III.3.6**, nous présenterons donc la méthode de mesure du temps de décharge du PMN-PT, nous détaillerons ensuite les résultats obtenus et les comparerons à ceux mesurés sur les autres diélectriques couramment utilisés dans les MEMS-RF.

### III.1. Mesure des cycles ferroélectriques : montage de Sawyer et Tower

Le circuit de Sawyer et Tower est un montage électrique permettant la mesure du cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique dans un matériau ferroélectrique. L'échantillon est mis en série avec un condensateur de capacité  $C_0$  connue dont la valeur est très supérieure à celle de l'échantillon. Par conservation du courant circulant dans le circuit, il permet de récupérer les charges de la couche ferroélectrique par l'intermédiaire de cette capacité et la mesure de la tension à ses bornes donne l'image de la polarisation de l'échantillon. En effet, la polarisation ( $P$ ) d'une couche mince ferroélectrique s'exprime par l'équation [III-1]:

$$P = D - \epsilon_0 E = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E = \epsilon_0 \chi E \quad \text{[III-1]}$$

- avec :  $P$  : polarisation aux bornes de capacité mesurée
- $D$  : déplacement des charges
- $E$  : champ électrique
- $\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m)

$\epsilon_r$  : permittivité relative de la capacité mesurée

$\chi$  : susceptibilité électrique

Généralement, la permittivité caractéristique du matériau est beaucoup plus grande que la permittivité du vide ( $\epsilon_r \gg 1$ ), on peut donc négliger le terme  $\epsilon_0 E$ . La mesure du déplacement des charges aux bornes de la capacité de référence (qui est aussi le déplacement des charges aux bornes de la capacité mesurée en série) caractérise également la polarisation de l'échantillon.

$$P \approx D = \epsilon_0 \chi E = \frac{Q}{S} \quad \text{[III-2]}$$

Où Q est la charge accumulée à chaque borne, S est la surface de la capacité mesurée. Le rapport Q/S est donc la charge surfacique. Sachant que la charge est la même sur  $C_{\text{échantillon}}$  que sur  $C_0$ , on obtient donc :

$$P = \frac{C_0 V_y}{S} \quad \text{[III-3]}$$

Pour des couches minces continues, déposées sur une électrode basse non structurée, la surface des électrodes correspond à la surface de l'électrode supérieure.

L'enregistrement des cycles de polarisation se fait à l'aide d'un oscilloscope par mesure de cette tension en fonction de la tension appliquée à l'échantillon comme cela est représenté sur la *Figure III.1.*

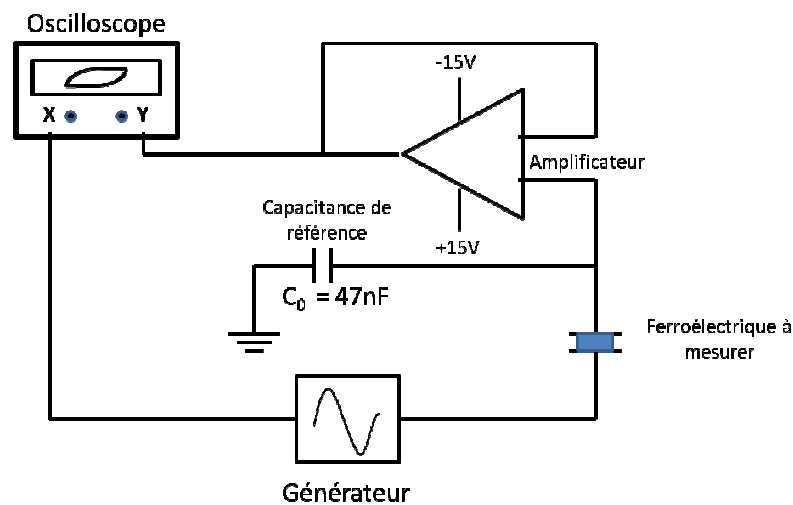


Figure III-1. Schéma de principe du montage Sawyer-Tower

Au cours de ce travail les mesures ont été effectuées sur un appareil commercial dénommé RT66 ou RT6000 de la société Radiant Technologies Inc. (USA).

La tension d'excitation étant sinusoïdale (ou triangulaire), avec une couche diélectrique ferroélectrique, on obtient donc sur l'écran de l'oscilloscope un cycle d'hystérésis dont on peut tirer la polarisation rémanente ainsi que le champ coercitif. Ce montage est simple et peut être monté au laboratoire assez facilement. Son désavantage principal est la dépendance en fréquence de la capacité de référence ainsi que sa valeur qui doit être choisie pour éviter toute saturation de cette dernière, afin de ne pas fausser les mesures. Une seconde limitation est liée à la bande passante généralement faible

de ce type de montage (typiquement quelques MHz) qui ne permet pas de mesurer les temps de relaxation de manière précise.

### III.2. Mesure de cycles ferroélectriques : montage par intégration de la charge

Le montage par intégration de la charge utilisé au cours de ce travail est le système Aixxact TF Analyseur 2000 construit par Stéphane Tiedkle, fondateur de l'entreprise Aixxact en Allemagne. Ce montage mesure le courant qui circule entre les deux électrodes du ferroélectrique et permet de déduire la polarisation par intégration en fonction du temps.

Construit sur le même principe que le circuit Sawyer-Tower en négligeant la partie  $\epsilon_0 E$ , la polarisation P aux bornes de deux électrodes peut être déduite à partir de la densité de courant J suivant l'équation [III-4] :

$$J_D = \frac{\partial D}{\partial t} \approx \frac{\partial P}{\partial t} \quad \text{[III-4]}$$

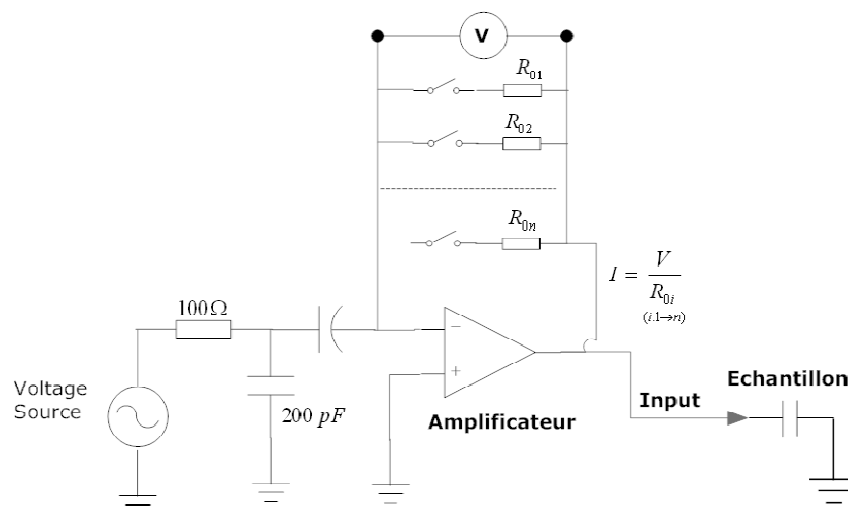
En mesurant le courant de déplacement de charge en fonction du temps, nous pouvons tracer la polarisation en fonction du temps exprimée par [III-5] :

$$P = \int \frac{I}{S} dt \quad \text{[III-5]}$$

Le champ d'électrique est un signal fréquentielle donc l'amplitude est définie par une source externe représentée par :

$$E = \frac{V_0}{d} f(t) \quad \text{[III-6]}$$

Les deux expressions [III-5] et [III-6] permettent d'établir la relation récurrente  $P_{t_{n+1}}(E_{t_n})$ . Cette relation est enregistrée et interprétée comme le cycle d'hystérésis P(E). Le schéma simplifié ce montage est présenté sur la *Figure III-2*.



*Figure III-2 : Schéma du circuit de mesure Aixxact Analyseur TF 2000*



L'avantage de cette méthode vient du fait que la mesure se fait directement sur la capacité à mesurer, elle traduit donc bien tous les phénomènes physiques liés aux charges entre les deux bornes de l'échantillon. Ce montage est très efficace pour mesurer le courant de fuite ainsi que le temps de relaxation avec une très grande précision de l'ordre du pico ampère. Les compensations supplémentaires (non présentées sur le schéma) séparent le courant de fuite et le courant de déplacement des charges, ce qui nous permet d'identifier la polarisation liée au matériau sans prendre en compte les courants de fuites liés aux défauts. Cette technique est très importante pour la mesure des couches minces ferroélectriques qui subissent dans la plupart des cas des courants de fuite importants.

La partie la plus sensible de ce montage est l'obligation d'avoir une division de courant. En effet, plus la capacité est grande, plus le courant nécessaire pour saturer cette capacité est grand, il faut donc injecter une plus grande densité de charge pour pouvoir observer cette saturation dans la limite du temps d'échantillonnage qui est imposée par la fréquence de mesure. La relation entre la fréquence du signal de mesure, la densité de courant appliquée et la réponse du matériau est un mécanisme complexe. Nous expliquons ici seulement l'influence du courant sur la précision de la mesure du cycle d'hystérésis.

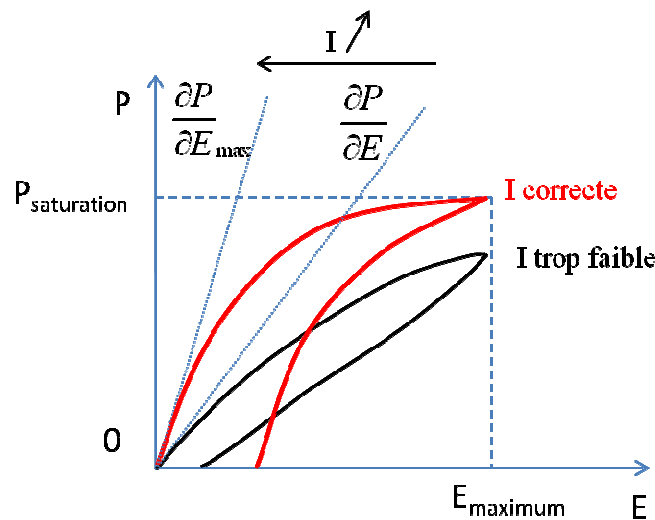


Figure III-3 : Influence du courant à la mesure du cycle d'hystérésis.

La Figure III-3 présente l'influence du courant sur la mesure du cycle d'hystérésis. Si le courant  $I$  est trop faible, la polarisation de la capacité ne peut pas atteindre la saturation, nous ne pouvons pas avoir un cycle d'hystérésis correct. Pour une valeur correcte du courant, nous pouvons appliquer correctement la relation  $P(E)$  qui signifie que la valeur maximale de  $\frac{\partial P}{\partial E}$  est obtenue. Au-delà de cette

valeur de courant, la pente du cycle d'hystérésis ne dépend plus du courant ; la mesure présentera bien le mécanisme de polarisation intrinsèque du matériau qui par définition ne dépend pas du montage. Suivant ce principe, il vaut mieux utiliser un courant plus grand que pas assez pour tracer un cycle d'hystérésis. Néanmoins, l'utilisation d'un courant trop fort au regard de la capacité mesurée risque d'ajouter du bruit et de diminuer la résolution de la mesure.

La fonction « Auto Range » de l'Aixacct nous permet de choisir la bonne valeur avant d'effectuer une mesure. Elle injecte au fur et à mesure un courant croissant pendant un temps très court jusqu'à ce

qu'aucune évolution de la grandeur :  $\frac{\partial P}{\partial E}$  ne soit observée, ce qui correspond à la saturation de la polarisation. Cette division de courant ne nous permet pas de normaliser les paramètres de mesure pour différentes capacités qui n'ont pas le même ordre de grandeur. Les résistances  $R_{on}$  quant à elles ont des valeurs très inférieures à 100  $\Omega$ . Ce point est très important afin de comparer le temps de décharge des différentes capacités tout en négligeant leurs différentes densités de courant de décharge.

### III.3. Mesure des couches minces de PMN-PT

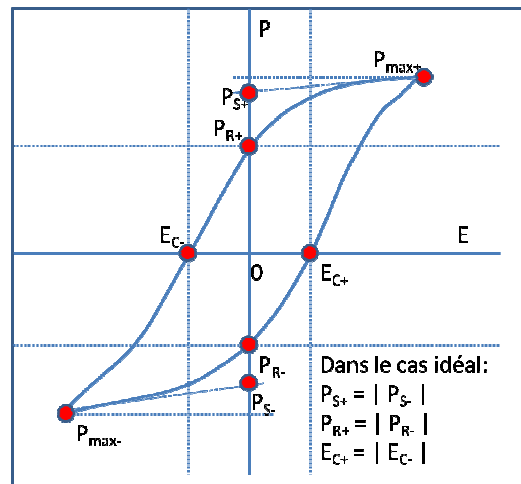
Afin de faciliter la comparaison entre les échantillons, nous présentons ici les résultats des mesures faites sur le montage Aixacct TF 2000 muni d'un analyseur avec une source interne qui peut monter jusqu'à 25 V et une source externe qui permet de d'atteindre des tensions de 400 V. Lorsque la fréquence de travail n'est pas indiquée dans le manuscrit, les mesures sont réalisées à 1 kHz avec un signal sinusoïdal.

#### III.3.1. Mesure de la polarisation

Les paramètres caractéristiques de cette mesure sont :

- la polarisation rémanente  $P_R$
- la polarisation de saturation  $P_S$ ,
- le champ coercitif  $E_C$ .

La *Figure III-4* présente leurs positions respectives sur un cycle de polarisation du matériau.



*Figure III-4 : Cycle d'hystérésis d'un composé ferroélectrique avec identification de la polarisation maximale  $P_{max}$ , de la polarisation à saturation  $P_S$  et de la polarisation rémanente  $P_R$ .*

Dans les couches minces ferroélectriques, les valeurs absolues de la polarisation et du champ coercitif diffèrent entre la partie positive et la partie négative du cycle d'hystérésis. Comme expliqué dans le travail de Spartak Gevorgian, la contrainte liée au substrat et la non-symétrie des électrodes inférieures

et supérieures sont les principales raisons de cette dissymétrie du cycle d'hystérésis [Gevorgian 2009].

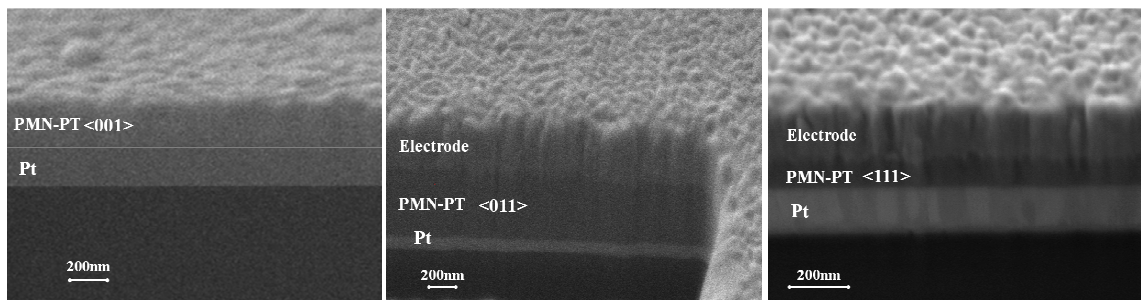
Les différentes orientations de PMN-PT ont été mesurées pour comprendre l'influence de l'orientation cristalline sur la polarisation rémanente. Les trois orientations principales sont  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 011 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  correspondant respectivement aux trois structures saphir/Pt/PMNPT, saphir/Pt/Au/Pt/LSMO/PMNPT et Si/SiO<sub>2</sub>/Ta/Pt/LSMO/PMNPT. Les structures cristallines de ces échantillons ont été déjà présentées dans le **chapitre II, paragraphe II.3.3**. Les images d'une coupe transversale de ces échantillons sont rappelées dans la *Figure III-5*.

Comme présenté sur la *Figure III-7*, les trois orientations de PMN-PT ont la même valeur maximale de la polarisation ( $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) et présentent des polarisations à saturation différentes. Ce phénomène est différent de celui observé dans les monocristaux de PMN-PT où la polarisation à saturation est égale à la polarisation maximale qui se trouve autour de  $18$  à  $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , peu importe leur structures morphotropique, le dopage et l'orientation de la coupe [Chien 2004], [Chien 2005], [Ye 2000], [Ye 2001], [Feng 2006]. Ces valeurs sont plus proches des valeurs caractéristiques des céramiques ayant une taille des grains supérieure à  $0,4 \mu\text{m}$  qui présentent une polarisation à saturation de  $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . La dépendance de mécanisme du « switching » en lien avec la taille des grains a été expliquée par Alguero en 2007 [Alguero 2007]. Selon cet auteur, les domaines submillimétriques (des nano-domaines ou des « tweedlike ») sont des précurseurs à l'origine de l'ordre des zones polaires de longue portée qui sont particulièrement développés pour les céramiques ayant une taille de grains importante. Lorsque la taille des grains est inférieure à  $0,4 \mu\text{m}$ , une diminution importante de taille des domaines monocliniques fait que le matériau ne peut plus atteindre la valeur de la polarisation de saturation maximale [Viehland 1995]. Nous pouvons considérer que le même phénomène se produit dans les couches minces. Ayant les tailles de domaine plus petit, subissant une contrainte liée au substrat, les couches minces se comportent de manière différente par rapport aux monocristaux. Il y a peu de rapport sur la taille de domaine des couches minces de PMN-PT, nous nous basons sur les autres structures telles que BaTiO<sub>3</sub> ou PZT pour pouvoir expliquer ces phénomènes physiques. D'après Z.G Ye, « La ferroélectricité est un phénomène collectif qui dépend à l'interaction entre plusieurs cellules unitaires » donc, la première question qui se pose est la limite de l'épaisseur pour laquelle un ferroélectrique ne possède plus de comportement ferroélectrique [Ye 2008]. Liés à la contrainte de l'épaisseur, il y a 3 phénomènes à considérer en étudiant la physique des ferroélectriques de l'état couche mince :

- Les phénomènes surfaciques : en diminuant l'épaisseur des couches minces ferroélectrique, les surfaces dominent les comportements. L'effet le plus important de ces phénomènes est la dépoliarisation à cause des dipôles permanents existants à la surface (surtout lorsque des électrodes présentent des défauts).
- La formation des domaines : la plupart de nos études sur les mesures des couches minces ferroélectriques sont observées sur l'orientation hors du plan de la couche. L'effet des tailles de domaines et la physique des parois domaines influent directement sur toutes les mesures. Limité par une épaisseur d'une centaine nanomètres, les couches minces ferroélectriques contiennent un à une dizaine de domaines ayant ou pas la même orientation de polarisation. C'est la distribution de ces domaines qui gouverne la possibilité de retourner le vecteur de polarisation

global de la couche et c'est la physique de ces parois de domaines qui gouverne les phénomènes de charge et de courant intrinsèques pendant et après la polarisation.

- L'homogénéité de la stœchiométrie de la couche ou l'effet « dead-layer ». Ce phénomène explique principalement la forte diminution de la constante diélectrique d'un ferroélectrique à l'état couche mince. Le groupe de Marty Gregg à Belfast a analysé des monocristaux ayant 70 nm d'épaisseur et montré que les comportements de ces monocristaux sont pratiquement les mêmes que ceux identifiés pour le matériau massif [Gregg 2004]. Cela indique que l'épaisseur n'est pas le seul paramètre responsable de la modification des comportements dans les couches minces. La taille de domaine dans ces dernières, même si elle reste très petite en comparaison des monocristaux ne peut pas modifier autant la constante diélectrique. Une couche morte « dead-layer » à l'interface entre le diélectrique et l'électrode est une raison que plusieurs travaux ont mis en évidence pour expliquer cette forte diminution de la constante diélectrique même si il n'y a pas de preuve précise de l'origine chimique ou morphologique de l'existence de cette couche à l'interface [Gregg 2004, Amanuma 1993, Ferri 2007].



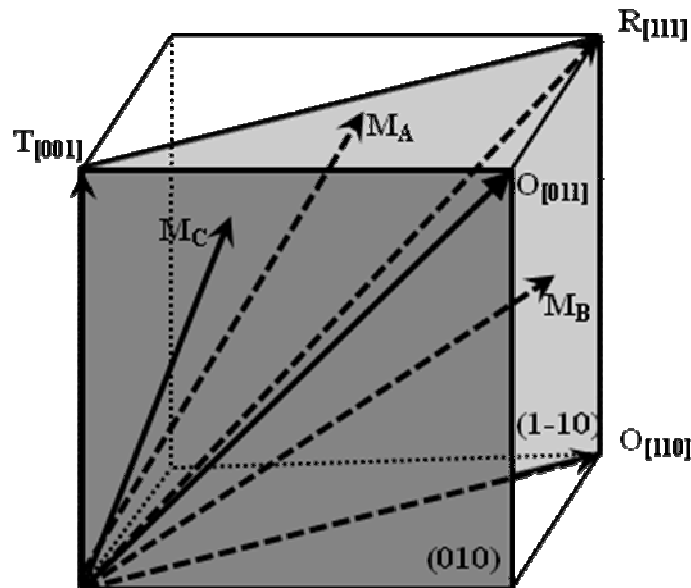
*Figure III-5 : Images par microscopie électronique à balayage d'une coupe transverse des différentes orientations de PMN-PT. À gauche l'orientation <001> au centre l'orientation <011> et à droite l'orientation <111>*

Comme présenté sur la *Figure III-5*, des couches « dead layer » ne sont pas observées par les analyses d'imagerie ou par les analyses d'Auger (qui ne sont pas présentées ici). Cependant la constante diélectrique des couches minces PMN-PT restent beaucoup plus faible (autour de mille) au rapport des monocristaux PMN-PT (une dizaine de milliers) et le mécanisme de polarisation dans les couches minces étant beaucoup plus complexe que dans les monocristaux de par la présence de l'interface substrat film.

En effet, pour satisfaire la définition de l'épitaxie, une couche ferroélectrique doit être parfaitement mono-domaine pour éliminer tous les dislocations aux joint-grains. Ceci reste impossible pour les structures désordonnées telles que le PMN-PT où un remplacement du Ti sur les sites de Mg ou Nb perturbe la périodicité de la structure. C'est pour cette raison qu'une mesure de Rocking-Curve par diffraction des Rayons X permettant l'analyse des dislocations hors-du-plan conduit à un pic souvent très large (autour de 1°) (voir **chapitre II**). La contrainte liée au substrat est un élément supplémentaire qui fait que l'obtention d'une couche mince mono-domaine de PMN-PT est impossible (la présence de domaines à 180° n'est jamais observée pour ce type de couche mince). Les effets de charges peuvent également modifier les comportements du cycle d'hystérésis notamment les charges de surface liés à un contact ferroélectrique-électrode imparfait. Tous les phénomènes décrits au-dessus

n'ont pas seulement diminué la valeur de la polarisation à saturation mais ont aussi rétréci l'ouverture du cycle d'hystérésis du film comparativement au matériau massif.

Afin de comparer les différences des cycles d'hystérésis suivant les différentes orientations cristallines, il est important de prendre en compte la manière dont le vecteur de polarisation se comporte selon les différents axes cristallographiques dans une structure plus simple que le PMN-PT comme dans le  $\text{BaTiO}_3$  à la frontière de sa phase morphotropique (MPB) par exemple. La possibilité d'un retournement de polarisation a été étudié par Fu et Cohen en utilisant les calculs basés sur les premiers principes [Fu 2000]. Ce retournement est schématisé sur la *Figure III-6*.



*Figure III-6. Polarisation (P) pour les différentes orientations d'une phase monoclinique MPB d'une ferroélectrique de structure pérovskite : en  $M_A$  et  $M_B$ , P est contenue dans le plan (1-10) du pseudo-cubique (couleur gris léger), tandis en  $M_C$ , P est contenue dans le plan (010) (gris foncé).  $M_A$ ,  $M_B$  et  $M_C$  permettent respectivement le retournement du vecteur de polarisation P entre les axes polaires de Tétraogonal à Rhombohedrique, Rhombohedrique à Orthorhombique, Orthorhombique à Tétraogonal*

La *Figure III-7* illustre bien que les orientations [001] et [111] sont les axes de polarisation principaux d'une structure pérovskite pseudo-cubique. Ces axes de polarisation sont toujours trouvés dans les plans (011) mais l'axe [011] n'est l'axe de polarisation que dans le cas d'une structure orthorhombique où la déformation se fait conjointement suivant **a** et **b**. Comme présenté dans le chapitre II par analyse Raman, aucune phase orthorhombique n'a été identifiée dans les films de PMN-PT, nous pouvons conclure que l'axe [011] n'est pas l'axe de polarisation, la polarisation observée selon cette direction n'est que la projection des autres axes de polarisation.

Cependant, l'orientation de la couche joue le même rôle que l'orientation des coupes dans un monocristal. En effet, l'orientation  $\langle 001 \rangle$  conduit à une ouverture de cycle beaucoup plus large tandis que l'orientation  $\langle 011 \rangle$  présente une ouverture plus faible. Le *Tableau III-1* résume les valeurs caractéristiques de chaque orientation de PMN-PT en couche mince.

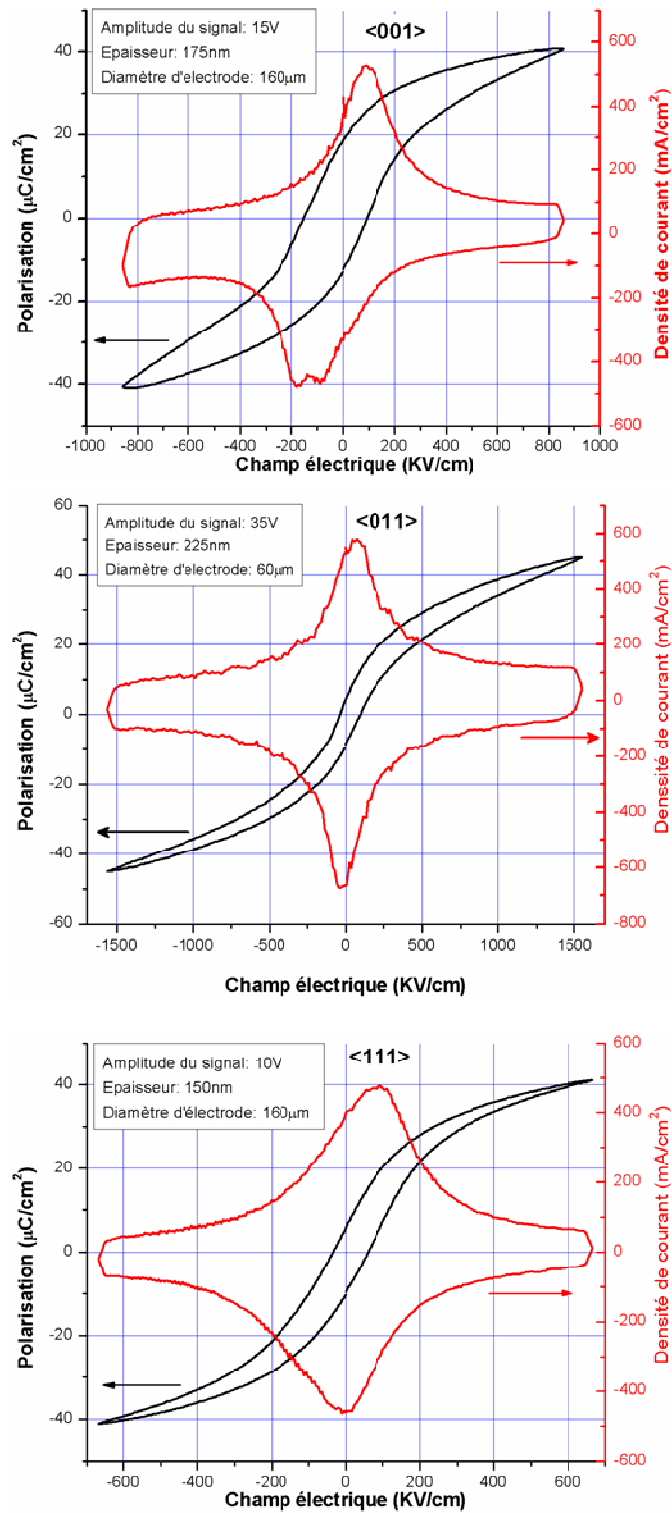


Figure III-7 : Les cycles d'hystérésis de différentes orientations cristallines d'une couche mince de PMN-PT :

A. Saphir/Pt20nm/PMN-PT<001> d'épaisseur 175nm

B. Saphir/Pt20nm/50nmAu/20nmPt/PMN-PT<011> d'épaisseur 225nm

C. Si/SiO2/Ta20nm/Pt200nm/PMN-PT<111> d'épaisseur 150nm

Orientation	Polarisation rémanente ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )		Polarisation de saturation ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )		Champ Coercitif (KV/cm)	
	$P_{R+}$	$P_{R-}$	$P_{S+}$	$P_{S-}$	$E_{C+}$	$E_{C-}$
<001>	19,34	-12,15	35	-35	99,5	-152
<011>	4,5	-7,7	29	-29	90	-49
<111>	6,5	-9,9	29	-29	62,9	-37,7

*Tableau III-1. Comparaison des valeurs caractéristiques des différentes orientations de couche mince de PMN-PT*

Les cycles d'hystérésis restent assez fermés comparativement aux matériaux à l'état massif [Gevorgian 2009]. Les cycles d'hystérésis de la couche mince PMN-PT 65/35 orienté <001> déposée sur saphir/Pt et de la couche mince PMN-PT orienté <111> déposée sur Si/SiO<sub>2</sub>/Ta/Pt/LSMO sont en bon accord avec les mesures rapportées par différents auteurs [Wu 2008, McKinstry 2004]. En particulier, l'orientation <001> présente un comportement hystérétique semblable au composé PMN-PT 70/30 en couches minces comme cela a été rapporté par D. Rémiens et coll. [Remiens 2008]. A notre connaissance, ce travail présente pour la première fois l'orientation <011> de PMN-PT en film mince avec une très grande qualité cristalline, son cycle d'hystérésis présente une signature très similaire à un matériau ferro-électrostrictif pour lequel il y a une polarisation rémanente faible et une relation quasi linéaire de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué en dehors des zones de saturation. Ce comportement ressemble à ce qui a été observé dans le composé PMN-PT 90/10 en film mince par le groupe de D. Rémiens. Ces observations valident l'intérêt de ce matériau pour les applications capacitives (paragraphe I.2.6).

### III.3.2. Mesure du courant de fuite

Comme expliqué dans le paragraphe III.2, le courant de fuite se différencie du courant de déplacement. La mesure de ce courant de fuite s'effectue à l'aide d'un signal en échelons de tension croissant puis décroissant avec des pas de durée fixée (typiquement les incréments de tension sont de l'ordre de 0,1 V par pas de 2 s). La mesure du courant de fuite est obtenue après suppression des fréquences supérieures à 10 fois la fréquence d'échantillonnage soit 5 Hz dans le cas considéré. A chaque échelon la valeur moyenne intégrale est alors collectée et traduit la valeur du courant de fuite. L'avantage de cette mesure est de supprimer les signaux transitoires liés à la polarisation.

Les courants de fuites de couches minces PMN-PT d'orientation différente sont présentés sur la Figure III-8. La valeur absolue de ces courants reste la même (900  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) à l'origine. Ce courant à l'origine indique l'existence d'un courant permanent de 90 nA (pour une surface d'électrode 100 x 100  $\mu\text{m}^2$ ) lorsque les deux électrodes de cette couche ferroélectrique sont connectées. Dans l'effet de charge et de décharge, ce courant améliore la vitesse de charge de la capacité ferroélectrique ou l'évacuation des charges lorsque la contrainte en tension est retirée. Cependant dans le cas présenté, ce courant de fuite reste suffisamment faible pour ne pas poser de difficulté particulière et notamment empêcher la mesure du cycle d'hystérésis.

Nous nous intéressons dans la suite du paragraphe à l'étude du type de charges que nous pouvons avoir dans les différents échantillons. Les régimes de charges sont présentés en détail dans **Annexe B : Transporte électrique**. Nous définissons ici 4 modèles correspondants aux types de courant de charges observés dans les diélectriques.

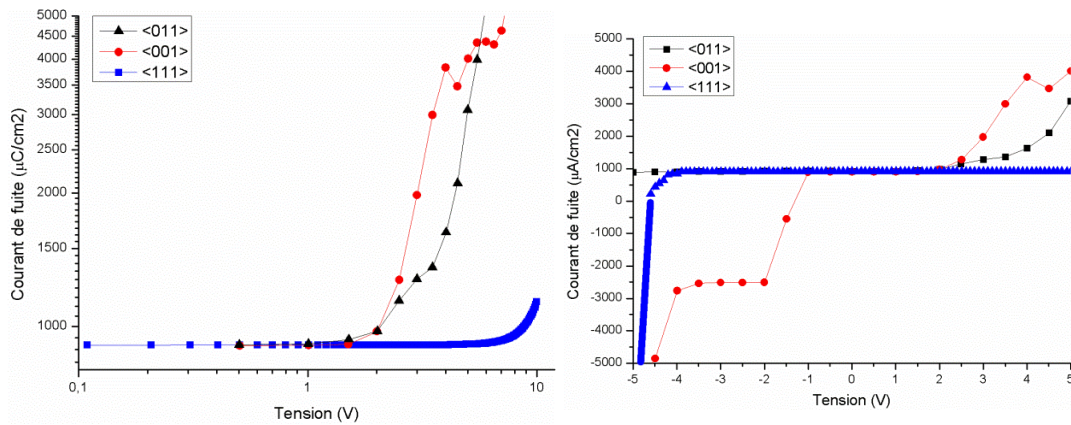


Figure III-8 : Mesure du courant de fuite dans les couches minces de PMN-PT suivant différentes orientations : en log (I) – Log (V) – à gauche et en linéaire – à droite

Type de charges	Modèle	Expression	Equations paramétriques associées (A ; B : paramètres d'ajustement)
Charges aux interfaces	Conduction de Schottky	$J_s(E) = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0 - \beta_s \sqrt{E}}{k_B T}\right)$	$J_s(E) = A \exp\left(\frac{\sqrt{E}}{B}\right)$
Charges aux interfaces	Conduction Fowler Nordheim	$J_{FN}(E) = CE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right)$	$J_{FN}(E) = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right)$
Transport limité par charge d'espace	SCLC	$J = e\mu N_C \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{eN_0 kT_i}\right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}}$	$J_{SCLC}(E) = AE^B \quad (0 < B < 4)$
Charges d'espace	Frenkel – Pool	$J_{FP}(E) = \sigma_{FP} E \exp\left(-\frac{q\phi_{piège} - \beta_{FP} \sqrt{E}}{k_B T}\right)$	$J_{FP}(E) = AE \exp\left(\frac{\sqrt{E}}{B}\right)$

Tableau III-2 : Modèles utilisés pour simuler le courant dans les couches minces de PMN-PT

Les résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure III-9. Ce type de mesure est limité en excursion en tension à 10 V afin d'éviter les effets thermiques et la dégradation des échantillons. Il est difficile de séparer le modèle Schottky et le modèle Fowler-Nordheim. Nous ne pouvons pas conclure si ce type de transport signifie une conduction métal-isolant simple (Schottky) ou l'effet tunnel (Fowler-Nordheim) ce qui est observé pour les échantillons orientés <001> et <111>. Néanmoins, nous constatons que les courants de fuite des films minces de PMN-PT orienté <001> sur substrat de saphir/Pt et de PMN-PT orienté <111> sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub>/Ta/Pt/LSMO ont des propriétés de transport liées aux interfaces et non pas liées à la conduction diélectrique.

Le modèle de transport limité par charge d'espace (SCLC) est en meilleur accord que le modèle Frenken-Pool dans le cas du film mince de PMN-PT orienté <011>. Ces mesures associées aux résultats de structure du chapitre 2 valident la qualité épitaxiale des échantillons avec une très faible densité de pièges. L'observation de la qualité de la couche est cohérente avec la valeur du paramètre B du modèle SCLC de 3,2 qui reste inférieur à 4 et correspond aux valeurs généralement observées pour les très bons matériaux diélectriques.



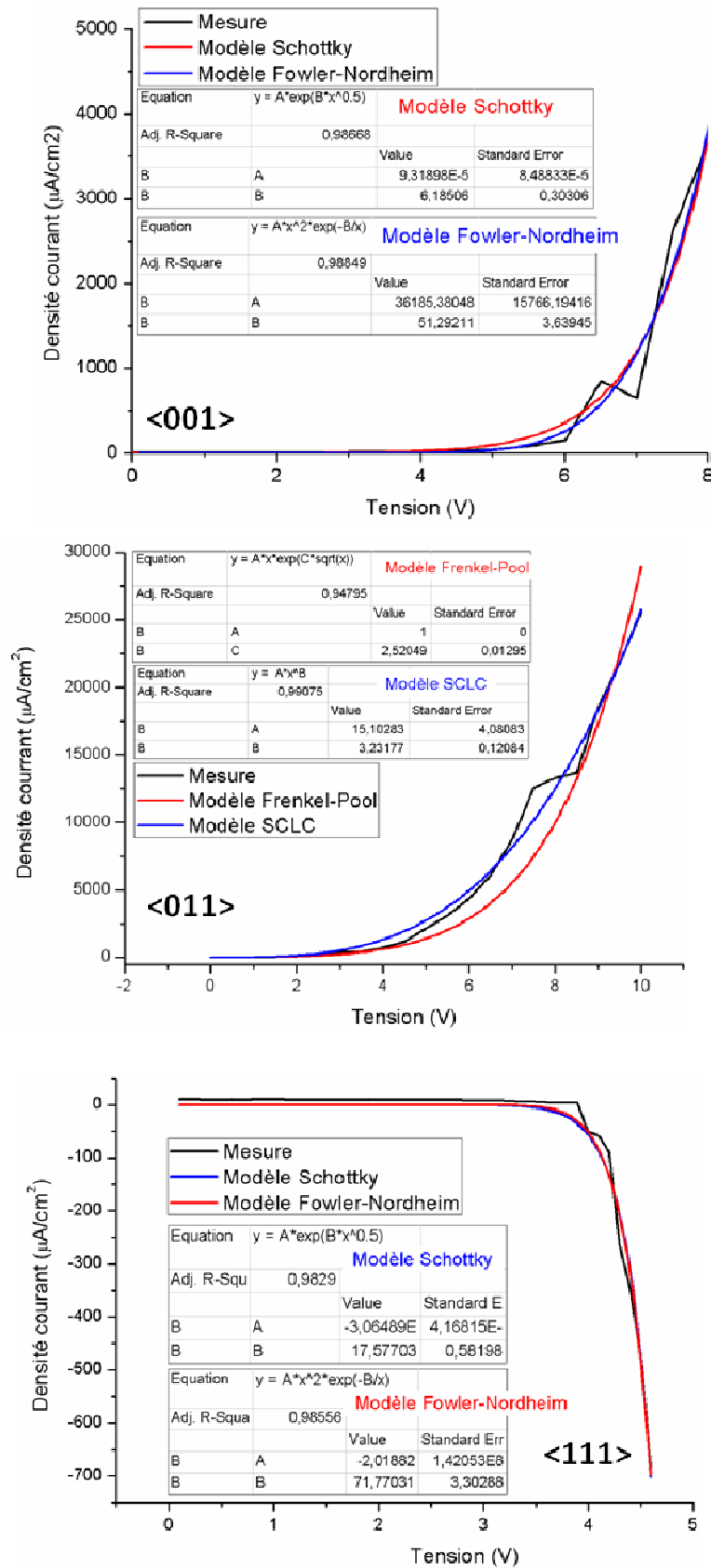


Figure III-9 : Mesures et simulation des caractéristiques I(V) dans les films de PMN-PT avec les orientations <001>, <011> et <111>.

### III.3.3. Mesure des valeurs des capacités et détermination des constantes diélectriques

La constante diélectrique est exprimée par l'équation [III-7]

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d}{S} \Rightarrow \epsilon_r = \frac{C S}{\epsilon_0 d} \quad \text{[III-7]}$$

avec : C : capacité mesurée (F)

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m)

$\epsilon_r$  : permittivité relative du matériau

V : tension appliquée

d : épaisseur de la couche ferroélectrique

S : surface de l'électrode supérieure de la couche ferroélectrique

Cette équation est très bien adaptée pour calculer la constante diélectrique d'un condensateur à l'état massif mais elle nécessite une correction dans le cas d'un film mince structuré en électrodes. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche est très inférieure à la taille de l'électrode et un effet de bord se produit. La conséquence de cet effet est qu'une partie du champ ne rentre pas complètement dans la partie du diélectrique entre la masse et l'électrode supérieure. La définition de la surface S devient alors erronée. Une relation non linéaire entre la capacité et la surface pourra être observée. Si ce phénomène existe, il nécessite une correction de l'équation [III-7] afin de pouvoir déduire la constante diélectrique d'une couche mince ferroélectrique.

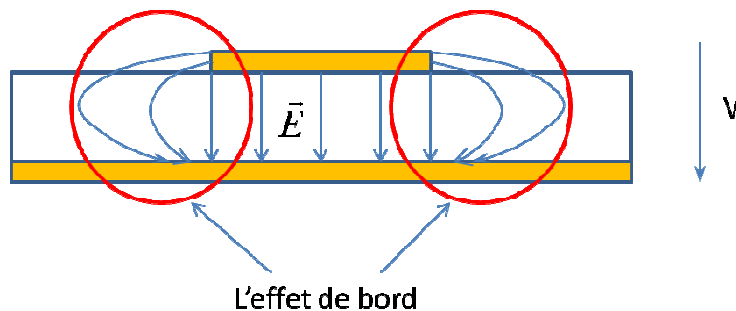
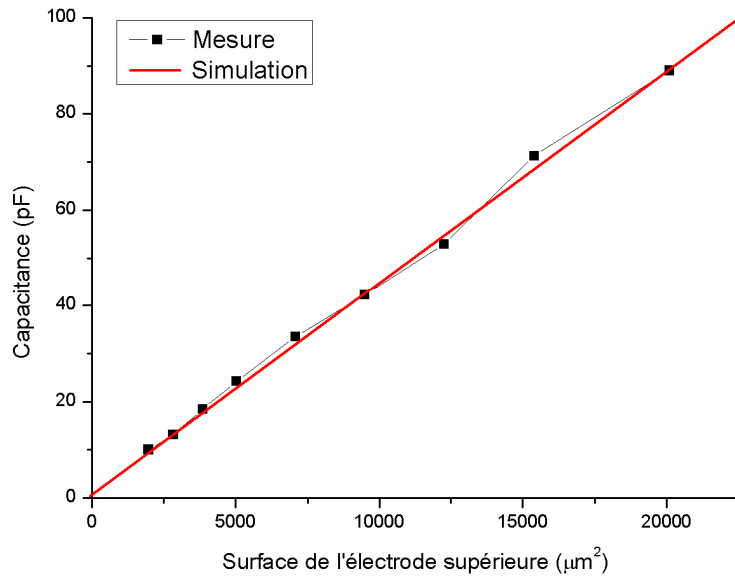


Figure III-10 : Représentation de l'effet de bords d'une couche mince

La valeur de la capacité en fonction de la surface d'électrode est tracée pour vérifier l'effet de bord. Les électrodes supérieures sont des disques dont les diamètres varient de  $50 \mu\text{m}$  à  $160 \mu\text{m}$ . La constante diélectrique d'une couche ferroélectrique varie en fonction de la tension appliquée ce qui complexifie cette étude. Nous supposons que plus la constante diélectrique est forte, moins important est l'effet de bord. Nous savons que la constante diélectrique de PMN-PT est 10 fois plus grande que celle de sa phase parasite pyro-chlore (constante diélectrique autour de 80 dont les mesures sont présentées en **Annexe C**). Si l'effet de bord est négligeable pour la phase pyro-chlore, il sera également négligeable pour le PMN-PT. De plus, la constante diélectrique de cette phase pyro-chlore reste invariante en fonction de la tension.



**Figure III-11 : Relation entre la surface de l'électrode supérieure et la capacitance d'un matériau possédant une forte constante diélectrique**

Sur notre échantillon de test, la relation entre la surface de l'électrode supérieure et la capacité reste linéaire (*Figure III-11*). Ceci signifie que l'équation [III-7] est valable pour calculer la constante diélectrique d'une couche mince ferroélectrique ayant une forte constante diélectrique (une centaine), une épaisseur entre 200 à 400 nm et une électrode supérieure variant de 50  $\mu\text{m}$  à 160  $\mu\text{m}$ .

Les mesures caractéristiques de la permittivité d'une couche de PMN-PT orientée  $\langle 011 \rangle$  sont présentées sur la *Figure III-12* et les grandeurs précisées dans le *Tableau III-3*. Cette mesure montre les mêmes valeurs de champs coercitifs que nous avons trouvées dans la mesure du cycle d'hystérésis présentée dans *Figure III-7*. Les définitions des valeurs caractéristiques de la mesure de capacité sont également illustrées sur la *Figure III-11*.

Bien que le courant de fuite soit très instable pour l'orientation  $\langle 001 \rangle$ , le coefficient de pertes ferroélectrique de cette orientation reste les plus faibles, contrairement à l'orientation  $\langle 111 \rangle$  avec un très faible courant de fuite et un coefficient de pertes ferroélectrique plus important. Ceci montre bien que le montage distingue correctement les différents mécanismes de pertes (courants de fuite et pertes diélectriques). L'agilité maximale est observée pour l'orientation  $\langle 011 \rangle$  de couche mince PMN-PT (80%). Cette valeur en termes d'agilité est à l'état de l'art et correspond à la valeur actuelle la plus élevée. En résumé, l'orientation  $\langle 001 \rangle$  possède la meilleure constante diélectrique, comparativement aux deux autres orientations. Les orientations  $\langle 011 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  ont le même comportement capacitif.

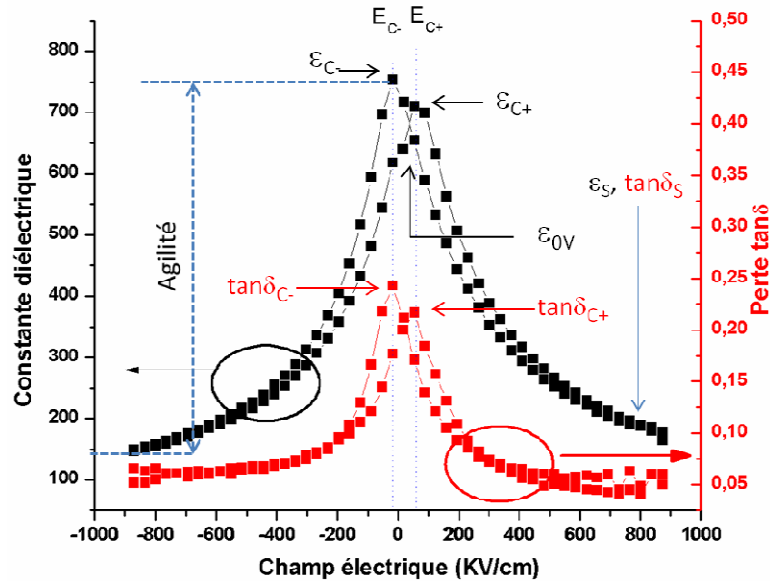


Figure III-12 : Mesure de la permittivité électrique en fonction du champ électrique pour un échantillon saphir/Pt/Au/Pt/PMN-PT<011>

	$\epsilon_C$	$\epsilon_{C+}$	$\epsilon_{0V}$	$\epsilon_S$	$\tan\delta_S$	$\tan\delta_{C-}$	$\tan\delta_{C+}$	Agilité $\frac{\epsilon_C - \epsilon_S}{\epsilon_C}$
<001>	989	970	908	300	0,159	0,175	0,152	69%
<011>	757	701	676	150	0,206	0,24	0,21	80%
<111>	740	719	692	290	0,34	0,32	0,3	60%

Tableau III-3 : Permittivité (constante diélectrique et perte) des différentes orientations des couches minces de PMN-PT

### III.3.4. Fatigue et la tenue en tension

La tenue en tension pour un dispositif est sa capacité à rester fonctionnel à la plus haute tension possible avant le claquage. Cette propriété est très importante pour les MEMS capacitifs parce que la couche diélectrique intégrée dans ce dispositif doit pouvoir supporter la tension d'appel (ou tension d'actionnement) de la membrane qui se trouve autour de 40 V.

Cette valeur dépend de plusieurs paramètres : le courant de fuite, les pertes diélectriques, la grandeur de la polarisation et l'épaisseur de la couche. Pour les couches ferroélectriques, nous définissons la tension de claquage comme la tension maximum où nous pouvons encore mesurer le cycle d'hystérésis à 1kHz.

L'effet de fatigue dans un diélectrique est la défaillance du matériau en fonction du temps de polarisation ou du nombre de cycles de polarisation. Les charges dans un diélectrique peuvent être piégées aux bornes du condensateur après une longue polarisation ou après plusieurs cycles. Dans les

couches minces ferroélectriques, ce phénomène est observé par une décroissance de la valeur de la polarisation de saturation ou de la polarisation rémanente après un certain nombre de cycle d'hystérésis. Nous utilisons le nombre de cycles d'hystérésis où la couche mince ferroélectrique commence à perdre plus de 10% de sa polarisation (permanente ou saturée) pour évaluer la fatigue. Comme la tenue en tension, la fatigue d'une couche mince ferroélectrique dépend aussi des courants de fuite, de pertes ferroélectriques, de la grandeur de la polarisation et de l'épaisseur de la couche ferroélectrique. En particulier, nous remarquons que la nature des électrodes influence également sur la fatigue. Une couche d'accrochage de LSMO peut augmenter d'un facteur 3 le nombre de cycles d'hystérésis qu'une couche mince ferroélectrique peut tenir (*Tableau III-4*). Nous expliquons ce phénomène par le remplacement d'une couche inactive (« dead layer ») lors du dépôt de la couche oxyde directement sur le substrat métallisé par celui d'une couche conductrice LSMO. Cette couche conductrice d'une part facilite la croissance de la phase PMN-PT (voir chapitre II.3), d'autre part aide à libérer des charges aux bornes, donc améliore la fatigue.

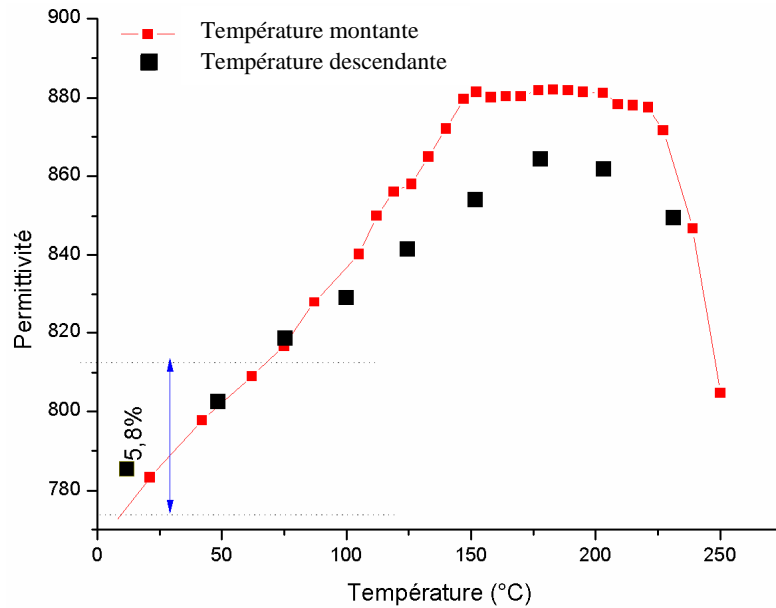
Echantillon	Epaisseur (nm)	Tension de claquage (V)	Fatigue (cycles)
Saphir /Pt/PMN-PT<001>	175	25	$3.10^4$
Saphir/Pt/Au /Pt/LSMO/PMN-PT<011>	225	60	$2.10^5$
Si/SiO <sub>2</sub> /Ta/Pt/LSMO/PMN-PT<111>	150	35	$6.10^4$

*Tableau III-4 : Tension de claquage et la fatigue des couches minces de PMN-PT*

### III.3.5. Transition de phase et la tenue en température

Comme expliqué dans le **chapitre I**, un ferroélectrique présente une transition de phase à une certaine température dite température de Curie. Pour le PMN-PT 65/35 massif, cette température se trouve à 28°C (transition monoclinique – quadratique) et à 140°C (transition quadratique– cubique). A ces températures, la permittivité (partie réelle ou imaginaire) du PMN-PT change une manière très abrupte. Néanmoins, comme montré dans le **chapitre II**, la transition phase d'une couche mince PMN-PT se trouve à une plus haute température et crée des changements peu remarquables au niveau de la structure. Notre intention est donc de vérifier comment cette couche minces ferroélectrique se comporte électriquement en fonction de la température. Le plus important est de vérifier si ce changement en température pourra perturber le fonctionnement d'un MEMS-RF utilisant ce matériau comme isolant.

Nous avons installé sur le montage de Aixacct TF 2000 Analyseur, une plaque chauffante utilisant l'effet Peltier qui peut faire varier la température entre 10°C et 60°C et un four qui peut monter jusqu'à 250°C. Pour faciliter la comparaison avec les transitions de phases indiquées dans le **chapitre II**, nous présentons ici les résultats de mesures de PMN-PT <011> déposé sur saphir/Pt/Au/Pt/LSMO. Les deux autres orientations ne présentent pas une tendance différente, à part une différence d'amplitude c'est pourquoi elles ne sont pas présentées.



**Figure III-13.** Evolution de la constante diélectrique (partie réelle de la permittivité) en fonction de la température

Nous observons une plage constante de 140°C à 220°C correspondant à la température de transition de phase à 500 K observée dans les mesures Raman présentées dans le **chapitre II**. Au-delà de cette température, la constante diélectrique décroît très rapidement. Nous observons également que la constante diélectrique ne retrouve plus sa valeur initiale lors de la descente en température. Cet effet peut être expliqué comme un effet de fatigue lié à la température. En supposant que le dispositif MEMS ne dépasse pas 80°C pendant son fonctionnement, la couche mince PMN-PT est considérée comme stable en température car son changement de constante diélectrique ne varie pas de plus de 6%.

### III.3.6. Mesure du temps de décharge

La mesure est faite à l'aide du montage Aixxact TF 2000 en modifiant le signal d'entrée. Nous appliquons une impulsion de signal et nous regardons l'évolution du courant en fonction du temps. La résolution de cette mesure est 0,625  $\mu\text{s}$  ce qui permet de mesurer le temps de décharge précisément jusqu'à la microseconde. Si le temps de décharge est plus petit que la microseconde, nous observerons une réponse spontanée du courant, ce qui indique que le courant de mesure décroît aussi rapidement que le signal d'entrée et nous ne pourrions pas déduire de cette mesure la valeur exacte du temps de décharge.

Les détails de la mesure sont présentés *Figure III-14*. L'impulsion dure 100  $\mu\text{s}$  à 30 V (*insert A*), cette durée est assez longue expérimentalement pour pouvoir observer le temps de décharge de tous les échantillons disponibles. Le temps de décharge  $\tau$  est défini par le temps nécessaire pour que la polarisation d'un condensateur atteigne 5% de sa valeur maximale (*insert B*). L'*insert C* met en évidence l'évolution de la polarisation : lorsque nous appliquons 30 V, la polarisation augmente de 0 jusqu'à 0,3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , pendant que la tension est maintenue à 30 V, la polarisation atteint progressivement sa valeur de saturation de 0,82  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et reste à cette valeur jusqu'au moment où la tension s'annule (cycle de dépolarisation de l'*insert C.b*). La décharge commence par la décroissance

de la polarisation jusqu'à  $0,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et la polarisation descend progressivement jusqu'à zéro. Dans un diélectrique idéal comme  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , le temps de charge et le temps de décharge doivent prendre la même valeur.

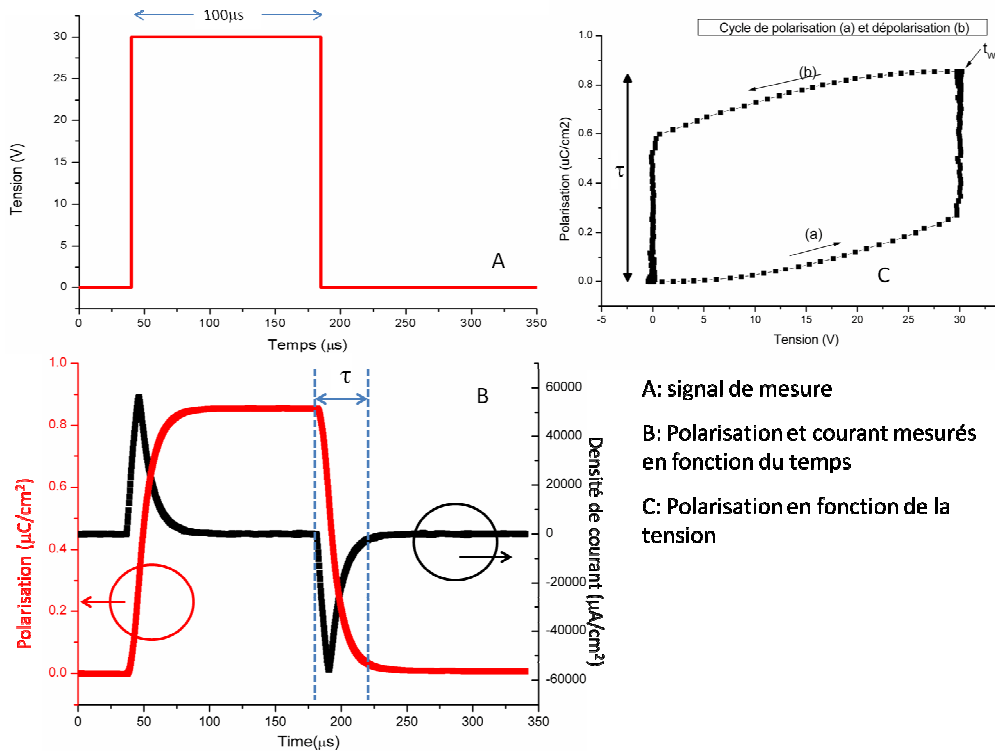


Figure III-14 : Mesure du temps de déchargement – Les données sont prises sur une couche mince de  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Pour mesurer la polarisation des couches minces ferroélectriques, il est nécessaire d'utiliser un signal secondaire très faible à une fréquence plus grande que le signal de mesure pour déduire l'intégrale du courant. Ce signal crée des oscillations dans la mesure de courant et de la polarisation en fonction du temps autour de leurs valeurs réelles et donc il est très difficile de déterminer la vraie valeur des temps de charge et de décharge après la mesure comme présenté dans l'insert B. La mesure de la polarisation en fonction de la tension annule ce type d'oscillation car la tension et la polarisation contiennent toutes les deux leurs propres oscillations autour de la valeur moyenne. Il est donc nécessaire de tracer la mesure B et la mesure C en même temps pour s'assurer de la qualité des données.

La Figure III-15 présente la mesure du temps de décharge en comparant les couches minces de PZT et de PMN-PT. La couche mince de PZT est déposée par la méthode sol-gel sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}/\text{Au}$ , elle est composée d'un mélange d'orientations  $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ . La couche mince de PMN-PT est déposée par ablation laser sur  $\text{saphir}/\text{Pt}/\text{Au}/\text{Pt}/\text{LSMO}$  et elle est orientée  $\langle 001 \rangle$ . La mesure montre bien que la couche mince de PZT est bloquée à la polarisation rémanente après être polarisée, tandis que la couche mince de PMN-PT suit parfaitement le signal, il n'y a pas de retard entre le courant mesuré et la tension appliquée. Ceci veut également dire que le temps de décharge dans la couche mince de PMN-PT atteint la limite de la résolution de la mesure.

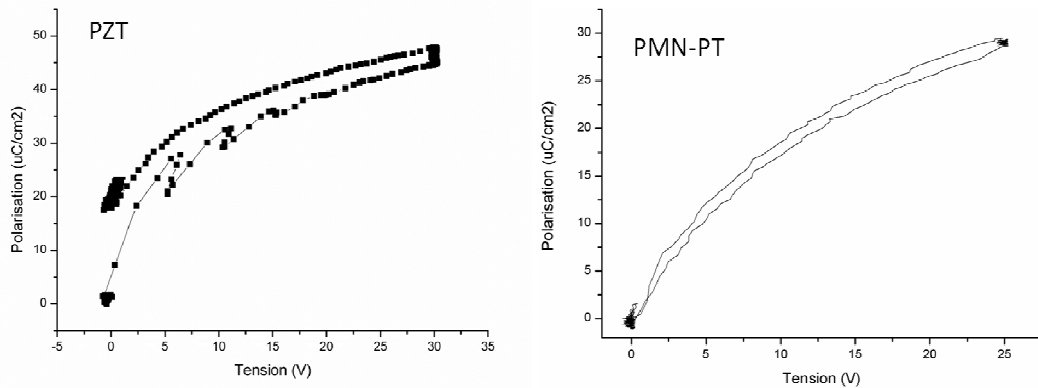


Figure III-15 : Mesure de déchargement des couches minces PZT – sol gel et PMN-PT <011>

L'évolution de la polarisation en fonction du temps est donnée par :

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad \text{[III-8]}$$

avec : P : polarisation

$P_0$  : polarisation de saturation

C : capacité du condensateur

R : résistance en série avec la capacité

Le temps de déchargement est donc :  $\tau = -\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)RC = -\ln(0,05)RC = 3RC$

Nous rappelons que les capacités de la couche de PZT et la couche de PMN-PT sont beaucoup plus grandes que la couche diélectrique en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , nous avons besoin d'appliquer un courant de mesure plus important pour pouvoir saturer leurs polarisations. Néanmoins, la résistance utilisée pour fixer la gamme de courant est beaucoup plus faible que la résistance de  $100 \Omega$  du circuit (voir Figure III-2), nous pouvons comparer les différents échantillons même quand ils utilisent différents ordres de grandeur du courant mesuré.

Echantillon	Epaisseur	L'ordre de courant mesuré	Temps de déchargement
$\text{Si}_3\text{N}_4$	400nm	10 $\mu\text{A}$	30 $\mu\text{s}$
PZT	250nm	1mA	> 1ms
PMN-PT	225nm	10mA	$\leq 1\mu\text{s}$

Tableau III-5 : Comparaison des temps de déchargement de différents matériaux.

La couche mince de PMN-PT présente le temps de décharge le plus court. Le courant de fuite élevé de cette couche mince doit jouer un rôle très important dans le processus d'évacuation des charges.



### III.4. Synthèse

Ce chapitre résume les résultats des mesures électriques des couches minces de PMN-PT effectuées à basse fréquence. Jusqu'ici, nous avons clarifié des propriétés ferroélectriques du PMN-PT à l'état de couche mince. Par comparaison des trois orientations cristallines obtenues, il apparaît que l'orientation [011] possède la plus faible polarisation rémanente et le meilleur comportement d'isolation. Avec une faible polarisation rémanente et un courant de fuite assez important, les couches minces de PMN-PT présentent un comportement différent des autres ferroélectriques à l'état couche mince ou de matériaux massifs. Les comportements prévus pour un fonctionnement de FeMEMS selon le modèle de Salless et Fazan ne peuvent donc pas être retenus. Cependant, ce matériau reste un très bon candidat pour les dispositifs à actionnement rapide. La forte constante diélectrique, la bonne tenue en température et l'endurance au nombre des cycles de polarisation rendent ce matériau très prometteur pour un dispositif MEMS rapide et fiable. Tous ces avantages et la description d'un nouveau mode de fonctionnement du FeMEMS seront détaillés dans le **chapitre IV**.



## Chapitre IV. Compatibilité des couches minces de PMN-PT avec la technologie MEMS-RF

Les composés ferroélectriques tels que le PMN-PT possèdent une forte constante diélectrique ce qui permet d'envisager de remplacer les diélectriques traditionnels tels que  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ... dans les MEMS-RF. En effet, un des domaines d'application visé actuellement par ces dispositifs est celui des radars, systèmes fonctionnant pour la plupart en bande X (entre 8 et 12 GHz) nécessite l'emploi de MEMS de capacité élevée. Cependant les dépôts de matériaux ferroélectriques requièrent des étapes technologiques incompatibles avec la technologie MEMS classique comme des recuits à des températures élevées.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les structures de tests réalisées afin de valider la compatibilité de notre matériau avec cette technologie. Nous nous intéresserons à la fabrication de ces structures de test afin de démontrer la compatibilité technologique du matériau. Ensuite, nous présenterons des mesures hyperfréquences de ces structures et montrerons que le PMN-PT pourrait permettre la réalisation de MEMS-RF de hautes performances.

### IV.1 Structure de test : le Frozen MEMS

La structure d'un MEMS-RF a été présentée dans le **chapitre I** ; elle contient une partie mobile : la membrane. La réalisation de cette membrane est la partie la plus délicate de la technologie MEMS et aussi la plus longue. Afin de démontrer la possibilité de l'insertion d'un dépôt de PMN-PT dans les étapes technologiques de fabrication de MEMS, mais également de prévoir les performances d'un tel dispositif, nous avons réalisé une structure de test très proche du Switch MEMS-RF : le Frozen MEMS. Cette structure réduit le temps de fabrication d'un échantillon de test tout en gardant toutes les spécifications d'un MEMS.

Le commutateur parallèle MEMS est caractérisé par le schéma équivalent présenté dans la *Figure IV-1*. Comme nous l'avons expliqué dans le **chapitre I**, lorsque la membrane n'est pas actionnée, le gap d'air entre le diélectrique et la membrane forme une très petite capacité en série avec la capacité du diélectrique lui-même. C'est donc la valeur de la capacité du gap d'air qui impose la capacité effective du circuit. En revanche, lorsque la membrane est à l'état actionné, la membrane est en contact avec la couche diélectrique et cette petite capacité est court-circuitée. Le Frozen-MEMS est un terme technique que nous utilisons pour décrire un dispositif où la membrane amovible est remplacée par une couche d'or déposé directement au-dessus du matériau diélectrique. Ce dispositif est également présenté sur la *Figure IV-1*.

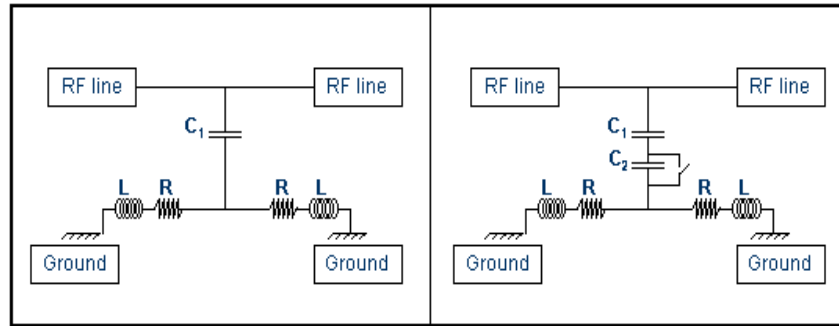


Figure IV-1. Schéma équivalent d'un Frozen MEMS RF (figure de gauche) et d'un commutateur MEMS RF (figure de droite)

Le MEMS-RF est caractérisé à l'état haut par ses pertes d'insertion et à l'état bas par son isolation. La mesure du paramètre  $S_{21}$  du Frozen MEMS nous donne accès à l'isolation ( $S_{21}$  à l'état actionné) d'un MEMS idéal en considérant l'absence de rugosité en surface du diélectrique. La perte d'insertion ( $S_{21}$  à l'état non actionné) est indépendante de la présence de la couche diélectrique, ce paramètre est mesuré sur les lignes RF coplanaires (comme présenté sur la Figure IV-2). Les pertes d'insertion représentent l'adaptation de la structure métallique à la gamme de fréquence d'intérêt, elles doivent être le plus possible proche de 0 dB c'est-à-dire contribuer le moins possible aux pertes du système. La perte d'isolation représente l'adaptation de la couche diélectrique par isolation de la transmission entre les deux ports d'onde, cette valeur d'atténuation doit être la plus grande possible. Dans la configuration du Frozen MEMS, seul l'état actionné de la membrane est important. Les lignes testées, par défaut de la structure de MEMS, sont adaptées à la fréquence de 10 GHz.

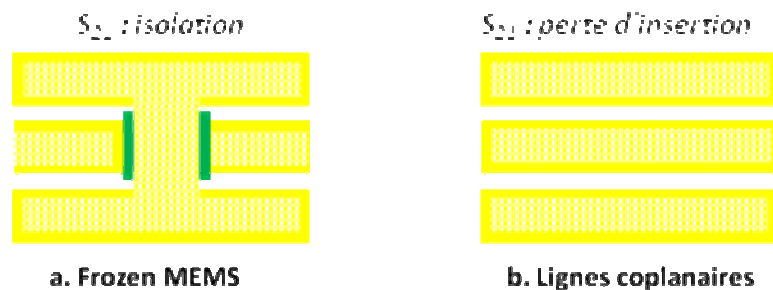

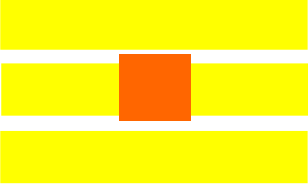
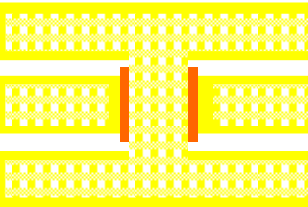


Figure IV-2 : Structure d'un Frozen MEMS (membrane à l'état bas) en comparaison les lignes coplanaires (membrane à l'état haut).

Ainsi le Frozen MEMS permet de simuler l'isolation d'un MEMS actionné. Il constitue un dispositif de test intéressant. Nous allons maintenant présenter les étapes technologiques nécessaires à la fabrication de ce dispositif.

La première étape est le dépôt et la gravure des lignes hyperfréquence. Ces lignes doivent être conçues de manière à pouvoir supporter les conditions de dépôt du PMN-PT sans diffuser dans celui-ci. La seconde étape est le dépôt du PMN-PT, qui est par la suite gravé afin de définir la capacité des dispositifs. Enfin la dernière étape de réalisation est un dépôt d'or électrolytique permettant aux lignes hyperfréquence de posséder une épaisseur suffisante afin que le signal hyperfréquence puisse se propager sans pertes trop élevées.

	<p><b>Première étape:</b>  <i>Dépôt pleine plaque Ta/Pt/Au/Pt et gravure ionique pour définir les électrodes de dessous</i></p>
	<p><b>Deuxième étape:</b>  <i>Dépôt pleine plaque la couche diélectrique (à titre d'exemple: PMN-PT déposé par PLD ou PZT déposé par Sol-gel) et gravure (chimique ou ionique) pour définir la zone de la capacité</i></p>
	<p><b>Troisième étape:</b>  <i>Dépôt pleine plaque de TiW/Au par Pulvérisation Cathodique (ou évaporation). Lift-off de la bi-couche métallique pour définir les électrodes supérieures.</i></p>

**Tableau IV-1 : Etapes de fabrication d'un MEMS-RF avec le dépôt de la structure métallique et du diélectrique**

Techniquement, la structure Frozen-MEMS est plus facile à réaliser que la structure MEMS complète car nous n'avons pas besoin des étapes de libération de la membrane qui nécessitent un contrôle parfait de la contrainte mécanique de la membrane avant et après la gravure. Afin de tester les propriétés d'un diélectrique dans le domaine hyperfréquence, un Frozen-MEMS simplifié à la fois le procédé de fabrication et la caractérisation du dispositif. Le problème principal de cette structure est le recouvrement du diélectrique afin d'assurer une parfaite isolation entre les deux électrodes basse et haute. Dans la suite, nous allons montrer comment nous avons adapté le choix de nos électrodes, ainsi que les paramètres de dépôt et gravure du PMN-PT afin d'être compatible avec les étapes technologiques décrites dans ce paragraphe.

## IV.2 La réalisation d'un Frozen MEMS

### IV.2.1 Dimensionnement des électrodes basses

La structure multicouche métallique Ta/Pt/Au/Pt est réalisée sur un substrat de silicium oxydé. Les caractérisations de ces couches métalliques ont déjà été présentées dans le chapitre II. Trois raisons principales ont motivé le choix de cette structure multicouches :

- La présence de la couche d'or avec une épaisseur supérieure à l'épaisseur de peau est nécessaire.

- Le substrat silicium est couvert par une couche d'oxyde SiO<sub>2</sub> dont l'épaisseur est de 2 µm. La métallisation sur une telle couche d'oxyde est souvent mauvaise surtout au niveau de l'adhérence et de l'orientation de la couche métallique.
- La couche de platine bloque la diffusion de l'or dans le PMN-PT (ou le PZT) principalement lors de l'étape de dépôt ou de recuit à 600°C.

**a. La présence de la couche d'or – l'épaisseur de peau :**

L'effet de peau (ou effet pelliculaire ou plus rarement effet Kelvin) est un phénomène électromagnétique qui fait que, à fréquence élevée, le courant a tendance à ne circuler qu'en surface des conducteurs. Ce phénomène d'origine électromagnétique existe pour tous les conducteurs parcourus par des courants alternatifs. Il provoque la décroissance de la densité de courant à mesure que l'on s'éloigne de la périphérie du conducteur. Il en résulte une augmentation de la résistance du conducteur.

L'épaisseur de peau dans un métal s'exprime par la relation:

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \cdot \mu \cdot \sigma}} = \sqrt{\frac{2 \cdot \rho}{\omega \cdot \mu}} \quad \text{[IV-1]}$$

avec :  $\delta$  : épaisseur de peau [m]

$\omega = 2\pi f$  : pulsation [rad/s], f: fréquence du signal alternatif [Hz]

$\mu$  : perméabilité magnétique [H/m]

$\rho$  : résistivité [ $\Omega \cdot m$ ]

$\sigma = 1/\rho$  : conductivité électrique [S/m]

Cette équation nous montre que, pour une fréquence donnée, afin de réduire l'épaisseur de peau, il nous faut réduire la résistivité de la couche (ou bien augmenter la conductivité électrique). Grâce à sa conductivité la plus élevée, l'or est le meilleur candidat pour réaliser la ligne coplanaire. Il permet d'obtenir l'épaisseur de peau la plus faible. L'épaisseur de peau de l'or en fonction de la fréquence est présentée sur la *Figure IV-3*. Les ondes hyperfréquences peuvent se propager à la surface haute d'une couche aussi bien qu'à la surface basse. La rencontre de ces deux ondes peut entraîner une perte liée à l'interférence à l'intérieur de la couche métallique. Une épaisseur inférieure à l'épaisseur de peau provoque également l'atténuation du signal due à la propagation d'onde dans le substrat en silicium. Afin d'éviter ces pertes dans une ligne RF, nous réalisons une couche d'or dont l'épaisseur est au minimum deux fois plus importante que l'épaisseur de peau.

Par exemple, pour un signal RF à 10 GHz, on espère pouvoir récupérer toute la puissance du signal (si on néglige les pertes liées au substrat) avec 1,5 µm d'or. Une épaisseur trop importante de cette ligne entraîne des difficultés technologiques surtout pour réaliser et pour libérer la membrane lors de la dernière étape de fabrication d'un MEMS. La technologie RF actuelle limite l'épaisseur de la couche d'or entre 1,5 µm et 3 µm. Certaines types d'alliage (Au,Pt) ou (Au,Cu) ont été étudiés pour augmenter la conductivité de la ligne et donc, réduire l'épaisseur de peau. Au cours de ce travail de thèse nous avons tenté de remplacer cette couche d'or par une couche de cuivre mais la sensibilité du cuivre à l'oxydation ne nous a pas permis d'obtenir des résultats probants. L'or est jusqu'à maintenant, notre seul et unique candidat pour ce type d'application.

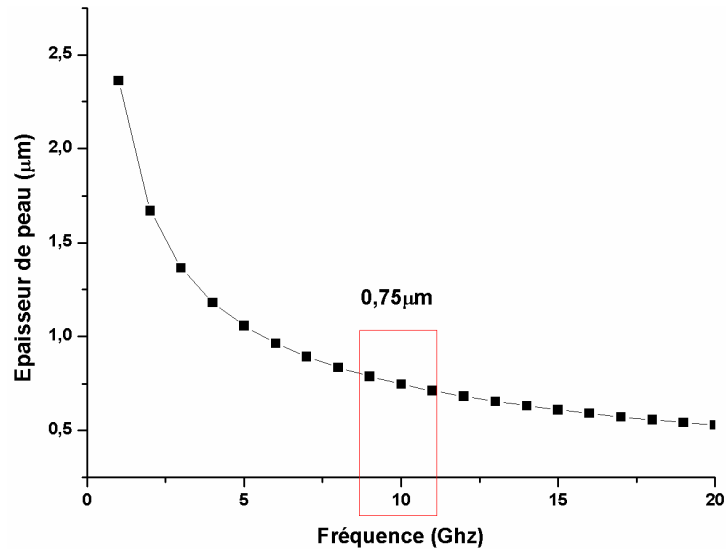


Figure IV-3. Épaisseur de peau de l'or en fonction de la fréquence radiofréquence.

**b. Cristallisation de la couche métallique :**

L'utilisation de l'or entraîne plusieurs difficultés techniques.

- La qualité de cette couche métallique impose l'adaptation de la ligne coplanaire (donc gère les pertes d'insertion) (voir IV.1). Une mauvaise croissance de l'or peut entraîner une mauvaise conductivité de cette couche et donc, augmenter l'épaisseur de peau. L'objectif est la croissance d'une couche d'or dense dont la conductivité est la plus proche possible de la valeur théorique du matériau massif.
- L'accrochage de cette couche d'or sur un substrat silicium oxydé doit être également assuré. L'introduction d'une couche tampon (titane, chrome ou tantale) d'une part améliore l'accrochage de la couche d'or sur un substrat oxydé, d'autre part aide à contrôler l'orientation de cette dernière.
- La croissance de la couche diélectrique au-dessus de la structure métallique nécessite parfois un recuit de l'ordre de 600°C. La couche tampon doit créer une paroi qui protège la couche principale d'or contre toutes les diffusions liées au substrat et assure également une bonne tenue à la température. Plusieurs études ont été réalisées au sein de l'équipe technologie de Thalès afin de d'identifier la meilleure couche tampon. Le titane diffuse fortement dans une couche d'or poly-cristalline dès que la température dépasse 250°C [Martinez 2010]. Une même tendance est trouvée pour le chrome à partir de 225°C [Miller 2007]. Le tantale quant à lui est une parfaite barrière de diffusion [Fryer 1992] qui améliore à la fois l'accrochage de l'or et la cristallisation de ce dernier.

**c. Tenue à haute température et nécessité d'une couche de platine :**

Comme précisé au cours de ce mémoire, la structure métallique doit pouvoir subir un traitement thermique pendant la fabrication de la couche diélectrique (dans notre cas, c'est la couche

ferroélectrique de PMN-PT réalisée par ablation laser). Cette couche ferroélectrique contient pourtant du titane. Parce que le titane diffuse dans l'or à partir de 250°C, il nous faut une deuxième barrière de diffusion entre l'électrode et la couche ferroélectrique. Cette deuxième couche de tampon peut être différente du tantale car la question de l'accrochage n'est plus privilégiée. Nous recherchons un bon conducteur proche de l'or pour éviter des pertes liées à la structure multicouche (l'introduction d'un mauvais conducteur peut entraîner plus de pertes à cause de la décroissance de la conductivité de l'ensemble). L'expérience a démontré qu'une couche de platine satisfait à l'ensemble de ces conditions :

- elle est quasiment neutre jusqu'à 600°C et forme une parfaite barrière de diffusion.
- elle ne modifie pas la conductivité finale de la couche d'or principale
- elle aide à mieux contrôler l'orientation de la couche ferroélectrique.

Ainsi, notre expérience a montré qu'une couche platine de 20 nm déposée directement sur du tantale à 600°C pourra être épitaxiale. En utilisant une première couche tampon en Ta/Pt en lieu et place d'une couche de tantale, une meilleure croissance est obtenue pour l'or. En effet, l'introduction du platine augmente la taille des grains de l'or de 10 nm à 50 nm et diminue la désorientation planaire de l'or de deux degrés à moins d'un degré (ce point a été observé par les mesures des rocking-curves par diffraction des rayons X). Cette étude a été menée en collaboration avec l'Unité Mixte de Physique CNRS/THALES. La réalisation de cette structure multicouche a été faite pour une partie par Cyrille Deranlot et Yves Lemaître de l'Unité Mixte, et pour une autre par Paolo Martins de Laboratoire de Technologies et Process Submicroniques de THALES Research & Technology TRT Palaiseau. Nous présentons dans ce chapitre les résultats de l'optimisation du procédé de fabrication.

#### IV.2.2 Procédé de fabrication des électrodes basses

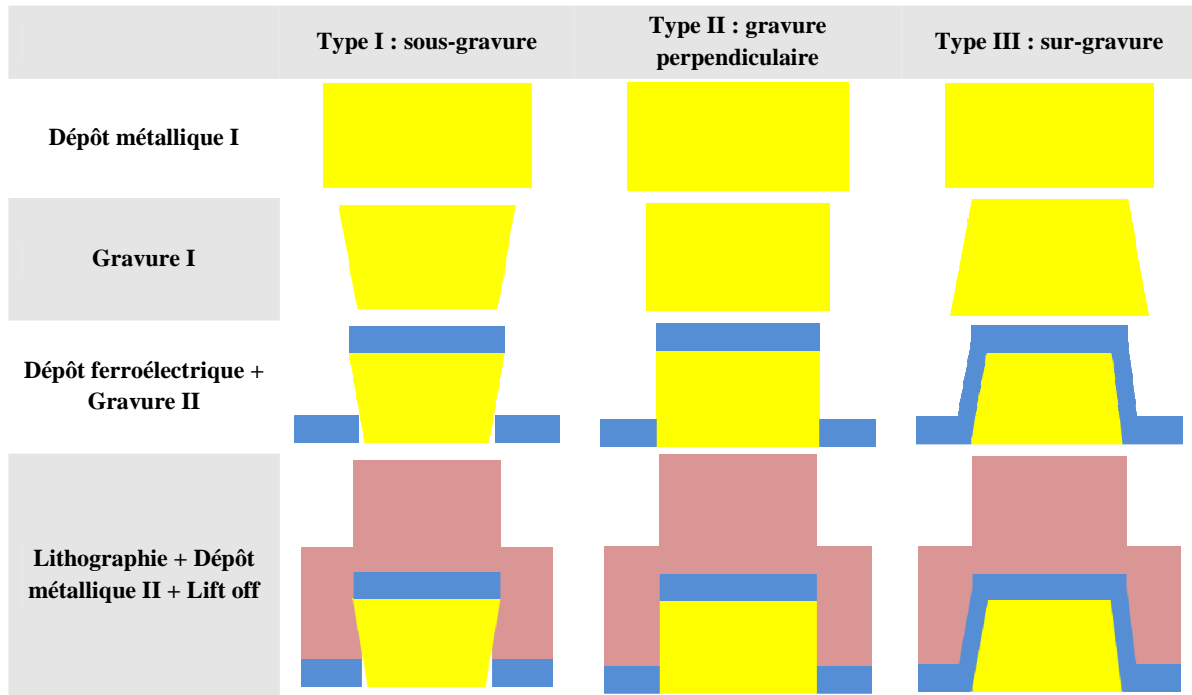
La structure métallique Ta/Pt/Au/Pt est réalisée entièrement par pulvérisation cathodique à haute température. La plaque de silicium est collée sur un porte substrat à l'aide de laque d'argent. Une haute tension continue est appliquée entre le porte substrat et la cible. Pendant le dépôt de Ta et Pt, la température du porte substrat est maintenue à 600°C. La cristallisation de ces couches est observée par RHEED (Reflected High-Energy Electron Diffraction) pendant le dépôt. L'épaisseur de la couche tampon Ta est d'environ 20 nm et celle de la couche platine de 200 nm. En fin de dépôts, on laisse le porte-substrat refroidir jusqu'à 400°C sous un flux d'argon. Lorsque cette température est atteinte, nous déposons 500 nm d'Or et 200 nm de Pt en maintenant constante la température de 400°C. Le refroidissement de la plaquette après le dépôt se fait sous vide.

La définition de la ligne coplanaire est réalisée par une étape de gravure. Cette étape est particulièrement critique pour la fabrication d'un MEMS. Les détails sont présentés dans le *Tableau IV-2*. Les trois scénarios présentés dans le *Tableau IV-2* correspondent relativement aux trois types de résultat de gravure possibles.

**Type I :** les électrodes basses sont sous gravées. Ce phénomène s'est produit lors d'une gravure chimique de la structure métallique. Cette gravure n'est pas isotrope et la direction de la gravure est sélective. En effet, les couches métalliques étant poly-cristalline et très bien texturées, la solution



chimique est plus sélective aux joints de grains. La surface métallique est protégée par la résine, l'érosion se fait donc principalement sur les côtés du motif. Les lignes sont gravées plus au pied qu'à la surface. De cette manière, les diélectriques déposés à l'étape suivante ne peuvent pas couvrir les électrodes basses. Une mauvaise isolation due au contact des électrodes basses-hautes est obtenue lors la dernière étape de métallisation.



*Tableau IV-2 : Différents types de gravures obtenues pour la structure métallique suivant les conditions expérimentales*

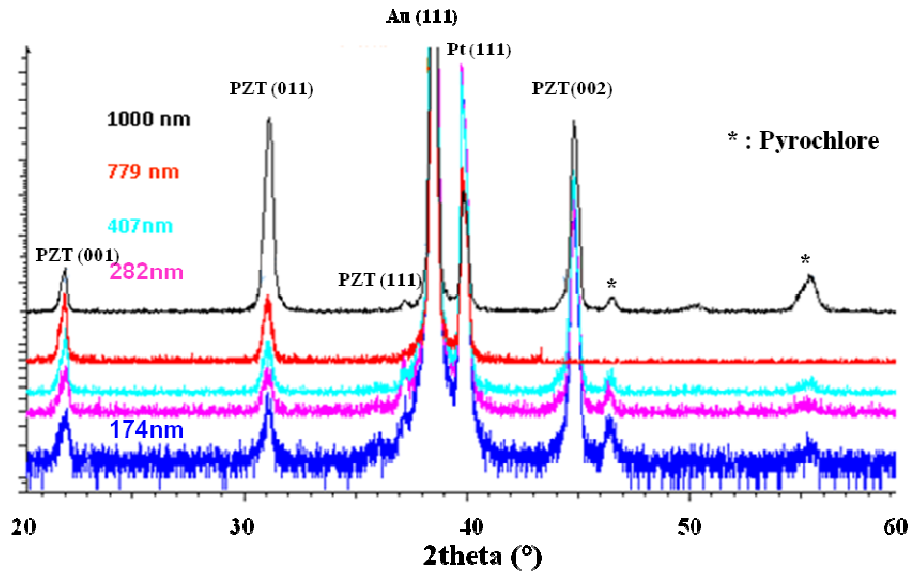
**Type II** (rarement observé) : dans certaines conditions de gravure, nous pouvons produire des marches perpendiculaires par un flux d'ion envoyé perpendiculairement à l'échantillon lors de l'étape de gravure. Dans ce contexte, l'isolation des électrodes basses et hautes est assurée par une épaisseur assez importante de la couche diélectrique. Par exemple, afin de pouvoir isoler les 500 nm de la couche métallique, il faut au moins 500 nm de diélectrique. Cette contrainte diminue fortement la capacité du circuit et peut rendre le Frozen-MEMS inadaptés à la fréquence attendue.

**Type III** : les électrodes sont surgravées, le profil des marches se trouvent comme présentées dans le *Tableau IV-2*. Ce phénomène est observé lorsqu'un flux d'ions est envoyé sous un certain angle pour graver un échantillon en rotation. Cette gravure enlève la matière couche par couche avec une vitesse relativement constante. Ce type de profil évite le contact des électrodes basses et hautes isolés par une couche diélectrique qui n'a pas besoin d'être épaisse. Cette gravure a été choisie pour réaliser des électrodes basses pour les Frozen MEMS.

Les structures métalliques, après une étape de lithographie, sont introduites dans une chambre de gravure ionique. Nous utilisons un plasma d'Ar<sup>+</sup> neutralisé et d'O<sub>2</sub> pour graver la structure collée sur un porte échantillon tournant. Un spectromètre de masse à ionisation secondaire est intégré dans la chambre de gravure d'afin d'observer l'avancement du procédé et déterminer la fin de gravure. Après l'étape de gravure la pente de la marche du profil forme un angle de 10° avec le plan de masse.

### IV.2.3 Structuration de la couche ferroélectrique

Les méthodes de dépôt conditionnent l'orientation, la texture et l'homogénéité de la couche ferroélectrique. Il existe actuellement plusieurs méthodes différentes dont les deux plus connues sont le spin coating (sol-gel), l'ablation laser mais aussi la pulvérisation cathodique. La méthode sol-gel qui permet d'obtenir une couche homogène sur une grande surface ne permet pas la maîtrise de l'orientation et de la texture des dépôts. Les dépôts PZT par sol-gel montrent la coexistence de différentes orientations et la présence de la phase pyro-chlore qui diminue fortement la constante diélectrique du ferroélectrique (*Figure IV-4*)



*Figure IV-4 : Analyse de diffraction X de différentes épaisseurs de PZT déposées par sol-gel sur silicium métallisé*

Le dépôt par ablation laser permet un meilleur contrôle de l'orientation et de la texture de la couche. Une seule orientation de croissance est souvent observée avec des paramètres de température et de pression optimaux. Dans le cadre de notre travail, cette méthode est limitée par la taille des échantillons réalisables. En effet, même avec un porte-substrat tournant, le dépôt par ablation laser dans notre bâti ne peut pas assurer une homogénéité sur plus de quelques centimètres carrés. La solution pour effectuer des dépôts sur une plus grande surface par ablation laser est disponible sur le marché en utilisant plusieurs lasers et en écartant la distance cible-substrat. Ainsi la taille maximale de dépôt peut atteindre 6 pouces. L'obtention d'une bonne homogénéité sur une grande surface n'est limitée que par le prix prohibitif des bâtis. Par contre, la question de l'obtention d'une bonne phase est un grand obstacle à l'intégration de couches ferroélectriques dans les composants industriels quelle que soit la méthode de dépôt.

La rugosité de surface de la couche ferroélectrique est aussi un paramètre important. En effet, dans le Frozen-MEMS, le contact diélectrique-membrane est parfait car la membrane est déposée directement sur la surface du diélectrique. Dans un vrai MEMS-RF, le contact diélectrique-membrane dépend de la rugosité de la couche diélectrique qui favorise ou non une couche d'air intermédiaire entre les deux (*Figure IV-7-droite*). Puisqu'un modèle de Frozen simule l'état d'actionnement d'un circuit RF, la rugosité de surface est un paramètre qui le différencie du comportement d'un MEMS-RF lors d'un

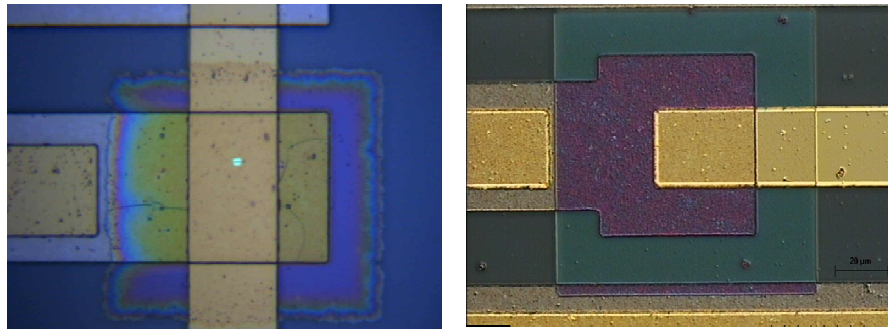
vrai contact. Une étude a été menée pour juger cet écart et pour conclure si le Frozen MEMS représente bien le comportement d'un vrai MEMS-RF en état d'actionnement.

### **Gravure de la couche ferroélectrique et le problème de recouvrement**

La gravure de la couche ferroélectrique PZT ou PMN-PT peut être effectuée par gravure chimique ou ionique. La gravure chimique se fait à l'aide d'une solution : HCl (1%) + HNO<sub>3</sub> (89%) + H<sub>2</sub>O (10%) et un contrôle du temps de gravure. Le problème de cette méthode est la sélectivité de l'attaque chimique en fonction de l'orientation qui est donnée par la composition de la couche mince. Ainsi, d'une couche mince à l'autre, lors d'un changement d'orientation ou de texture, le temps de gravure varie beaucoup. Deux problèmes principaux sont observés lors de la gravure chimique d'une couche de PMN-PT :

- La sous-gravure : la solution a tendance à attaquer la partie au-dessous de la résine, ce qui forme une mauvaise définition du bord.
- La sur-gravure : la résine est enlevée du bord du motif et ne peut plus protéger cette partie. Ce phénomène laisse entrer la solution à l'interface entre la couche et la résine. Une sur-gravure fait que non seulement le bord du diélectrique est mal défini mais l'homogénéité de la gravure n'est pas non plus assurée.

La *Figure IV-5 (gauche)* présente une image par microscopie optique d'un Frozen MEMS après une telle gravure. Certaines craquelures ont été également observées. La solution attaque préférentiellement les joints de grains spécialement riches en PbO et forme ainsi des défauts. Ceci indique que la résine a mal protégé la couche ferroélectrique en dessous.



***Figure IV-5 : Image par microscopie optique des Frozen MEMS utilisant la gravure chimique (gauche) et la gravure ionique (droite) pour définir le diélectrique ferroélectrique.***

La gravure ionique utilise un faisceau d'argon neutralisé mélangé avec de l'oxygène pour graver le ferroélectrique. Cette méthode est particulièrement efficace en termes de contrôle de l'épaisseur, d'homogénéité et de définition du motif. Identique à la gravure de la structure métallique pour les lignes coplanaires, le contrôle du processus de gravure est suivi par un spectromètre de masse (SIMS) qui assure une bonne détection de la fin de gravure à mieux que le nanomètre. Dans le cadre de notre travail où la taille d'échantillon est réduite pour une échelle de quelques centimètres carrés, la gravure ionique reste parfaitement adaptée au procédé de fabrication. Ce procédé de gravure utilisant un

mélange argon, oxygène en gravure ionique a été optimisé dans le cadre de la thèse de Thomas Arnal à l'IEF [Arnal 2005].

#### IV.2.4 Réalisation des électrodes hautes

Les électrodes hautes pourront être réalisées par plusieurs méthodes : dépôt électrolytique, évaporation ou pulvérisation cathodique. L'importance de cette étape est non seulement de définir la structure complète du MEMS mais aussi de compenser l'épaisseur totale de la ligne coplanaire afin de ne pas être limité par l'effet de peau. La méthode de dépôt conditionne la densité, la conductivité et la rugosité de cette couche. Une augmentation de l'épaisseur de la couche permettra d'ajuster la conductivité moyenne de l'ensemble de la structure. Cette dernière étape a moins d'exigences sur le plan thermique et donc sur les risques d'interdiffusion des films. Une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  d'or déposé par pulvérisation en introduisant 50 nm de platine comme couche tampon, répond parfaitement à l'adaptation résistive de la ligne.

L'adaptation de la fréquence d'utilisation des MEMS et en particulier leur utilisation à 10 GHz dépend de l'aire de la surface de la capacité. Cette capacité est définie par la surface en regard des deux électrodes et aussi par l'aire effective du ferroélectrique. Les dimensions sont présentées dans le

Tableau IV-3.

Dimension	S	3S	5S	30S
Aire ( $\mu\text{m}^2$ )	30 x 50	60 x 80	75 x 95	225 x 250

Tableau IV-3. Dimensions pour différentes surfaces de frozen MEMS à base de PMN-PT

Les caractérisations des MEMS selon différentes surfaces sont très utiles pour deux raisons :

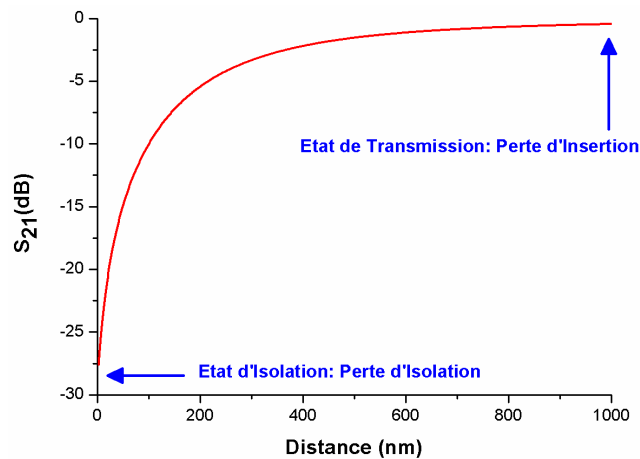
- Identifier le phénomène observé : l'augmentation de l'aire accompagne l'augmentation de la capacité ce qui donne la tendance de la variation de la fréquence de couplage d'un MEMS et aussi de son état d'isolation. Cette tendance est donc uniquement liée aux propriétés du diélectrique.
- Déterminer la limite du concept lié à la couche ferroélectrique : les dimensions d'un MEMS (particulièrement les dimensions de la capacité) déterminent la fréquence de travail d'un MEMS. Ces dimensions subissent pourtant les contraintes lors des étapes technologiques au cours de la fabrication. La réalisation de capacités de différentes aires nous permet de déterminer les limites en fréquence avec le concept actuel de ce dispositif.

#### IV.2.5 Etude et effet de la rugosité

L'étude d'un frozen MEMS ne prend pas en compte l'effet de la rugosité à l'interface diélectrique membrane qui sera présente dans le cas d'un MEMS-RF. Il est possible d'évaluer ce paramètre dans une modélisation simple. A l'aide d'un code écrit en C, on peut simuler l'isolation d'un MEMS en fonction d'un gap d'air entre la membrane et le diélectrique avec prise en compte de la rugosité entre ces deux éléments. Lorsque la membrane est relevée, la capacité théorique  $C_{\text{off}}$  est donnée par :

$$\frac{1}{C_{OFF}} = \frac{1}{C} + \frac{1}{C_{air}} \quad [IV-2]$$

où  $C_{air}$  est la capacité de la couche d'air entre le diélectrique et la membrane.  $C_{OFF}$  est inférieur à 0.1pF. Il n'existe alors aucun couplage capacitif entre la ligne et la membrane, le signal hyperfréquence est intégralement transmis. On peut cependant tracer l'évolution de  $S_{21}$  à 20 GHz en fonction de la distance entre la membrane et le diélectrique.



**Figure IV-6 : Evolution de la transmission d'un signal à 20 GHz en fonction de la distance entre le diélectrique et la membrane.**

La courbe montre qu'une variation de la hauteur de la membrane à l'état haut influence très peu la transmission du signal. En revanche à l'état bas, lorsque la membrane approche de plus en plus le diélectrique, l'isolation chute très rapidement. L'existence d'un gap d'air de 100 nm peut faire chuter l'isolation de 28 dB à 12 dB. Ce qu'il veut dire que la transmission mesurée sur un Frozen-MEMS où le contact membrane-diélectrique est parfait diffère de la situation MEMS réel où le contact est modifié par une capacité du gap d'air représentant de la rugosité surface du diélectrique.

Afin d'étudier cette rugosité, nous avons effectué des images par microscopie à force atomique (AFM). La morphologie a ainsi été étudiée sur  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  (Figure IV-7). On observe que la morphologie de surface du matériau est liée à deux effets. D'une part celle due aux grains (jusqu'à 40 nm au-dessus de la surface) et celle due à des particules provenant de la cible (qui forment des îlots à la surface). La morphologie mesurée par AFM permet d'évaluer la distribution des différentes hauteurs des grains normalisés à la surface. L'histogramme des hauteurs montre une distribution gaussienne (Figure IV-8) d'écart type 15 nm. Cet écart type définit la rugosité RMS de l'échantillon. L'impact de cette rugosité peut être déterminé en calculant la permittivité de la couche incluant le matériau PMN-PT ainsi que la couche d'air induite par la rugosité.

La couche d'air liée à la rugosité de surface n'est pas une couche continue, son épaisseur suit une loi gaussienne analogue à la population des grains simulée dans la Figure IV-8. La simulation développée a été réalisée pour étudier le comportement d'un MEMS avec cette couche d'air (le modèle d'un vrai MEMS) et sans cette couche d'air (cas un Frozen-MEMS). Cette approche est inspirée de l'étude de

Jeremy B. Muldavin et Gabriel M. Rebeiz en 1999 [Jeremy 1999]. Le résultat est présenté dans la Figure IV-9.

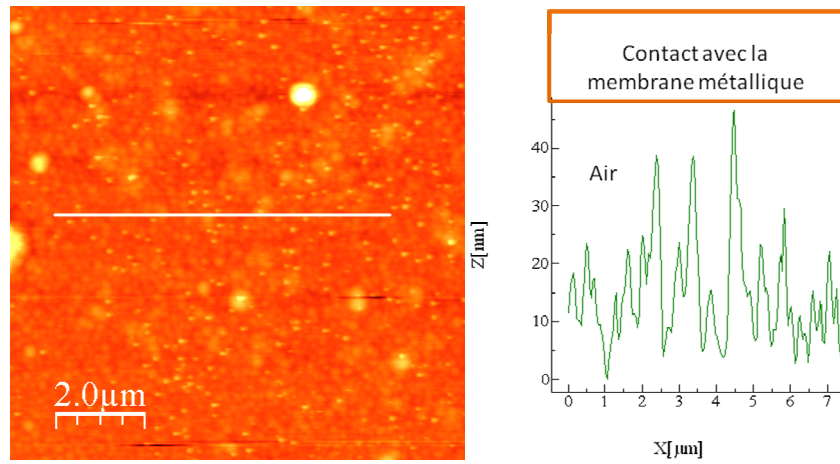


Figure IV-7 : Topographie de la surface du dépôt de PMNPT.

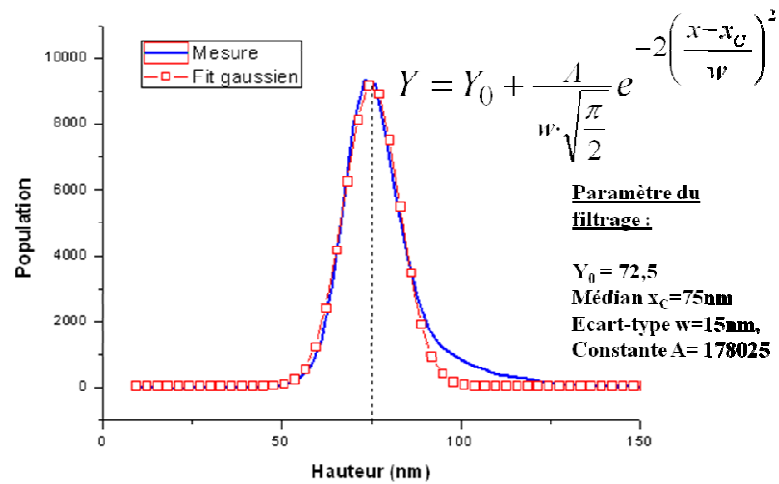


Figure IV-8 : Histogramme de hauteur

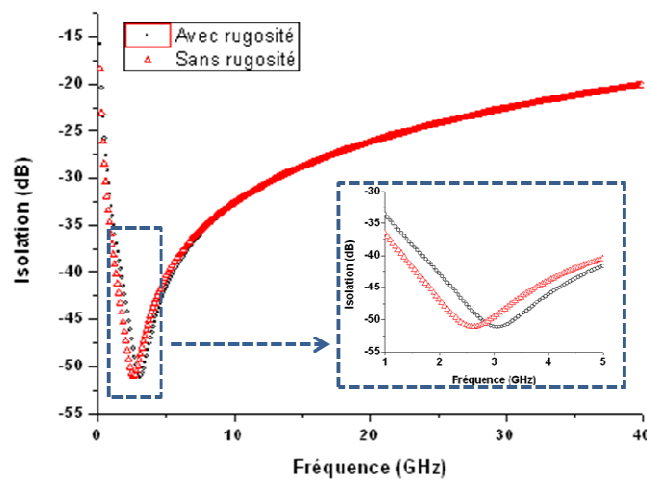


Figure IV-9 : Isolation avec la couche d'air (noir) et sans la couche d'air (rouge)

On remarque à partir de ces résultats que la rugosité actuelle de la couche ferroélectrique que nous avons réalisée influence très peu l'isolation du MEMS. En effet, la couche d'air représentant la rugosité déplace la fréquence de couplage légèrement vers la droite (vers la direction de la décroissance de la capacité effective) d'environ 0.5 GHz sans modifier significativement la valeur absolue de l'isolation à cette fréquence. Même en prenant en compte la rugosité de notre couche ferroélectrique, le Frozen MEMS réalisé par notre procédé de fabrication représente bien le comportement d'un MEMS-RF lors d'un contact.

### IV.3 Caractérisation hyperfréquence des Frozen MEMS

La suite de ce chapitre décrit la caractérisation d'un Frozen MEMS ferroélectrique dans le domaine des hyperfréquences. Nous rappelons que notre couche ferroélectrique de PMN-PT est une couche mince de 250 nm bien texturée orientée uniformément  $\langle 011 \rangle$  dont la caractérisation structurale a été présentée dans le **chapitre II**. L'influence de cette orientation sur le comportement d'un MEMS ferroélectrique dans le domaine des hyperfréquences n'a pas encore été étudiée.

Une étude de MEMS-RF utilisant le PZT déposé par sol-gel a été effectuée en parallèle à la nôtre. Une comparaison des résultats obtenus par ces deux études ainsi que par la technologie traditionnelle basée sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sera également présentée. Au travers de cette comparaison, nous essaierons d'évaluer notre dispositif au niveau performances, sa compatibilité avec les composants hyperfréquences, ainsi que ses limites de fonctionnement. De plus, les mesures hyperfréquences effectuées sur les dispositifs Frozen-MEMS nous permettront d'avoir un premier aperçu des propriétés électriques des ferroélectriques à très hautes fréquences, un point qui n'est encore actuellement que peu étudié.

#### IV.3.1 Mesure des paramètres S

Afin de caractériser nos dispositifs nous avons utilisé le banc de mesure décrit *Figure IV-10*. Celui-ci est constitué d'une station sous pointes, équipée de pointes hyperfréquences et reliée à un analyseur de réseau fonctionnant jusqu'à 40 GHz. Les pointes récupèrent les signaux entrant et sortant du circuit : la mesure effectuée entre les 2 pointes RF donne les paramètres  $S_{12}$  et  $S_{21}$  du circuit (en principe ces deux valeurs sont égales). Entre les pointes DC qui peuvent être alimentées jusqu'à 60 V, on applique la tension qui sert à commander la membrane. Dans le cas des frozen MEMS ces pointes ne sont pas utilisées.

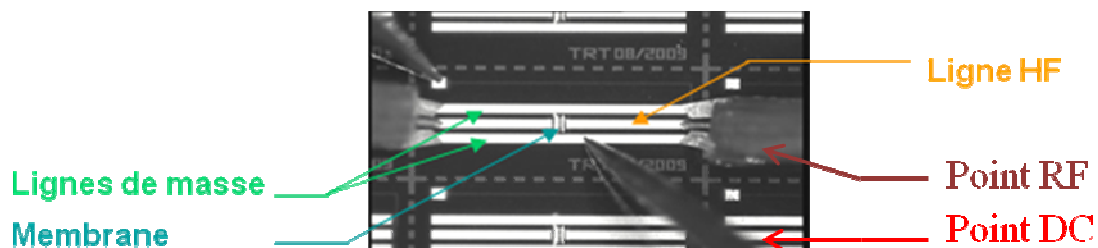
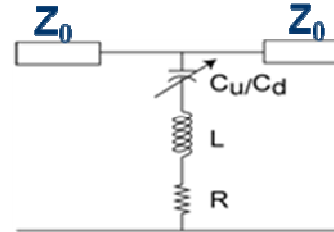


Figure IV-10. Image de la mesure un composant MEMS RF

Comme détaillé dans le **chapitre I**, la fréquence de résonance est s'exprime par la relation :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_d}} \quad [\text{IV-3}]$$



*Figure IV-11 : Schéma descriptif du circuit RLC équivalent d'un MEMS*

où  $L$  est l'inductance de la ligne,  $C_d$  est la capacité entre la membrane et l'électrode de base lorsque ces dernières sont séparées par un diélectrique.

La *Figure IV-5* présente l'image optique de la capacité et la *Figure IV-11* rappelle le schéma descriptif de notre dispositif. La résistance  $R$  correspond à la résistance de contact y compris la résistance des charges parasites et peut être également source d'une perte dans la couche ferroélectrique.  $Z_0$  est l'impédance d'entrée et de sortie de la ligne coplanaire.

Lorsque nous augmentons la valeur de la capacité en augmentant sa surface ou diminuant son épaisseur, nous déplaçons les fréquences de résonance vers la gauche. Les mesures sur tous les Frozen MEMS doivent montrer cette tendance pour pouvoir confirmer un fonctionnement correct d'un MEMS à l'état d'isolation.

Le *Tableau IV-4* présente des résultats des mesures RF des dispositifs Frozen MEMS basés sur le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  déposé par CVD, le PZT déposé par sol-gel et le PMN-PT déposé par ablation laser. La tendance à déplacer vers la gauche la fréquence de résonance en augmentant la surface de la capacité est confirmée. Toutes les mesures caractérisent bien l'isolation due à la capacité lors d'un contact membrane – diélectrique.

Ainsi, la permittivité contribue à la variation de la fréquence de résonance. Il est évident que le PZT et le PMN-PT ont des permittivités plus importantes que le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , il en résulte des fréquences de résonance plus basses pour les deux ferroélectriques. Expérimentalement la fréquence de résonance est passée de 22 GHz pour le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  à 7 GHz pour le PZT et à 3,5 GHz pour le PMN-PT lorsque la surface de la capacité est égale à 5S. Ces mesures montrent également que la permittivité du PMN-PT est aussi plus importante que celle de PZT dans le domaine des hyperfréquences comparativement aux valeurs à basses fréquences (quelques kHz) qui donnent des permittivités relativement comparables.

Avant de détailler l'analyse des résultats, nous remarquons que le signal en sortie du Frozen MEMS à base de PMN-PT est beaucoup plus lisse (signal moins bruité) par rapport aux autres signaux. Cela atteste d'une amélioration remarquable au niveau du procédé de fabrication due à l'élimination des sources de bruits venant de la rugosité surface, à la qualité de la couche métallique et à l'isolation avec le substrat silicium.



<p>S: surface représentative de la capacité</p> <p>S21_Perte d'isolation(dB)</p> <p>Fréquence (GHz)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diélectrique : <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math> (déposé par CVD (Chemical Vapor Deposition))</li> <li>- Permittivité : 6.3 (dans toute la gamme de fréquence jusqu'à 40 GHz)</li> <li>- Epaisseur : 200 nm</li> </ul>
<p>S: surface représentative de la capacité</p> <p>S21_Perte d'isolation (dB)</p> <p>Fréquence (GHz)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diélectrique : PZT (déposé par sol-gel)</li> <li>- Permittivité : 1200 @ 1 kHz</li> <li>- Permittivité RF : inconnue</li> <li>- Epaisseur : 250 nm</li> </ul>
<p>S: surface représentative de la capacité</p> <p>S21_Perte d'isolation (dB)</p> <p>Fréquence (Hz)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diélectrique : PMN-PT (déposé par Ablation Laser)</li> <li>- Permittivité : 1000 @ 1kHz</li> <li>- Permittivité RF : inconnue</li> <li>- Epaisseur : 400 nm</li> </ul>

**Tableau IV-4 : Résultats de la mesure l'isolation des différentes capacités du frozen MEMS à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de PZT et de PMN-PT**

Dans notre étude, nous avons réalisé des Frozen MEMS suivant le modèle parallèle, l'équation de la perte d'isolation présentée dans la **chapitre I** nous donne:

$$|s_{21}| \approx \begin{cases} \frac{2}{\omega C Z_0} & \text{si } f \ll f_0 \\ \frac{2R}{Z_0} & \text{si } f = f_0 \text{ ou } |S_{21}|_{dB} \\ \frac{2\omega L}{Z_0} & \text{si } f \gg f_0 \end{cases} = \begin{cases} 10 \left[ \lg\left(\frac{2}{\omega Z_0}\right) - \lg(C) \right] \\ 10 \left[ \lg\left(\frac{2}{Z_0}\right) + \lg(R) \right] \\ 10 \left[ \lg\left(\frac{2\omega}{Z_0}\right) + \lg(L) \right] \end{cases} \quad [IV-4]$$

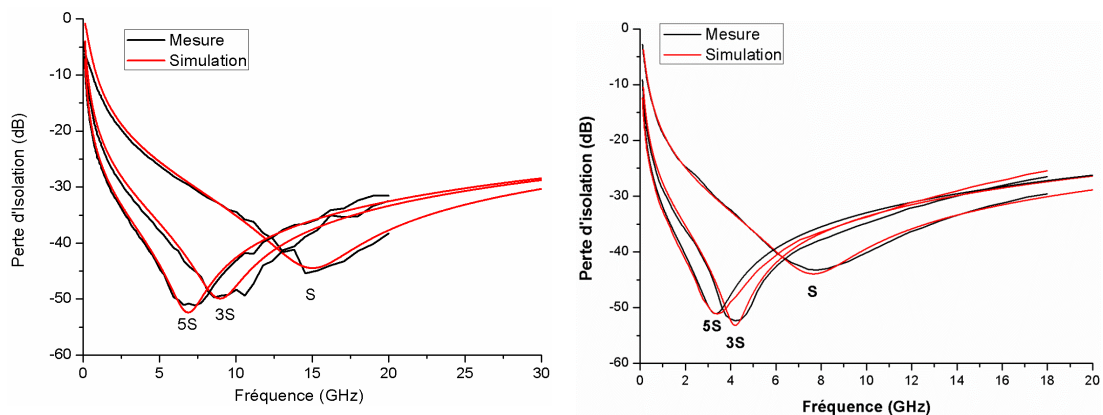
Suivant approximation [IV-4], l'isolation dépend principalement de la capacité avant la fréquence de résonance, et de l'inductance de la ligne après la fréquence de résonance. L'amplitude de la perte d'isolation à  $f_0$  ne dépend que de la résistance du contact. Si cette résistance ne dépend que de la propriété intrinsèque du contact (la rugosité surface du diélectrique et de la membrane) qui est par défaut est la même pour tous les Frozen MEMS, l'amplitude de  $S_{21}$  ne doit pas varier d'un diélectrique à l'autre. Le fait que  $S_{21}$  soit plus faible, -30 dB pour  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contre -50 dB pour le PMN-PT ou le PZT nous montre que l'effet des charges dans les diélectriques doit jouer un certain rôle : dans les ferroélectriques, nous obtenons toujours un courant de fuite qui est plus important que dans les diélectriques traditionnels (voir **chapitre II**). La résistance du contact lorsque le diélectrique est ferroélectrique doit être plus faible parce que les charges accumulées sont mieux évacuées.

### IV.3.2 Extraction de la permittivité haute fréquence

Nous allons maintenant étudier la permittivité de PMNPT et sa variation à haute fréquence. Pour cela nous allons comparer plusieurs modèles décrivant la permittivité.

#### A. Modèle simple : permittivité constante

La réponse de la transmission d'un circuit correspondant au schéma équivalent d'un MEMS à été simulé à partir d'un code écrit en C. Le schéma équivalent d'un MEMS-RF est présenté *Figure IV-11*. Nous faisons varier à chaque fois les paramètres R,L,C du circuit afin de rechercher une correspondance entre les simulations et les mesures. Les résultats de cette approche sont présentés sur la *Figure IV-12* et le *Tableau IV-5*.



**Figure IV-12 : Mesures en hyperfréquences et simulations : pour un MEMS-RF à base de PZT sol gel (figure de gauche) et de PMN-PT (figure de droite)**

	PZT	PMN-PT	Rapport
$\epsilon$ S	400	1560	3.90
$\epsilon$ 3S	350	1350	3.86
$\epsilon$ 5S	400	1440	3.60
L (pH) S	5.3	8.33	1.57
L (pH) 3S	5.3	10	1.89
L (pH) 5S	5.3	10	1.89
R ( $\Omega$ ) S	0.15	0.16	1.07
R ( $\Omega$ ) 3S	0.08	0.055	0.69
R ( $\Omega$ ) 5S	0.06	0.07	1.17
$\epsilon/L$ S	75	187	2.48
$\epsilon/L$ 3S	66	135	2.04
$\epsilon/L$ 5S	75	144	1.91

**Tableau IV-5 : Résultats de la simulation sur les Frozen MEMS à base de PZT et de PMN-PT : modèle à permittivité constante**

Les deux couches ferroélectriques n'ont pas la même épaisseur : 250 nm pour le PZT et 400 nm pour le PMN-PT. Afin de pouvoir comparer des propriétés intrinsèques de ces deux matériaux, nous devons normaliser la capacité par l'épaisseur et en déduire la permittivité. La première remarque est liée à l'observation de la plus grande permittivité des couches minces de PMN-PT déposées par ablation laser par rapport aux couches de PZT déposées par la technique sol-gel ce de qui est cohérent pour ces deux matériaux. En revanche, la valeur d'inductance de la ligne avec le PZT est deux fois plus faible que celle avec le PMN-PT. En effet, les lignes des MEMS à base de PMN-PT sont déposées par pulvérisation cathodique, les couches minces métalliques sont donc de meilleure qualité (mieux texturées) par rapport aux lignes des MEMS à base de PZT qui sont déposées par évaporation et donc moins denses. La valeur de la résistance est peu différente pour les deux types de MEMS de test et diminue de manière attendue en fonction de la surface suivant la relation :  $R = \rho \frac{l}{S}$ . La simulation montre que les couches minces de PMN-PT ont une plus grande permittivité comparativement aux couches minces de PZT et seront donc mieux adaptées pour les applications à plus basse fréquence c'est-à-dire dans la gamme de la centaine de MHz à la dizaine de GHz.

La simulation codée en langage C confirme que le comportement dans le domaine des hyperfréquences d'un ferroélectrique peut être très différent du comportement à basse fréquence. Le PZT présente une meilleure valeur de constante diélectrique comparativement au PMN-PT à 1Khz mais cette situation s'inverse dans le domaine des hyperfréquences. Cependant la simulation développée ne prend pas en compte la variation de la permittivité en fonction de la fréquence. Une simulation à l'aide du logiciel High Frequency Simulation Software (HFSS) a été menée pour vérifier le comportement du PMN-PT lorsque la fréquence varie.

### B. *Modèle de relaxation de Debye : simulation HFSS avec une constante diélectrique variable*

Dans le **chapitre I**, nous avons discuté la dispersion dans les ferroélectriques et son influence dans le fonctionnement des MEMS. Faisant partie de la dispersion diélectrique, la relaxation diélectrique est le retard momentané (ou décalage) de la constante diélectrique d'un matériau. Ceci est habituellement causé par le retard dans la polarisation moléculaire par rapport à un domaine en évolution électrique dans un milieu diélectrique : par exemple à l'intérieur des condensateurs ou entre deux grandes surfaces conductrices. La relaxation diélectrique en changeant les champs électriques pourrait être considérée comme analogue à l'hystérésis dans l'évolution des champs magnétiques (pour les inductances ou transformateurs). La relaxation en général est un retard dans la réponse d'un système linéaire, et donc la relaxation diélectrique est mesurée par rapport aux valeurs diélectriques à l'équilibre. Le décalage entre le champ électrique et la polarisation implique une dégradation irréversible de l'énergie libre.

La relaxation de Debye est celle d'un diélectrique idéal à un champ électrique alternatif externe, sans l'interaction mutuelle des dipôles de la population de dipôles. Elle est généralement exprimée par la permittivité complexe  $\varepsilon$  d'un milieu en fonction de la fréquence  $\omega$  du champ.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau} \quad \text{[IV-5]}$$

avec :  $\varepsilon(\omega)$  est la permittivité à la limite de la bande de fréquence contenant la dispersion

$\varepsilon(\infty)$  est la permittivité statique à faible fréquence.

$\tau$  est le temps de relaxation caractéristique du milieu.

La partie réelle de la permittivité est importante dans les MEMS-RF car qu'elle détermine l'isolation du circuit. Dans aucun cas, le signal ne passe au travers la couche diélectrique pendant le fonctionnement du MEMS, la partie imaginaire représentant la perte n'a aucune valeur significative. Son existence doit être observée dans la résistance du contact ce qui provoque probablement une perte d'isolation plus importante dans les Frozen MEMS ferroélectriques par rapport à celle des diélectriques traditionnels. Pour simplifier les simulations, nous étudions d'abord l'influence de la partie réelle de la permittivité.

Un comportement de relaxation de Debye a été montré par Wang en 2004. Cette relaxation a été également observée dans les couches minces PZT avec quelques modifications. L'expérience de Wang utilise des électrodes inter-digités déposées sur PMN-PT/MgO pour mesurer la capacité entre les deux électrodes inter-digitées en fonction de la fréquence. Le calcul déduit la permittivité en fonction de la fréquence s'effectue par l'équation de Gevorgian [**Gevorgian 1996**] qui établit la relation entre la taille d'électrode, la capacité et la propriété du matériau.

Suivant Y.Wang, le comportement du PMN-PT se divise en 2 parties (*Figure IV-13*):

- Pour  $f < 300$  MHz, la constante diélectrique est en relation linéaire avec le logarithme de la fréquence.

$$\varepsilon(f) = \varepsilon(0) + A \ln(f) = 1315 - 23,75 \ln(f) \quad \text{[IV-6]}$$

- Pour  $f \geq 300\text{MHz}$ , la constante diélectrique est une fonction de la fréquence comme indiqué ci-dessous :

$$\varepsilon(f) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} = 96,5 + \frac{782,5}{1 + (2\pi \times f \times 9e^{-11})^2} \quad [\text{IV-7}]$$

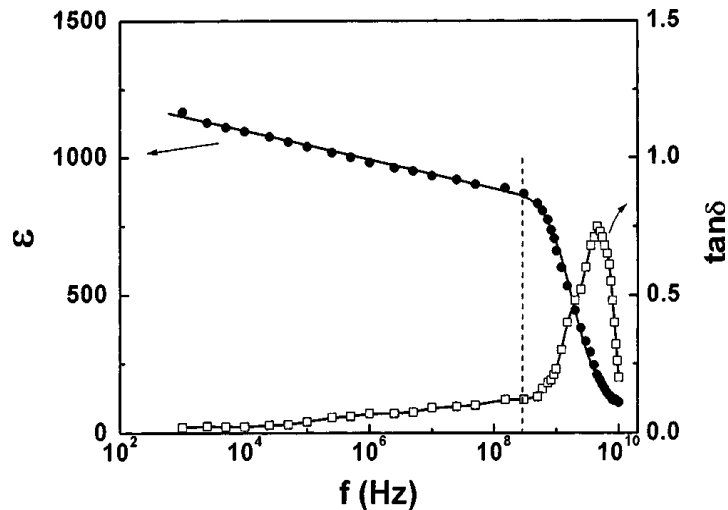


Figure IV-13. Evolution de la permittivité mesurée et de la perte des couches minces PMN-PT en fonction de la fréquence [Wang 2004].

Nous avons introduit ces relations dans la définition de la constante diélectrique du PMN-PT dans la simulation HFSS. Ce logiciel prend en compte tous les paramètres physiques du Frozen MEMS y compris les dimensions et les propriétés intrinsèques des matériaux. Le signal RF se propage entre les deux ports d'onde 1 et 2 comme une mesure réelle RF (voir la Figure IV-14). Tout l'ensemble est enfermé dans une boîte d'air et par hypothèse aucun signal ne peut se propager en dehors de cette boîte. Malgré le fait que cette hypothèse ne soit pas réelle, cela permet au logiciel de résoudre le problème et trouver une solution suivant la méthode des éléments finis. Nous supposons que si nous prenions une boîte suffisamment grande, nous devrions avoir une simulation très proche du fonctionnement réel des MEMS. Les résultats de ces simulations sont présentés sur la

Figure IV-15.

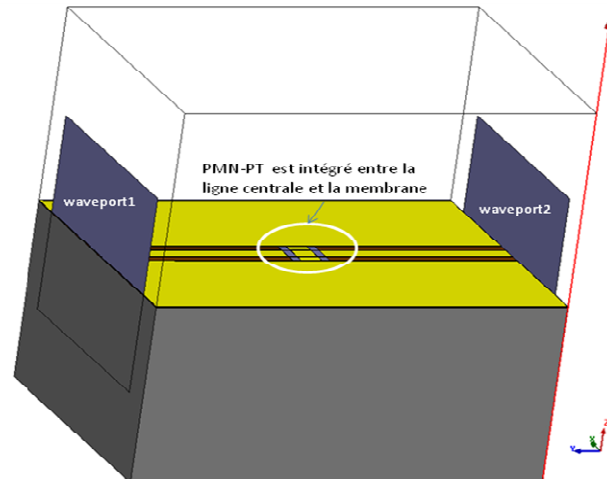


Figure IV-14 : Structure d'un Frozen-MEMS à base de PMN-PT construit avec HFSS

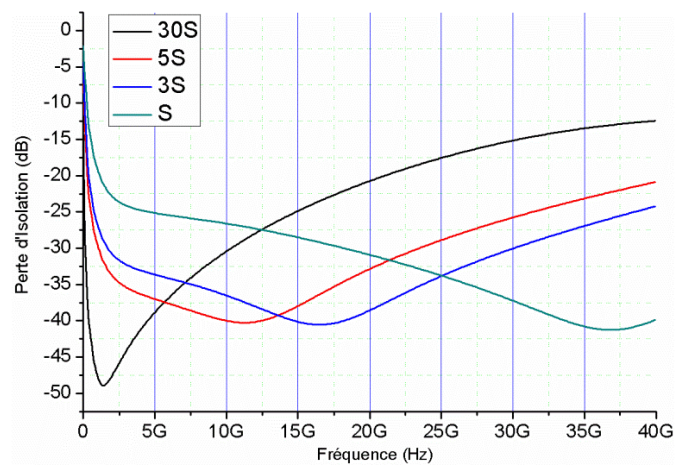


Figure IV-15. Simulation des frozen-MEMS à base de PMN-PT utilisant les données d'Y. Wang 2004

Nous remarquons que les fréquences de résonance de chaque capacité d'aire différente ne correspondent pas à l'expérience observée. Ceci signifie que la valeur réelle de la permittivité des couches minces de PMN-PT dans les frozen MEMS est plus forte que ce que Y. Wang a observé lors de ces propres expériences. Les simulations HFSS sous-estiment la résistance du contact, donc la perte d'isolation obtenue est inférieure à celle mesurée. Le modèle de la constante diélectrique invariable simulé avec le code C représente mieux la mesure que les simulations HFSS. Ce qui signifie que la partie réelle de cette permittivité varie très peu dans la gamme de mesure entre 1 GHz et 2 GHz. Cet argument contredit le résultat d'Y Wang : la décroissance de la permittivité de  $10^8$  à  $10^{10}$  Hz ne peut pas être confirmée.

Une deuxième simulation a été réalisée avec HFSS pour vérifier l'importance de la partie imaginaire dans la valeur absolue de la perte d'isolation. Nous nous attendons également à observer une perturbation dans la courbe de simulation liée à la fréquence de relaxation du PMN-PT qui se trouve vers 7 GHz. Néanmoins, ajouter la partie imaginaire de la constante diélectrique démontré par Y. Wang ne change ni la fréquence de résonance, ni les paramètres  $S_{21}$ , donc la perte diélectrique ne

change pas le comportement du MEMS RF. Le résultat est très analogue aux courbes présentées sur la *Figure IV-5*.

Ce phénomène a été également observé par Abadei et al en 2001 avec les couches minces piézoélectriques de  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$  dans une plage de fréquence limitée à 50 GHz : le mouvement des parois domaines (en fréquence) et la transformation piézoélectrique (en tension aussi dénommée l'agilité) ne contribuent pas aux pertes des dispositifs aux fréquences micro-ondes [Adabei 2001]. Pour tenter d'expliquer ces observations, différents arguments peuvent être avancés :

- L'orientation du cristal peut répondre différemment à la propagation d'une onde. La permittivité d'un matériau est elle-même un tenseur de rang 6. Lorsqu'une onde se propage parallèlement ou perpendiculairement à l'orientation du cristal, elle va être sensible à différentes composantes de la constante diélectrique correspondant aux différentes valeurs des composantes du tenseur. Ces types de propagation sont pourtant des propagations de surface de fréquences de quelques dizaines à quelques centaines de MHz [Chen 2007]. Ces fréquences ne sont pas dans la plage de fréquence de mesure. De plus, la couche de PZT (déposée par sol-gel) contient plusieurs orientations (comme montré sur la *Figure IV-4*). Suivant cette hypothèse, nous devons pouvoir observer des comportements différents entre le PZT et le PMN-PT du fait de la différence de texturation (le PMN-PT est purement orienté  $\langle 011 \rangle$ ). Par contre, la mesure de la constante diélectrique d'une couche de PMN-PT par les résonateurs diélectriques (voir **Annexe A**) nous confirme que le PMN-PT a une forte dispersion à 9 GHz lorsque nous envoyons une onde perpendiculaire à travers cette couche. Dans les MEMS-RF, cette dispersion est inexistante. Le fait que l'onde RF ne traverse pas la couche PMN-PT implique qu'elle ne peut voir la dispersion du PMN-PT. Le comportement de la couche ferroélectrique de PMN-PT (ou de PZT) dans le chemin de propagation d'un signal RF reste un point qui a été très peu étudié à ce jour.
- La différence de la taille des grains (la taille des nano régions ou des nano domaines) entre le matériau massif et la couche mince peut probablement agir sur ce phénomène. Ce qui veut également dire que la fréquence caractéristique de la relaxation liée à la polarisation dipolaire se trouve probablement à plus haute fréquence dans la couche mince comparativement au matériau massif. Nous avons présenté dans le **chapitre I**, les résultats de la mesure et de la simulation sur les céramiques de PZT réalisées par le groupe du Professeur Damjanovic qui montre que la dynamique de relaxation est beaucoup plus complexe [Buixaderas 2011]. Il y aura très probablement plusieurs modes de résonance répartis de quelques GHz jusqu'au THz.

Considérant que le modèle de la constante diélectrique invariable représente bien le comportement du MEMS-RF, nous avons utilisé la valeur 1500 (trouvée par la simulation avec code C) pour la constante diélectrique du PMN-PT et refait la simulation et la mesure jusqu'à 40 GHz. Les résultats sont présentés *Figure IV-16*.

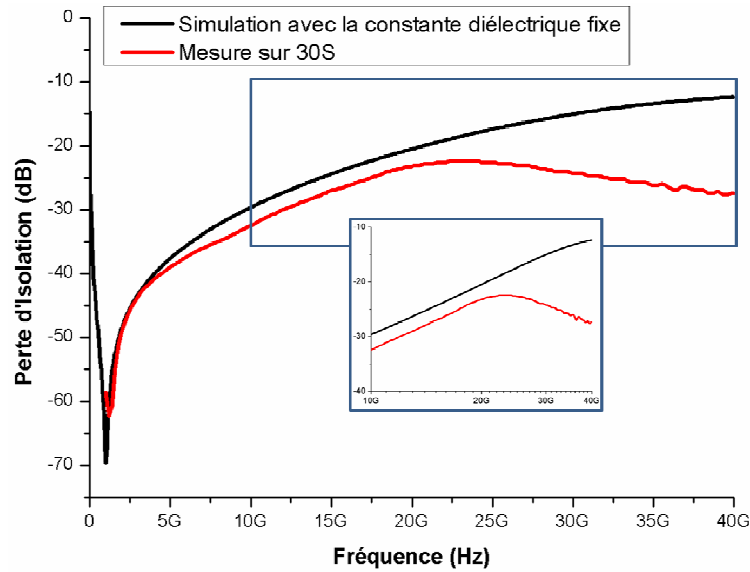


Figure IV-16 : Simulations et mesures effectuées pour un MEMS à base de PMN-PT jusqu'à 40 GHz.

Jusqu'à 20 GHz, la simulation suit bien l'évolution de la mesure. Cependant, à partir de 22 GHz, l'isolation mesurée commence à décroître tandis que la courbe simulée continue d'augmenter. Afin de pouvoir aller au-delà de cette fréquence, il serait nécessaire de disposer d'une station de mesure jusqu'à 60 GHz et une technologie qui permette de fabriquer les lignes coplanaires adaptées à 60 GHz. Ces moyens n'étaient pas encore disponibles durant ce travail de thèse mais ces premiers résultats prévoient une fréquence de résonance liée à la propriété intrinsèque du ferroélectrique beaucoup plus élevée que celle que nous avons prévue. Ce mode de relaxation correspond probablement à ce qu'y était décrit par le groupe du Professeur Damjanovic.

## IV.4 Apports du PMN-PT avec l'orientation <011> pour les FeMEMS

### IV.4.1 Solutions existante et limitations des FeMEMS

Le fonctionnement d'un commutateur MEMS ferroélectrique (FE-MEMS) dans le domaine des radiofréquences a été décrit par Jean-Michel Sallese et Pierre Fazan [Sallese 2004]. Contrairement aux diélectriques classiques où la relation entre la polarisation et le champ externe est linéaire, la polarisation d'un ferroélectrique est non linéaire en fonction du champ et est caractérisée par une polarisation de saturation  $P_S$  et une polarisation rémanente  $P_R$ . Le schéma d'actuation a été exposé dans le premier chapitre de ce mémoire. Ainsi les MEMS-RF à base de ferroélectriques réalisés jusqu'à aujourd'hui présentent deux inconvénients majeurs : la difficulté de réalisation d'une couche mince ferroélectrique durs avec de faibles courants de fuites ainsi que le temps de commutation long du dispositif car il nécessite une dépolarisation pour relâcher la membrane. La consommation d'énergie liée au cycle d'hystérésis est quant à elle un avantage majeur.

### IV.4.2 Apports du PMN-PT orienté <011> pour les FeMEMS

Les résultats obtenus permettent de proposer un dispositif MEMS-RF utilisant les propriétés



ferroélectriques de très forte permittivité du PMN-PT tout en possédant un temps de commutation extrêmement rapide. Ainsi nous proposons de remplacer le ferroélectrique dur par une couche mince piezo-électrostrictive qui dans notre cas est du PMN-PT avec l'orientation  $\langle 011 \rangle$ .

Plusieurs matériaux peuvent être candidats : PMN-PT, PLZT, PIN-PT, PZN-PT , ... tout en optimisant leur composition et leur orientation. A titre d'exemple, nous avons utilisé le ferroélectrique relaxeur PMN-PT 65/35 en jouant sur l'orientation  $\langle 011 \rangle$  ce qui fait qu'il se comporte comme un matériau électrostrictif avec une constante diélectrique relative de l'ordre de 1000. Cette couche mince présente le double avantage de posséder une faible polarisation de rémanence et une grande stabilité thermique et fréquentielle comme cela a été présenté dans les précédents chapitres.

### Avantages de l'orientation $\langle 011 \rangle$

Nous proposons de remplacer le ferroélectrique orienté  $\langle 001 \rangle$  (ou  $\langle 111 \rangle$ ) par le ferroélectrique orienté  $\langle 011 \rangle$  dont il a été montré par X.Zhao et al. [Zhao 2002] qu'il possède une constante diélectrique élevée, comparable à celle de l'orientation  $\langle 001 \rangle$ . Cette orientation n'est pas encore appliquée au domaine des MEMS car son obtention est très délicate. Cependant nous avons pu valider un procédé de croissance pour cette orientation. Ce procédé utilise une couche d'accrochage spécifique à base du manganite  $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  sur un substrat métallisé Pt/Au/Pt compatible avec la technologie MEMS (voir IV.2). Afin de justifier ces avantages, nous rappelons les résultats de mesure des couches minces PMN-PT  $\langle 001 \rangle$ , PMNPT $\langle 111 \rangle$  et PMNPT  $\langle 011 \rangle$  qui sont déposés sur des substrats saphir/Pt épitaxié et Si/SiO<sub>2</sub>/Pt (voir III.3.1). Le PMN-PT possède deux axes de polarisation possibles  $\langle 001 \rangle$  (phase tétragonale) et  $\langle 111 \rangle$  (phase monoclinique). Comme prévu, elles montrent pour l'orientation  $\langle 011 \rangle$  un cycle d'hystérésis beaucoup plus allongé (Figure IV-17) que ceux des autres orientations et similaire à celui d'un matériau paraélectrique. En effet, on observe une polarisation rémanente 5 fois moins élevée pour l'orientation  $\langle 011 \rangle$  par rapport à l'orientation  $\langle 001 \rangle$ . Cette très faible polarisation rémanente assure le relâchement rapide de la membrane sans avoir à appliquer une tension  $V_{\text{release}}$  supplémentaire. On peut alors utiliser le mode de fonctionnement classique d'un MEMS-RF (Figure IV-18). Les autres avantages du PMN-PT  $\langle 011 \rangle$  sont présentés dans le Tableau IV-6.

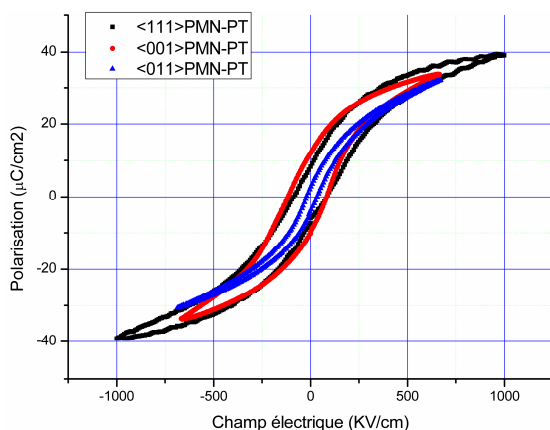


Figure IV-17 : Polarisation rémanente du PMNPT suivant différentes orientations

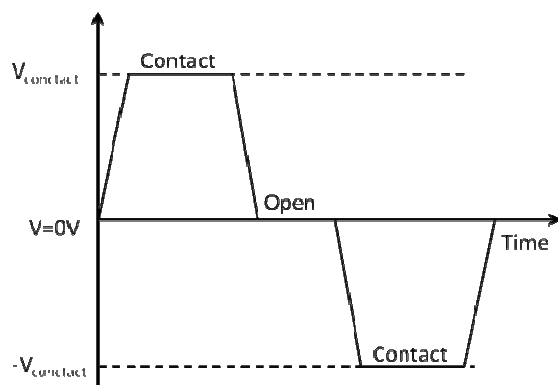


Figure IV-18 : Mode de fonctionnement d'un FE-MEMS avec un ferroélectrique orienté  $\langle 011 \rangle$

Expérimentalement, le PMN-PT  $\langle 011 \rangle$  supporte des tensions de polarisation très élevée, jusqu'à 60 V, ce qui correspond à 1500 kV/cm. Cette valeur est comparable avec les couches minces de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  qui peuvent supporter 2200 kV/cm. Cependant le PMN-PT présente un courant de fuite plus important ce qui permet d'évacuer plus rapidement les charges. Donc bien que possédant une constante diélectrique cent fois plus élevée que le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (soit une plus grande capacité à stocker des charges), le PMN-PT présente un temps de déchargement 30 fois plus court (voir **III.3.6**). Comparativement avec les autres ferroélectriques, les propriétés des relaxeurs démontrent également des avantages dans le temps de saturation par rapport des ferroélectriques doux et dur (Tableau IV-7).

Matériau	Épaisseur	Orientation	Tension claquage	Courant de fuite
PMN-PT	300 nm	$\langle 001 \rangle$	35V (1100KV/cm)	700 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
PMN-PT	400 nm	$\langle 011 \rangle$	60V (1500KV/cm)	700 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
PMN-PT	200 nm	$\langle 111 \rangle$	18V (900KV/cm)	3000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
$\text{Si}_3\text{N}_4$	250 nm	amorphe	55V (2200KV/cm)	0,14 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
PZT	250 nm	$\langle 001 \rangle + \langle 111 \rangle$	15V (600KV/cm)	2000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

**Tableau IV-6 : Mesures électriques de la tension de claquage et des courants de fuites réalisées pour différents matériaux**

Type ferroélectrique	Temps de saturation	Type de relaxation
Doux PZT	$10^{-6}\text{s}$	Lente
Dur PZT	$10^{-5}\text{s}$	Très lente
Relaxeur PLZT 10/65/35	$10^{-7}\text{s}$	Rapide

**Tableau IV-7 : Comparaison du temps de réponse des différents ferroélectriques [Jullian 2004].**

Ayant une polarisation de rémanente quasiment nul, la couche mince de PMN-PT orientée  $\langle 011 \rangle$  est considérée comme une couche piézo-électrostrictive. Les avantages d'un ferroélectrique relaxeur dans son état électrostrictif sur la fiabilité des composants MEMS sont :

- La dispersion diélectrique n'influence que très peu dans la large gamme de fréquence d'intérêt : de 1 GHz à 10 GHz. Cela permet de définir un modèle de constante diélectrique invariable (voir **IV.4.2**).
- La température de Curie d'une couche mince de PMN-PT (65/35) se trouve autour de 180°C. Au-dessous de cette température, la constante diélectrique augmente en fonction de la température. La variation de la constante diélectrique entre 25°C et 70°C est de 5%. Ceci assure que pendant le fonctionnement du MEMS, un échauffement ne perturbera pas l'isolation (voir **III.3.5**).
- Le chargement et le déchargement rapide entre l'état de contact de la membrane et l'état de relâchement. Ceci permet d'atteindre un temps d'activation de la membrane aussi rapide que la microseconde. Le contrôle des mouvements de la membrane dans ce cas là dépendra de la structure de la membrane elle-même et non plus du diélectrique. C'est une clé pour créer des dispositifs MEMS-RF au contrôle rapide.

## IV.5 Synthèse

L'objectif de ce chapitre était de valider la compatibilité des couches minces de PMN-PT dans la fabrication et le fonctionnement d'un commutateur MEMS-RF. Pour la technologie de fabrication, le plus grand obstacle pour intégrer une couche mince ferroélectrique dans un dispositif MEMS est la température de dépôt (ou la température de recuit) élevée qui impose plusieurs contraintes supplémentaires pour toutes les étapes de fabrication. Elle nécessite un contrôle parfait de la texture des lignes métalliques et de leur tenue à haute température. Des dispositifs de test ont été réalisés sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> qui présente une très bonne tenue à haute température. Le deuxième obstacle est la taille de l'échantillon car l'homogénéité de la couche est liée à la méthode du dépôt. L'ablation laser permet d'obtenir de très bonnes structures cristallines mais reste limité quant aux surfaces de dépôt.

Cependant pour le fonctionnement d'un MEMS-RF, les couches minces de PMN-PT réalisées par ablation laser sont très bien adaptées de quelques GHz jusqu'à 10GHz, elles conduisent aussi à de meilleures propriétés que celles obtenues avec des couches minces PZT réalisées par sol-gel. Grâce à une meilleure constante diélectrique, l'utilisation du PMN-PT conduit à une meilleure isolation, et donc un meilleur fonctionnement. La possibilité de ramener la fréquence de travail vers les basses fréquences en utilisant des couches minces de PMN-PT est un atout supplémentaire pour les applications dans les télécommunications et les radars.

Les mesures des Frozen MEMS à base de PMN-PT nous permettent de prévoir l'évolution de la permittivité des couches minces de PMN-PT en fonction de la fréquence en utilisant des outils de simulation. La dépendance en fréquence observée est différente de ce qui a été rapportée à ce jour dans la littérature et est très différente de ce qui pouvait être prédit à partir des matériaux massifs. La propagation d'une onde radio-fréquence dont la fréquence est supérieure à la fréquence de relaxation reste un point qui à ce jour a été très peu étudiée. Le plus grand inconvénient est que les frozen MEMS ne sont pas faits pour examiner le comportement de la partie imaginaire du diélectrique, il n'est donc pas possible d'obtenir la position du pic de relaxation lié à la position dipolaire (les mouvements des parois des domaines). Les études approfondies du groupe du Professeur Dragan Damjanovic et ce que nous avons observé semblent indiquer que la taille des nano-domaines est à l'origine de ce phénomène. Dans les couches minces, les domaines sont plus petits et donc plus sensibles à plus haute fréquence que dans les matériaux massifs. Le mécanisme de relaxation lié au mouvement des parois des domaines doit se trouver à plus haute fréquence, un ordre de grandeur supérieur à celui que l'on observe dans les matériaux massifs.

Enfin l'obtention du PMN-PT selon l'orientation  $\langle 011 \rangle$  permet de revenir à un mode de commutation du MEMS avec un schéma classique avec un gain notable sur les temps de commutations qui sont de l'ordre de la microseconde voir inférieurs.



## Conclusions et perspectives

L'amélioration des performances des MEMS radio fréquence aptes à fonctionner dans la bande X (8 GHz et 12 GHz) est un enjeu important pour des applications de télécommunications mais aussi pour les applications radar. Pour y parvenir l'intégration de matériaux ferroélectriques à haute constante diélectrique est requise. Les matériaux qui possèdent de telles propriétés et qui sont les plus adaptés, sont les composés qui dérivent de la structure pérovskite. Intégrer ce type de matériaux dans des commutateurs radio-fréquence (MEMS-RF) pose de nouveaux défis en termes de maîtrise du matériau et de compatibilité avec les technologies MEMS existantes. De nombreuses compositions existent cependant notre choix s'est porté sur le composé PMN-PT avec la composition 65/35 qui possède une permittivité relative supérieure à 10000 sous forme de matériau massif.

Sur la base d'une étude bibliographique sur les MEMS-RF et sur le matériau PMN-PT nous avons identifié les questions relatives à l'intégration de ce matériau en films minces dans des dispositifs MEMS-RF. Un travail conséquent a été entrepris sur la synthèse du PMN-PT sur différents types de substrat afin d'analyser les propriétés de ce matériau. Les substrats de MgO orienté <001> ont permis d'obtenir des films très bien épitaxiés autorisant une étude par spectroscopie Raman détaillée avec l'identification des modes associés à la structure pérovskite désordonnée. L'obtention de MEMS-RF impose de disposer d'une électrode basse métallique. Afin de conserver le caractère épitaxié une étude a été menée sur substrats de saphir avec un film mince de platine de 20 nm parfaitement épitaxié à 600°C. Cette étape de ce travail a conduit à l'observation d'une phase parasite de type pyrochlore pouvant être stabilisée sous forme monocristalline. Afin d'éviter la formation de cette phase parasite nous avons introduit avec succès une couche d'adaptation à base du composé  $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (LSMO) conduisant à l'observation d'une texture (011) pour le film de LSMO mais aussi pour le film de PMN-PT. Ces étapes ont permis de développer l'intégration du PMN-PT en utilisant le LSMO comme promoteur de croissance sur des substrats de silicium oxydé avec une électrode métallique platine/or/platine requise pour avoir une bonne conductivité électrique dans le domaine des hyperfréquences.

Dans la troisième partie de ce mémoire, les propriétés électriques des films de PMN-PT ont été exposées. En particulier la comparaison de trois orientations cristallines pour le PMN-PT a permis de déterminer, pour les films ayant l'orientation <011>, des qualités inédites pour réaliser le diélectrique d'un commutateur MEMS-RF. En particulier la faible polarisation rémanente (inférieure à  $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) et le temps de décharge inférieur à la microseconde mesurés tout en conservant une polarisation à saturation de l'ordre de  $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  correspond à un comportement différent des autres composés ferroélectriques à l'état de couches minces ou de matériaux massifs.

Les caractérisations des Frozens MEMS-RF présentées dans le dernier chapitre ont démontré la compatibilité du FeMEMS PMN-PT dans la gamme de fréquence entre 1 GHz et 10 GHz avec de très bonnes performances. Le PMN-PT, comme le PZT utilisé à titre de comparaison, présentent une isolation de plus de -55 dB à une fréquence de 2 GHz ce qui n'a jamais été obtenu auparavant. En utilisant cette adaptation, la technologie actuelle est ainsi capable de couvrir toutes les bandes de fréquence les plus importantes : la bande de télécommunication civile de 1 GHz à 5 GHz en utilisant le PMN-PT, la bande X pour les satellites entre 5 GHz et 15 GHz avec PZT et la bande de haute fréquence de 15 GHz à 40 GHz pour la défense avec les diélectriques traditionnels ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Cette grande couverture peut être réalisée avec un changement peu important des technologies de fabrication

actuelles. En effet, aucun changement de concept n'est exigé seul le remplacement de la couche diélectrique est requis. La seule contrainte repose sur la nécessité de synthétiser les films de diélectriques de PMN-PT et de PZT à relativement haute température (typiquement 600°C) mais, comme montré au cours de ce travail, nous avons optimisé pour chaque étape de fabrication des conditions optimales et repoussé les limites de l'ancienne technologie liées principalement à cette contrainte de la température du dépôt. Les impacts de plusieurs paramètres comme la rugosité d'interface, l'épaisseur des couches, les dimensions de la capacité au fonctionnement des MEMS mais aussi l'enchaînement des étapes ont été identifiées. Avec une faible polarisation rémanente et un courant de fuite assez important, les comportements prévus pour un fonctionnement de FeMEMS selon le modèle de Salless et Fazan ne peuvent pas être retenus cependant il est possible de commuter le dispositif avec un schéma classique de MEMS-RF.

Cette étude des couches minces ferroélectriques à hautes fréquences ouvre des perspectives importantes qui doivent être élargies au travers de directions de recherche complémentaires. Compte tenu de l'avantage de la constante diélectrique du PMN-PT (mais aussi des autres familles de composés ferroélectriques) à haute fréquence, ces composés pourront être utilisés pour des applications RF autre que des MEMS. Pour cela il faudra identifier le régime des pertes dans le domaine hyperfréquence de ces matériaux. La réalisation de MEMS hyperfréquence à 60 GHz avec la nouvelle technologie des lignes coplanaires adaptées à 60 GHz devrait permettre d'approfondir ce point. Comme nous l'avons montré, la couche mince de PMN-PT  $\langle 011 \rangle$  possède une polarisation rémanente quasiment nulle et un déchargement rapide, elle se comporte comme un matériau piézo-électrostrictif soit comme un diélectrique non-linéaire avec une constante diélectrique cent fois plus élevée que  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Ceci pourra être utilisé dans les composants modulables dans le domaine des hyperfréquences. En commandant la constante diélectrique par un champ électrique externe, il sera possible de faire varier la capacité et donc la fréquence de résonance du circuit RLC associé. Ce matériau pourra par exemple remplacer le  $\text{SrTiO}_3$  qui est quant à lui une pérovskite non-polaire et instable dans le domaine des hyperfréquences. Aussi les premières mesures sur les phases parasites « pyrochlores » à haute fréquence réalisés par la méthode des résonateurs présentées en annexe A sont particulièrement intéressantes. Plusieurs rapports ont démontré l'intérêt de leur agilité pour les composants modulables [Zhu 2010], [Yoon 2007] mais leurs propriétés dans le domaine des hyperfréquences n'ont jamais été rapportées. Ces phases « pyrochlores » sont plus faciles à cristalliser car leur température de synthèse est plus faible que celle de la structure pérovskite. Ces matériaux sont aussi des candidats intéressants pour leur intégration dans des structures MEMS avec une constante diélectrique de 80 et des pertes de l'ordre de 0,04 %. Une étude plus détaillée est nécessaire afin de caractériser ces matériaux sur le plan structural et diélectrique, en particulier l'agilité reportée par Zhu et Yoon reste à confirmer et pourrait être due à un mélange avec une phase ferroélectrique conférant cette agilité au film. Enfin le remplacement de ces couches par un ferroélectrique sans plomb dans les composants hyperfréquence doit également attirer plus d'attention. Il y a de plus en plus d'efforts dans la recherche pour remplacer le PZT, composé le plus utilisé dans l'actionnement piézoélectrique. Cet effort doit également être mené dans le domaine des applications hyperfréquences. Comme démontré avec le PMN-PT, les comportements à basses fréquences et à hautes fréquences d'un ferroélectrique sont très différents et peuvent être dissociés. Un matériau ayant une forte perte à basses fréquences peut être aussi bien intéressant à hautes fréquences pour certaines applications d'où la perte n'influence que très peu comme dans le cas des MEMS-RF. Les familles de titanate de potassium et de sodium possèdent un fort potentiel pour ce remplacement [Anton 2011], [Yo 2011].

## Annexe A. Mesures avec des résonateurs diélectriques

### A.1. Principe de fonctionnement :

Les résonateurs diélectriques sont des composants passifs dont le fonctionnement ressemble aux cavités hyperfréquences. Nous « enfermons » le diélectrique entre deux plaques métalliques simulant ainsi une cavité. L'onde qui propage entre ces deux plaques métalliques nous apporte des informations concernant la propriété du milieu de propagation donc sur le diélectrique. Cette méthode ne peut être utilisée que dans certaines conditions :

- constante diélectrique assez élevée.
- faibles pertes diélectrique.
- stabilité en température.

Nous pouvons utiliser les résonateurs diélectriques pour mesurer : la constante diélectrique, les pertes et le coefficient en température de la fréquence de résonance. Le *Tableau A-1* présente les paramètres lié à la mesure. Les relations entre ces paramètres ne sont vérifiées que pour certaines configurations idéales ; les relations exactes dépendent, en effet, de l'environnement de l'échantillon. Ainsi, la proximité de plans métalliques joue de façon notable sur la fréquence (elle peut décaler de l'ordre de 30% la fréquence de résonance). Influencée par de nombreux facteurs la reproductibilité de la mesure est délicate.

	Matériau	Dispositif	Relation
Partie réelle	$\epsilon$	$f = \frac{c}{\lambda}$	$\frac{\lambda}{2} = \sqrt{\epsilon} \ell$
Partie imaginaire	$tg \delta$	Q	$Q \cdot tg \delta = 1$
Température	$\tau_\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT}$	$\tau_f = \frac{1}{f} \frac{df}{dT}$	$\tau_\epsilon + 2\tau_f + \alpha_l = 0$

$\epsilon$  : constante diélectrique des cylindres de résonateur  
 $f$  : fréquence de résonance  
 $\lambda$  : longueur d'onde correspondant à  $f$   
 $\alpha_l$  : coefficient de dilatation linéaire  
 $\ell$  : dimension moyenne du résonateur (hauteur, rayon).

*Tableau A-1. Paramètres des résonateurs hyperfréquences*

### A.2. Mesure de la permittivité :

Le principe de cette méthode est de considérer la couche mince comme un perturbateur. Nous mesurons tout d'abord la fréquence de résonance d'une paire de résonateurs y compris le substrat. Dans la situation la plus favorable, le substrat doit être fait du même matériau que les résonateurs. Nous mesurons ensuite l'ensemble : résonateurs-substrat-couche. La variation de la fréquence de résonance et le facteur Q entre ces deux mesures nous donne accès à un calcul approximatif de la permittivité de la couche mince (*Figure A.1*).

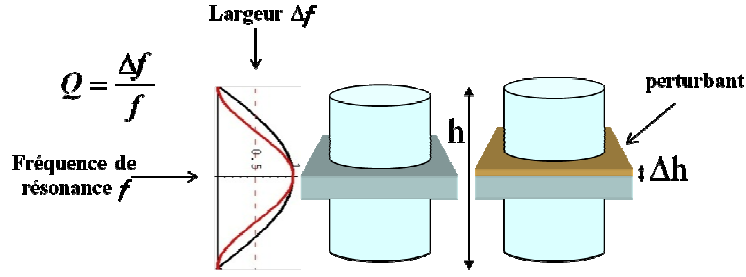


Figure A.1 : Schéma descriptif de la mesure de la permittivité d'une couche mince avec des résonateurs

La relation entre la permittivité des résonateurs et celle du perturbant est décrite par la méthode de perturbation suivant l'équation :

$$\frac{\Delta f_0}{f_0} = -\frac{1}{2} \frac{\int_V (\epsilon'_{r_{\text{perturbant}}} - \epsilon'_{r_{\text{résonateur}}}) E^2 dV}{\int_V \epsilon'_{r_{\text{résonateur}}} E^2 dV} \quad [\text{A-1}]$$

$$\Delta \left( \frac{1}{Qm} \right) = \frac{\int_V (\epsilon''_{r_{\text{perturbant}}} - \epsilon''_{r_{\text{résonateur}}}) E^2 dV}{\int_V \epsilon'_{r_{\text{résonateur}}} E^2 dV}$$

avec :  $\epsilon'$  la partie réelle  
 $\epsilon''$  est la partie imaginaire de la permittivité.

Nous ne pouvons séparer la partie imaginaire et la partie réelle de la permittivité que si la valeur de  $\epsilon''$  est négligeable devant  $\epsilon'$ . Cependant avec les dimensions connues nous obtenons :

$$E_0 = E_{\text{max}} \cos(k.z),$$

$$\Delta V = S_{\text{perturbant}} \cdot \text{épaisseur} \text{ et } dV = S_{\text{résonateur}} \cdot h \quad [\text{A-2}]$$

$$\frac{S_{\text{perturbant}}}{S_{\text{résonateur}}} = \frac{d^2}{\pi d^2 / 4} = \frac{4}{\pi}$$

Nous pouvons calculer séparément la partie réelle et la partie imaginaire à l'aide des équations [A-3] et [A-4] soit finalement :

$$\frac{\Delta \omega_0}{\omega_0} = -\frac{1}{2} \frac{(\epsilon'_{r_{\text{perturbant}}} - \epsilon'_{r_{\text{résonateur}}}) E_{\text{max}}^2 S_{\text{perturbant}} \Delta h}{\frac{1}{2} \epsilon'_{r_{\text{résonateur}}} E_{\text{max}}^2 S_{\text{résonateur}} h}$$

$$= (\epsilon'_{r_{\text{résonateur}}} - \epsilon'_{r_{\text{perturbant}}}) \cdot \frac{\Delta h}{\epsilon_r h} \cdot \frac{4}{\pi} \quad [\text{A-3}]$$

$$\epsilon'_{r_{\text{perturbant}}} = -\frac{\epsilon'_{r_{\text{résonateur}}} h}{\Delta h} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \left( \frac{\Delta f_0}{f_0} \right) + \epsilon'_{r_{\text{résonateur}}}$$



$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = -\frac{(\varepsilon''_{r_{\text{perturbant}}} - \varepsilon''_{r_{\text{résonateur}}})E_{\text{max}}^2 S_{\text{perturbant}} \Delta h}{\frac{1}{2}\varepsilon_{r_{\text{résonateur}}} E_{\text{max}}^2 S_{r_{\text{résonateur}}} h}$$

$$= (\varepsilon''_{r_{\text{résonateur}}} - \varepsilon''_{r_{\text{perturbant}}}) \cdot \frac{\Delta h}{\varepsilon_{r_{\text{résonateur}}} h} \cdot \frac{8}{\pi}$$

$$\varepsilon''_{r_{\text{perturbant}}} = -\frac{\varepsilon_{r_{\text{résonateur}}} h}{\Delta h} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \Delta\left(\frac{1}{Q}\right) + \varepsilon''_{r_{\text{résonateur}}}$$
[A-4]

### A.3. Expérience :

Nous avons pu étudier les dépôts de PMN-PT sur substrat de MgO par cette méthode (voir II.3.2). Nous avons réalisé une série d'échantillons sur du MgO avec différentes températures de dépôt. Nous pensons que la température de dépôt joue le rôle principal dans la cristallisation de la couche de PMN-PT. Les résonateurs utilisés pour ces mesures sont également en MgO. Le substrat de MgO seul a les valeurs expérimentales suivantes :  $\varepsilon = 13,4$ ;  $\text{tg} \delta = 0,00032$

Les données de ces mesures sont présentées dans le *Tableau A-2* et dans la *Figure A.2*.

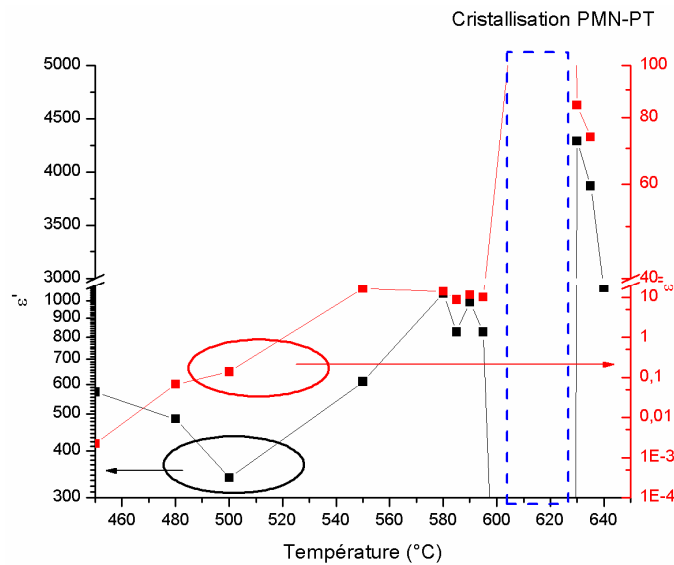
Echantillon	Température (°C)	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$	tg $\delta$ 100 (%)
PMNPT3	450	572,7714683	0,00222628	0,00038869
pyrochlore PMNPT11	480	485,9138215	0,06904762	0,01420985
Pyrochlore PLD1138	500	339,2	0,13671767	0,04030592
Melange PLD1139	550	610,5307543	16,8251558	2,75582445
PMN-PT28	580	1044,701503	14,1116	1,3507771
PMN-PT29	585	827,6161	8,68445429	1,04933362
PMN-PT30	590	990,4301593	11,3980215	1,15081527
PMN-PT31	595	827,6161286	10,0412379	1,21327238
PLD670	625	non mesurable		
PLD776	626	non mesurable		
PMNPT24	627	non mesurable		
PLD775	630	4292,690214	84,3051792	1,96392413
PLD736	635	3869,132885	73,4447348	1,89822208
PLD706	640	1083,744696	36,5332971	3,3710243

**Tableau A-2 : Données de la mesure de la permittivité d'une couche (Pb,Mg,Nb,Ti,O) par la technique des résonateurs hyperfréquence**

Nous remarquons que la bonne phase de PMN-PT déposée autour de 625°C dont la structure est bien identifiée par l'analyse de la diffraction des rayons X et par diffusion Raman, n'est pas mesurable avec les résonateurs en MgO. En effet, afin de pouvoir mesurer la permittivité d'une couche mince, la partie imaginaire de cette dernière doit être négligeable devant sa partie réelle. La fréquence de résonance du système avec le substrat MgO vierge se trouve autours de 9 GHz. Sachant que la dispersion du PMN-PT se trouve quelques parts dans cette gamme de fréquence [Wang 2004], la dispersion du PMN-PT perturbe probablement tout le système de mesure. Au lieu de déplacer la fréquence de résonance vers la gauche comme toutes les autres couches diélectrique, la bonne phase PMN-PT déplace cette fréquence vers la droite ce qui est équivalent au comportement d'un métal. La mesure est donc non valable pour PMN-PT dans sa phase pérovskite.

Néanmoins, les mesures réalisées sur les échantillons déposés à des températures beaucoup moins favorables possèdent des résultats exploitables. A la température aussi basse que 450°C, lorsque la

couche contient uniquement la phase «pyro-chlores» (les analyses structurales de cette phase sont présentées dans l'**Annexe C**), nous avons trouvé une constante diélectrique aussi grande que 500 et une perte aussi petite que  $3.10^{-6}$  nettement plus faible que le substrat de MgO.



**Figure A.2 : Permittivité d'une couche (Pb,Mg,Nb,Ti,O) réalisée à différentes température mesurée par les résonateurs hyperfréquences**

Cette constante diélectrique varie beaucoup mais sa tendance générale est la croissance en fonction de la température de dépôt. Autour de 580°C, juste avant la température critique de la cristallisation de la phase pérovskite, cette valeur se stabilise. Dès que la bonne phase de PMN-PT est bien texturée, nous ne pouvons plus réaliser la mesure à cause de la forte dispersion. A 630°C, quand il y a une autre phase « pyro-chlores » à haute température qui se forme, nous remarquons à nouveau la possibilité de mesurer la constante diélectrique par la méthode des perturbations.

Cette expérience démontre des propriétés très intéressantes des phases pyro-chlores à 9 GHz. Les pertes diélectriques peuvent descendre au dessous de 0,01% avec une très forte constante diélectrique supérieur à 500. Pour les applications « high-k », au lieu de réaliser des couches ferroélectriques qui présentent toujours de très fortes pertes à haute fréquence à cause de la relaxation, nous pouvons simplement réaliser des couches pyro-chlores qui possèdent également de très grandes constantes diélectriques et les pertes beaucoup plus intéressantes. De plus, la croissance des phases pyro-chlores est beaucoup moins critique que les phases pérovskites (voir **paragraphe II.3**).

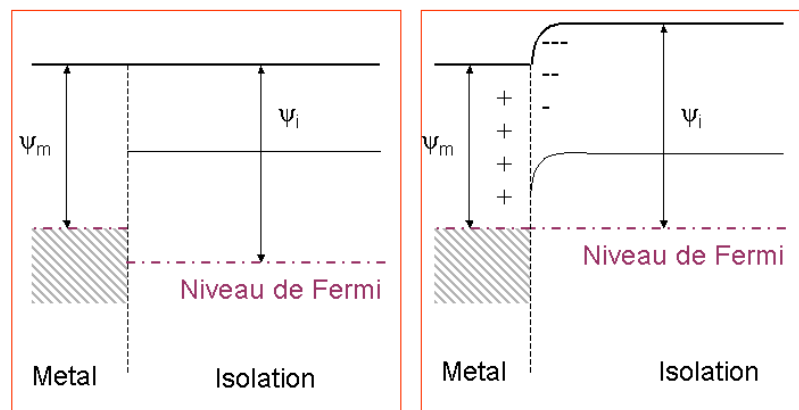
Quelques rares rapports ont démontré que ces phases pyro-chlores sont agiles [Zhu 2010, Yoon 2007]. Dans le but d'identifier cette agilité, nous avons réalisé une étude approfondie sur la structure et les propriétés diélectriques de ces couches. Ces résultats sont présentés dans l'**annexe C** de cette thèse.

## Annexe B. Transport électronique

### B.1. Courants de charges aux interfaces

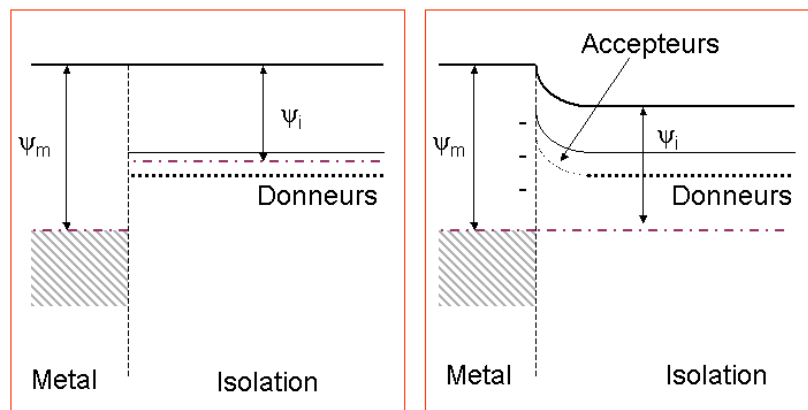
Le comportement de la charge aux interfaces dépend du type de contact entre le métal formant l'électrode et le diélectrique.

Il existe trois types de contacts : le contact ohmique, le contact Schottky et le contact neutre. Ce contact dépend du travail de sortie du métal ( $\Psi_m$ ) et de celui du diélectrique ( $\Psi_i$ ). La partie gauche de la *Figure B-1* montre les diagrammes d'énergie d'un métal et d'un diélectrique tels que  $\Psi_m < \Psi_i$ . Lorsque les deux matériaux sont déposés successivement et à l'équilibre (*Figure B-1* à droite), le niveau de Fermi s'uniformise dans tout le matériau. Pour cela des électrons sont injectés dans le diélectrique et on a apparition d'une charge d'espace. Celle-ci forme une réserve de charge capable de fournir des électrons au diélectrique lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique.



*Figure B-1 : Diagramme d'énergie d'un contact ohmique*

Ainsi lors de l'application d'un champ électrique entre deux contacts, le courant circulant dans l'isolant est limité par le transport dans le diélectrique. Ceci n'est plus vrai dans le cas d'un contact bloquant. Ce contact correspond à  $\Psi_m > \Psi_i$  (*Figure B-2* à gauche). Dans ce cas, à l'équilibre les donneurs situés à l'interface cèdent leur électron faisant apparaître dans le diélectrique une charge positive (*Figure B-2* à droite).



*Figure B-2 : Diagramme d'énergie d'un contact bloquant.*

Ainsi le long de l'interface la densité électronique est plus faible que dans le centre du diélectrique. Lors de l'application d'un champ électrique, le transport est alors limité par l'injection d'électrons dans le diélectrique.

Le contact neutre correspond à  $\Psi_m = \Psi_i$ . Dans ce cas, aucune charge d'espace ne se forme à l'interface. Ainsi à basse tension, l'électrode peut fournir assez d'électrons pour compenser ceux transportés dans le diélectrique. On a le comportement d'un contact ohmique. Cependant lorsque la tension augmente, le courant à travers l'interface devient limitant. Le comportement n'est alors plus ohmique.

Type de contact	Ohmique	Neutre	Bloquant
Condition sur le travail de sortie ( $\psi_i$ )	$\Psi_m < \Psi_i$	$\Psi_m = \Psi_i$	$\Psi_m > \Psi_i$
C(V)	Constant	Constant à basse tension	Dépendant
Transport	Contrôlé par bulk	Contrôlé par bulk à basse tension	Contrôlé par interface

Tableau B-1 : Caractéristiques des trois types de contact.

Le Tableau B-1 résume les caractéristiques des trois types de contact. Dans la suite de ce document, nous allons détailler les phénomènes d'interfaces puis ceux prenant place dans le corps du diélectrique.

## B.2. Courants aux interfaces

### B.2.1. Conduction de Schottky

La conduction de Schottky  $J_s$  concerne les charges ayant acquis assez d'énergie sous l'effet de la température et profitant de l'abaissement de la barrière de potentiel - constituée par la bande de conduction du diélectrique- pour passer du métal vers l'isolant. Elle s'exprime par :

$$J_s(E) = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0 - \beta_s \sqrt{E}}{k_B T}\right) \quad [\text{B-1}]$$

Où  $J_s$  est en  $\text{A.m}^{-2}$

$A = \frac{4\pi q m k_B}{h^3}$  en  $\text{A.m}^{-2}\text{K}^{-2}$  est la constante de Richardson-Schottky

$q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  est la charge élémentaire

$m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  est la masse d'un électron

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  est la constante de Boltzmann

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  est la constante de Planck

$\phi = \phi_0 - \beta_s \sqrt{E}$  en J est la hauteur de barrière

$\phi_0 = \phi_m - \xi$  où  $\phi_m$  est le travail de sortie d'un électron du métal dans le vide et  $\xi$  est l'affinité électronique de l'isolant (ces trois valeurs sont en J)

$\beta_s = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}$  en  $\text{J.m}^{1/2}\text{V}^{-1/2}$  est la constante de Schottky

## B.2.2. Conduction de Fowler-Nordheim

La conduction de Fowler-Nordheim  $J_{FN}$  est une transmission des électrons du métal vers l'isolant par effet tunnel. Son expression est donnée par :

$$J_{FN}(E) = CE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad [\text{B-2}]$$

Où  $J_{FN}$  est en  $\text{A.m}^{-2}$

$$C = \frac{q^3}{8\pi\hbar\phi_0} \text{ en } \text{A.V}^{-2}$$

$$B = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}\phi_0^3}{3qh} \text{ en } \text{V/m}$$

$m^*$  : masse effective de l'électron dans le diélectrique.

Dans le cas d'un contact bloquant, le transport est limité selon le champ électrique, la température et les propriétés intrinsèques des deux matériaux en jeu par le courant Schottky ou le courant Fowler-Nordheim. Nous allons maintenant étudier le transport dans le diélectrique.

## B.3. Conduction dans le diélectrique

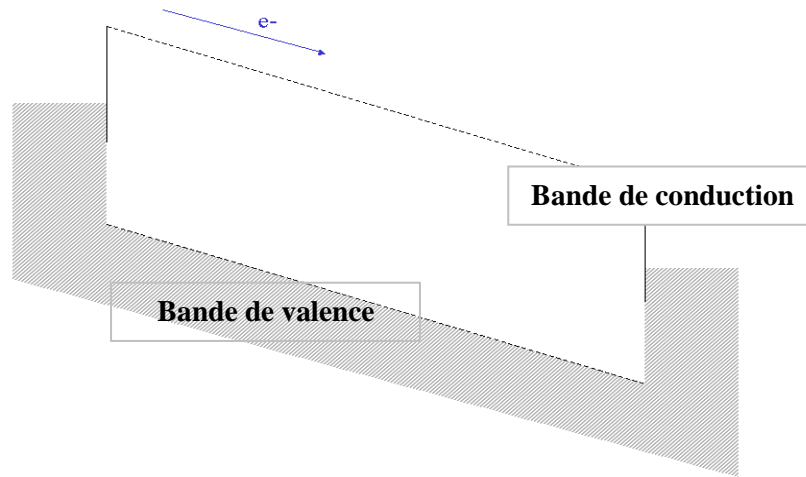
### B.3.1. Conduction limitée par charge d'espace

Le transport dans un diélectrique sous champ électrique est fortement influencé par le mode de dépôt du diélectrique. En effet, il existe plusieurs modes de transport dépendant de la quantité d'impuretés présentes dans le matériau. Nous distinguerons ici trois modes de transport. Celui d'un diélectrique sans défaut, celui d'un diélectrique contenant une faible densité de défaut et celui d'un diélectrique contenant une densité élevée de défaut. A. Rose se focalise dans son article de 1955 [Rose 1955] sur les deux premiers modes. Il s'intéresse d'abord au diélectrique parfait. Le potentiel vu par les électrons est présenté *Figure B-3*. Les électrons traversent le diélectrique sans être piégés. Le courant dépend donc uniquement de la tension appliquée  $V$  et des propriétés intrinsèques du diélectrique :

$$I = \varepsilon_0 \varepsilon_r S \mu \frac{V^2}{d^3} \quad [\text{B-3}]$$

Où  $\varepsilon_r$  est la permittivité du diélectrique,  $\mu$  la mobilité électronique dans ce matériau,  $S$  la surface de l'électrode et  $d$  l'épaisseur du diélectrique.

Ce courant est appelé Space-Charge-Limited Current (SCLC) car il est limité uniquement par la charge se trouvant le long des électrodes. Cependant si le diélectrique contient une faible densité de pièges (inférieure à quelques  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), ce courant est légèrement modifié. En effet, certains électrons seront piégés et ne pourront participer au transport.



**Figure B-3 : Potentiel vu par un électron dans le diélectrique.**  
Les zones grisées montrent les états électroniques remplis.

Le SCLC [Lampert 1964] s'écrit alors:

$$J = e\mu N_c \left( \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{eN_0 kT_l} \right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad [\text{B-4}]$$

Où  $N_c$  est la densité d'état effective dans la bande de conduction,  $N_0$  la densité de piège par unité d'énergie,  $l=n-1$  un exposant à déterminer.

Lorsque la densité de piège devient élevée, le courant SCLC diminue fortement. Le transport est alors dominé par d'autres mécanismes. Ces mécanismes correspondent à un transport tunnel ou par saut d'un piège à l'autre. Ils sont présentés dans le paragraphe suivant.

### B.3.2. Conduction Frenkel-Poole

La conduction de Frenkel-Poole [Yeargan 1968]  $J_{FP}$  concerne les porteurs qui sont piégés dans le diélectrique. Ces pièges sont dus à l'inhomogénéité du diélectrique. En effet, lors du processus de dépôt, il est très difficile d'atteindre des proportions parfaitement stœchiométriques de Si et de N. Ainsi nous n'avons pas seulement du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mais également d'autres composés [Garshin 1998]; par exemple du  $\text{Si-Si}$  [Robertson 1983],  $\text{SiH}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{N}_3\text{S}^+$  [Gritsenko 2003],  $\text{N}_3\text{Si}^-$ ,  $\text{N}_3\text{Si-SiN}_3$ ,  $(\equiv \text{Si})_2\text{N}^*$  [Gritsenko 2005]. La formation de ces défauts a été étudiée de manière théorique par A.P. Garshin et al [Garshin 1998]. Ces composés modifient le potentiel vu par les électrons et forment des puits dans la bande de conduction (Figure B-4). Les électrons peuvent alors être piégés dans ces puits.

Cependant en présence de fort champ électrique et grâce à un gain d'énergie (fluctuation thermique) un électron peut sortir de son piège et participer au transport avant d'être piégé dans un autre puits de potentiel.

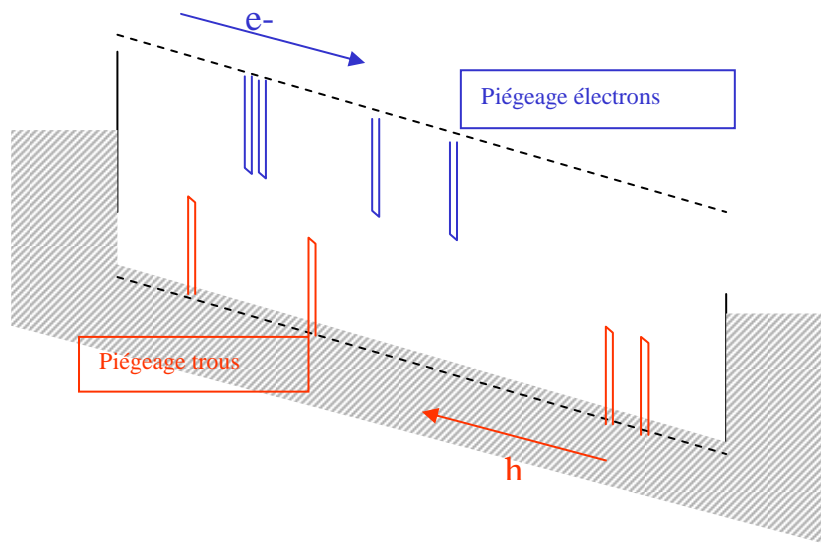


Figure B-4 : Potentiel vu par les électrons dans un diélectrique contenant des pièges.

L'expression de la conduction Frenkel-Poole est pour un type de piège :

$$J_{FP}(E) = \sigma_{FP} E \exp\left(-\frac{q\phi_{piège} - \beta_{FP}\sqrt{E}}{k_B T}\right) \quad [B-5]$$

Où  $J_{FP}$  est en  $A.m^{-2}$   
 $\sigma_{FP}$  est la conductivité de Frenkel-Poole en  $S.m^{-1}$   
 $\phi_{piège}$  est la profondeur du piège en eV  
 $\beta_{FP} = \sqrt{\frac{q^3}{\pi\epsilon_0\epsilon_r}}$  est la constante de Frenkel-Poole en J

La conductivité  $\sigma_{FP}$  dépend de la nature des pièges (défauts) et de leur concentration.  $\phi_{piège}$  dépend de la nature des défauts [Simmons 1971]. Il a été réalisé une étude [Habermehl 2002] dans laquelle on a volontairement fait varier la quantité de Si entre  $Si_3N_4$  et  $SiN_{0.54}$ . Il a été alors mis en évidence une variation de la barrière Frenkel-Poole  $\phi_{piège}$ .

## Annexe C. Les couches minces pyro-chlores : la structure cristalline et les propriétés électriques à basse fréquence

Dans le **chapitre II**, nous avons discuté la facilité de la croissance des phases pyro-chlores au rapport des phases pérovskites. Dans l'**annexe A**, nous avons démontré des faibles pertes accompagnant des constantes diélectriques élevées à 9 GHz par la méthode de perturbation avec les résonateurs diélectriques. Nous nous intéressons dans cette partie à la structure cristalline et l'agilité de ces couches de phase pyro-chlores. Cet intérêt mène à une étude réalisée en parallèle avec la réalisation des structures MEMS-RF ferroélectrique. Les deux questions les plus importantes qui sont abordées dans cette annexe sont :

1. Est-t-il possible d'avoir une couche pyro-chlore épitaxie sur les substrats métallisés ?
2. L'agilité démontrée par Zhu [Zhu 2010] et Yoon [Yoon 2007] est-elle valable pour ces structures parasites réalisées pendant la croissance de PMN-PT ?

### C.1. Réalisation des couches pyro-chlores épitaxie :

Dans le **chapitre II**, nous avons déjà discuté les différents phases de pyro-chlores dont le  $Pb_3Nb_4O_{13}$  (formé à haute température) et le  $Pb_2Nb_2O_7$  (formé à basse température). En termes d'analyse, l'identification de ces deux phases pyro-chlores n'est pas évidente. Ces deux structures ont les même pics de caractérisation par la diffraction des rayons X : à  $2\theta=29,5^\circ$  et à  $2\theta=34^\circ$  présentant respectivement aux plans (004) et (022) de ces structures Fd3m, group 227. Par variation de la température de dépôt, nous voyons un pic apparaitre à  $2\theta=14^\circ$  correspondant au plan (002) de la structure Fd3m accompagnant la décroissance de l'intensité du pic  $2\theta=34^\circ$ . Nous supposons que nous stabilisons plutôt la pyro-chlore  $Pb_3Nb_4O_{13}$  (liée à la perte du plomb) à haute température mais la coexistence des deux pyro-chlores en même temps est complètement possible. Nous n'avons ni le moyen technique ni le moyen d'analyse pour les séparer.

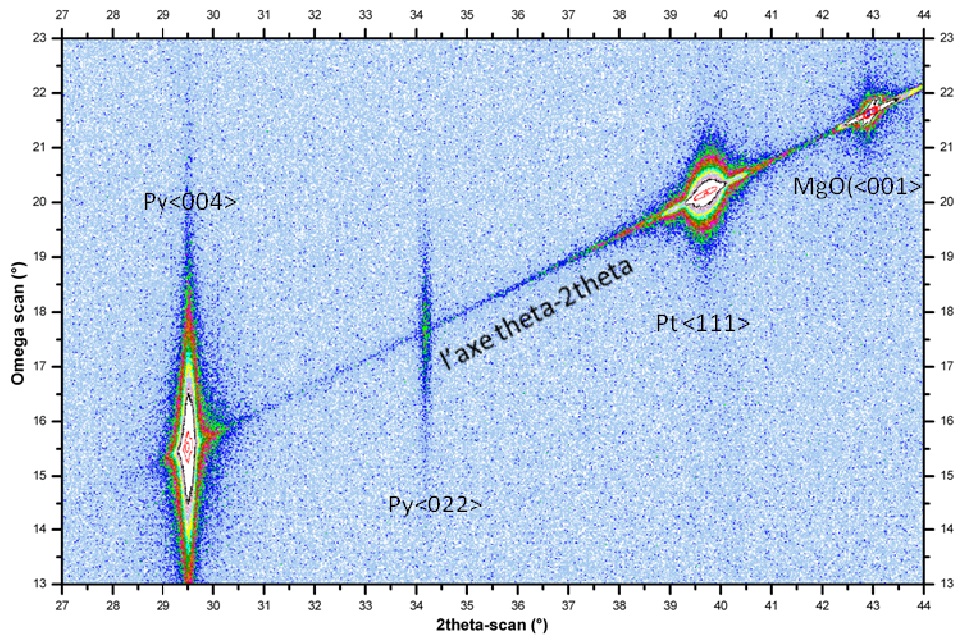
Nous savons aussi que ces type de couches minces croît mieux sur les substrats monocristallins légèrement métallisé à la surface (comme le cas du PMN-PT réalisé sur saphir//Pt présenté dans le **chapitre II**) que les substrats silicium couverts par un oxyde amorphe. Nous avons tenté de réaliser un film mince purement pyro-chlore sur saphir (006)//Pt(111). Néanmoins, la croissance de la phase pyro-chlore est difficilement optimisée sur ce type de substrat. Nous avons toujours un mélange PMN-PT ferroélectrique + pyro-chlore non-discernables.

Les phases pyro-chlores croissent très bien sur le MgO, nous avons utilisé le substrat MgO(001)//Pt(111) pour cet essai. Le film obtenu comporte uniquement la phase pyro-chlore à  $550^\circ\text{C}$  qui correspond certainement à la phase  $Pb_2Nb_2O_7$ .

#### C.1.1. Diffraction des Rayons X d'un film mince de pyro-chlore :

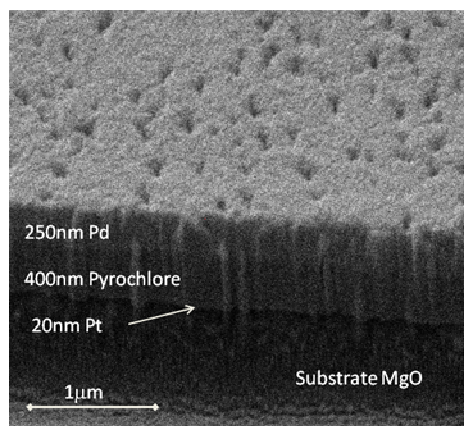
La phase pyro-chlore « basse température » déposée sur le substrat MgO/Pt est épitaxiée. L'épitaxie de cette couche est démontrée par la cartographie Omega- $2\theta$  équivalent au réseau réciproque présentée sur la *Figure C-1*.





**Figure C-1 : Cartographie de 400 nm de  $Pb_2Nb_2O_7$  en film mince déposé sur le substrat  $MgO<001>$  métallisé par une couche de platine monocristalline d'épaisseur 20 nm orientée  $<111>$**

Sur la *Figure C-1*, est représentée l'évolution :  $\theta = \omega + \Delta$  avec  $\Delta$  l'angle de réglage due à la planéité de l'échantillon par rapport aux axes de rotation de l'appareil. C'est en raison de cette valeur de  $\Delta$  que les angles  $2\theta$  sont différents de  $2\omega$  dans cette analyse. On observe néanmoins un alignement de tous les pics sur l'axe  $\theta-2\theta$  qui atteste d'une structure parfaitement épitaxiée qui correspond à la phases pyro-chlore déposée sur le substrat  $MgO/Pt$ . Une déconvolution Pseudo-Voigt du pic  $2\theta = 29,5^\circ$  nous donne un ordre de grandeur de 50 nm pour la taille des grains, ce qui est plus élevé de 20 nm par rapport au ferroélectrique. Nous pouvons imaginer que si nous regardons selon l'axe perpendiculaire à la surface d'échantillon, nous avons 8 couches monocristallines de pyro-chlore pour une épaisseur de 50 nm parallèlement développée. La coupe transversale (*Figure C-2*) présente une structure colonnaire de la phases pyro-chlore et la couche de Palladium déposée au-dessus est également visible.



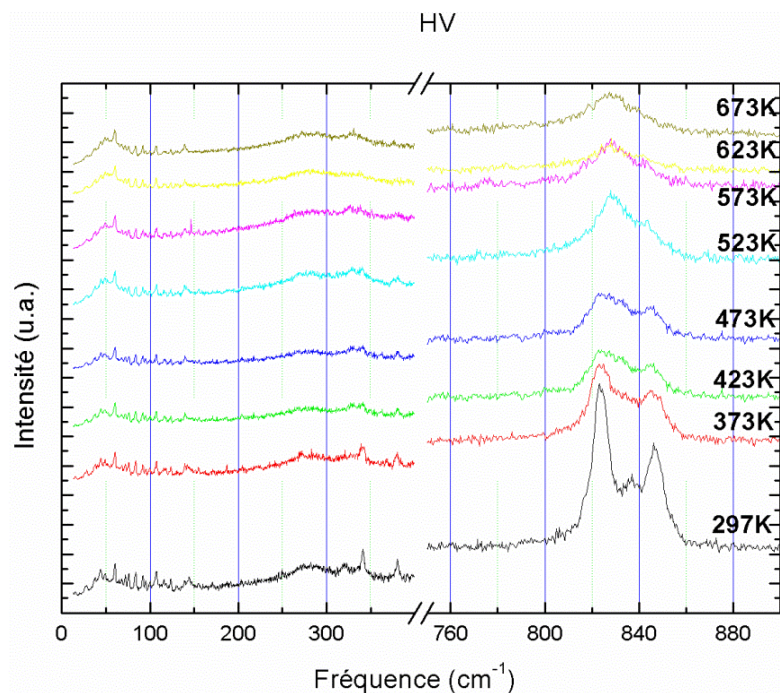
**Figure C-2 : Coupe transversale de 250nm Pd/400nm  $Pb_2Nb_2O_7<004>$ //20nmPt<111>//MgO<001>**

### C.1.2. Analyse de la diffusion Raman :

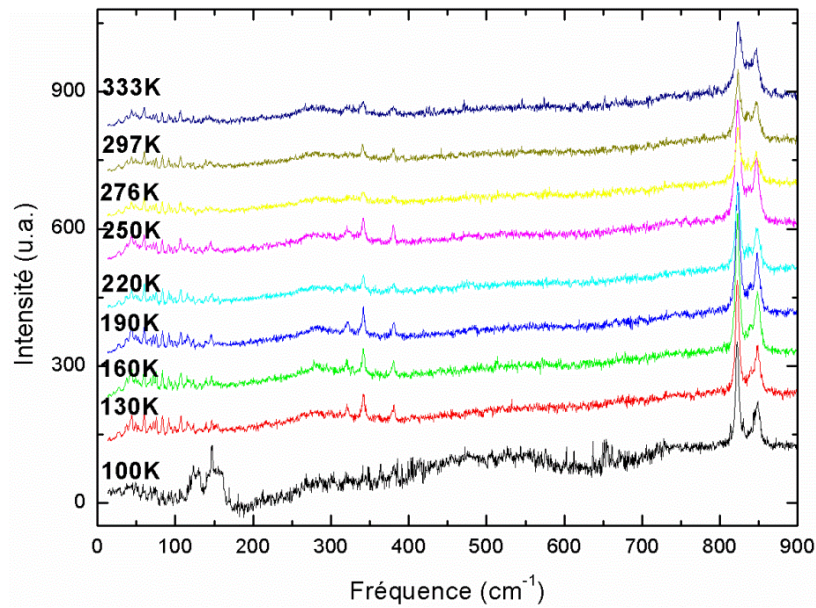
Aucune trace de ferroélectrique n'a été observée par diffraction des rayons X. L'analyse de diffusion Raman est également réalisée pour confirmer cette information (*Figure C-3* et *Figure C-4*). La structure pyrochlore n'a pas les modes de vibrations de la structure pérovskite qui sont en général

très larges et dispersés. La pyrochlore est caractérisé par les petits pics fins qui se situent entre  $300\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  et un triplet très intense et assez large entre  $820$  et  $850\text{ cm}^{-1}$ . Ces pics très intenses à haute fréquence n'ont pas été rapportés dans la littérature. Dans la littérature, les pics caractérisant les pyrochlores se situent entre  $750$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  et sont aussi faibles et très dispersés que les modes de haute fréquence de la structure pérovskite [Wakiya 1998]. Wakiya a étudié les modes de vibration de  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  en état massif synthétisé, le spectre de Raman de ce dernier ne ressemble pas à ce que nous avons réalisé.

La découverte de ces nouveaux modes de vibration à haute fréquence dans la phase pyro-chlore nous a conduit à mener à une étude par diffusion Raman en fonction de la température. Nous avons étudié jusqu'à  $-173^\circ\text{C}$  (100 K) pour observer l'évolution des modes de vibration en espérant pouvoir en tirer des informations aidant à les identifier. Comme montré dans la *Figure C-4*, à 100 K, les modes de vibrations sont très mal définis. A partir de 130 K, nous commençons à observer les 3 modes fins à basse fréquence (entre  $300$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ ) et le triplet intense à  $820\text{ cm}^{-1}$ . En augmentant la température, les pics fins disparaissent au fur et à mesure, le triplet devient un seul pic autour de 523 K et son intensité diminue très rapidement en fonction de la température. Ce phénomène présente un comportement ordres-désordre typique des composés ferroélectriques (paragraphe II.3). L'identification de ces modes et la nature du matériau reste cependant une question ouverte.



*Figure C-3 : Spectre Raman de pyro-chlore « basse température » de la température ambiante à  $400^\circ\text{C}$ .*

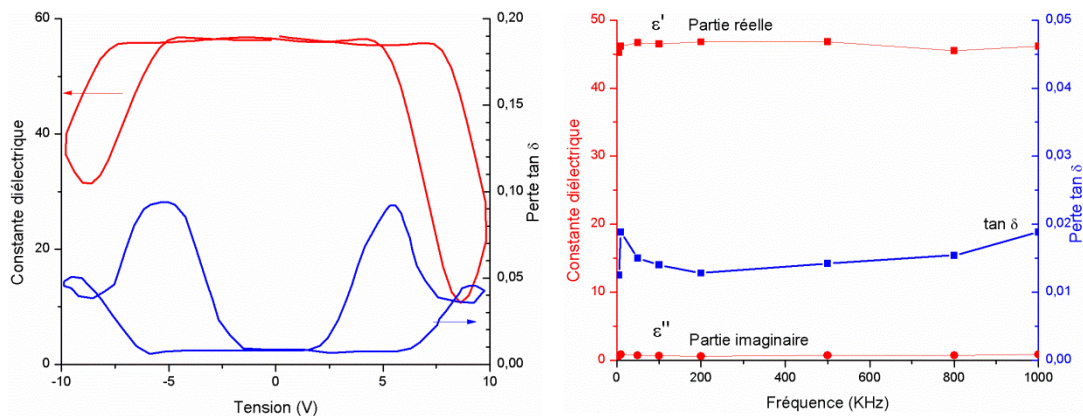


**Figure C-4 : Le spectre Raman du pyro-chlore « basse température » de  $-173^{\circ}\text{C}$  jusqu'à la température ambiante.**

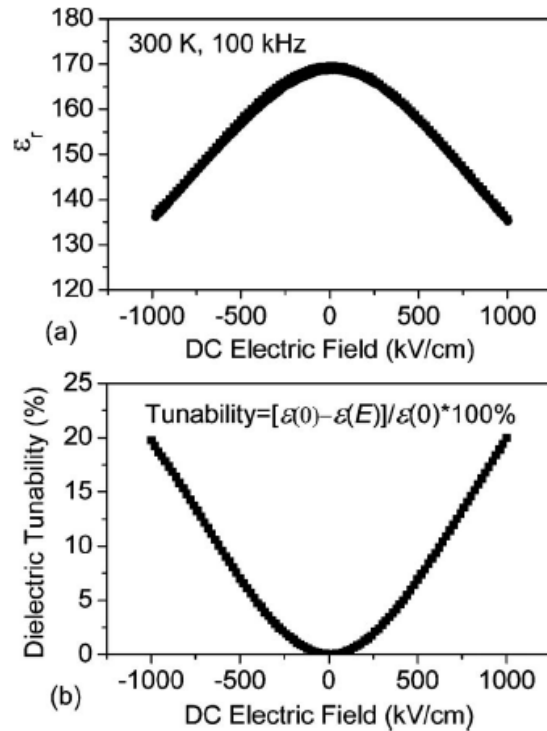
## C.2. Mesure électrique de la phase pyro-chlore « basse température » en film mince :

Les mesures électriques de la couche épitaxiale de la phase pyro-chlore déposée sur MgO/Pt sont présentées dans la *Figure C-5*. La variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence (inférieure à 1kHz) est très faible. La constante diélectrique et sa perte restent invariables en fonction de la fréquence de mesure. L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la tension  $C(V)$  est différente de celle démontrée par Zhu en 2010 (la *Figure C-6*) pour ce type de matériau.

En effet, la couche pyro-chlore que nous avons obtenue n'a pas le comportement d'agilité qui est très recherché pour les composants accordables. Entre  $-5V$  et  $5V$ , la constante diélectrique est invariante pour notre couche mince.



**Figure C-5 : Mesure électrique du film mince pyro-chlore « basse température » :  
La constante diélectrique en fonction de la tension (gauche) (à 100 Hz)  
La constante diélectrique en fonction de la fréquence (droit)**



**Figure C-6 : L'agilité d'une couche mince pyro-chlore mesurée par Zhu en 2010 [Zhu 2010] à 300 K et sous une excitation de 100 kHz**

La pureté de la couche pyro-chlore que nous avons obtenu et sa mesure électrique nous permet de conclure que la phase pyro-chlore à elle seule n'est pas agile sous forme de film mince. Une couche mince de PMN-PT quant à elle est agile. Nous pensons que Zhu n'a pas observé d'une couche mince purement pyro-chlore mais plutôt une composition mixte avec PMN-PT. C'est l'incorporation avec la structure pérovskite qui rend ce type des couches minces agile. Les mesures réalisées avec les résonateurs diélectriques des différentes couches minces mixtes PMN-PT + pyro-chlores en fonction de la température de dépôt dans l'annexe A nous permettent de déduire qu'une structure mixte PMN-PT + pyrochlore peut avoir des constantes diélectriques très importantes accompagnants des faibles pertes. L'intérêt pour les composants accordables va porter plus sur l'optimisation d'une composition mixte PMN-PT + pyro-chlore que sur la réalisation d'un composé à base de la phase pyro-chlore pure.



## Bibliographie

- [**Adabei 2001**] S. Adabei, S. Gervogian et al, « *DC field dependant properties of  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3/SiO_2/Si$  structures at millimeter-wave frequencies* », Applied Physics Letters, Vol 78, Number 13, 1900-1902, 2001.
- [**Alguero 2007**] M. Alguero, R. Jiménez, J. Ricote, P. Ramos, J. Carreaud, B. Dkhil, J.M. Kiat, J. Holc, M. Kosec, « *Size effect in morphotropic phase boundary PMN-PT ceramics* », Apply Physics Letters, 91, 112905, 2007.
- [**Amanuma 1993**] K. Amanuma, T. Mori, T. Hase, T. Sakuma, A. Ochi et Y. Miyasaka, « *Ferroelectric properties of sol-gel derived  $Pb(Zr,Ti)O_3$  thin films* », Japanese Journal of Apply Physics, 32, 4150, 1993.
- [**Anton 2011**] Anton E., Jo W., Damjanovic D., Roedel J., “*Determination of depolarization temperature of  $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$  – based lead-free piezoceramics*”, Journal of Applied Physics 110, 094108, 2011.
- [**Araujo 2007**] E. B. Araujo, et al., “*Synthesis of slightly  $\langle 111 \rangle$ -oriented  $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.35PbTiO_3$  ceramic prepared from fine powders,*” Materials Chemistry and Physics, vol.104, pp.40–43, 2007.
- [**Arnal 2005**] T. Arnal et al., “*Magnetic nanowires patterned in the  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  half-metal*”, Journal of Microelectronic Engineering, vol 78-79, pp 201-205, 2005.
- [**Baldinozzi 1995**] G. Baldinozzi, Ph. Sciau et A.Bulou, “*Raman study of the structural phase transition in the ordered perovskite  $Pb_2MgWO_6$* ”, Journal of Physics.: Condensed Matter 7, 8109 – 8117, UK, 1995.
- [**Blein 2010**] Benoit Blein, Rapport de these, “*Hétérostructures piézoélectriques-ferromagnétiques pour la manipulation de l’aimantation*”, Université Paris-Sud Orsay, 2009.
- [**Bouyanfif 2012**] H. Bouyanfif, M. El Marssi, N. Lemée, F. le Marrec et M.G. Karkut et al., “*A comparative Raman study of  $0.65PMN-0.35PT$  single crystal and thin film*”, The European Physical Journal B- Condensed Matter and Complex Systems 85 (1), 2012.
- [**Buixaderas 2010**] E. Buixaderas et al, “ *Lattice dynamics and dielectric response of undoped, soft and hard  $PbZr_{0.42}Ti_{0.58}O_3$  ”*, Phase Position 83 (10), 917-930, 2010
- [**Buixaderas 2011**] E. Buixaderas, D. Nuzhnyy, J. Petzelt, L. Jin et D. Damjanovic, “*Polar lattice vibrations and phase transition dynamics in  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$* ”, Physical Review B 84, 184302, 2011.
- [**Bu 2001**] S.D.Bu et al., “*Peroskite phase stabilization in epitaxial PMN-PT films by deposition onto vicinal (001) STO substrate*”, Volume 79, Number 21, Applied Physic Letters, 2001.
- [**Burns 1970**] G. Burns et B.A.Scott, “*Raman studies of underdamped Soft modes in  $PbTiO_3$* ”, Physical Review Letters, Volume 25, Number 3, 20 July 1970.
- [**Burns 1973**] G. Burn and B.A.Scott, “*Lattice modes in Ferroelectric Perovskite:  $PbTiO_3$* ”, Physical Review B, Volume 7, Number 7, 1973.
- [**Burns 1983**] G. Burns et F.H. Dacol, “*Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior*”, Physical Review B 28, 2527 – 2530,1983.

- [Cady 1946] W.G. Cady, Piezoelectricity, McGraw-Hill, New York, 1946.
- [Chauvin Arnoux] Chauvin Arnoux, « *Les mesures en hyperfréquence* », *Pôle Test & Mesure, Dossier N°53*.
- [Chen 2001] Y.H. Chen et K. Uchino, « *Substituent effects in 65PMN-35PT piezoelectric ceramics* », *Journal of electroceramics*, vol 6, 13-19, 2001
- [Chen 2000] Y.H. Chen, S. Hirose, D. Viehland, S. Takahashi et K. Uchino, “*Mn-modified PMN-PT ceramics : improved mechanical quality factors for high power transducer applications*”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol 39, 4843-4852, 2000.
- [Chien 2004] R.R. Chien, V.H. Schmidt, C.S. Tu, L.W.Hung, et H. Luo, « *Field-induced polarization, rotation in (001) – cut  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)_{0.76}Ti_{0.24}O_3$*  », *Physical Review B*, 69, 172101, 2004.
- [Chien 2005a] R.R. Chien, V.H. Schmidt, L.W. Hung et C.S. Tu, « *Temperature- and electric- field-dependent domain structures and phase transformations in (001)-cut tetragonal  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)_{1-x}Ti_xO_3$  ( $x=0,4$ ) single crystal* », *Journal of Applied Physics*, 97, 114112, 2005.
- [Chien 2005b] R.R. Chien, C.S. Tu, V.H. Schmidt et F.T. Wang, « *Prior poling effect on thermal phase stability in (110) – cut  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)_{0.74}Ti_{0.26}O_3$  single crystal* », *Journal of Applied Physics*, 98, 114106.
- [Chen 2007] Chen C, Zhang R., Chen H. et Cao W., “*Guided wave propagation in 0.67Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-0.33PbTiO3 single crystal plate poled along [001]c*”, *Applied Physics Letters* 91, 102907, 2007.
- [Choi 1989] S.W.Choi, T.R. Shrout, S.J. Jang et A.S.Bhalla, « *Dielectric and pyroelectric properties in the  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - PbTiO_3$  system*”, *Ferroelectrics*, vol. 100, 29 – 38, 1989.
- [Choucair 2008] S. CHOUCAIR, rapport de thèse « *Elaboration, dopage et caractérisations de matériaux types PMN-PT et PZN-PT à fortes caractéristiques piézo-électriques, électro-optiques et acousto-optiques géantes* », INSA Lyon, 2008.
- [Combes 1997] Paul François Combes, « *Microonde : Cours et exercices avec solutions, Tome 2 : Circuits passifs, Propagations, Antennes* », Dunod 1997.
- [Chrisey 1994] Douglas B. Chrisey and Graham K. Hubler, “*Pulsed Laser Deposition of Thin Films*”, John Wiley & Sons, 1994
- [Cross 1987] L.E. Cross, *Relaxor Ferroelectrics*. *Ferroelectrics*, Vol 761, 241-267, 1987.
- [Damjanovic 2010] Damjanovic D., Klein N., Jin L., Prokhonsky V., “*What can be expected from lead -free piezoelectric materials?*”, *Functional Materials Letters*, 3 (1), 5-13, 2010.
- [Das 1991] S.Das, High Power Tunable Filters Use HTS Ferroelectrics, *Microwave & RF*, September 93-102, 1991.
- [Davis 2006] M. Davis, D. Damjanovic et N. Setter, “*Electric-field-, temperature-, and stress-induced phase transitions in relaxor ferroelectric single crystals*”, *Physical Review B* 73, 014115, 2006.
- [Devonshir 1954] A.F.Devonshire, « *Theory of ferroelectrics* », *Advances in Physics*, vol. 3, 85 – 130, 1954.

[**Dijkkamb 1987**] D. Dijkkamb, T. Venkatesan, *Applied Physics Letters*, **51** (1987) 619.

[**Estève 2010**] David Estève, Rapport de these, “*Développement d’une caractérisation optique in situ pour le suivi de la croissance des oxydes fonctionnels déposés par ablation laser pulse*”, Université Paris-Sud Orsay, 2010.

[**Falk 1982**] F. Falk, « *Landau theory and martensitic phase transitions* », *Journal de Physique*, Colloque C4, Sup .12, 43, 1982.

[**Ferri 2007**] A. Ferri, A. Da Costa, R. Desfeux, M. Detalle, G.S.Wang, D. Remiens, “*Nanoscale investigations of electrical properties in relaxor  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  thin films deposited on Platinum and  $LaNiO_3$  electrodes by means of local piezoelectric response*”, *Integrated Ferroelectrics* 91, 80-96, 2007.

[**Fu 2000**] H. Fu et R. E. Cohen, « *Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics* », *Nature* 403, 281, 2000.

[**Fryer 1992**] Fryer Peter M., Cabral C., Harper J., Bailey P., Kelleher K., “*Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon: Failure mechanism and effect of nitrogen additions*”, *Journal of Applied Physics*, 71 (11) 1992.

[**Garshin 1998**] A. P. Garshin et V. E. Shvaiko-Shvaikovskii, « *Theoretical analysis of defect formation processes in silicon nitride* », *Refractoried and industrial ceramics vol 39*, 169 (1998).

[**Gevorgian 1996**] Gevorgian S.S, Martinsson T., Linner P., Kollberg E.L, “*CAD models for Multilayered Substrate Interdigital Capacitors*” *IEEE Trans Microwave Theory Tech.* 44, 896, 1996.

[**Gevorgian 2009**] S. Gevorgian, « *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems : Physics, Modeling, Fabrication and Measurements* », Springer 2009.

[**Goldsmith 1998**] C. Goldsmith et al., « *Performance of low-loss RF-MEMS capacitive switches*” *IEEE* 269, 1998.

[**Gregg 2004**] M.M. Saad, P. Baxter, R.M. Bowman, J.M. Gregg, F.D.Morrison et J ;F. Scott, « *Intrinsic dielectric response in ferroelectric nano-capacitors* », *Journal of Physics : Condensed Materials*, 16, L451, 2004.

[**Gregg 2001**] L.J. Sinnamon, R.M. Bowman et J.M. Gregg, « *Investigation of dead layer thickness in  $SrRuO_3/Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ /Au-thin film capacitors* », *Apply Physics Letters*, 78, 1724, 2001.

[**Gritsenko 2003**] V. A. Gritsenko, Y. N. Novikov, A. V. Shaposhnikov, H. Wong, G. M. Zhidomirov, « *Capturing properties of three-fold coordinated silicon atom in silicon nitride : a positive correlation energy model* », January 2003.

[**Gritsenko 2005**] V. A. Gritsenko, Y. N. Novikov, A. V. Shaposhnikov, Y. N. Morokov, « *Numerical Simulation of Intrinsic Defects in  $SiO_2$  and  $Si_3N_4$*  », Février 2005.

[**Habermehl 2002**] S. Habermehl et al, « *Correlation of charge transport to local atomic strain Si-rich silicon nitride thin films* », *Appl. Phys. Lett.* 80, 261, 2002.

[**Haertling 1999**] G.H. Haertling, *Ferroelectric ceramics : History and technology*, *Journal of American Ceramic Society*, vol. 82, 797-818, 1999.



- [**Han 2003**] J. Han et W. Cao, « *Electric field effects on the phase transitions in [001] oriented (1-x)PMN-xPT singles crystals with compositions near the morphotropic phase boundary* », Physical Review B, 68, 134102, 2003.
- [**Hakki 1960**] Hakki B.W, Coleman P.D., « *A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the Millimeter Range* », IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 402-410, 1960.
- [**Hemery 2003**] H. Hemery, Rapport de thèse, « *Céramiques orientées hautes performances : Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>)-PbTiO<sub>3</sub> par croissance interfaciale* », 2003
- [**Jaffe 1971**] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London, New York, 1971.
- [**Horwitz 1991**] J.S.Horwitz, K.S; Grabowski, D.B. Chrisey et R.E. Leuchtner, “*In situ Deposition of epitaxial PbZrTiO<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition*”, Appl. Phys. Lett. 59, 1565, 1991.
- [**Jeremy 1999**] Jeremy B. Muldavin et Gabriel M. Rebeiz, “*High Isolation CPW MEMS Shunt Switches, Part 1: Modeling*”, The IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1999.
- [**Jeremy 1999**] Jeremy B. Muldavin et Gabriel M. Rebeiz, “*High Isolation CPW MEMS Shunt Switches, Part 2: Design*”, The IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1999.
- [**Jullian 2004**] Christelle Jullian, J.F. Li et D. Viehland, “*Comparisons of polarisation switching in « hard », « soft » and relaxor ferroelectrics*”, Journal of Applied Physics 95, 2004.
- [**Kamba 2005**] S. Kamba, M. Kempa, V. Bovtun, J. Petzelt, K. Brinkman et N. Setter, “*Soft and central mode behavior in PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> relaxor ferroelectric*”, Journal of Physics: Condensed Matter 17, 3965-3974, 2005.
- [**Kamlah 2001**] M. Kamlah, « *Ferroelectric and ferroelastic piezoceramics – modeling of electromechanical hysteresis phenomena* ». Continuum Mechanical Thermodynamics, vol 13, 219-268, 2001.
- [**Kanai 1996**] H. Kanai et al, “*Characterization of Grain Boundary Phase of a Lead-Based Relaxor by Raman Scattering Spectroscopy*”, Journal of European Ceramics Society, 16, 1157 -1161, 1996.
- [**Kania 2006**] A.Kania, Ph. Daniel et A. Slodczyk, “*Cubic – tetragonal – orthorhombic phase transition sequence in 0.5 PMN – 0.5 PT and 0.36 PMN – 0.64 PTO single crystals*”, Journal of Physics: Condensed Matter 18 (2006) 9625 – 9641.
- [**Kelly 1997**] J. Kelly, M. Leonard, C. Tantigate et A. Safari, « *Effect of composition on the electromechanical properties of (1-x)PMN-xPT ceramics* », Journal of American Ceramics Society, Vol 80, n°4, 957-964, 1997.
- [**Kusumoto 1998**] K. Kusumoto et T. Sekiya, « *Processing and properties of (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>)-xPbTiO<sub>3</sub> solid solution from PbO and MgO excess compositions* », Material Research Bulletin, vol.33, n°9, 1367-1375, 1998.
- [**Krishna 2010**] L. Krishna, “*Growth of Epitaxial (110) PMN-PT Thin Films on R-plane Sapphire Substrates by RF Magnetron Sputtering*”, Journal of Electronic Materials, Vol. 39, No. 1, 2010.
- [**Lampert 1964**], M. A. Lampert, « *Volume controlled current injection in insulators* », Reports on Progress in Physics 27, 329, 1964.

- [Lebaillif 2005] Matthieu Le Baillif, « *Design, Développement et Caractérisation de Commutateurs RF MEMS* », Rapport de stage, 2005.
- [Lejeune 1985] K. Lejeune et J.P. Boilot, « *Low firing dielectrics based on lead magnesium niobate* », Material Research Bulletin, vol. 20, 493-499, 1985.
- [Liegeois-Duyckaerts 1974] M. Liegeois-Duyckaerts et P. Tarte, “*Vibrational studies of molybdates, tungstates and related compounds – III. Ordered cubic perovskites  $A_2B^II B^VI O_6$* ”, Spectrochimica Acta, Vol 30A, 1771 -1786, 1974.
- [Lissorgues G. 2006] Gaëlle Lissorgues, Habilitation à diriger les recherches, « *Contribution à l'étude de micro-dispositifs électromécaniques destinés à des applications radiofréquences ou hyperfréquences – MEMS RF – Du composant simple vers des fonctions plus complexes* », Université de Marne-La-Valée, 2006.
- [Merz 1954] Walter J. Merz, “*Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> Single Crystals*”, Physical Review 95 (3), 690-705, 1994.
- [Miller 2007] Miller David C., Herrmann Cari F., Maier Hans J., Goerge Steven M., Stoldt Conrad R., Gall Ken, « *Thermo-mechanical evolution of multilayer thin films : Part II. Microstructure evolution in Au/Cr/Si microcantilevers* », Thin Solid Films 515 (2007), 3224 – 3240
- [McKinstry 2004] S.Trolier-McKinstry et P. Murault, « *Thin Film Piezoelectric for MEMS* », Journal of Electroceramics, 12, 2004.
- [Myung-Bok 1995] L. Myung-Bok, M. Kawasaki, M Yoshimoto, H. Konuima, “*Heteroepitaxial growth of BaTiO<sub>3</sub> films on Si by pulsed laser deposition*”, Applied Physics Letters, Vol 66 (1995) 1331.
- [Peng 2006] Z. Peng et al., « *Top vs bottom charging of the dielectric in RF MEMS capacitive switches* », IEICE 2006.
- [Poplavko 1985] Y. M. B. Poplavko et al., Soviet. Physics Solid state, 27(10), p1903, 1985.
- [Prado 1995] E.Ching-Prado, R.W. Tao, A. R. Gou, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla, “*Micro-Raman study of sol-gel grown PMN-PT thin films,*” Material Research Society Symposium Proceeding, vol. 392, pp.273-278, 1995.
- [Rebeiz 2003] Gabriel M. Rebeiz, « *RF MEMS Theory, Design and Technology* », Wiley-Interscience, A John Wiley & Son Publication, 2003.
- [Remiens 2008] R. Herdier, M.Detalle, D. Jenkins, C. Soyer et D. Remiens, « *Piezoelectric thin films for MEMS applications – A comparative study of PZT, 0.7PMN-0.3PT and 0.9PMN-0.1PT thin films grown on Si by RF magnetron sputtering* », Sensors and Actuators A, 148,122-128, 2008.
- [Robertson 1983] J. Robertson et M. J. Powell, « *Gap states in silicon nitride* », Novembre 1983.
- [Rose 1955] A. Rose, « *Space Charge limited current in solids* », Phys. Rev 97, 1538, 1955.
- [Tofman 2002] B. Tofmann, J. Schou, T.N. Hansen, J.G. Lunney, Applied Surface Science, 186, 293 – 297, 2002.
- [Safari 1995] C.Tantigate et A. Safari, “*Preparation de PMN-PT thin films on silicon substrates by pulsed laser deposition*”, Microelectronic Engineering 29, 115 -118, 1995.

- [**Saless 2004**] J.M. Saless et P. Fazan, « *Switch et RF ferroelectric MEMS : a new concept* », Sensors and Actuators A, 109, 186-194, 2004.
- [**Simmons 1971**] J. G. Simmons, « *Conduction in thin dielectric films* », Journal of Physics D: Applied Physics, Vol 4, 1971.
- [**Smith 2005**] R.C. Smith, “*Smart Material Systems – Model development*”, Society of Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 2005
- [**Swartz 1984**] S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze et L.E. Cross, « *Dielectric properties of lead magnesium niobate ceramics* », Journal of American Ceramics Society, vol.67, 311-315, 1984.
- [**Varadan 1992**] V.K. Varadan, D. K. Ghodgoankar, V.V. Varadan et al, « *Ceramic phase shifters for Electronically Steerable Antenna Systems* », Microwave Journal, January 118 – 127, 1992
- [**Viehland 1995**] D. Viehland, M.C. Kim, Z. Xu, J.F.Li, « *Long time present tweedlike precursors and paraelectric clusters in ferroelectrics containing strong quenched randomness* », Apply Physics Letters 67, 2471, 1995.
- [**Wakiya 1998**] Naoki Wakiya, Jun Shiihara, Kazuo Shinozaki et Nobuyasu Mizutani, « *Raman Spectroscopic Determination of Pyrochlore-Type Compound on the synthesis and decomposition of Sol-Gel-Derived  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$*  », Journal of Solid State Chemistry 142, 344-348, 1999.
- [**Wang 2004**] Y. Wang et al., « *In-plane dielectric properties of epitaxial PMN-PT thin films in a very wide range frequency range* », Applied Physic Letter, vol 85, N°9, 2004
- [**Wen 1969**] C.P.Wen, « *Coplanar waveguide : a surface strip transmission line suitable for non-reciprocal gyromagnetic device application* », IEEE MTT, Vol 17, pp. 1087 – 1090, 1969.
- [**William 2010**] E. Martinez, Giuliano Gregori, Thomas Mates, « *Titanium diffusion in gold thin films* », Thin Solid Films, 518 (10), 2585-2591, 2010.
- [**Wu 2008**] F. Wu, X. Li, W. Yu et X. Gao, « *Preparation, microstructure and electrical properties of PMN-PT films on different epitaxial bottom electrodes buffered Si substrates* », Journal of Crystal Growth 310, 575-578, 2008.
- [**Yamazoe 2010**] S. Yamazoe, H. Sakurai, T. Salt et T. Wada, “*Observation of domain structure in 001-oriented  $NaNbO_3$  films deposited on (001)- $SrTiO_3$  substrates by laser beam scanning microscopy*”, Applied Physic Letters. 96, 092901, 2010.
- [**Ye 1998**] Z.G. Ye, « *Relaxor ferroelectric complex perovskites : structure, properties and phase transitions* », Key Engineering Materials, 155, 81-112, 1998.
- [**Ye 2000**] Z.G. Ye et M. Dong, « *Morphotropic domain structures and phase transitions in relaxor-based piezo-ferroelectric (1-x)PMN-xPT single crystals* », Journal of Applied Physics, 87, 2312-2319, 2000.
- [**Ye 2001**] Z.G. Ye, B. Noheda et M. Dong, D.Cox et G. Shirane, « *Monoclinic phase in the relaxor-based piezoelectric/ferroelectric PMN-PT* », Physical Review B, 64, 184114, 2001.
- [**Ye 2008**] Z.G. Ye, « *Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials : synthesis, properties and applications* », Woodhead Publishing in Materials, 2008.

- [Yeargan 1968] J. R. Yeargan et H. L. Taylor, « *The Poole-Frenkel effect with compensation present* », Journal of Applied Physics, Vol 39, 5600, 1968.
- [Yo 2011] Yo W., Dittmer R., Damjanovic D., Roedel J., “*Lead-free high-temperature dielectrics with wide operational rang*”, Journal of Applied Physics 109, 034107, 2001.
- [Yoon 2007] S.H. Yoon, G. Choi, Y.P. Hong, K.S. Hong et K.H. Ko, « *Investigation of Pb-Mg-Nb-O pyrochlore thin films for tunable material* », Materials Letters 61, 5232-5235, 2007.
- [Yu 2005] H. F. Yu et al., “*Domain structures in tetragonal PMN-PT single crystals studied by piezoresponse force microscopy*”, Solid States Communications 133, 311 – 314, 2005.
- [Zhao 2002] X.Zhao et al, « *Dielectric and piezoelectric performance of PMN-PT single crystals with composition around the MPB : influence of composition, poling field and crystal orientation* », Material Science Engineering B 96, 254-262, 2002.
- [Zhu 2010] Zhu et al, « *Unraveling dielectric and electrical properties of ultralow-loss lead magnesium niobate titanate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications*», Journal of Applied Physics 107, 104114, 2010.