



HAL
open science

Intégration d'un film mince de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}$ dans une structure capacitive pour applications RF

Carole Jégou Jégou

► **To cite this version:**

Carole Jégou Jégou. Intégration d'un film mince de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}$ dans une structure capacitive pour applications RF. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112322 . tel-01127019

HAL Id: tel-01127019

<https://theses.hal.science/tel-01127019>

Submitted on 6 Mar 2015

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.



UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 422 :
SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION DES TÉLÉCOMMUNICATIONS
ET DES SYSTÈMES

Laboratoire : Institut d'Electronique Fondamentale

THÈSE DE DOCTORAT

PHYSIQUE

par

Carole JEGOU

Intégration d'un film mince de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ dans
une structure
capacitive pour applications RF

Date de soutenance : 14/11/2014

Composition du jury :

Directeur de thèse :	Pascal AUBERT	Professeur Université Paris Sud
Rapporteurs :	Emmanuel DEFAY Denis REMIENS	Chercheur-HDR CRP Gabriel Lippmann Professeur Université de Valenciennes
Examineurs :	Aude LEULIET Thomas MAROUTIAN Loreynne PINSARD-GAUDART	Docteur-Ingénieur Thales Research & Technology Chargé de Recherche CNRS Professeur Université Paris Sud

Résumé

Les matériaux ferroélectriques suscitent beaucoup d'intérêt du fait de leurs propriétés physiques telles que la piézoélectricité, la ferroélectricité ou encore leur permittivité élevée. Ainsi, on cherche à les intégrer dans les micro- et nano-systèmes dans lesquels on les retrouve généralement sous forme de couche mince dans une configuration de type capacité plane. En particulier, l'oxyde de plomb, titane et zirconium (PZT) est un matériau très attractif pour les applications RF capacitives du fait de sa grande permittivité. Son intégration sur des électrodes métalliques, i.e. les lignes coplanaires constituant le guide d'onde, implique de maîtriser sa croissance en film mince. L'application d'une tension dans un dispositif RF actif impose également de contrôler les propriétés électriques : nature des courants de fuite et comportement ferroélectrique du PZT.

Dans ce contexte, les couches minces de PZT sont déposées par ablation laser (PLD) sur un empilement $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) / Pt (111) déposé sur un substrat monocristallin de saphir. La couche d'accroche conductrice LSMO est nécessaire afin d'éviter la formation d'une phase pyrochlore paraélectrique. Le contrôle de l'orientation cristalline de la couche de LSMO permet de contrôler la texturation de la couche de PZT.

Les courants de fuite au travers de l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt ont ensuite été étudiés dans l'intervalle de température 220-330K de façon à déterminer les mécanismes de conduction. Une transition a été mise en évidence entre, autour de la température ambiante, un mécanisme contrôlé par la diffusion des charges en volume et, à basse température, un mécanisme contrôlé par l'injection des charges aux interfaces électrode/PZT. Un mécanisme par sauts a été identifié au-dessus de 280K en cohérence avec la présence de défauts étendus et la structure colonnaire du PZT.

Afin de contrôler ces courants de fuite, différentes stratégies ont été utilisées. La première consiste à insérer une couche d'oxyde isolante à l'interface supérieure Pt/PZT modifiant ainsi l'injection des charges et permettant de réduire les courants de fuite. La seconde stratégie consiste, quant à elle, à modifier la structure de la couche de PZT en volume en élaborant des composites diélectrique/PZT multicouches ou colonnaires. Ainsi, une couche d'oxyde isolante a été insérée au milieu de la couche de PZT et a permis de réduire les courants de fuite. Le contrôle de la nucléation du PZT a également permis par nanofabrication d'élaborer un composite colonnaire pérovskite PZT/pyrochlore. La densité de piliers de pyrochlore dans la phase ferroélectrique permet de moduler la densité de courant dans la structure.

Le PZT et les hétérostructures permettant de réduire les courants de fuite ont ensuite été intégrés dans une structure RF capacitive avec des lignes coplanaires d'or. Les performances RF en termes d'isolation et de pertes par insertion ainsi que la compatibilité de ces différents matériaux ont été étudiées et ont montré que les solutions développées dans le cadre du contrôle des courants de fuite sont prometteuses pour être intégrées dans les dispositifs RF capacitifs. En outre, on a cherché à extraire la permittivité à haute fréquence du PZT lorsque celui-ci est inséré dans une structure capacitive. Cette étude a notamment permis de mettre en évidence les points techniques à modifier concernant la structure du dispositif afin de parvenir à exploiter les propriétés physiques du PZT à haute fréquence.

Mots clés

Pb(Zr,Ti)O₃, couche mince, dépôt par ablation laser, ferroélectrique, constante diélectrique, courants de fuite, mécanisme de conduction, commutateurs MEMS RF, capacité, radiofréquence.

Abstract

Ferroelectric materials are raising a lot of interest due to their physical properties such as piezoelectricity, ferroelectricity or high dielectric constant. Thus, they are generally integrated in micro- and nano-systems as thin films in a capacitive configuration. Especially, the lead zirconate titanate oxide (PZT) is an attractive material for capacitive RF applications due to its high dielectric constant. The growth of the PZT thin film has to be controlled on metallic electrodes for its integration on coplanar transmission lines. Moreover, electrical properties such as leakage current and ferroelectric behavior of PZT have to be monitored upon application of a dc voltage bias for RF device operation.

In this context, PZT thin films were grown by the pulsed laser deposition technique (PLD) on a $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) / Pt (111) electrode on a monocrystalline sapphire substrate. The LSMO buffer layer is mandatory to avoid the formation of the paraelectric pyrochlore phase. The control of the crystalline orientation of the LSMO layer allows for the control of the PZT layer texture.

Leakage currents through the Pt/PZT/LSMO/Pt stack were then studied in the 220-330K temperature range to determine the conduction mechanisms. A transition is evidenced between a bulk-controlled mechanism near room temperature and an interface-controlled mechanism at low temperature. A hopping mechanism is identified above 280K in line with the presence of extended defects and the columnar structure of the PZT layer.

Several strategies were tested to control leakage currents. The first one consists in inserting an insulating oxide layer at the top Pt/PZT interface. In this way, charge injection was modified and leakage currents were reduced. The second strategy consists in changing the PZT layer bulk structure by elaborating a layered or columnar dielectric/PZT composite. Thus, an insulating oxide layer was inserted in the middle of the PZT layer and permitted to reduce leakage currents. Moreover, the control of the PZT nucleation allowed for the elaboration of a columnar PZT/pyrochlore composite. The leakage currents in this composite can be tuned through the pyrochlore pillars density among the ferroelectric matrix.

Then, PZT and the heterostructures for leakage current control were integrated in a capacitive RF structure with gold coplanar transmission lines. RF performances in terms of isolation and insertion loss of these materials were studied and gave good results. In particular the heterostructures developed to control the leakage currents are promising for their integration in capacitive RF devices. Besides, I tried to extract the permittivity of PZT at high frequency with the PZT layer in a capacitive configuration. This study highlighted the essential modifications of the capacitive structure that have to be made in order to be able to exploit PZT properties at high frequency.

Key words

$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, thin film, pulsed laser deposition, ferroelectric, dielectric constant, leakage currents, conduction mechanism, RF MEMS switches, capacitance, microwave

Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier Denis Remiens, Professeur à l'Université de Valenciennes, et Emmanuel Defaÿ, Chercheur-HDR au Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également les examinateurs de ce travail : Loreynne Pinsard-Gaudard, Professeur à l'Université Paris-Sud, et Aude Leuliet, Ingénieur à Thales Research & Technology et avec qui j'ai été amenée à travailler dans le cadre du projet NANOCOM.

Dans un deuxième temps, je remercie mon Directeur de thèse, le Professeur Pascal Aubert, ainsi que mon co-directeur de thèse, Thomas Maroutian, tout d'abord pour m'avoir fait confiance pour mener ce projet à bien et, ensuite pour m'avoir épaulée et guidée tout au long de ces trois ans. Je remercie bien évidemment chacun des membres de l'équipe Couches Minces, Transport et Magnétisme de l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF) qui, chacun dans leur domaine de compétences, m'ont aidée à réaliser mon travail : Guillaume Agnus, Valérie Pillard, François Pesty, Sylvia Matzen, Laurie Calvet, David Le Bourdais. Enfin, je remercie le chef d'équipe, le Professeur Philippe Lecoer, pour m'avoir permis de travailler au sein du laboratoire et de son équipe.

Je remercie également Philippe Gogol, de l'équipe CIMPHONIE de l'IEF pour m'avoir initiée à la mesure ellipsométrique, et Ludovic Largeau, du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, grâce auquel j'ai pu aller plus loin dans l'analyse structurale des matériaux.

Je remercie aussi Thibaut Devolder, de l'équipe NOMADE de l'IEF, pour m'avoir aidée dans les mesures et surtout l'analyse radiofréquence. Grâce à lui, j'ai pu développer des connaissances dans ce domaine qui m'était inconnu au début de la thèse.

Je remercie Loukas Michalas ainsi que le Professeur Georges Papaioannou du groupe de Physique des Solides de l'Université Nationale et Capodistrienne d'Athènes pour leur contribution dans les mesures électriques et la détermination des mécanismes de conduction ainsi que pour m'avoir accueillie quelques jours dans leur laboratoire.

Je remercie également Nicolas Baboux avec qui j'ai réalisé les mesures PUND à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon.

Je remercie les personnes travaillant à Thales Research & Technology avec qui j'ai été amenée à réaliser des mesures et qui m'ont consacré une partie de leur temps : René Bisaro, Frédéric Wyczisk, et encore une fois Aude Leuliet.

Je remercie aussi Olivier Schneegans du Laboratoire de Génie Electrique de Paris avec qui j'ai tenté à plusieurs reprises de réaliser des cartographies électriques des couches minces.

Je remercie également Koro Sokhona, qui a toujours su trouver le matériel dont j'avais besoin, et Zouhire Laoudihi, qui a réparé certains dégâts notamment la serrure de la salle d'ablation laser que j'avais malencontreusement coincée, les deux ayant été des compagnons de pause agréables.

Enfin, je remercie les personnes que j'ai côtoyées pendant ces trois années et que je n'ai pas encore citées et qui ont su (savent toujours d'ailleurs) créer une atmosphère de travail agréable : Robert Mégy, Béatrice Dagens, Navy Yam, Alexandra Senegas, Georg Kurij.

Table des matières

Liste des abréviations	15
Introduction	19
Chapitre 1. Contexte de l'étude	23
1.1. Les commutateurs MEMS RF capacitifs	23
1.1.1. Principe de fonctionnement	23
1.1.2. Les performances des commutateurs MEMS RF	25
1.1.3. Les limitations des commutateurs MEMS RF	28
1.1.4. Le PZT comme diélectrique	29
1.2. Le PZT	30
1.2.1. Structure et propriétés	30
1.2.1.1. Structure cristalline	30
1.2.1.2. Boucle ferroélectrique	31
1.2.1.3. Propriétés diélectriques et parois de domaines	33
1.2.1.4. Les défauts ponctuels dans le PZT et le caractère semi-conducteur	34
1.2.2. La structure étudiée	36
1.2.2.1. Géométrie de type capacité plane	36
1.2.2.2. Prérequis pour l'étude des courants de fuite	37
1.2.2.3. La permittivité en fonction de la fréquence	39
1.3. Résumé	40
Chapitre 2. Propriétés structurales	43
2.1. Techniques de caractérisation	43
2.1.1. Microscopie à force atomique	43
2.1.2. Diffraction des rayons X	43
2.1.3. Réflectométrie X	48
2.1.4. Ellipsométrie spectroscopique	50
2.1.5. Microscopie électronique en transmission et spectroscopie X à dispersion d'énergie	51
2.1.6. Autres techniques	52
2.2. Technique de dépôt et substrats utilisés	52
2.2.1. L'ablation laser	52
2.2.2. Les paramètres importants du dépôt PLD	53
2.2.3. Le bâti d'ablation laser à l'IEF et les dépôts d'oxydes	55
2.2.4. Les substrats utilisés	56

2.2.4.1. Pt/Au/Pt/Ta/SiO ₂ /Si	56
2.2.4.2. Pt/Saphir.....	58
2.3. Dépôt de PZT sur Pt sans couche tampon	60
2.3.1. L'effet des paramètres de dépôt	60
2.3.2. La structure de la pyrochlore sur Pt/Saphir	65
2.4. Dépôt de PZT sur Pt avec couche tampon	67
2.4.1. L'effet des paramètres de dépôt	67
2.4.1.1. Le dépôt de LSMO	67
2.4.1.2. Le dépôt de SRO	70
2.4.1.3. Le dépôt de PZT	72
2.4.1.4. La contamination au Pb	77
2.4.2. La structure du PZT	79
2.4.2.1. La structure du PZT sur LSMO (80%(001)-20%(110))/Pt/Saphir	79
2.4.2.2. L'épitaxie du PZT sur LSMO(111)/Pt/Saphir et SRO(111)/Pt/Saphir	83
2.5. Résumé.....	85
Chapitre 3. Propriétés ferroélectriques et diélectriques	87
3.1. Les techniques de caractérisation	87
3.1.1. La structure de test.....	87
3.1.2. La mesure de la polarisation.....	88
3.1.2.1. Le cycle d'hystérésis : la polarisation en fonction de la tension	88
3.1.2.2. Positive Up Negative Down (PUND).....	90
3.1.3. La mesure de la constante diélectrique.....	91
3.2. PZT sur Pt.....	93
3.2.1. La mesure de la polarisation : le problème des courants de fuite	94
3.2.2. La saturation de la polarisation et population de domaines	96
3.2.3. L'effet de la température sur les propriétés ferroélectriques	97
3.2.4. L'effet de l'épaisseur sur les propriétés diélectriques	100
3.2.5. L'effet de la température sur les propriétés diélectriques	103
3.2.6. Effet de paramètres structuraux sur les propriétés diélectriques	104
3.2.6.1. Effet de la texture cristalline.....	104
3.2.6.2. L'effet de la nature de l'électrode	105
3.2.6.3. L'effet du substrat avec une couche tampon de LSMO	106
3.3. Propriétés diélectriques et ferroélectriques d'autres structures à base de PZT	107
3.3.1. Structure symétrique.....	107
3.3.2. Hétérostructures PZT/STO.....	109

3.3.3. Composite PZT/pyrochlore	113
3.4. Résumé.....	116
Chapitre 4. Courants de fuite et mécanismes de conduction.....	117
4.1. Les différents mécanismes de conduction	117
4.1.1. Le contact Schottky	117
4.1.2. Les mécanismes de conduction contrôlés par l'interface	119
4.1.2.1. Le mécanisme de type Schottky	119
4.1.2.2. Le mécanisme de type Fowler-Nordheim.....	121
4.1.3. Les mécanismes de conduction contrôlés par le volume	122
4.1.3.1. Le mécanisme de Poole-Frenkel	122
4.1.3.2. Le mécanisme du courant limité par la charge d'espace	123
4.1.3.3. Le mécanisme par sauts	123
4.2. Le protocole de mesure.....	125
4.2.1. La structure de test et le montage expérimental	125
4.2.2. La méthode de mesure.....	126
4.2.3. Evolution du courant à tension fixe	127
4.2.3.1. Les différents régimes de la caractéristique courant-temps.....	127
4.2.3.2. La relaxation	128
4.2.3.3. La dégradation.....	129
4.2.3.4. Les instabilités de courant	131
4.3. Détermination expérimentale des mécanismes de conduction	133
4.3.1. Le mécanisme à basse température	135
4.3.2. Le mécanisme à température ambiante.....	141
4.4. L'effet de paramètres structuraux sur le courant de fuite.....	146
4.5. L'effet de charge.....	147
4.6. Le contrôle des courants de fuite	149
4.6.1. Elaboration des hétérostructures à base de PZT en vue du contrôle du courant de fuite	150
4.6.1.1. Elaboration de la structure symétrique	150
4.6.1.2. Elaboration des hétérostructures PZT/STO	151
4.6.1.3. Elaboration du composite PZT/Pyrochlore	151
4.6.2. La dégradation de la résistance dans les hétérostructures à base de PZT	153
4.6.2.1. La structure symétrique.....	153
4.6.2.2. Les hétérostructures PZT/STO	154
4.6.2.3. Le composite PZT/Pyrochlore	156
4.6.3. Les courants de fuite dans les hétérostructures à base de PZT	157

4.6.3.1. La structure symétrique.....	157
4.6.3.2. Les hétérostructures PZT/STO	158
4.6.3.3. Le composite PZT/Pyrochlore	159
4.7. Résumé.....	160
Chapitre 5. Le PZT en radiofréquence	163
5.1. Quelques bases en radiofréquence	163
5.1.1. Propagation le long d'une ligne	163
5.1.2. Lignes coplanaires	165
5.1.3. Les paramètres S	166
5.2. La mesure radiofréquence.....	167
5.2.1. L'appareil de mesure	167
5.2.2. Les structures étudiées.....	168
5.2.3. Lignes coplanaires simples et dimensionnement	170
5.2.4. Prise en compte de la contribution des accès dans la mesure des paramètres S	171
5.3. Exploitation des paramètres S mesurés pour des RF MIM à base de PZT	173
5.3.1. Les paramètres S corrigés des RF MIM à base de PZT	174
5.3.1.1. Les RF MIM série	174
5.3.1.2. Les RF MIM parallèle	177
5.3.2. Exploitation des propriétés du PZT à haute fréquence.....	180
5.3.2.1. Le modèle de la capacité et reproduction des C-V	181
5.3.2.2. Le modèle RLC	185
5.3.2.3. Le modèle des capacités distribuées	187
5.3.2.4. Le cas particulier de la capacité courte.....	191
5.4. Les paramètres S des hétérostructures	192
5.4.1. Les électrodes LSMO	192
5.4.2. Les hétérostructures PZT/STO	194
5.5. Les matériaux non ferroélectriques.....	196
5.6. Résumé.....	198
Conclusions et perspectives	201
Annexe 1 : Lien entre structures cristallines.....	205
A1.1. Les systèmes cristallins.....	205
A1.2. Lien entre la structure rhomboédrique et la structure hexagonale	205
A1.3. La maille pseudo-cubique dans le système rhomboédrique	206
A1.4. La maille pseudo-cubique dans la structure hexagonale.....	207
A1.5. La maille pseudo-cubique dans la structure orthorhombique Pnma	208

Annexe 2 : Estimation de la texture cristalline	209
Annexe 3 : Mesure d'épaisseur par ellipsométrie spectroscopique	211
A3.1. Méthode	211
A3.2. Les différents modèles optiques utilisés	211
A3.3. Les mesures.....	213
A3.3.1. Exemple d'une mesure de monocouche : LSMO/Pt/Saphir	213
A3.3.2. Exemple d'une mesure de multicouche : PZT/LSMO/Pt/Saphir	213
Annexe 4 : Dépôt des contacts métalliques supérieurs sur PZT	217
Annexe 5 : Relation entre matrices S, T et ABCD et circuits usuels	219
A5.1. Définition des matrices T et ABCD.....	219
A5.2. Relations entre les matrices S, T et ABCD.....	219
A5.3. Matrices de circuits usuels	222
Annexe 6 : Mesure des paramètres S d'une ligne coplanaire.....	225
Annexe 7 : Paramètres S d'une capacité et d'une inductance série et parallèle	227
A7.1. L'effet capacitif série :	227
A7.2. L'effet inductif série	228
A7.3. L'effet capacitif parallèle	229
A7.4. L'effet inductif parallèle	230
Références	231

Liste des abréviations

AES : spectroscopie des électrons Auger

AFM : microscope à force atomique

BST : (Ba,Sr)TiO₃

C : capacité

C_{down} : capacité à l'état bas du commutateur MEMS RF capacitif

C_f : capacité due aux effets de bord ou « fringing capacitance »

CTM : Couches Minces, Transport et Magnétisme

C_{up} : capacité à l'état haut du commutateur MEMS RF capacitif

D : déplacement électrique

DRX : diffraction des rayons X

E : champ électrique

E_c : champ coercitif

EDX : spectroscopie X à dispersion d'énergie

E_{laser} : énergie du laser pendant le dépôt par ablation laser

f : fréquence

FIB : gravure par faisceau d'ions focalisé

Fiche PDF : fiche de diffraction des rayons X sur poudre

FWHM : largeur à mi-hauteur

h : constante de Planck

I : courant

IEF : Institut d'Electronique Fondamentale

IEMN : Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie

INL : Institut des Nanotechnologies de Lyon

J : densité de courant

k : constante de Boltzmann

LPN : Laboratoire de Photonique et de Nanostructures

LSMO : (La, Sr)MnO₃

MEMS : systèmes microélectromécaniques

MET : microscope électronique en transmission

N_{eff} : densité de charge effective dans la zone déplétée d'un contact Schottky

P : polarisation ferroélectrique

PLD : ablation laser

P_r : polarisation ferroélectrique rémanente

P_s : polarisation ferroélectrique à saturation

PUND : Positive Up Negative Down.

PZT : $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$

q : charge élémentaire

RBS : spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

RF : radiofréquence

RMS : moyenne quadratique ou Root mean square

SRO : SrRuO_3

STEM : microscopie électronique en transmission, mode balayage

STO : SrTiO_3

TA : température ambiante

T_c : température critique

T_{substrat} : température du substrat pendant le dépôt par ablation laser

U_{ac} : tension alternative du capacimètre

V_{bi} : potentiel de barrière d'un contact Schottky

V_c : tension coercitive

ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ_{op} : constante diélectrique dynamique

ϵ_r : constante diélectrique

ϵ_{stat} : constante diélectrique statique

λ : longueur d'onde

Φ : travail de sortie

ω : pulsation

Introduction

Les matériaux ferroélectriques suscitent beaucoup d'intérêt du fait de leurs propriétés physiques telles que la piézoélectricité, la ferroélectricité ou encore leur permittivité élevée. Ainsi, on cherche souvent à les intégrer dans les micro- et nano-systèmes dans lesquels on les retrouve souvent sous forme de couche mince. Pour exploiter leurs propriétés, un champ électrique leur est appliqué d'où la nécessité de la présence d'électrodes de contact. De ce fait, les couches minces ferroélectriques sont généralement insérées dans des structures de type capacité plane dans lesquelles la couche mince est placée entre deux électrodes métalliques.

Parmi tous les matériaux ferroélectriques existants, l'oxyde de plomb, titane et zirconium (PZT) est intéressant car, en particulier autour de la composition morphotrope ($\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$), il présente une grande constante diélectrique ainsi que des coefficients piézoélectriques élevés. Le PZT est ainsi utilisé pour sa piézoélectricité dans des systèmes microélectromécaniques (MEMS) dont il constitue une des parties mobiles. On le retrouve alors dans des capteurs, des micromoteurs, des pointes pour microscope à force atomique ou encore dans des micropompes [1–3]. Il est également parfois utilisé dans des commutateurs MEMS radiofréquence (RF) à activation piézoélectrique [4]. La ferroélectricité du PZT, notamment le fait que sa polarisation puisse être retournée par un champ électrique et qu'elle soit stable dans le temps, est exploitée dans les mémoires [5]. Mais elle peut aussi être couplée avec d'autres fonctionnalités telles que le ferromagnétisme [6–8]. La couche de PZT se retrouve alors en contact avec une couche ferromagnétique. Dans de tels systèmes couplés, la polarisation ferroélectrique du PZT peut être sensible à l'application d'un champ magnétique. Inversement, l'aimantation de la couche ferromagnétique peut être modifiée par l'application d'un champ électrique.

Toutefois, l'intégration du PZT dans les dispositifs est ralentie du fait des forts courants de fuite intrinsèques à la microstructure et à la présence de lacunes d'oxygène mais aussi du fait de la dégradation de la résistance qui opère sous contrainte électrique. Ces courants de fuite sont susceptibles d'altérer les performances du système. Notamment, de forts courants peuvent entraîner une augmentation trop importante de la température dans les mémoires [5]. De même, le couplage magnétoélectrique des systèmes ferromagnétique/ferroélectrique est atténué par des valeurs élevées de courants de fuite [6, 8]. Il apparaît alors important de comprendre l'origine de ces courants afin d'être en mesure de les contrôler.

La thèse s'inscrit dans ce cadre au travers du projet européen NANOCOM supporté par ENIAC Joint Undertaking dont le coordinateur est Thales Research & Technology. La thèse est focalisée sur une application particulière du PZT que sont les commutateurs MEMS RF capacitifs à activation électrostatique. Ces systèmes RF, qui seront décrits plus en détail par la suite, sont composés de lignes de transmission coplanaires au sein desquelles une couche de diélectrique, ici le PZT, est déposée. Par-dessus le diélectrique se trouve une membrane métallique qui s'abaisse sous l'effet d'un champ électrique (figure 11). La position basse ou haute de la membrane détermine l'état passant ou bloquant du commutateur. Dans ces dispositifs, la propriété intéressante du PZT est donc sa grande constante diélectrique. En effet, les performances des commutateurs MEMS RF capacitifs sont intimement liées à la permittivité de la couche diélectrique. La gamme en fréquence de fonctionnement est également dépendante de cette permittivité. Les commutateurs MEMS RF capacitifs sont confrontés à des problèmes de charge du diélectrique qui limitent leur utilisation.

Lorsque la membrane entre en contact avec la couche diélectrique, du fait de la tension externe appliquée, des charges sont injectées dans le diélectrique. La présence de ces charges peut empêcher la commutation de la membrane qui reste bloquée en position haute ou basse. On voit qu'il est donc important dans le cadre du projet NANOCOM de comprendre et de contrôler les courants de fuite dans le PZT.

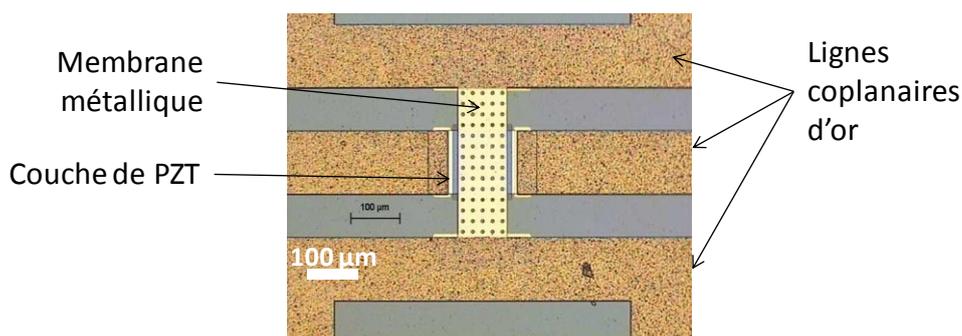


Figure I1 : Photo au microscope optique d'un commutateur MEMS RF capacitif en configuration parallèle réalisé par Thales Research & Technology. La couche diélectrique est du PZT.

L'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF) a donc été chargé de proposer des solutions pour contrôler ces courants de fuite. Dans ce cadre, mon rôle a été de réaliser la croissance du matériau en couche mince sur une électrode métallique compatible avec les lignes de transmission en or et la technique de dépôt utilisée, à savoir le platine. L'équipe Couches Minces, Transport et Magnétisme (CTM), au sein de laquelle j'ai travaillé, possède une expérience dans le dépôt d'oxydes fonctionnels par ablation laser (PLD) et, en particulier, a développé la croissance de PZT sur un substrat monocristallin de SrTiO_3 (STO). La technique naturellement choisie pour déposer le PZT sur une électrode de Pt a donc été la PLD. Une fois la croissance du matériau maîtrisée, il a fallu mettre en place les caractérisations électriques nécessaires à l'étude des courants de fuite dans le PZT. Notamment, une grande partie du travail a été de développer un protocole pour la mesure des courants de fuite en fonction de la tension. Je me suis également intéressée à la mesure des propriétés ferroélectriques et surtout diélectriques du PZT. L'intérêt était de mesurer la permittivité de la couche mais surtout de comprendre le comportement diélectrique et ferroélectrique du matériau à basse fréquence, comportement influençant fortement la conduction électrique. Dans le cadre du projet mais également par intérêt scientifique, car peu de caractérisations ont été réalisées dans ce domaine, j'ai **cherché** à mesurer les propriétés diélectriques du PZT à haute fréquence et ainsi à développer une méthode pour extraire analytiquement la permittivité du PZT en fonction de la fréquence.

La thèse s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré au contexte de l'étude et décrit les commutateurs MEMS RF capacitifs ainsi que les problématiques en termes de courants de fuite qui y sont associées. On y introduit également le choix du PZT pour de telles applications. Dans le deuxième chapitre, la croissance du PZT sur électrode de Pt par PLD est décrite, en particulier les paramètres qui permettent de contrôler la structure et microstructure de la couche mince. Dans le troisième chapitre, le comportement ferroélectrique et diélectrique du PZT à basse fréquence est étudié de façon à être en mesure de bien comprendre la conduction électrique dans le matériau. C'est dans le quatrième chapitre que nous nous intéressons à la conduction électrique dans le PZT et notamment aux mécanismes mis en jeu ainsi qu'aux solutions proposées pour la contrôler. Le problème de la dégradation de la résistance y est également abordé. Enfin, nous évaluons la possibilité d'intégrer le PZT et les hétérostructures développées dans le cadre du contrôle du courant

de fuite au sein des commutateurs MEMS RF capacitifs dans le cinquième chapitre. C'est également dans ce chapitre que nous tentons d'accéder aux propriétés physiques du PZT à haute fréquence, et notamment sa permittivité.

Chapitre 1. Contexte de l'étude

Dans de nombreux dispositifs, les matériaux ferroélectriques, notamment les composés de type $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), sont intégrés dans des structures capacitives sous forme de couches minces. Ces dispositifs actifs utilisent un champ électrique pour modifier les propriétés du matériau ferroélectrique. La présence d'électrodes est donc indispensable. Dans le cas particulier de son intégration dans un commutateur MEMS RF capacitif, la caractéristique du PZT ferroélectrique qui va nous intéresser ici est sa grande constante diélectrique.

1.1. Les commutateurs MEMS RF capacitifs

1.1.1. Principe de fonctionnement

Les commutateurs MEMS RF sont des dispositifs micrométriques qui permettent d'implémenter dans les circuits électroniques la fonction de commutation. Ils sont insérés dans les lignes de transmission et sont composés d'une partie mobile dont la position définit les états bloquant ou passant. Ils peuvent être séparés en diverses catégories suivant le mécanisme d'actuation de la partie mobile et suivant le type de contact électrique entre la ligne de transmission et la partie mobile [9–11]. La partie mobile peut être activée par un effet électrostatique, magnétostatique, thermique ou piézoélectrique. Les MEMS RF les plus développés sont aujourd'hui les MEMS RF électrostatiques. En effet, ils présentent entre autres les avantages de ne consommer potentiellement aucune puissance pour l'actuation, d'être constitués d'électrodes de petite taille et de présenter un temps de commutation relativement court [11]. Le contact entre la partie mobile et la ligne de transmission peut être résistif (métal-métal) ou capacitif (isolant-métal). Les MEMS RF résistifs ont l'avantage de couvrir une large gamme de fréquence : du DC à 60GHz. Néanmoins, ils sont sujets à l'adhésion de la partie mobile sur la ligne de transmission lorsque la puissance est trop élevée [11, 12]. Les MEMS RF capacitifs, quant à eux, peuvent être utilisés de 2GHz à 100GHz [11]. Nous nous intéresserons essentiellement au cas des MEMS RF capacitifs activés électrostatiquement, c'est-à-dire activés par l'application d'une tension DC entre la partie mobile et la ligne de transmission.

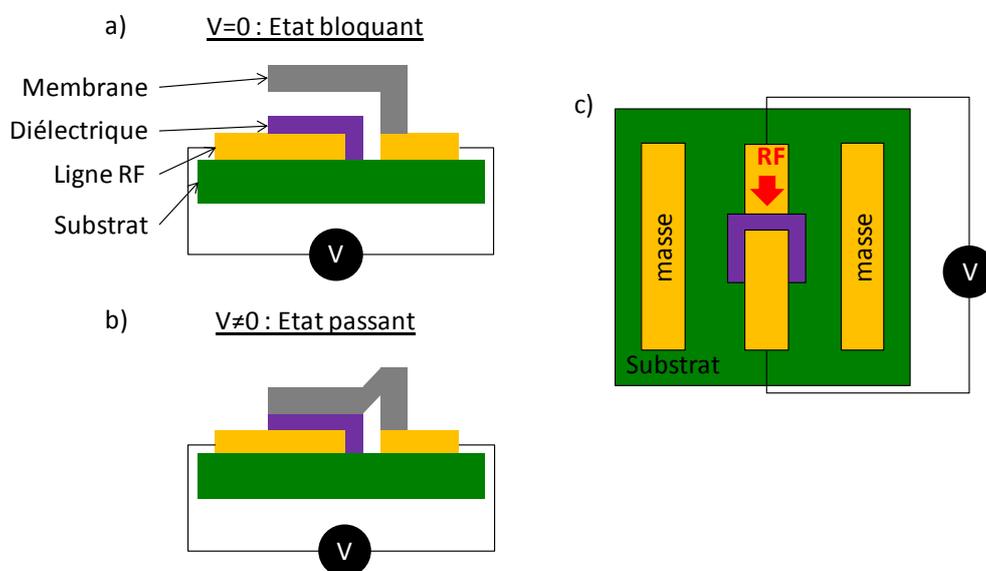


Figure 1.1 : Schémas du MEMS RF capacitif série électrostatique en configuration coplanaire. a) Coupe le long de la ligne à l'état bloquant (membrane haute). b) Coupe le long de la ligne à l'état passant (membrane basse). c) Vue du haut.

Deux types de configuration existent : la configuration parallèle et la configuration série (figures 1.1 et 1.2) [9–11, 13]. Les performances RF des commutateurs sont caractérisées par l'isolation à l'état bloquant et par la perte par insertion à l'état passant. Ces paramètres se mesurent au travers des paramètres S de transmission (voir chapitre 6) et sont exprimés en dB ($|S_{ij}|(dB) = 20\log(|S_{ij}|)$). Dans la configuration série, le dispositif forme un circuit ouvert au sein de la ligne lorsqu'aucune tension n'est appliquée (figure 1.1.a). La partie mobile (membrane ou poutre métallique) fait partie intégrante de la ligne et est en position haute. Cet état dit bloquant est caractérisé par une forte isolation : le signal RF n'est pas transmis. Lorsqu'une tension est appliquée entre la membrane et la ligne de transmission, la membrane s'abaisse par effet électrostatique (figure 1.1.b). Le circuit est alors fermé. Cet état est dit passant et est caractérisé par une faible perte par insertion : le signal RF est transmis. L'isolation en position haute se situe autour de -50dB à 1GHz et autour de -20dB à 20GHz pour les systèmes commerciaux disponibles. Les pertes par insertion en position basse varient de -0,1dB à -0,2dB de 0,1 à 40GHz [11]. Dans la configuration parallèle, le dispositif est placé en court circuit entre la ligne de transmission et la ligne de masse (figure 1.2). Suivant la position de la membrane, la transmission du signal est perturbée ou non. Lorsqu'aucune tension n'est appliquée entre la membrane et la ligne de transmission, la membrane est en position haute (figure 1.2.a). La faible capacité entre la membrane et la ligne laisse le signal quasiment inchangé. Cet état est dit passant et est caractérisé par une faible perte par insertion. Lorsqu'une tension est appliquée entre la membrane et la ligne, la membrane s'abaisse (figure 1.2.b). La capacité entre la membrane et la ligne est forte et le signal est renvoyé vers la masse : il n'est pas transmis. Cet état est dit bloquant et est caractérisé par une forte isolation. Typiquement, l'isolation à l'état bas est supérieure à -20dB de 10GHz à 50GHz tandis que les pertes par insertion varient de -0,04dB à -0,1dB de 10GHz à 50GHz pour les systèmes commerciaux disponibles [11].

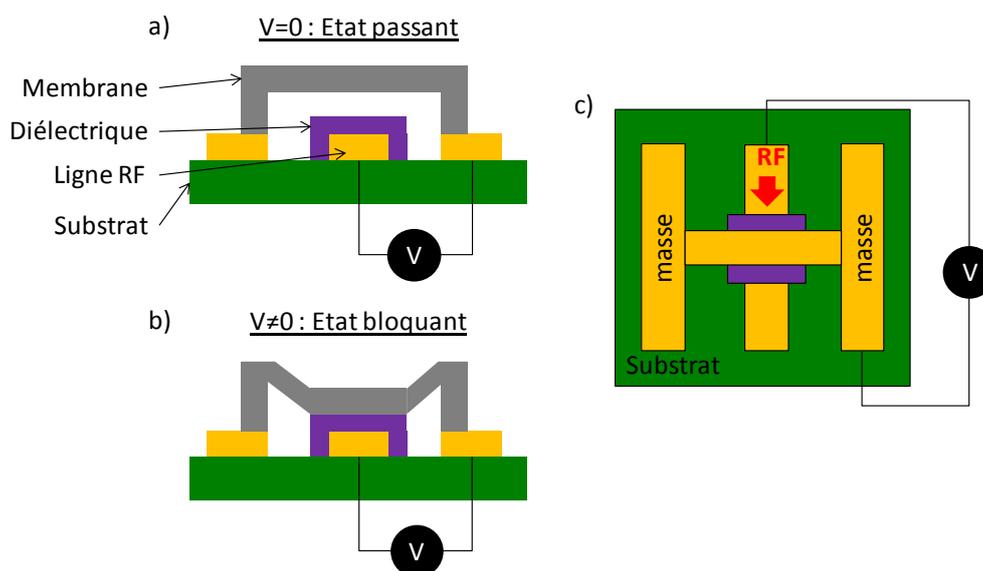


Figure 1.2 : Schémas du MEMS RF capacitif parallèle électrostatique en configuration coplanaire. a) Coupe le long de la ligne à l'état passant (membrane haute). b) Coupe le long de la ligne à l'état bloquant (membrane basse). c) Vue du haut.

La fonction de commutation assurée par les MEMS est très utile en électronique, entre autres pour les systèmes dont l'alimentation RF n'est jamais éteinte. Les dispositifs utilisés actuellement sont des commutateurs mécaniques (coaxiaux, guides d'ondes) et des commutateurs à base de semi-conducteurs tels que les diodes PIN ou les transistors à effet de champ [10, 11, 13]. On les retrouve dans les systèmes de communication sans fil tels que les téléphones portables, dans les antennes et

dans les systèmes satellites [9–11, 13]. Le choix entre les trois technologies dépend de l'application visée et du coût de production de la dite technologie. Il est difficile de les comparer car elles présentent des avantages spécifiques suivant la gamme de fréquence et de puissance considérée. Les commutateurs mécaniques présentent de bonnes performances en termes d'isolation et de pertes par insertion mais sont lents, volumineux et lourds. Néanmoins, ils sont particulièrement intéressants pour les applications haute puissance. Les commutateurs à base de semi-conducteurs sont plus rapides et moins encombrants mais présentent de moins bonnes performances. Les MEMS RF combinent de nombreux avantages de l'une et l'autre technologie (figure 1.3). Leurs performances sont particulièrement supérieures pour les applications petite et moyenne puissance [10, 11, 13]. Dans les systèmes satellites par exemple, le remplacement des commutateurs mécaniques par des commutateurs MEMS RF induirait une forte réduction du poids et de la taille du système, ce qui permettrait d'implémenter d'autres fonctionnalités et de réduire les coûts de lancement et de fonctionnement. Dans les téléphones portables, l'utilisation des commutateurs MEMS RF à la place des commutateurs à base de semi-conducteurs permettrait de réduire la consommation et d'augmenter la durée de vie de la batterie.

	Commutateurs à base de semi-conducteurs	Commutateurs mécaniques	Commutateurs MEMS RF
Taille et poids	+	-	+
Temps de commutation	+	-	-
Coût	+	-	?
Pertes par insertion (ON)	-	+	++
Isolation (OFF)	-	+	++
Consommation	-	+	++

Figure 1.3 : Tableau comparatif des commutateurs à base de semi-conducteurs, des commutateurs mécaniques et des commutateurs MEMS RF.

1.1.2. Les performances des commutateurs MEMS RF

Les performances des commutateurs MEMS RF sont déterminées par l'isolation à l'état bloquant, les pertes par insertion à l'état passant et les pertes par réflexion dans les deux états. On cherche à avoir la meilleure isolation à l'état bloquant associée à de faibles pertes par insertion à l'état passant tout en minimisant les pertes par réflexion.

Electriquement, les commutateurs MEMS RF capacitifs sont modélisés par un circuit RLC [11]. La ligne de transmission est caractérisée par son impédance caractéristique Z_c et sa constante de propagation γ . Dans le cas d'un commutateur MEMS RF capacitif parallèle, le circuit RLC se situe entre la ligne de masse et la ligne centrale (figure 1.4). Dans le cas d'un commutateur MEMS RF capacitif série, le circuit RLC est en série avec la ligne de transmission (figure 1.5). La capacité est due à la couche diélectrique et à la couche d'air entre la membrane et la ligne centrale. L'inductance provient de la membrane alors que la résistance est due à la ligne de transmission et à la membrane. Le circuit RLC est un circuit résonant :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_{up/down}}} \quad (1.1)$$

où f_0 est la fréquence de résonance, C_{up} la capacité à l'état haut, C_{down} la capacité à l'état bas et L l'inductance de la membrane. Sous la fréquence de résonance, le circuit se comporte comme une capacité et, au-dessus, comme une inductance.

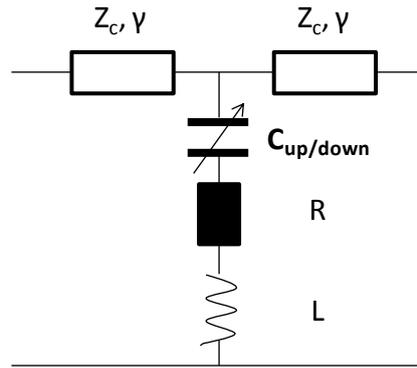


Figure 1.4 : Circuit RLC modélisant le commutateur MEMS RF capacitif parallèle. Z_c et γ sont l'impédance caractéristique et la constante de propagation de la ligne, respectivement.

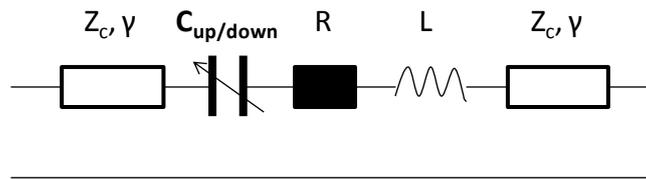


Figure 1.5 : Circuit RLC modélisant le commutateur MEMS RF capacitif série.

A l'état haut, la capacité (C_{up}) doit être faible pour que les pertes par insertion du commutateur MEMS RF parallèle soient faibles et que l'isolation du commutateur MEMS RF série soit importante. Elle dépend de l'épaisseur du diélectrique et de l'épaisseur de la couche d'air entre la membrane et le diélectrique dans les deux cas, et s'exprime selon :

$$C_{up} = \epsilon_0 \frac{A}{g + \frac{d}{\epsilon_r}} + C_f \quad (1.2)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité du diélectrique, A la surface de contact, g l'épaisseur de la couche d'air, d l'épaisseur du diélectrique et C_f la capacité due aux effets de bord (« fringing capacitance »). Du fait de la présence de la couche d'air entre les deux électrodes (ligne de transmission et membrane) avec $g \gg d/\epsilon_r$, la capacité totale est faible. C_f ne peut donc pas être négligée et est égale à $0,3-0,4C_{up}$ [11]. A l'inverse, à l'état bas, la capacité (C_{down}) doit être élevée de façon à avoir une forte isolation dans le cas d'un commutateur MEMS RF parallèle et de faibles pertes par insertion dans le cas d'un commutateur MEMS RF série. Il n'y a plus d'air entre la membrane et le diélectrique, C_{down} dépend donc essentiellement de la couche diélectrique et s'exprime selon :

$$C_{down} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (1.3)$$

La capacité due aux effets de bord peut être négligée dans ce cas du fait de la faible épaisseur de la couche diélectrique (capacité totale élevée).

Les performances du système sont alors déterminées par le rapport C_{down}/C_{up} . Plus ce rapport est grand et plus les performances sont bonnes. D'après (1.2) et (1.3), il s'écrit :

$$\frac{C_{down}}{C_{up}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d}}{\varepsilon_0 \frac{A}{g + \frac{d}{\varepsilon_r}} + C_f} \quad (1.4)$$

Typiquement, C_{up} est de l'ordre de 40fF et C_{down} de 5pF. Le rapport C_{down}/C_{up} se situe donc autour de 100.

Le rapport C_{down}/C_{up} dépend de la permittivité et de l'épaisseur du diélectrique ainsi que de l'épaisseur de la couche d'air entre le diélectrique et la membrane à l'état haut. Pour modifier ce rapport, nous sommes limités quant aux épaisseurs d'air et du diélectrique du fait :

- De la tension de claquage. D'une part, plus l'épaisseur de la couche d'air est grande et plus la tension nécessaire pour abaisser la membrane est élevée. Si cette tension est trop élevée, la couche diélectrique est soumise à un champ électrique susceptible d'entraîner son claquage. D'autre part, une épaisseur de diélectrique trop fine fragilise le diélectrique en ce qui concerne le claquage.
- Des contraintes mécaniques au niveau de la membrane. Plus l'épaisseur de la couche d'air est grande et plus la déformation de la membrane est importante lors de la commutation, ce qui peut entraîner la rupture mécanique de la membrane.
- Du temps de commutation. Le temps de commutation des commutateurs MEMS RF dépend de l'épaisseur de la couche d'air et des dimensions de la membrane. Plus cette épaisseur est importante et plus le temps de commutation tend à être élevé, ce que l'on cherche à éviter.

Pour changer C_{down}/C_{up} , il faut alors jouer sur la permittivité du diélectrique. Néanmoins, en modifiant cette dernière, la gamme de fréquence de fonctionnement du commutateur MEMS RF est déplacée. En effet, C_{down} dépend fortement de la permittivité du diélectrique. Ainsi, l'isolation à l'état bas dans le cas d'un MEMS RF capacitif parallèle est également fortement dépendante de cette valeur (figure 1.6). On voit notamment que la fréquence de résonance du dispositif est déplacée vers les basses fréquences lorsque la permittivité augmente. De même, les pertes par insertion à l'état bas du commutateur MEMS RF capacitif série dépendent fortement de la permittivité (figure 1.7). La fréquence à partir de laquelle les pertes sont faibles est déplacée vers les basses fréquences lorsque la permittivité augmente. Par contre, pour les deux dispositifs, la permittivité a peu d'effet sur les performances à l'état haut. En effet, elle a peu d'influence sur la valeur de C_{up} . En augmentant la permittivité du diélectrique, la gamme de fonctionnement du commutateur MEMS RF est donc déplacée vers les basses fréquences. Le choix du diélectrique s'avère alors important selon la gamme de fréquence visée.

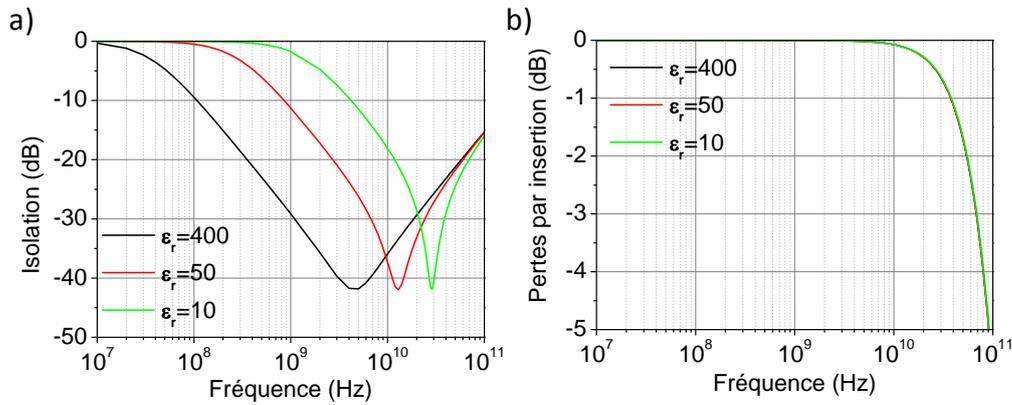


Figure 1.6 : a) Isolation à l'état bas et b) pertes par insertion à l'état haut en fonction de la fréquence d'un MEMS RF capacitif parallèle calculées à partir du modèle RLC. $R=0,2\Omega$ – $L=7pH$ – Surface de contact= $100*100\mu m^2$ – $d=200nm$ – $g=1,5\mu m$.

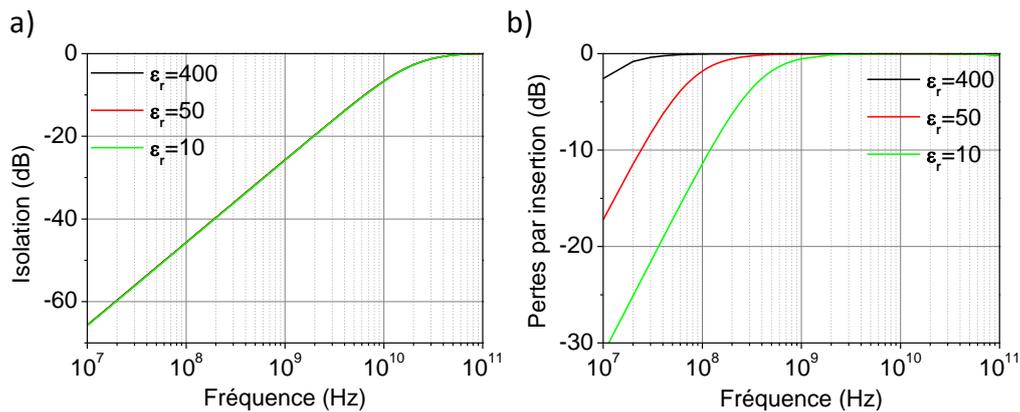


Figure 1.7 : a) Isolation à l'état haut et b) pertes par insertion à l'état bas en fonction de la fréquence d'un MEMS RF capacitif série calculées à partir du modèle RLC. $R=0,2\Omega$ – $L=30pH$ – Surface de contact= $100*100\mu m^2$ – $d=200nm$ – $g=1,5\mu m$.

1.1.3. Les limitations des commutateurs MEMS RF

Ce qui limite l'utilisation des commutateurs MEMS RF capacitifs sont leur temps de commutation relativement long (μs) et la fiabilité du système. Nous ne discuterons ici que du rôle du diélectrique en ce qui concerne la fiabilité du commutateur, le temps de commutation étant lié à la géométrie du dispositif.

Durée de vie

Si le choix du diélectrique détermine la gamme de fonctionnement du commutateur, il est également primordial en ce qui concerne la durée de vie du système, c'est-à-dire le nombre de commutations ou cycles avant le dysfonctionnement du commutateur. Notamment à basse (1-10mW) et moyenne puissance (10-100mW), la commutation peut être bloquée par effet de charge [11, 14–16]. En effet, la membrane est abaissée par l'application d'une tension entre cette dernière et la ligne de transmission. Lorsque la membrane entre en contact avec le diélectrique, un transfert de charge a lieu entre les deux matériaux. Les charges injectées dans le diélectrique sont alors susceptibles d'être piégées à la surface de l'isolant et entraîner ainsi le blocage de la membrane en position haute ou en position basse [11]. Les charges injectées peuvent également traverser la couche diélectrique suivant un mécanisme de conduction qui va dépendre du diélectrique. Typiquement, le nombre de cycles

avant dysfonctionnement est de 10^9 à 10^{11} à basse et moyenne puissance [11]. Le dysfonctionnement par effet de charge peut être retardé ou évité par le choix du diélectrique, par la mise en place d'électrodes séparées du diélectrique et de la ligne de transmission ou encore par l'utilisation d'une tension de commutation bipolaire [11].

Auto-actionnement

A plus haute puissance (>100mW), d'autres phénomènes peuvent entraîner le dysfonctionnement du commutateur [11]. Notamment, du fait des larges surfaces de recouvrement de la membrane avec la ligne de transmission ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$), la membrane est sensible à la puissance du signal RF traversant la ligne. Si la puissance est suffisamment élevée (5 à 10W pour une tension de commutation de 20-30V), la membrane peut s'abaisser sans que la tension de commutation ne soit appliquée : c'est l'auto-actionnement ou « self-commutation ». En outre, si la densité de courant est trop élevée, cela peut induire des points chauds ou des court-circuits et entraîner le dysfonctionnement du système.

Claquage diélectrique

Enfin, le diélectrique choisi doit pouvoir résister aux tensions utilisées pour abaisser la membrane. En effet, si cette tension est trop élevée, elle peut entraîner le claquage du diélectrique [11, 14]. Elle varie en général de 20 à 80V selon l'architecture du dispositif. Elle ne peut être abaissée en dessous de 20V sous peine d'être sujet à l'auto-actionnement [11].

1.1.4. Le PZT comme diélectrique

Pour étendre la gamme de fréquence de fonctionnement des commutateurs MEMS RF capacitifs vers les basses fréquences et augmenter leurs performances, le choix se porte vers un diélectrique à haute permittivité [11, 15, 17, 18]. Dans le cas d'un commutateur MEMS RF capacitif parallèle, l'utilisation de matériaux à haute permittivité permettrait entre autres d'augmenter l'isolation à l'état bloquant. Pour un dispositif série, cela permettrait d'atteindre des fréquences de fonctionnement plus basses. Ainsi, certains commutateurs ont été réalisés avec le STO ($\epsilon_r=30-200$) [19], (Ba,Sr)TiO₃ (BST) ($\epsilon_r \approx 200$) ou encore le HfO₂ ($\epsilon_r=17-25$) [15, 18]. Les matériaux ferroélectriques sont également des candidats potentiels du fait de leur très haute constante diélectrique. Ainsi le PZT en film mince, qui pour certaines compositions possède une constante diélectrique de l'ordre de 600, est particulièrement intéressant. Il a notamment été utilisé seul [20] ou en multicouches avec le HfO₂ [17] et se montre prometteur. En particulier, l'isolation atteinte est très bonne pour les deux systèmes et le reste jusqu'à 10^{10} de cycles pour le PZT seul [20].

Les mécanismes de dysfonctionnement des commutateurs sont liés entre autres à l'injection et au mouvement des charges dans le diélectrique. Afin d'intégrer le PZT dans les commutateurs, il est alors primordial de comprendre la conduction électrique dans le matériau et donc d'étudier ses courants de fuite afin d'être capable de les contrôler. De plus, l'étude des propriétés diélectriques du PZT dans les gammes de fréquence utilisées s'avère également importante, non seulement pour mieux saisir le fonctionnement des commutateurs, mais également dans l'idée d'utiliser le PZT dans d'autres dispositifs RF.

L'étude et la compréhension des courants de fuite dans le PZT ainsi que leur effet sur ses propriétés physiques sont donc primordiales pour les applications susceptibles d'utiliser de telles propriétés.

1.2. Le PZT

1.2.1. Structure et propriétés

1.2.1.1. Structure cristalline

Le PZT est une solution solide de PbTiO_3 , ferroélectrique, et de PbZrO_3 , antiferroélectrique (figure 1.8). Il présente, à température ambiante, des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Il cristallise sous la forme de pérovskite ABO_3 [21]. Dans sa forme cubique idéale, l'atome A (degré d'oxydation +2) est situé aux sommets du cube alors que l'atome B (degré d'oxydation +4) se trouve au centre du cube. Les atomes O (degré d'oxydation -2) se placent aux centres des faces du cube (figure 1.9.a). Dans le cas du PZT, Pb constitue l'atome A tandis que Ti ou Zr constitue l'atome B. A haute température, le PZT adopte une structure cubique, qui, de part sa symétrie, est paraélectrique. Lorsque la température diminue, le PZT perd des degrés de symétrie et devient ferroélectrique. Selon sa teneur en Ti, il prend une structure rhomboédrique $R3m$ (faible concentration en Ti) ou une structure quadratique $P4mm$ (forte concentration en Ti) (figure 1.9.b) [21–23]. La frontière entre les deux phases est appelée frontière de phase morphotropique ($x_{\text{Ti}}=0,48$ à température ambiante). Elle est caractérisée par la coexistence des deux précédentes phases [22–24]. Autour de la composition morphotropique, l'apparition d'une phase monoclinique a été mise en évidence dans le PZT massif (céramique) (figure 1.8) [21, 25].

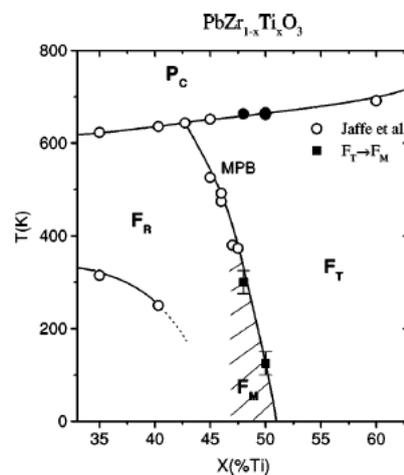


Figure 1.8 : Diagramme de phase du PZT. P_C : phase cubique paraélectrique. F_R : phase rhomboédrique ferroélectrique. F_M : phase monoclinique ferroélectrique. F_T : phase quadratique ferroélectrique. MPB : frontière de phase morphotropique. Reproduit à partir de [21] avec la permission de Copyright © 2000 by the American Physical Society.

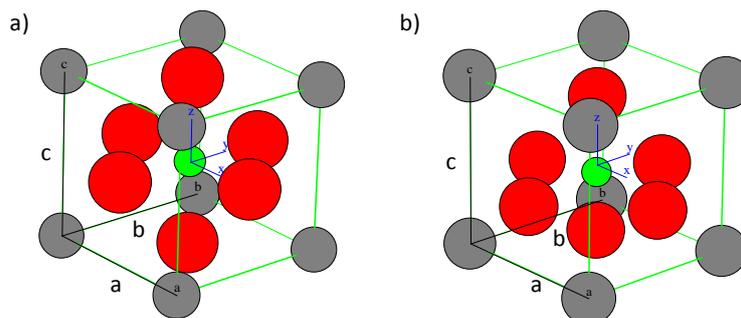


Figure 1.9 : a) Structure cubique idéale de la pérovskite. b) Structure quadratique $P4mm$ du PZT [21].
Atomes rouges : O. Atomes verts : Ti ou Zr. Atomes gris : Pb.

La transition paraélectrique-ferroélectrique est marquée par un pic de la constante diélectrique avec la température [26]. La température de transition est appelée température critique T_c (figure 1.10). En dessous de T_c , la constante diélectrique augmente avec la température. Au-dessus de T_c , elle diminue. A la composition morphotropique, T_c est autour de 400°C soit bien au-dessus de la plage d'utilisation, autour de l'ambiante, considérée dans ce travail.

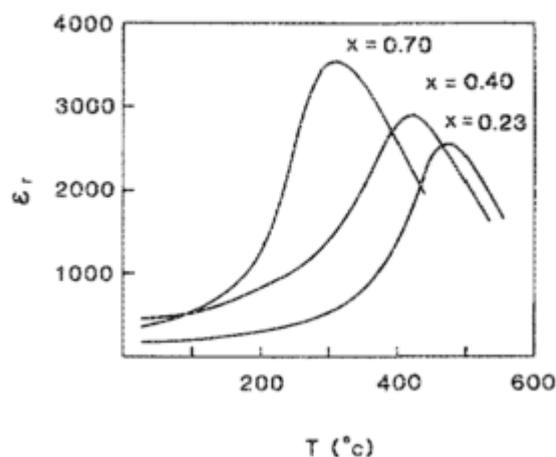


Figure 1.10 : Constante diélectrique en fonction de la température pour différentes compositions du PZT (x est la teneur en Zr). Reproduit à partir de [26] avec la permission de Copyright© 1989, AIP Publishing LLC.

1.2.1.2. Boucle ferroélectrique

Hystérésis

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une polarisation électrique spontanée non nulle qui peut être retournée par l'application d'un champ électrique externe. Ils sont inclus dans la famille des pyroélectriques, elle-même incluse dans la famille des piézoélectriques. Les ferroélectriques présentent une hystérésis de polarisation avec le champ électrique externe (figure 1.11). Par convention, la polarisation pointée vers le bas, c'est-à-dire vers le substrat pour une couche mince, sera appelée polarisation positive. Si on part d'un état de polarisation négatif et que l'on augmente progressivement la valeur du champ électrique externe, à partir d'une valeur seuil, appelée champ coercitif (E_c ou V_c en tension), la polarisation commence à s'aligner avec le champ pour atteindre une valeur à saturation P_s . On a alors atteint l'état de polarisation positif. Si l'on diminue le champ électrique externe en partant de l'état de polarisation positif, le même mécanisme se produit mais pour un champ coercitif négatif, d'où l'hystérésis observée. En outre, la polarisation reste dans son état lorsque le champ électrique est nul : on parle de polarisation rémanente P_r . Seul un champ électrique égal ou supérieur à la valeur coercitive permet de retourner la polarisation.

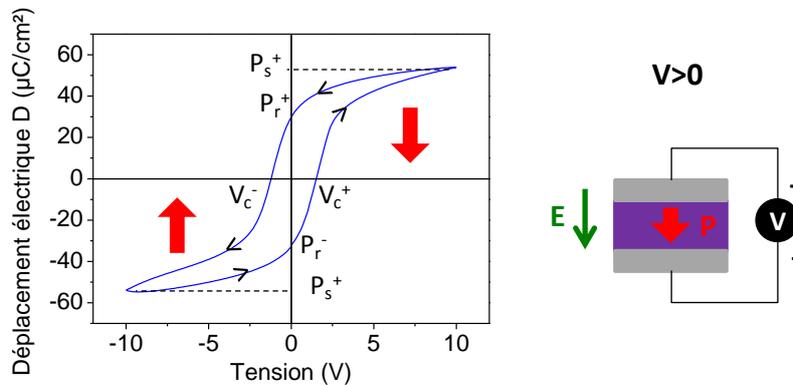


Figure 1.11 : Cycle d'hystérésis de polarisation du PZT avec la convention en tension. Les flèches rouges représentent la polarisation ferroélectrique et la flèche verte le champ électrique externe.

Cinétique de retournement

Le mécanisme de retournement de la polarisation dépend beaucoup de la structure et microstructure du ferroélectrique. Dans le cas d'un matériau homogène monocristallin, le mécanisme met tout d'abord en jeu une étape de nucléation des domaines qui vont ensuite s'étendre par mouvement des parois de domaines [27]. Le temps de retournement dépend du champ électrique appliqué et chacun des mécanismes précédents (nucléation et propagation) montre une dépendance en champ spécifique. D'autres mécanismes ont été mis en cause dans le retournement de la polarisation. Ainsi, pour un polycristal, il semble que le retournement soit inhomogène. Les différentes régions du matériau se retournent indépendamment. Le retournement de tout le système dépend alors de la statistique de nucléation [27].

Ecrantage et champ dépolarisant

La polarisation ferroélectrique traduit l'orientation des dipôles électriques dans le volume du matériau. Elle met donc en jeu des charges électriques qui sont compensées en volume. Par contre, aux interfaces, il reste des charges non compensées. Elles donnent alors naissance à un champ électrique, appelé champ dépolarisant, qui s'oppose à la polarisation et au champ électrique externe (figure 1.12.a) [28, 29]. Ce champ est susceptible de déstabiliser la polarisation du matériau. Le système tend donc à le minimiser. Plusieurs possibilités s'offrent au matériau [28]. D'une part, les charges surfaciques peuvent être compensées par celles des domaines voisins (figure 1.12.b). Une organisation alternée des domaines est alors observée, avec formation de parois de domaine. D'autre part, les charges surfaciques peuvent être compensées par des charges externes qui sont apportées par les électrodes métalliques en contact avec le matériau ou encore par des couches de molécules adsorbées à la surface du matériau (figure 1.12.c). Néanmoins, les charges de polarisation ne sont généralement pas complètement compensées : le champ dépolarisant est toujours présent.

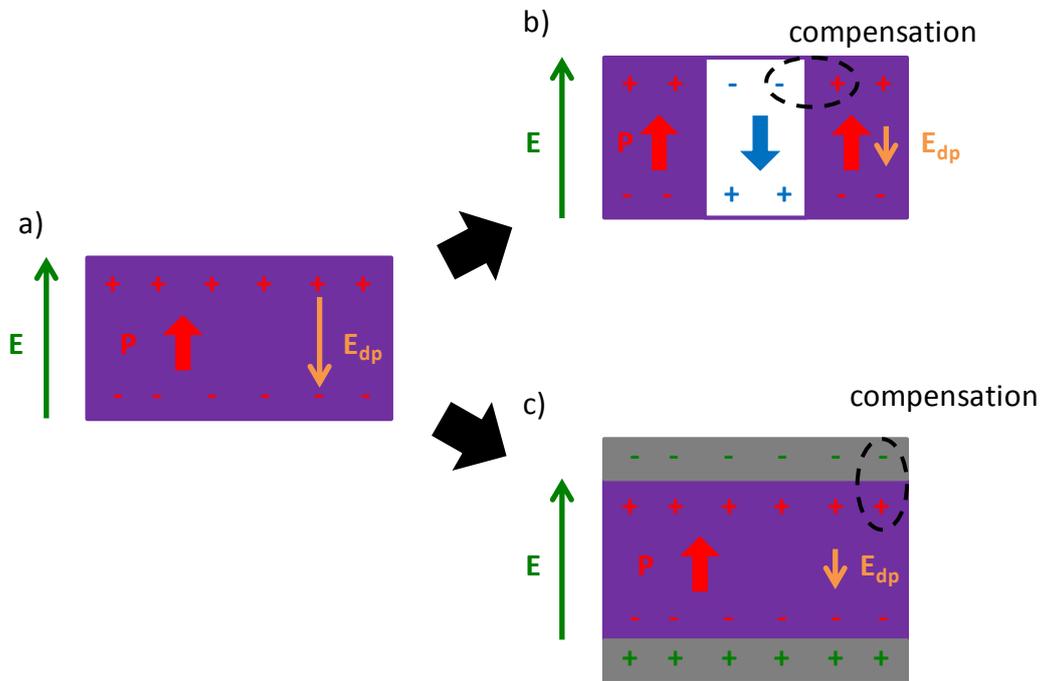


Figure 1.12 : a) Schéma de l'apparition du champ dépolarisant sans minimisation. b) Schéma du champ dépolarisant compensé par les charges des domaines voisins. c) Schéma du champ dépolarisant compensé par les charges des électrodes.

1.2.1.3. Propriétés diélectriques et parois de domaines

Le PZT à la frontière morphotropique présente des coefficients piézoélectriques et une constante diélectrique maximaux (figure 1.13) [26, 30]. Cela s'explique par la coexistence des phases rhomboédrique et quadratique à l'échelle nanométrique [30, 31]. La phase quadratique possède un axe de polarisation selon la direction [001], et la phase rhomboédrique, quant à elle, présente un axe de polarisation selon la direction [111] (figure 1.14). A la frontière morphotropique, du fait de la coexistence de ces phases avec différentes orientations, il existe plusieurs axes de polarisation possibles.

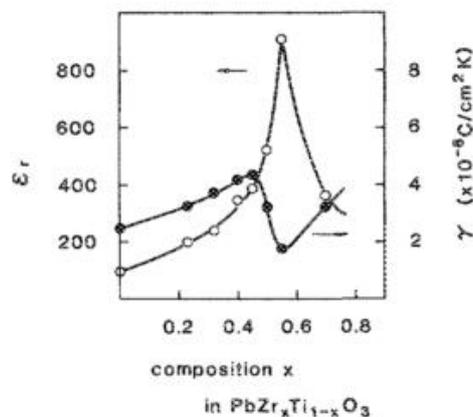


Figure 1.13 : Constante diélectrique et coefficient pyroélectrique du PZT en fonction de la teneur en Zr. Reproduit à partir de [26] avec la permission de Copyright© 1989, AIP Publishing LLC.

Afin de minimiser l'énergie élastique associée aux contraintes mécaniques apparues lors de la transition paraélectrique-ferroélectrique, la polarisation dans le PZT s'organise sous forme de

domaines. Chaque domaine présente une polarisation ferroélectrique homogène en son sein, la polarisation macroscopique étant la somme des polarisations de chaque domaine. L'organisation en domaines permet également de réduire l'énergie électrique du système (figure 1.12.b). Les domaines sont séparés par des parois de domaines qui s'étendent sur quelques Å, idéalement un plan atomique. Dans la phase quadratique, on retrouve des domaines à 90° (angle formé entre les polarisations des deux domaines en contact) et des domaines à 180° (figure 1.15). Dans la phase rhomboédrique, on retrouve des domaines à 180°, à 90°, à 71° et à 109° [28, 32].

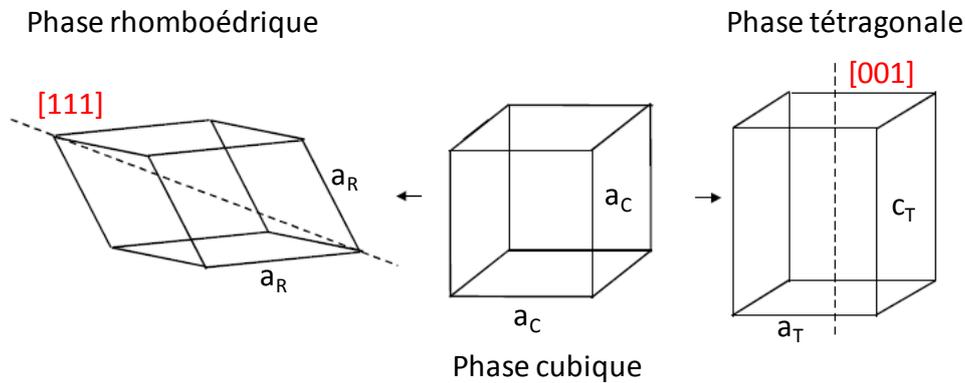


Figure 1.14 : Distorsion ferroélectrique de la structure pérovskite cubique. Axes de polarisation dans les deux phases ferroélectriques rhomboédrique et quadratique.

La polarisation et les parois de domaines sont à l'origine des propriétés piézoélectriques, élastiques et diélectriques. La part due à la polarisation spontanée à l'échelle de la maille élémentaire constitue la contribution intrinsèque. Le reste des propriétés est d'origine extrinsèque et découle essentiellement des mouvements des parois de domaines autour de leur position d'équilibre ou vers une nouvelle position d'équilibre. Le retournement de la polarisation dans les domaines à 180° entraîne une déformation de la maille mais selon la même direction. Les parois à 180° contribuent donc uniquement aux propriétés diélectriques. Le mouvement des autres domaines nécessite une déformation de la maille dans des directions différentes. Les parois à 71°, 90° et à 109° contribuent alors aux propriétés diélectriques, piézoélectriques et élastiques [32]. Les hautes valeurs de permittivité obtenues pour les ferroélectriques s'expliquent donc par la contribution des parois de domaines. La mobilité de ces parois peut être réduite par la présence de défauts dans le matériau.

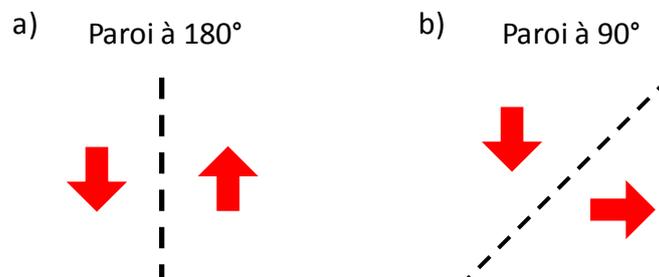


Figure 1.15 : a) Paroi de domaine à 180°. b) Paroi de domaine à 90°.

1.2.1.4. Les défauts ponctuels dans le PZT et le caractère semi-conducteur

Différents types de défauts peuvent exister dans le PZT tels que des défauts ponctuels (lacunes), des défauts linéaires (dislocations), des défauts surfaciques (joints de grains) ou encore des défauts volumiques (inclusions). S'il est difficile de prédire et de contrôler la concentration en dislocations et joints de grains, la chimie peut nous renseigner sur la nature des défauts ponctuels. Tout d'abord,

intrinsèquement, des défauts ponctuels existent dans le PZT car la température n'est pas égale à 0K. Ces défauts sont appelés défauts de Schottky. En utilisant la notation de Kröger et Vink, l'équation de formation s'écrit :

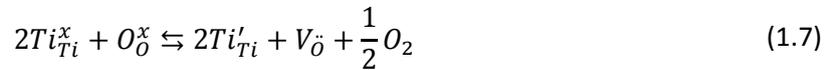


Ensuite, des défauts ponctuels extrinsèques peuvent être présents. Dans les structures pérovskites, aucun défaut interstitiel n'a été mis en évidence [33]. Seules les lacunes seront considérées.

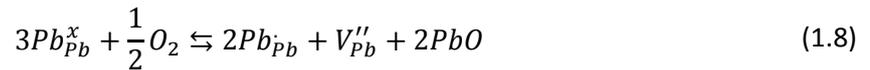
Tout d'abord, des impuretés sont susceptibles d'être incorporées au PZT pendant la fabrication, dans notre cas au niveau de la cible céramique utilisée pour l'ablation laser (chapitre 2). Ces impuretés se substituent soit sur les sites occupés par Pb soit sur les sites occupés par Ti (ou Zr). Si la valence de ces impuretés est supérieure à celle de l'atome hôte (donneur), leur incorporation implique la création d'électrons ou de lacunes cationiques (V_{Pb}''). Dans le cas où les impuretés sont de valence inférieure (accepteur), leur incorporation implique la création de trous ou de lacunes anioniques ($V_{\dot{O}}$). Généralement, les impuretés concernées sont de valence 3 (atomes notés A) et se substituent au site Ti (ou Zr). Ainsi, elles entraînent la création de lacunes d'oxygène [33–35]:



De plus, Ti^{4+} (ou Zr^{4+}) est réductible. Sa réduction entraîne la création de lacunes d'oxygène [33]:



Le Pb^{2+} , quant à lui, peut s'oxyder en Pb^{3+} avec création de lacunes de Pb [33]:



En outre, le PZT en couche mince est généralement synthétisé sous atmosphère oxydante à haute température. Or, le composé PbO est très volatil. Sa désorption induit la création à la fois de lacunes d'oxygène et de lacunes de Pb [33, 34]:



Dans le cas d'une atmosphère oxydante, de l'oxygène est susceptible d'être adsorbé. Il s'insère alors dans les sites occupés par les lacunes d'oxygène. Ces sites étant positivement chargés, la neutralité des charges implique la libération de trous [33, 35]:



Les trous ainsi créés peuvent rester libres ou être piégés par des sites accepteurs tels que les lacunes de Pb ou les sites Pb^{2+} [33, 36]:



En négligeant la concentration en trous piégés, la réduction du Ti^{4+} et l'oxydation de Pb^{2+} , l'électroneutralité impose :



L'incorporation d'impuretés accepteurs dans la matrice est équilibrée par la création de lacunes d'oxygène et de trous (équations 1.6 et 1.10). Le PZT est alors considéré comme un semi-conducteur de type p.

Dans le cas d'une atmosphère réductrice, l'oxygène est désorbé avec création de lacunes, qui positivement chargées, induisent la libération d'électrons [33–35]:



Plus la pression d'oxygène est faible lors de l'élaboration ou du recuit, et plus la concentration en électrons est élevée. Le PZT peut alors être considéré comme un semi-conducteur de type n.

En résumé, le PZT est alors généralement considéré comme un semi-conducteur de type p à grande bande interdite (3,4eV) du fait de la présence d'impuretés accepteurs et l'élaboration en atmosphère oxydante [33, 37, 38] (figure 1.16).

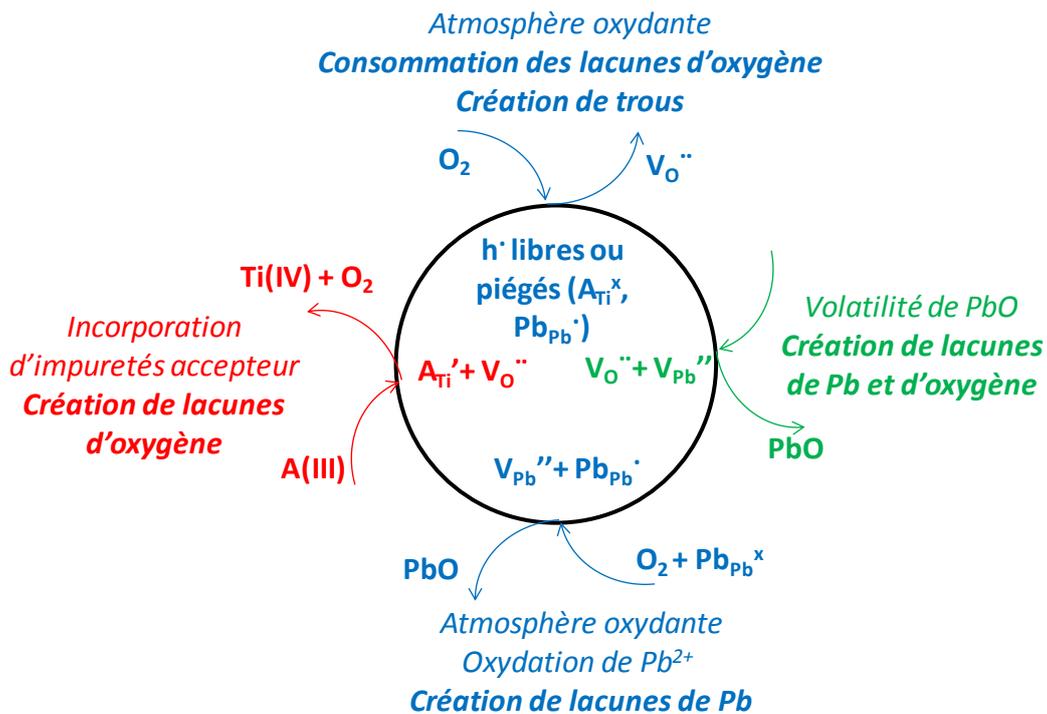


Figure 1.16 : Défauts ponctuels dans le PZT dans le cas d'une atmosphère oxydante.

1.2.2. La structure étudiée

La structure choisie doit être compatible avec l'application visée et doit en même temps nous permettre d'étudier les propriétés du matériau avant la réalisation des commutateurs MEMS RF.

1.2.2.1. Géométrie de type capacité plane

Lorsque le PZT en couche mince est intégré dans des dispositifs, il est en contact avec deux électrodes métalliques. En effet, pour exploiter ses propriétés, il est nécessaire de lui appliquer un champ électrique. On choisit donc de travailler avec une structure de type capacité plane (figure 1.17), structure souvent retrouvée dans les dispositifs et notamment dans les commutateurs MEMS RF capacitifs.

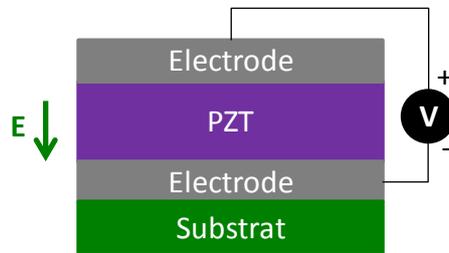


Figure 1.17 : Structure de type capacité plane.

Substrat

Dans le cas plus précis qui nous intéresse ici, à savoir le comportement RF de structures capacitives, le PZT doit être déposé sur un substrat qui est utilisable en RF et compatible avec l'électrode en contact avec le PZT. Le silicium constitue un substrat possible du fait de sa large utilisation en microélectronique et de la maturité de la technologie [39, 40]. Néanmoins, sa faible résistance implique des pertes RF. Ainsi, d'autres matériaux plus isolants lui sont parfois préférés tels que le GaAs ou encore le saphir [39, 41]. Par contre, le silicium hautement résistif sur lequel une épaisse couche d'oxyde de silicium est déposée constitue un bon substrat et est compatible avec beaucoup de dispositifs électroniques [40, 42]. Pour allier cette compatibilité à une meilleure isolation, des substrats silicium sur isolant (saphir ou SiO_2) sont développés et offrent de très bonnes performances [39, 43].

Electrodes

En outre, l'onde RF doit être transmise à travers l'électrode sur laquelle le PZT est déposé. Au-dessus du GHz, on utilise de bons conducteurs tels que l'or afin de minimiser les pertes. En même temps, les techniques de dépôt du PZT impliquent en général de hautes températures en atmosphère oxydante pour assurer une bonne cristallisation et stœchiométrie en oxygène du matériau. Or, les couches minces d'or ne tiennent pas bien les températures de dépôt et une interdiffusion entre le PZT et l'or a été observée [44]. Une solution possible est de déposer par-dessus l'or une couche de Pt stable en température et compatible avec la croissance de PZT. Cette couche constitue également une barrière contre l'interdiffusion. De plus, le substrat Pt/Ti/ SiO_2 /Si est souvent utilisé pour la croissance de PZT sur silicium. Le Pt est également compatible avec le saphir sur lequel il croît en épitaxie ce qui assure la monocristallinité et la bonne reproductibilité de la couche mince de Pt obtenue sur saphir [45, 46].

Au cours de cette thèse, je me suis attachée à étudier la croissance de PZT sur Pt du fait de la compatibilité du Pt avec les conditions de dépôt et avec les lignes d'or permettant la transmission du signal RF. En outre, l'utilisation de saphir permet la croissance d'une couche de Pt monocristalline, lisse et reproductible. J'ai donc choisi de travailler avec le saphir. Les résultats sur cette électrode modèle seront comparés à ceux obtenus avec un substrat de silicium oxydé recouvert de Pt polycristallin. Le substrat de silicium est également celui utilisé par Thales Research & Technology dans le cadre du projet NANOCOM.

1.2.2.2. Prérequis pour l'étude des courants de fuite

Le problème des courants de fuite dans les couches minces de PZT retarde l'intégration de ce matériau dans un grand nombre de dispositifs. Il est alors primordial de comprendre l'origine de ces courants et de les contrôler. Néanmoins, le problème s'avère complexe. En effet, beaucoup de paramètres entrent en jeu dans la conduction électrique du PZT, qui peut être contrôlée par l'injection des charges à l'interface ou par la diffusion des charges en volume.

Croissance du matériau

Ainsi, la structure (texture cristalline, composition, ...) et la microstructure (taille des grains, défauts, dislocations, domaines ferroélectriques, ...) de la couche de PZT mais aussi la nature des électrodes, leur taille et l'interface PZT/électrode ont une influence sur la conduction, d'où l'importance de la méthode de dépôt ainsi que de la méthode de fabrication des électrodes. Par exemple, l'interface PZT/électrode a une grande influence sur la conduction des couches de PZT monocristallines. Le mécanisme de conduction est dans ce cas généralement contrôlé par l'interface. A l'inverse, lorsque le PZT est polycristallin, l'interface PZT/électrode a moins d'influence et le mécanisme est en général contrôlé par la diffusion des charges en volume [47–51]. Il est alors nécessaire de bien contrôler la croissance de la couche de PZT afin d'être en mesure de réaliser des études comparatives. On voit ainsi l'intérêt de travailler sur saphir. En effet, la croissance de Pt sur saphir étant épitaxiale, la couche obtenue est monocristalline, lisse et surtout reproductible. La structure et microstructure du substrat étant fixées, seuls les paramètres de dépôt du PZT seront à contrôler.

Propriétés ferroélectriques

En plus des paramètres structuraux, la polarisation et l'organisation des domaines ferroélectriques jouent un rôle non négligeable dans la conduction du PZT. Ainsi, certains auteurs mettent en évidence des parois de domaines conductrices par rapport à l'intérieur des domaines [52]. En outre, la polarisation est susceptible d'avoir un effet sur la courbure de bande à l'interface PZT/électrode et donc sur l'injection des charges [49, 53, 54]. De plus, la permittivité, le champ dépolarisant mais également les champs internes ont une influence sur la distribution du champ électrique au sein de la couche de PZT. Des inhomogénéités de permittivité, par exemple au voisinage des interfaces, induisent des inhomogénéités de champ électrique [55–57]. Il est donc important de mesurer la polarisation, les champs internes ainsi que la permittivité du PZT car ces caractéristiques sont en lien étroit avec la conduction électrique dans le matériau.

Protocole de mesure

Par ailleurs, le protocole de mesure des courants de fuite est également un paramètre important. En effet, l'état de polarisation du PZT dépend des mesures précédemment réalisées. Il change également au cours de la mesure si le champ extérieur appliqué devient supérieur à la valeur coercitive. En outre, des phénomènes de piégeage de charges peuvent avoir lieu lors des différentes mesures électriques. Or, ces charges piégées ont une influence sur la distribution du champ électrique dans le PZT. On voit alors que l'histoire du matériau est importante et qu'il faut la contrôler pour caractériser la conduction électrique dans le PZT.

Résumé

Ainsi, pour étudier les courants de fuite, il est nécessaire d'étudier en premier lieu la croissance du matériau et de connaître sa structure et sa microstructure. De plus, une étude de ses propriétés ferroélectriques et diélectriques est primordiale car elles sont intimement liées à la conduction électrique dans le matériau. Enfin, le protocole de mesure doit être rigoureusement établi afin d'assurer la reproductibilité des mesures et d'être sûr de bien mesurer le courant de fuite dans le matériau.

1.2.2.3. La permittivité en fonction de la fréquence

Du fait de l'application visée, nous sommes amenés à caractériser le matériau à haute fréquence, notamment concernant ses propriétés diélectriques. En effet, la capacité et donc la permittivité de la structure étudiée sont susceptibles de varier en fréquence. Afin d'étudier les variations de la permittivité en fréquence, il faut l'exprimer sous forme complexe :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad (1.14)$$

avec ε_r' la partie réelle et ε_r'' la partie imaginaire de la permittivité.

La partie réelle de la permittivité est la réponse des charges ou groupements de charges dans le matériau au champ électrique alternatif extérieur. On distingue différents types de charges :

- Les électrons de cœur, fortement liés au noyau atomique.
- Les électrons de valence.
- Les électrons libres, peu nombreux dans un diélectrique.
- Les ions liés formant les dipôles permanents.
- Les ions libres.
- Les dipôles induits.
- Les multipôles.

Chaque type de charge présente une réponse au champ électrique extérieur spécifique (figure 1.18). La vitesse de déplacement ou de déformation en réponse à la sollicitation électrique dépend de la masse de la charge mais également des forces de rappel vers la position à champ nul ainsi que des forces de frottement. Par exemple, les électrons de cœur dont les forces de rappel sont très fortes ont des mouvements extrêmement rapides et répondent à des fréquences de sollicitation élevées (jusque 10^{19} Hz). A l'inverse, les mouvements atomiques sont plus lents et répondent donc à des fréquences moins élevées (jusque 10^{12} Hz). Si la fréquence est trop élevée, ils ne contribueront pas à la valeur de la partie réelle de la permittivité. Ainsi, lorsque la fréquence du champ électrique augmente, on observe que la partie réelle de la permittivité décroît par plateau. Chaque décroissance marque le fait qu'un type de charge ne parvient plus à suivre la sollicitation électrique. On distingue les relaxations à basse fréquence des résonances à plus haute fréquence. La force de rappel impliquée dans les relaxations fait intervenir des frottements alors que les résonances sont caractérisées par un processus vibrationnel ne faisant pas intervenir les forces de frottement. De plus, la diminution de la partie réelle est accompagnée d'un pic de la partie imaginaire, la partie imaginaire représentant les pertes diélectriques dans le matériau.

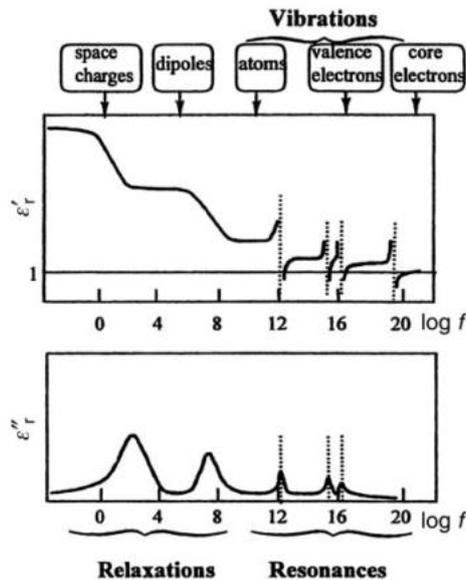


Figure 1.18 : Partie réelle et imaginaire de la permittivité d'un diélectrique en fonction de la fréquence. Reproduit de [58] avec la permission de The Royal Society of Chemistry.

Le comportement diélectrique du PZT est donc susceptible d'être différent à 100kHz et à 10GHz. En outre, la constante diélectrique dépend de la structure et microstructure du PZT ainsi que de la nature des électrodes et de l'épaisseur de la couche mince [26, 59–66]. Il est donc nécessaire de mesurer la constante diélectrique à basse fréquence, puisqu'elle a une influence sur la conduction électrique, et à haute fréquence, pour les applications RF.

1.3. Résumé

Le PZT en couche mince est prometteur pour être intégré dans les commutateurs MEMS RF capacitifs du fait de sa grande constante diélectrique. Des essais ont d'ailleurs déjà été réalisés [20]. Ses propriétés ferroélectriques et piézoélectriques sont également intéressantes pour d'autres types de dispositifs. Dans l'ensemble de ces systèmes, les courants de fuite au sein du PZT constituent un problème majeur. Il apparaît alors primordial de les comprendre et surtout de les contrôler afin d'intégrer le PZT. Pour la grande majorité de ces dispositifs, le PZT est compris entre deux électrodes : on est dans une géométrie de type capacité plane. Ainsi, c'est cette géométrie qui est choisie pour étudier les propriétés électriques du PZT. La structure, la microstructure, la nature et la taille des électrodes mais aussi l'interface PZT/électrode sont des paramètres qui influencent la conduction électrique dans le PZT. Il est alors nécessaire de bien contrôler sa croissance. C'est pour cette raison qu'un des substrats utilisés au cours de cette thèse est une couche mince de Pt sur saphir. En effet, le Pt croît en épitaxie sur le saphir ce qui assure une grande qualité cristalline de l'électrode ainsi qu'une bonne reproductibilité. De plus, le Pt est compatible avec les températures de dépôt du PZT ainsi qu'avec l'or généralement utilisé pour réaliser les lignes de transmission RF. Le Pt sur SiO₂/Si est également étudié car le silicium constitue une filière mature en microélectronique et est utilisé par Thales Research & Technology dans la cadre du projet NANOCOM. Le saphir et le silicium à haute résistivité sont utilisés en tant que substrats à haute fréquence.

L'étude de la croissance du PZT sur Pt et son contrôle sont donc indispensables pour étudier le comportement électrique de la couche de PZT. Mais pas seulement. En effet, la permittivité du PZT, l'état de polarisation, la présence de domaines ferroélectriques ainsi que de champs électriques internes agissent sur la conduction électrique. Il est alors nécessaire d'étudier les propriétés

ferroélectriques et diélectriques du PZT. La permittivité étant dépendante de la fréquence, une étude à basse fréquence ainsi qu'à haute fréquence se révèlent également utiles. En effet, la permittivité à basse fréquence est importante en ce qui concerne la conduction électrique. Les propriétés à haute fréquence sont importantes en ce qui concerne l'application visée.

Une seule composition du PZT a été étudiée dans ce travail, à savoir la composition morphotrope $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ pour laquelle les plus hautes valeurs de permittivité sont obtenues.

Chapitre 2. Propriétés structurales

Je me suis tout d'abord intéressée à la croissance de PZT sur Pt. Il s'agit dans cette partie de déterminer et de contrôler la structure de la couche de PZT qui va être caractérisée électriquement par la suite. Dans un premier temps, j'introduirai les techniques de caractérisation structurale utilisées ainsi que la méthode de dépôt choisie pour déposer la couche de PZT. J'entrerais ensuite dans le vif du sujet avec l'étude de la croissance du PZT sur Pt avec et sans couche tampon. Je terminerai par la description détaillée de l'empilement utilisé pour les caractérisations physiques.

Dans la suite de la thèse, les structures cristallines rhomboédriques seront décrites par les indices de Miller correspondant à la structure hexagonale équivalente. L'indice pc indique que les plans sont indexés selon la structure pseudo-cubique correspondante (voir annexe 1).

2.1. Techniques de caractérisation

2.1.1. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est utilisée ici dans le but de visualiser la topographie de la couche déposée et de mesurer sa rugosité. On a aussi accès à la taille des grains en surface et à leur forme.

L'appareil utilisé est l'AFM Innova de Bruker, disponible à l'IEF. Il permet notamment de réaliser des images en mode contact ainsi qu'en mode contact intermittent (tapping). Le choix de l'un ou l'autre de ces deux modes est fait en fonction de l'échantillon que l'on cherche à caractériser. De manière générale, le mode tapping est préféré pour des surfaces de très faible rugosité et, inversement, le mode contact est préféré lorsque les rugosités sont plus élevées. Les pointes utilisées en mode contact sont en nitrure de silicium (BudgetSensors). Quant aux pointes utilisées en mode tapping, elles sont en silicium monocristallin de type n, dopé avec de l'antimoine (NT-MDT).

Les images AFM obtenues sont traitées et analysées à l'aide du logiciel WsxM, version 5.0, développé par Nanotec Electrónica. C'est avec ce logiciel que les rugosités de surface sont évaluées. On utilise en particulier la rugosité RMS pour comparer les échantillons les uns avec les autres. La rugosité RMS représente la moyenne quadratique des écarts géométriques par rapport à la ligne moyenne du profil en hauteur de la surface et s'écrit de la façon suivante :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L} * \int_0^L Z(x)^2 dx} \quad (2.1)$$

avec R_{rms} la rugosité RMS, L la longueur totale balayée, $Z(x)$ l'écart de hauteur entre le point à l'abscisse x et la ligne moyenne des hauteurs sur la longueur L .

2.1.2. Diffraction des rayons X

De manière systématique, les couches déposées sont analysées en diffraction des rayons X (DRX) afin de s'assurer d'être en présence de la phase cristalline voulue et d'évaluer la texture cristalline des couches minces (voir annexe 2). Des informations complémentaires peuvent être obtenues telles que les paramètres de maille et la désorientation des plans par rapport à la surface du substrat. En outre, la diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer les relations d'épitaxie entre les différentes couches de l'empilement lorsqu'elles existent.

Au cours de cette thèse, deux diffractomètres ont été utilisés : le diffractomètre X'Pert Pro de PANalytical, disponible à l'IEF, et le diffractomètre Smartlab de Rigaku, disponible au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN). Les mesures réalisées sur le diffractomètre SmartLab sont effectuées par Ludovic Largeau.

Le diffractomètre X'Pert Pro est utilisé pour réaliser notamment de la diffraction hors du plan. On obtient des diagrammes DRX des plans parallèles à la surface du substrat. Ce diffractomètre permet aussi de réaliser de la diffraction oblique, qui sera utile pour déterminer d'éventuelles relations d'épitaxie.

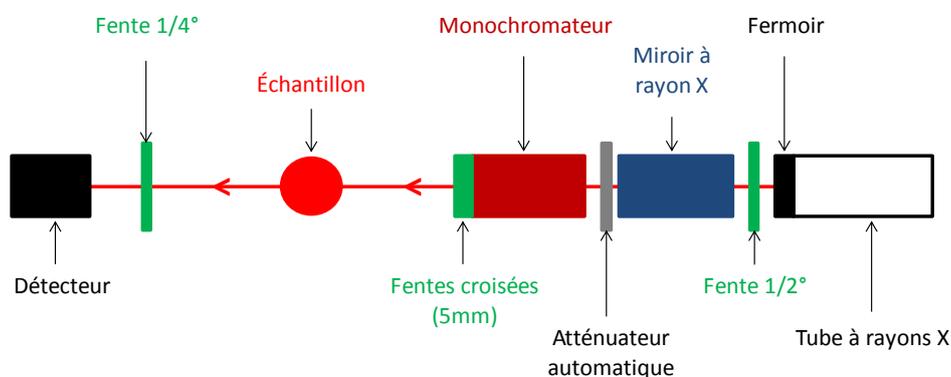


Figure 2.1 : Configuration du diffractomètre X'Pert Pro de PANalytical pour l'acquisition de diagrammes DRX hors du plan et obliques.

Dans ce cadre, la configuration du diffractomètre est indiquée sur la figure 2.1. Le tube à rayons X utilisé est composé d'une anticathode de Cu avec une focale apparente linéaire. Le faisceau incident est rendu quasi parallèle à l'aide d'un miroir parabolique qui a la particularité de très peu réfléchir la raie K_{β} du Cu, qui est donc éliminée du faisceau. La raie $K_{\alpha 1}$ du Cu est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à quatre cristaux en Ge (220) placé derrière le miroir parabolique. Une fente 1/2° placée devant ce dernier permet de fixer la résolution angulaire. La taille du faisceau incident peut être ajustée à l'aide des fentes croisées placées derrière le monochromateur. Une fois diffracté sur l'échantillon, le faisceau traverse une fente 1/4° avant d'arriver au détecteur, afin de réduire la largeur expérimentale des pics de diffraction. Certains diagrammes sont réalisés sans cette fente sur le chemin du faisceau diffracté. Dans ce cas, l'absence de la fente sera précisée. Nous travaillons donc avec un faisceau incident parallèle. Nous ne sommes pas dans une configuration de type Bragg-Brentano dans laquelle le faisceau incident est divergent et qui permet d'évaluer de manière plus rigoureuse la texture cristalline.

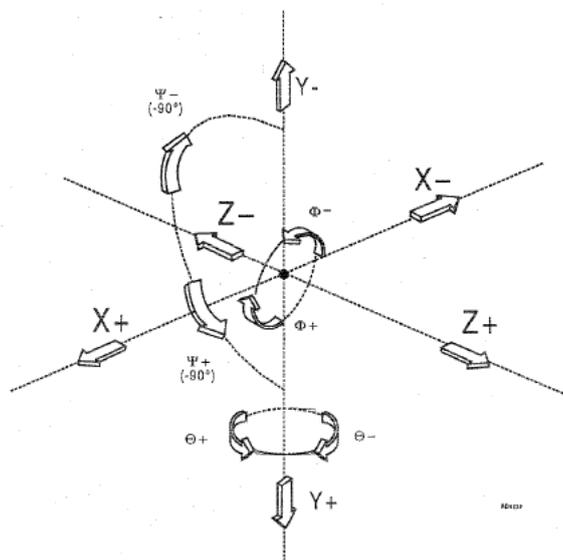


Figure 2.2 : Les cinq mouvements motorisés du porte-échantillon du diffractomètre X'Pert Pro PANalytical, l'échantillon étant placé dans le plan (x,y) [67].

Le diffractomètre X'Pert Pro est à quatre cercles et possède un porte échantillon libre de bouger dans l'espace (figure 2.2). Pour réaliser de la diffraction hors du plan, il faut aligner l'échantillon de façon à avoir un substrat perpendiculaire au plan d'incidence et n'obtenir ainsi que la contribution des plans parallèles à la surface du substrat. Pour cela, on cherche le pic de diffraction d'une famille de plans parallèles appartenant au substrat, le plan (0012) dans le cas d'un substrat saphir plan c. Une fois obtenu le pic de diffraction, on ajuste l'offset en θ (ω), la hauteur de l'échantillon (Z) et le désalignement du plan du substrat par rapport au plan (x,y) (ψ). Une fois l'échantillon aligné, on réalise deux types de balayage :

- des balayages en θ - 2θ ;
- des balayages en ω (rocking curves).

Le faisceau incident du diffractomètre X'Pert Pro est fixe. Pour réaliser un balayage θ - 2θ , l'angle entre le détecteur et le rayon incident (2θ) varie deux fois plus rapidement que l'échantillon ne tourne en θ (figure 2.3.a). On obtient ainsi un diagramme de diffraction classique en 2θ sur lequel sont visibles les pics de diffraction issus des plans parallèles au plan de la surface du substrat monocristallin. On sera alors en mesure de déterminer la nature de la phase en présence, son paramètre de maille hors du plan et sa texture cristalline (voir annexe 2). Pour réaliser des balayages en ω , on fixe la position du détecteur sur un pic de diffraction particulier et on fait tourner l'échantillon en ω (angle dans le même plan que l'angle θ) (figure 2.3.b). On obtient ainsi la « rocking curve » du plan en position de Bragg à $\omega=0$. Ce diagramme nous donne des informations sur la désorientation des plans par rapport à la surface du substrat.

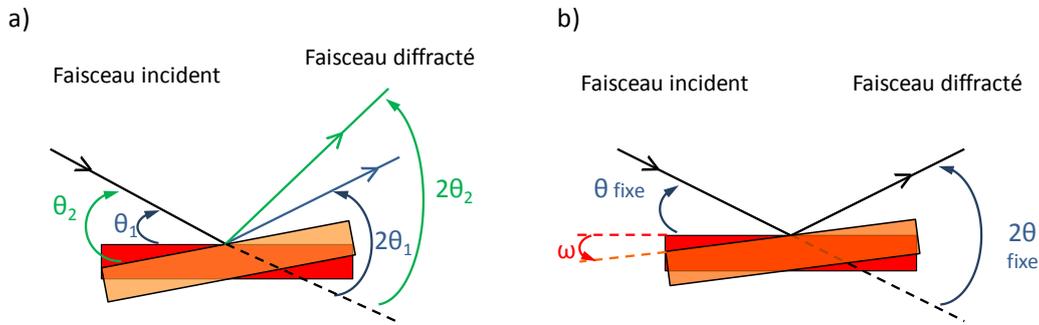


Figure 2.3 : a) Schéma du principe du balayage en ϑ - 2ϑ , b) Schéma du principe du balayage en ω lors d'une diffraction hors du plan.

Pour faire de la diffraction oblique, il faut connaître la position dans laquelle le substrat est parallèle ainsi que les orientations cristallines hors du plan de la couche à étudier. On choisit ensuite un des plans parallèles de la couche, par exemple le plan (001) du PZT. On tourne alors l'échantillon (angle Ψ) de façon à avoir un plan oblique de la couche en position parallèle (figure 2.4). La position du détecteur est ensuite fixée de façon à ce que le plan oblique choisi soit en position de Bragg. La mesure consiste dès lors à effectuer un balayage en φ (figure 2.4). Si le plan parallèle au substrat étudié, le plan (001) du PZT dans l'exemple choisi, est aligné selon des directions bien précises dans le plan, le diagramme en φ révélera des pics discrets, dont le nombre sera relié à la symétrie du plan parallèle étudié. Pour déterminer les relations d'épitaxie, il faut faire cette mesure pour chacun des plans parallèles de la ou des couches de l'empilement et pour le substrat.

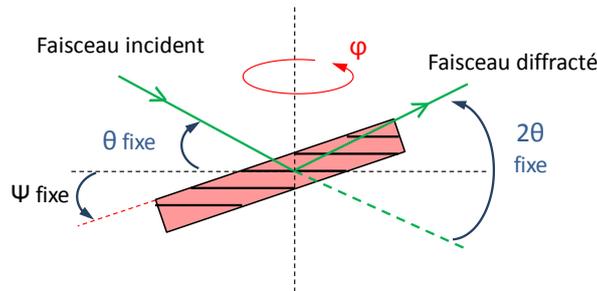


Figure 2.4 : Schéma du principe d'un balayage en φ lors d'une diffraction oblique.

Le diffractomètre SmartLab de Rigaku est quant à lui utilisé pour la diffraction des rayons X dans le plan sous incidence rasante non coplanaire. Cette technique, dans laquelle les faisceaux incident et diffracté n'appartiennent pas au même plan, permet de réaliser la diffraction des plans perpendiculaires à la surface du substrat et de déterminer les éventuelles relations d'épitaxie ainsi que les paramètres de maille dans le plan.

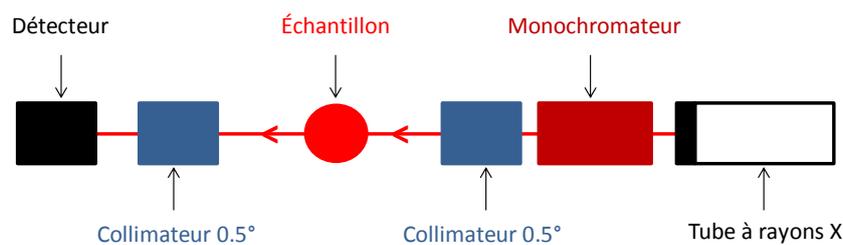


Figure 2.5 : Configuration du diffractomètre SmartLab pour la diffraction dans le plan sous incidence rasante non coplanaire.

Le tube à rayons X est équipé d'une anode tournante de Cu, permettant un flux incident de rayons X beaucoup plus important que dans le cas d'une cible fixe (cas du diffractomètre X'Pert Pro). On sélectionne la raie $K_{\alpha 1}$ du Cu à l'aide d'un monochromateur à deux cristaux Ge (400) que l'on place sur le chemin du faisceau incident. Derrière le monochromateur et devant le détecteur sont placés des collimateurs 0.5° afin de définir la résolution angulaire (figure 2.5). Le diffractomètre SmartLab est à sept cercles.

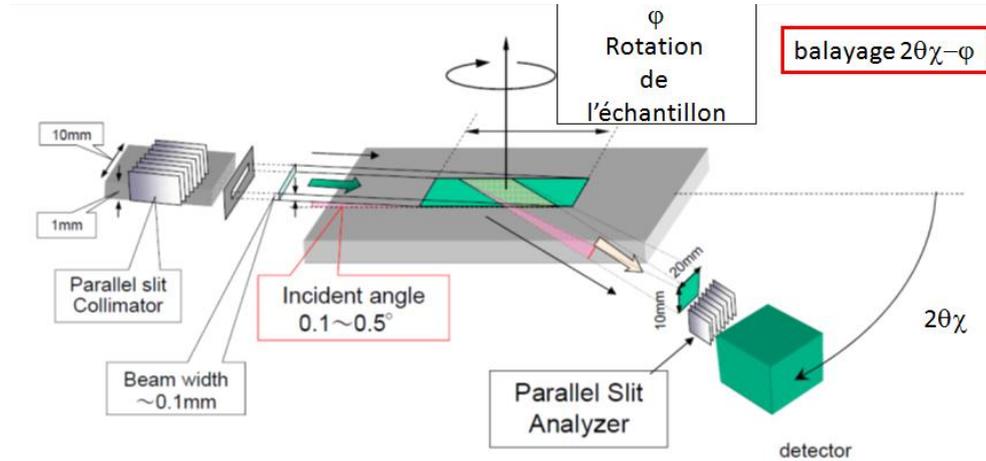


Figure 2.6 : Schéma du principe du balayage en $2\theta\chi-\phi$ dans le cadre de la diffraction dans le plan sous incidence rasante.

On se place en incidence rasante, ce qui signifie que le faisceau incident arrive avec un angle faible sur l'échantillon. Cet angle doit être judicieusement choisi afin d'éviter la réflexion totale du faisceau X à la surface de l'échantillon mais aussi afin d'être le plus proche possible des conditions de Bragg. Dans un premier temps, on recherche les plans perpendiculaires du substrat auxquels on associe un couple $(2\theta\chi, \phi)$. Dans un deuxième temps, pour chaque famille de plans perpendiculaires du substrat, on réalise un balayage en $2\theta\chi-\phi$ dans le but d'observer les pics de diffraction correspondants aux orientations cristallines dans le plan des couches de l'empilement (figure 2.6). On obtient ainsi une série de diagrammes de diffraction sur lesquels sont visibles les pics issus des plans parallèles aux plans perpendiculaires du substrat. En complément, on réalise également pour les plans perpendiculaires des couches de l'empilement, des balayages en ϕ à angle $2\theta\chi$ fixe tel que le plan considéré soit en position de Bragg. La série de balayages en $2\theta\chi-\phi$ associée aux balayages en ϕ à angle $2\theta\chi$ fixe permet de déterminer les relations d'épitaxie ainsi que les paramètres de maille.

La diffraction des rayons X hors du plan peut également servir à mesurer des épaisseurs. Cela n'est possible que si, sur les diagrammes en 2θ , des oscillations apparaissent autour des pics de diffraction issus de la couche dont on cherche à déterminer l'épaisseur (figure 2.7). Ces oscillations sont dues à un effet de taille finie et sont appelées franges de Pendellösung. Elles sont décrites par la formule suivante :

$$I(\theta) = \left[\frac{\sin(2\pi N a \sin(\theta) / \lambda)}{\sin(2\pi a \sin(\theta) / \lambda)} \right]^2 \quad (2.2)$$

avec I l'intensité diffractée, N le nombre de mailles atomiques dans l'épaisseur de la couche, a le paramètre de maille hors du plan, θ la position angulaire du pic qui présente les franges de Pendellösung et λ la longueur d'onde du faisceau X incident. D'après (2.2), la période de ces

oscillations dépend de l'épaisseur. En utilisant (2.2), on ajuste les franges de Pendellösung sur les données expérimentales, et on remonte ainsi à l'épaisseur (figure 2.7).

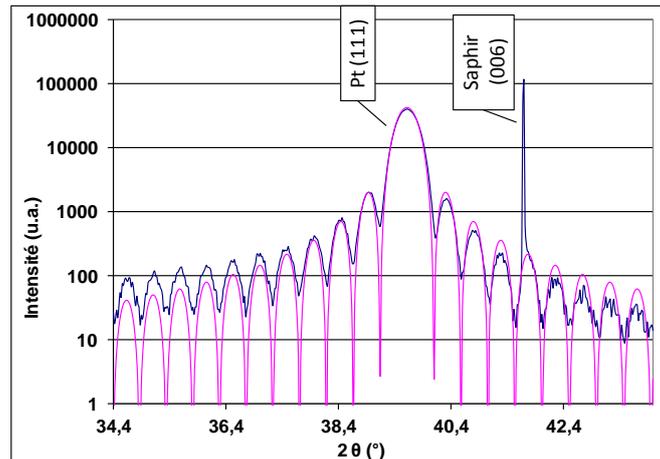


Figure 2.7 : Diagramme de diffraction en 2θ hors du plan d'une couche mince de Pt de 20nm d'épaisseur sur un substrat saphir plan c, avec en rose, la simulation des franges de Pendellösung en utilisant la formule (2.2).

2.1.3. Réflectométrie X

La réflectométrie X a été utilisée de façon à mesurer les épaisseurs des différentes couches déposées. Cette technique est efficace si l'épaisseur des couches est relativement faible (<70-80nm) et que la rugosité n'est pas trop élevée. En effet, plus l'épaisseur et la rugosité sont grandes et moins les oscillations qui servent à obtenir l'information sur l'épaisseur sont visibles et donc faciles à exploiter.

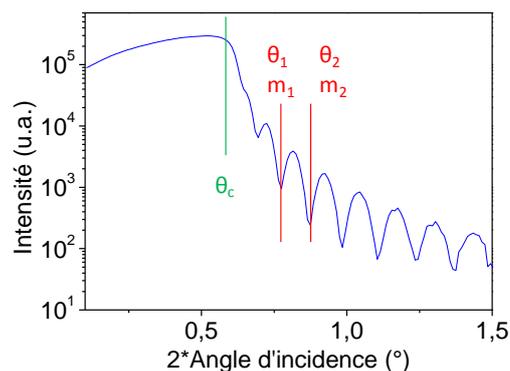


Figure 2.8 : Courbe de réflectivité X obtenue à partir d'une couche de STO déposée sur MgO (001), la mesure étant faite avec le diffractomètre X'Pert Pro.

Le principe de la réflectométrie X est de mesurer les interférences entre les faisceaux X réfléchis sur les différentes interfaces de l'empilement considéré. La réflectométrie X est effectuée au voisinage de la réflexion totale, qui, pour les rayons X, a lieu à des angles inférieurs à quelques dixièmes de degrés. Prenons comme exemple le cas où l'empilement n'est constitué que d'une couche et du substrat. Il y a alors deux interfaces : l'interface air/couche et l'interface couche/substrat. Lorsque le faisceau incident arrive avec un angle inférieur à l'angle critique en dessous duquel il y a réflexion totale, il est complètement réfléchi. Dès que l'angle d'incidence dépasse l'angle critique, une partie du faisceau X pénètre dans la couche et, si l'épaisseur est suffisamment fine, arrive à l'interface

couche/substrat sur laquelle il se réfléchit partiellement ou complètement. Dès lors, les rayons réfléchis aux interfaces air/couche et couche/substrat vont former des interférences qui donnent naissance à des oscillations, appelées franges de Kiessig, sur la courbe de réflectivité (intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence) (figure 2.8). La période de ces oscillations est fonction de l'épaisseur de la couche :

$$d = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{m_2^2 - m_1^2}{\theta_2^2 - \theta_1^2}} \quad (2.3)$$

avec d l'épaisseur de la couche, m_1 l'ordre d'une frange et m_2 l'ordre de la frange suivante, θ_1 l'angle de la frange d'ordre m_1 et θ_2 l'angle de la frange d'ordre m_2 , et λ la longueur d'onde du faisceau incident. De cette relation, on peut déduire :

$$\theta_m^2 = \left(\frac{m\lambda}{2d}\right)^2 + \theta_c^2 \quad (2.4)$$

avec θ_m la position de la frange d'ordre m et θ_c l'angle critique. Ainsi, la courbe de θ_m^2 en fonction de m^2 permet, par régression linéaire, d'obtenir l'épaisseur d .

La réflectométrie X est effectuée à l'aide du diffractomètre X'Pert Pro de PANalytical. Dans ce cas, la configuration de l'appareil est décrite sur la figure 2.9.

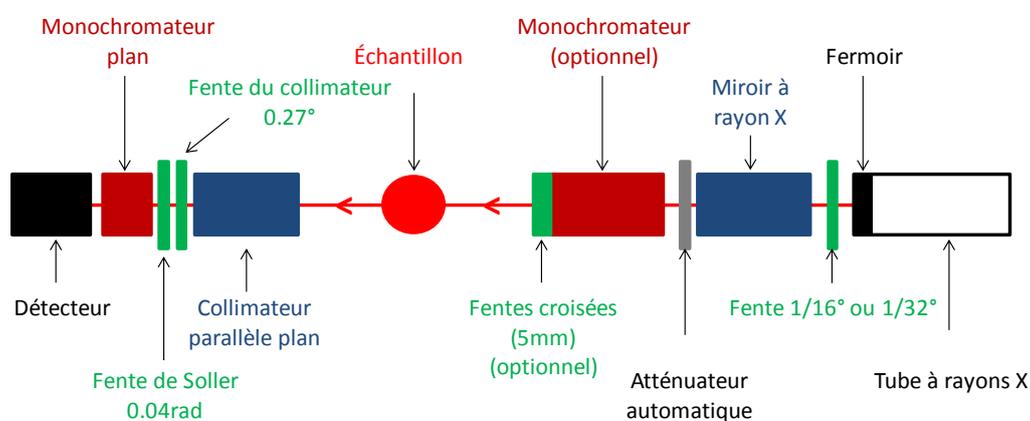


Figure 2.9 : Configuration du diffractomètre X'Pert Pro de PANalytical pour l'acquisition de diagramme de réflectométrie X.

Le faisceau X est généré par un tube composé d'une anticathode de Cu. Un miroir parabolique est placé sur le chemin du faisceau incident afin de le rendre quasi parallèle. Le miroir étant le même que celui utilisé pour la diffraction hors du plan, il a également pour effet d'éliminer la raie K_β du Cu. Dans certains cas, en particulier dans le cas de couches rugueuses, un monochromateur à quatre cristaux en Ge(220) est placé derrière le miroir afin d'améliorer la dispersion angulaire et la monochromaticité du faisceau. On place également sur le chemin du faisceau incident, une fente $1/16^\circ$ ou $1/32^\circ$ (selon l'intensité réfléchie recueillie par le détecteur) afin de définir la résolution angulaire. Sur le chemin du faisceau réfléchi, est disposé un collimateur parallèle plan muni d'une fente $0,27^\circ$, qui permet de définir l'acceptance angulaire du détecteur. Derrière le collimateur, sont placées des fentes de Soller $0,04\text{rad}$ qui définissent l'acceptance axiale du détecteur, et un monochromateur plan qui a pour effet de réduire les radiations de fond, d'éliminer la fluorescence et d'améliorer la résolution angulaire. Le détecteur est placé derrière le monochromateur plan.

L'échantillon est aligné de façon à avoir le substrat en position perpendiculaire au plan d'incidence. Pour cela, on mesure l'offset entre le détecteur et le rayon incident. La hauteur de l'échantillon est également ajustée de façon à ce que le rayon incident puisse pénétrer dans la couche. Ensuite, on se place sous incidence rasante avec un angle inférieur à l'angle critique. Puis, on effectue un balayage en $\theta-2\theta$, comme dans le cas de la diffraction hors du plan, qui va permettre d'augmenter l'angle d'incidence du faisceau X tout en ayant le détecteur en position pour recevoir le faisceau réfléchi (figure 2.3.a).

Une fois la courbe de réflectivité X obtenue, on relève les positions des franges de Kiessig et on utilise la formule (2.4) pour obtenir l'épaisseur de la couche. En parallèle, à l'aide du logiciel X'Pert Reflectivity, on simule la courbe de réflectivité, ce qui nous donne également une valeur pour l'épaisseur. Les deux valeurs sont ensuite confrontées.

2.1.4. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est utilisée dans cette thèse afin de mesurer l'épaisseur des différentes couches déposées. Lorsque c'est possible, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de la couche analysée est suffisamment faible, cette technique est couplée à la réflectométrie X afin de confirmer la valeur de l'épaisseur obtenue. En effet, la mesure de l'épaisseur par ellipsométrie spectroscopique est une mesure indirecte et nécessite de connaître les lois régissant les variations de la permittivité en fonction de la fréquence.

Le principe de l'ellipsométrie est de mesurer les changements de polarisation d'une onde réfléchie sur la surface de l'échantillon (figure 2.10). Dans le cas de l'ellipsométrie spectroscopique, on fait varier la longueur d'onde de l'onde incidente en même temps que l'on mesure les variations de polarisation après réflexion.

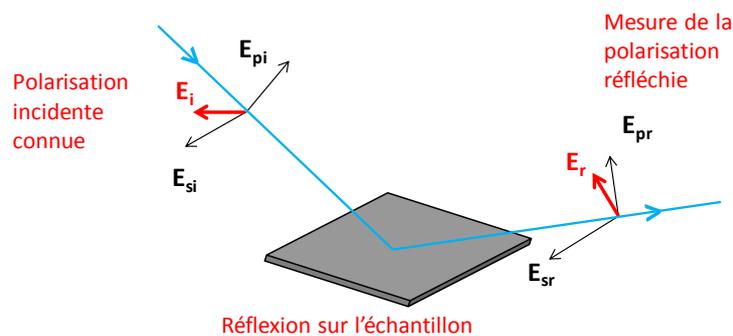


Figure 2.10 : Principe de la mesure par ellipsométrie (E_i : champ électrique de l'onde incidente, E_{si} : la composante perpendiculaire au plan d'incidence du champ électrique de l'onde incidente, E_{pi} : la composante parallèle au plan d'incidence du champ électrique de l'onde incidente, E_r : champ électrique de l'onde réfléchie, E_{pr} : la composante parallèle au plan d'incidence du champ électrique de l'onde réfléchie, E_{sr} : la composante perpendiculaire au plan d'incidence du champ électrique de l'onde réfléchie)

Les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire peuvent s'exprimer de la façon suivante [68]:

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \quad (2.5)$$

et

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} \quad (2.6)$$

avec E_{pr} la composante parallèle au plan d'incidence du champ électrique de l'onde réfléchie, E_{pi} la composante parallèle au plan d'incidence du champ électrique de l'onde incidente, E_{sr} la composante perpendiculaire au plan d'incidence du champ électrique de l'onde réfléchie, E_{si} la composante perpendiculaire au plan d'incidence du champ électrique de l'onde incidente et r_p et r_s les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire, respectivement. L'ellipsomètre mesure alors le rapport de ces coefficients [68]:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan\psi e^{-i\Delta} \quad (2.7)$$

avec $\tan\psi$ le rapport des modules des coefficients de réflexion et Δ la différence de phase introduite par la réflexion. L'information fournie par l'appareil dans le cas d'une mesure par ellipsométrie spectroscopique est alors ψ et Δ en fonction de la longueur d'onde incidente. Ces deux grandeurs dépendent de la permittivité du matériau sur lequel l'onde est réfléchie mais aussi de son épaisseur. En faisant une hypothèse sur la forme de la permittivité en fonction de la fréquence, on ajuste ψ et Δ pour trouver l'épaisseur (voir annexe 3).

L'appareil utilisé dans le cadre de cette thèse est l'ellipsomètre spectroscopique Woollam M-2000, disponible à l'IEF. La mesure est effectuée de 245 à 1690nm à quatre angles d'incidence distincts : 60°, 65°, 70° et 75°. Sur la figure 2.11 est représentée la configuration de l'ellipsomètre tel qu'il est utilisé pour la détermination des épaisseurs. L'onde incidente est polarisée circulairement grâce à la combinaison d'un polariseur (qui polarise linéairement l'onde) avec un compensateur (qui convertit une polarisation linéaire en polarisation circulaire). De part les dimensions des échantillons étudiés, la taille du faisceau est réduite à l'aide d'optiques de focalisation. Elle est alors de 25*65µm². L'onde réfléchie sur l'échantillon est ensuite envoyée vers un analyseur et un détecteur.

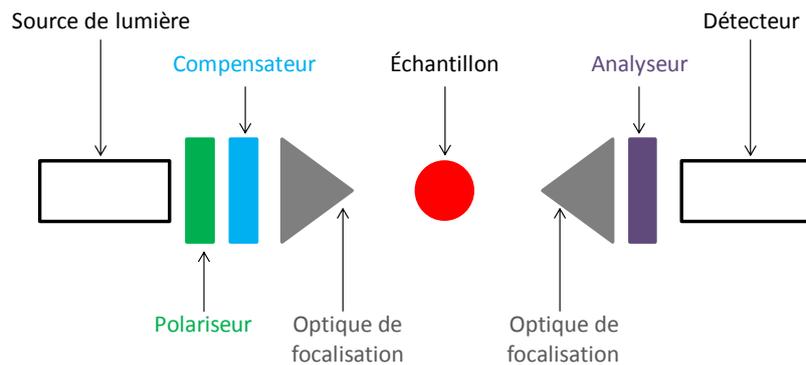


Figure 2.11 : Configuration de l'ellipsomètre M-2000 de Woollam afin de déterminer les épaisseurs des couches d'un empilement.

2.1.5. Microscopie électronique en transmission et spectroscopie X à dispersion d'énergie

Afin d'étudier plus en détails la structure et la composition des couches déposées, certains échantillons ont été observés en microscopie électronique en transmission.

Les échantillons analysés au microscope électronique en transmission (MET) sont préalablement préparés à l'aide d'une sonde ionique localisée (FIB) par David Troadec, à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN). Le microscope utilisé est le JEOL 2200FS et les mesures ont été réalisées avec Ludovic Largeau, au LPN.

Afin d'obtenir des images topographiques, le mode en balayage du MET (STEM) est utilisé. On obtient ainsi des informations sur la structure en volume de la zone observée. Le MET permet également de faire de la microanalyse chimique. L'information est bien sûr locale avec une sensibilité spatiale qui peut aller jusqu'au nm, bien que des moyennages sur de plus grandes surfaces peuvent être réalisés. Surtout, le MET rend possible l'acquisition de profils chimiques et permet d'étudier les possibles inhomogénéités en termes de composition chimique autour des interfaces ou encore d'un grain à l'autre. Dans notre cas, la technique d'analyse chimique exploitée est la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX), dans laquelle l'information chimique est donnée par les photons X émis suite à la désexcitation des atomes ionisés sous l'impact du faisceau électronique.

2.1.6. Autres techniques

Pour mesurer la composition chimique des couches déposées, la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) a été utilisée afin d'être confrontée aux résultats obtenus à l'analyse EDX.

Enfin, la spectroscopie des électrons Auger (AES) avec une nano-sonde a également été utilisée afin de révéler une éventuelle contamination de surface dans le bâti de dépôt. Ces analyses ont été effectuées à Thales Research&Technology, par Frédéric Wyczisk.

2.2. Technique de dépôt et substrats utilisés

Les couches minces étudiées durant cette thèse ont été déposées à l'IEF par PLD. Je vais d'abord exposer le principe et les paramètres importants d'une telle technique, puis je décrirai les substrats utilisés.

2.2.1. L'ablation laser

La PLD a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, bien que les phénomènes physiques mis en jeu soient particulièrement complexes. Le principe de la PLD est d'envoyer des impulsions laser d'une durée de quelques dizaines de ns et de forte densité d'énergie (autour de 10^8 W/cm²) sur une cible constituée d'un matériau massif dont la composition chimique est celle de la couche que l'on cherche à déposer (figure 2.12). En effet, l'évaporation de la cible sous l'impact laser est congruente ce qui permet de transférer sa stœchiométrie à la couche déposée. Dans le cas de composés contenant des substances volatiles comme le Pb, un excès est à prévoir dans la cible pour compenser les pertes lors du transfert. Le dépôt est généralement réalisé sous atmosphère réactive, ce qui fait de la PLD une technique de choix pour le dépôt d'oxydes.

Le dépôt par PLD peut être séparé en quatre étapes :

- Interaction laser-cible. Le faisceau laser arrive sur la cible et une partie de son énergie est absorbée. Pour des longueurs d'onde dans l'UV ($\lambda_{\text{laser}} < 300\text{nm}$), l'absorption est quasi-totale (>90%) [69].
- Ebullition explosive. L'absorption de l'énergie du laser provoque une forte élévation de la température au niveau de l'impact. L'important gradient de température ainsi créé, de l'ordre de $5 \cdot 10^{11}$ K/s [70], entraîne la vaporisation explosive du matériau avec formation d'un plasma. Cette vaporisation est congruente.
- Formation du plasma et expansion adiabatique. Le plasma formé est très directionnel et les espèces vaporisées de la cible se propagent de manière adiabatique vers le substrat placé en regard. Elles sont freinées par le gaz environnant, le dépôt PLD se faisant généralement sous atmosphère réactive. Pour les dépôts d'oxyde, la pression en O₂ est de l'ordre de 10 Pa (soit 100mTorr). L'énergie des particules du plasma est alors de quelques eV, voire quelques dixièmes d'eV lorsqu'elles arrivent sur la cible [70].

- Condensation, nucléation et croissance. Les atomes et molécules sont ensuite adsorbés à la surface du substrat et vont petit à petit coalescer pour former la couche mince. Les flux de matière étant particulièrement élevés, de 10^{19} à 10^{23} atomes/cm²/s, contre 10^{14} à 10^{16} atomes/cm²/s pour l'épitaxie par jet moléculaire [69, 70], les densités de nucléation impliquées sont très importantes. Les surfaces obtenues sont alors plutôt lisses. Le gaz réactif, de l'O₂ dans le cas des oxydes, permet d'assurer la bonne stœchiométrie en oxygène de la couche mince en l'alimentant tout au long de la croissance.

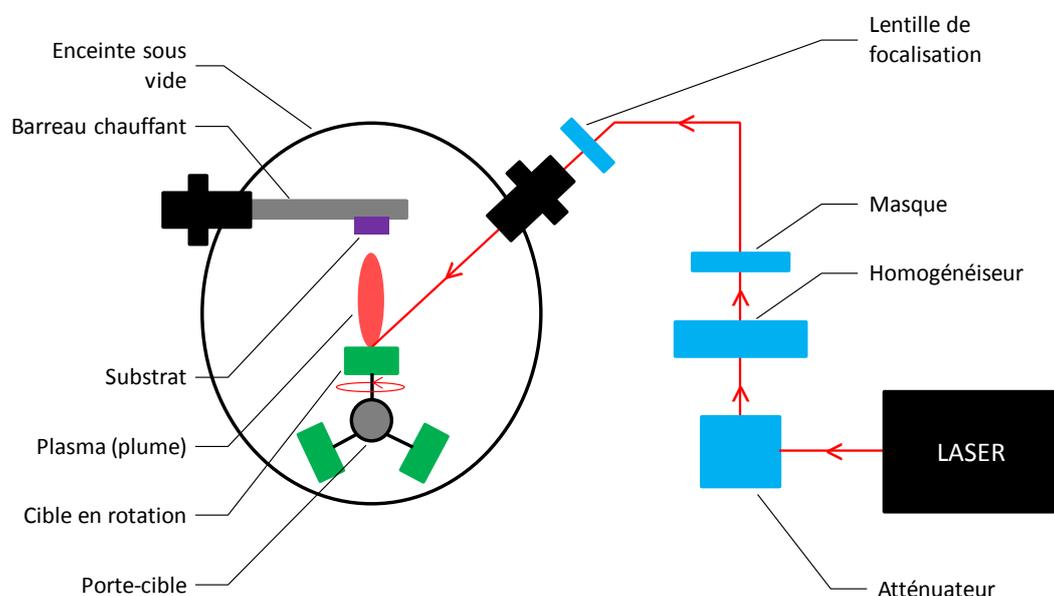


Figure 2.12 : Schéma de l'ablation laser disponible à l'IEF.

2.2.2. Les paramètres importants du dépôt PLD

Les propriétés des couches minces et en particulier celles des couches minces ferroélectriques sont en partie régies par la structure et microstructure de la couche. C'est durant le dépôt que tout se joue, d'où l'intérêt de bien comprendre l'influence des paramètres de dépôt sur la croissance de la couche mince.

Cette croissance commence par une étape de nucléation suivie de la coalescence des îlots en surface. Les processus microscopiques entrant en jeu sont multiples. En effet, une fois l'espèce adsorbée à la surface du substrat, elle peut diffuser vers un îlot déjà constitué ou vers un défaut surfacique, un bord de marche ou encore se dissocier ou se désorber (figure 2.13). Il faut alors tenir compte de la cinétique des différents processus et des énergies entrant en jeu.

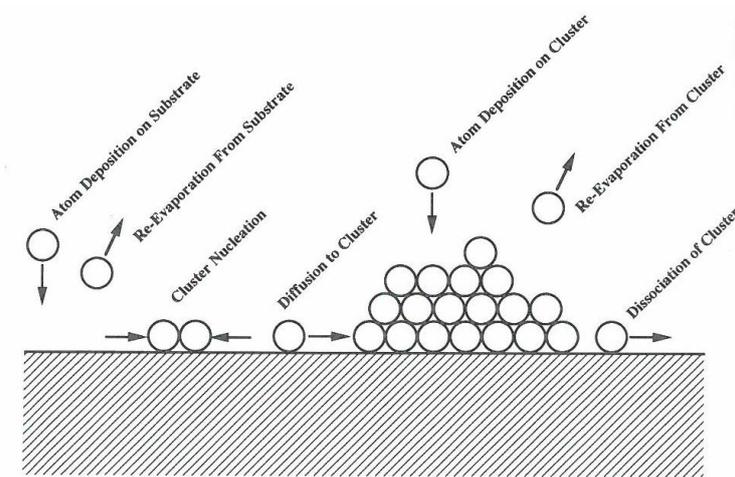


Figure 2.13 : Les processus microscopiques en jeu dans la croissance d'une couche mince. [70],
Copyright © 1994 by John Wiley & Sons, Inc. Reproduit avec la permission de John Wiley & Sons, Inc.

Différents paramètres influencent la croissance de la couche mince. Tout d'abord, les énergies de surface et d'interface ainsi que les interactions entre les espèces constituant la couche mince et le substrat sont entre autres importantes. En effet, le système cherche à réduire son énergie. La croissance d'orientations cristallines de faible énergie de surface est favorisée [71–75]. Par exemple, pour les pérovskites, les plans cristallins (100) et (110) ont des énergies de surface plus faibles que le plan (111). Leur croissance est alors favorisée d'un point de vue énergétique [73]. Néanmoins, les interactions entre les plans atomiques du substrat et de la couche mince sont à prendre en compte. En effet, certaines directions cristallines présentent un enchainement de plans atomiques électriquement chargés. Selon la nature du substrat, les interactions électrostatiques résultantes sont susceptibles de favoriser ou de défavoriser la croissance de l'orientation associée [71–73, 75]. C'est par exemple le cas de la croissance de STO sur Pt (111) pour lequel les directions (100) et (110) sont favorisées au détriment de la direction (111) du fait de configurations électrostatiques favorables pour les plans (100) et (110) sur Pt (111) dans les premiers stades de la croissance [71–73, 75]. Outre les considérations énergétiques, le substrat a également une grande importance pour la croissance de la couche mince. La structure et la texture cristalline ainsi que la présence de marches ou encore de défauts de surface sont à prendre en compte. Les défauts de surface ou les bords de marche peuvent entre autres constituer des sites de nucléation favorables. Le désaccord de maille entre le substrat et la couche mince joue aussi un rôle important. Un désaccord de maille faible favorise la croissance [74, 76]. Ce paramètre entre en compétition avec les énergies de surface des différentes orientations cristallines susceptibles de croître.

Dans le cas particulier du dépôt PLD, les paramètres qui permettent de contrôler la croissance sont [70, 76] :

- L'énergie du laser (E_{laser}), la surface d'impact restant fixe. Elle détermine en partie l'énergie et le flux des espèces qui arrivent sur le substrat. Elle a donc un effet sur la nucléation et la mobilité des espèces.
- La pression en gaz réactif, l'oxygène dans notre cas (P_{O_2}). Elle agit sur l'énergie des espèces incidentes mais également, avec la température, sur la thermodynamique de formation de la couche déposée. Elle a un effet notamment sur la mobilité des espèces en surface et sur la nature des espèces adsorbées. Par exemple, dans le cas de la croissance de STO sur Pt (111),

une faible pression d'O₂ minimise la formation de liaison Ti-O pendant les premiers stades de la croissance. L'orientation (111) du STO est alors favorisée [73].

- La température du substrat (T_{substrat}). Elle agit sur la mobilité et le taux d'absorption/désorption des espèces incidentes. Elle a alors entre autres un effet sur la taille des grains. Elle est également primordiale lorsque que les phases voulues cristallisent dans une gamme de température donnée. Elle peut également privilégier une orientation cristalline par rapport à une autre. Par exemple, une température élevée peut favoriser la croissance d'une orientation présentant une forte énergie de surface [73].
- La fréquence de répétition des tirs laser (f_{laser}). Elle détermine le temps entre chaque flux incident de matière et donc le temps de réorganisation des espèces à la surface du substrat. Le dépôt PLD a ceci de particulier que le flux de matière arrivant sur le substrat n'est pas continu. Des cycles de nucléation suivie de dissociation et de réorganisation des espèces en surface se succèdent. Le temps caractéristique entre chaque arrivée de matière aura un effet sur la croissance s'il est comparable aux temps caractéristiques des processus élémentaires concernés.
- Le recuit après le dépôt. La vitesse de refroidissement et la pression en gaz réactif après le dépôt peuvent jouer sur la cristallisation, notamment lorsqu'il y a une transition structurale entre la température de dépôt et la température ambiante. C'est par exemple le cas du PZT. De plus, des réorientations sont susceptibles d'avoir lieu lors de la descente en température, d'où l'importance de la vitesse de refroidissement. Dans notre cas, un recuit lent sous O₂ permet d'assurer la bonne incorporation d'oxygène dans la couche mince.

2.2.3. Le bâti d'ablation laser à l'IEF et les dépôts d'oxydes

Maintenant que les paramètres importants du dépôt ont été mis en évidence, nous allons nous intéresser plus particulièrement au bâti PLD utilisé dans le cadre de la thèse (figure 2.12).

Le laser utilisé est un laser excimer à base de KrF Compex 110 vendu par Coherent. Il émet dans l'UV à 248nm, ce qui assure une bonne absorption de l'énergie par la cible. La fréquence de répétition des tirs varie de 1Hz à 100Hz. Un atténuateur est placé en sortie du laser afin de contrôler l'énergie du faisceau. Derrière, se trouve un homogénéiseur qui modifie la distribution spatiale du faisceau de gaussien à carré [69]. La taille du faisceau est gardée constante grâce à un masque rectangulaire disposé après l'homogénéiseur. Le faisceau est ensuite dirigé vers une lentille qui va permettre de le focaliser selon un rectangle de 2,5 x 1 mm² sur la cible située dans l'enceinte sous vide. L'énergie d'un tir laser est systématiquement mesurée avant chaque dépôt à l'aide d'un calorimètre positionné en sortie du masque. Cette énergie par tir E_{laser} est celle qui est utilisée dans la suite de ce chapitre. Lors du trajet optique entre le masque et la cible, le faisceau perd encore 40% de son énergie du fait de pertes en transmission ou réflexion sur les différents éléments (miroirs, lentille et hublot). Le tableau suivant donne la fluence (par tir) sur la cible en fonction de E_{laser} :

E_{laser} (mJ)	Fluence (J/cm ²)
80	1,9
100	2,4
120	2,9
140	3,4

Figure 2.14 : Fluence sur la cible en fonction de l'énergie par tir E_{laser} mesurée au niveau du masque.

Le porte-cible permet de disposer douze cibles dans la chambre sous vide. Les cibles ont un diamètre de 3cm. Lors du dépôt, ces cibles sont mises en rotation autour de leur axe. Enfin, au dessus de la

cible, à 5cm, un barreau chauffant à base carrée sert de porte-substrat. L'échantillon est collé à la laque argent sur ce barreau et est ensuite porté à la température voulue. Afin que l'épaisseur de matériau déposé soit homogène sur toute la surface de l'échantillon, les échantillons ont une taille de 5x5mm². L'enceinte sous vide est bien sûr alimentée en gaz, O₂ et N₂O, afin de pouvoir réaliser le dépôt sous atmosphère réactive.

Le dépôt d'oxyde se fait à haute température (entre 500°C et 750°C) à une pression d'oxygène qui varie de 120mTorr (16 Pa) à 170mTorr (23 Pa). La fréquence de répétition des tirs laser est fixée à 2Hz (sauf mention contraire). A la suite du dépôt, la pression en oxygène est montée à 300Torr (4.10⁴Pa) et la température du substrat est lentement descendue à température ambiante. Ce recuit lent permet l'incorporation d'oxygène dans la couche d'oxyde. Les paramètres de dépôt utilisés sont récapitulés dans le tableau de la figure 2.15. Préalablement au dépôt et après la mise sous vide de la chambre, la ou les cibles utilisées sont nettoyées à l'aide de tirs laser sous 120mTorr d'O₂. L'échantillon est alors présent dans la chambre de dépôt. Il est en position reculée et n'est pas contaminé par ce nettoyage, excepté dans le cas du PZT. Ce cas sera développé plus tard dans ce chapitre.

Matériau à déposer	PbZr _x Ti _{1-x} O ₃ (PZT)	La _{1-x} Sr _x MnO ₃ (LSMO)	SrRuO ₃ (SRO)
Composition de la cible	PbZr _{0,5} Ti _{0,5} O ₃ + 12% PbO	La _{0,67} Sr _{0,33} MnO ₃	SrRuO ₃
Pression en O ₂	170mTorr	120mTorr	120mTorr
Température du substrat	570°C	670°C	600°C-750°C
Fréquence des tirs	2Hz	2Hz	2Hz
Energie du laser	120mJ	118mJ	50-130mJ
Recuit après dépôt	300 Torr O ₂	300 Torr O ₂	300 Torr O ₂

Figure 2.15 : Paramètres utilisés pour le dépôt PLD de PZT, SRO et LSMO.

2.2.4. Les substrats utilisés

Nous allons maintenant nous intéresser aux substrats utilisés au cours de la thèse. Leur structure cristalline ainsi que leur état de surface sont en effet primordiaux pour la croissance de la couche mince de PZT. Il est donc important de bien les caractériser pour mieux comprendre les croissances.

Nous avons vu au cours du chapitre 1 que pour les applications qui nous intéressent, à savoir les commutateurs MEMS RF capacitifs, il fallait utiliser un substrat compatible avec les hautes fréquences ainsi qu'une électrode compatible avec les conditions de dépôt (température élevée, atmosphère oxydante) et avec les lignes d'or permettant la transmission du signal. Notre choix s'est alors porté vers une électrode de Pt inerte chimiquement et stable en température. Le Pt est déposé d'une part sur un substrat Si oxydé compatible avec la filière technologique MEMS RF de Thalès Research & Technology et, d'autre part sur un substrat saphir du fait de la croissance épitaxiale du Pt sur un tel substrat assurant une bonne qualité cristalline et une bonne reproductibilité de l'électrode métallique [45, 46]. Les deux substrats utilisés sont alors : Pt/Saphir (électrode modèle) et Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si.

2.2.4.1. Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si

Le substrat Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si est fourni par Thales. Les techniques de dépôt utilisées pour chacune des couches ainsi que leurs épaisseurs sont indiquées dans le tableau de la figure 2.16. Ces données sont fournies par Thales.

	Epaisseur (nm)	Technique de dépôt
Pt haut	50	Evaporation (TA)
Au	500	Pulvérisation (TA)
Pt bas	200	Pulvérisation (600°C)
Ta	20	Pulvérisation (600°C)

Figure 2.16 : Epaisseur des couches de l'empilement Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si et technique de dépôt associée. Entre parenthèses est indiquée la température de dépôt. TA=température ambiante.

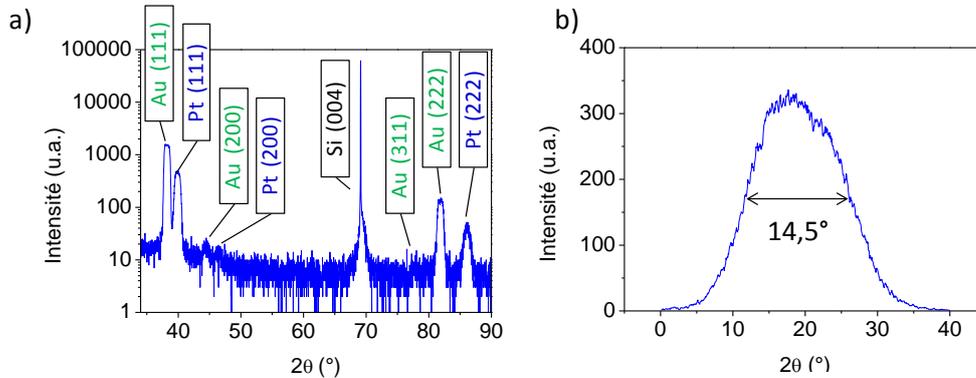


Figure 2.17 : a) Diagramme DRX hors du plan du substrat Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si (sans fente 1/4° devant le détecteur). b) Rocking curve autour du pic (111) issu du Pt.

Le substrat Si utilisé par Thalès étant un monocristal de Si (001), le pic (004) associé au Si est présent sur le diagramme DRX hors du plan (figure 2.17.a) [77]. Des pics (111) intenses issus des couches d' Au et de Pt sont également visibles sur le diagramme [78, 79]. Néanmoins, d'autres orientations cristallines sont présentes à la fois pour l' Au et le Pt, notamment l'orientation (200). Ceci montre que la couche de Pt est très texturée (111), au vu des intensités relatives, mais que ce n'est pas la seule orientation présente. De plus, les plans (111) de la couche de Pt sont très désorientés par rapport à la surface du substrat, étant donné que la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la rocking curve réalisée autour du pic (111) de Pt est de 14,5° (figure 2.17.b). Le calcul du paramètre de maille du Pt à partir des pics de diffraction n'a pas de sens ici car les pics sont issus de la diffraction sur les couches inférieure et supérieure de Pt.

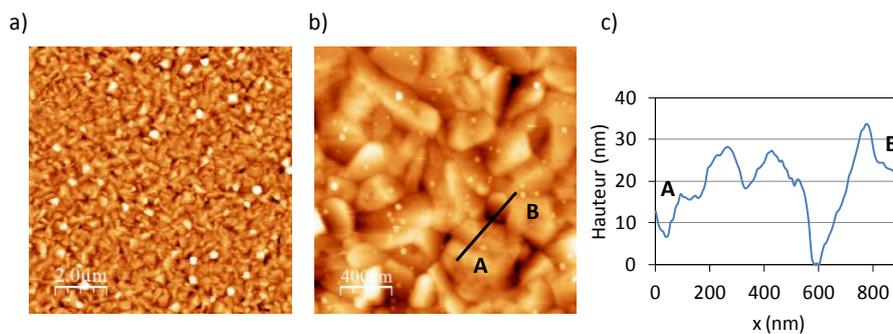


Figure 2.18 : a) Image AFM en mode contact du substrat Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si (10*10µm²). b) Image AFM en mode contact du substrat Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si (2*2µm²). c) Profil en hauteur de la surface du substrat Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si entre les points A et B de la figure b.

La surface du substrat s'avère très rugueuse, avec une rugosité RMS de 8nm et une amplitude pic à pic de 60nm, comme le montrent les images AFM (figure 2.18). On remarque également la présence d'aspérités sur la surface dont la hauteur varie entre 10 et 20nm, et de trous dont la profondeur peut aller jusqu'à 30nm (limite de descente de la pointe AFM). La FWHM élevée mesurée sur la rocking curve s'explique donc entre autres par cette forte rugosité.

En résumé, le substrat Pt/Au/Pt-Ta/SiO₂/Si présente une couche de Pt texturée (111) et très rugueuse, qui présente de nombreux défauts surfaciques. On voit alors l'intérêt d'étudier la croissance du PZT sur un substrat modèle, le Pt/saphir, dont la surface orientée (111) est plus lisse et mieux contrôlée.

2.2.4.2. Pt/Saphir

La couche de Pt sur saphir est élaborée à l'IEF par épitaxie par jet moléculaire. Cette technique de dépôt est choisie de façon à assurer une bonne qualité cristalline et une faible rugosité du Pt comme on le verra dans la suite de ce paragraphe. Le saphir est fourni par la société Crystec GmbH. Il s'agit d'un saphir plan c monocristallin, c'est-à-dire que le plan parallèle à la surface du substrat est le plan {001}.

Le saphir cristallise dans une structure rhomboédrique et appartient au groupe d'espace R-3c [80]. Le Pt, quant à lui, cristallise dans une structure cubique faces centrées et appartient au groupe d'espace Fm3m [78]. Le Pt sur saphir présente une unique orientation cristalline hors du plan, qui est l'orientation (111) (figure 2.19.a). La rocking curve réalisée autour du pic (111) du Pt présente une FWHM de 0,09°, ce qui montre que les plans parallèles du Pt sont peu désorientés par rapport à la surface du saphir (figure 2.19.c). En outre, des franges de Pendellösung sont visibles autour du pic (111) du Pt (figure 2.19.b). La qualité cristalline de la couche de Pt est donc très bonne. Le paramètre de maille hors du plan du Pt est de $3,95\text{Å} \pm 0,01\text{Å}$, valeur supérieure à celle de la fiche PDF [78].

Les franges de Pendellösung autour du pic de diffraction issu du plan (111) du Pt donnent une épaisseur de 20nm pour le Pt. Cette valeur est confirmée par réflectométrie X et par ellipsométrie spectroscopique.

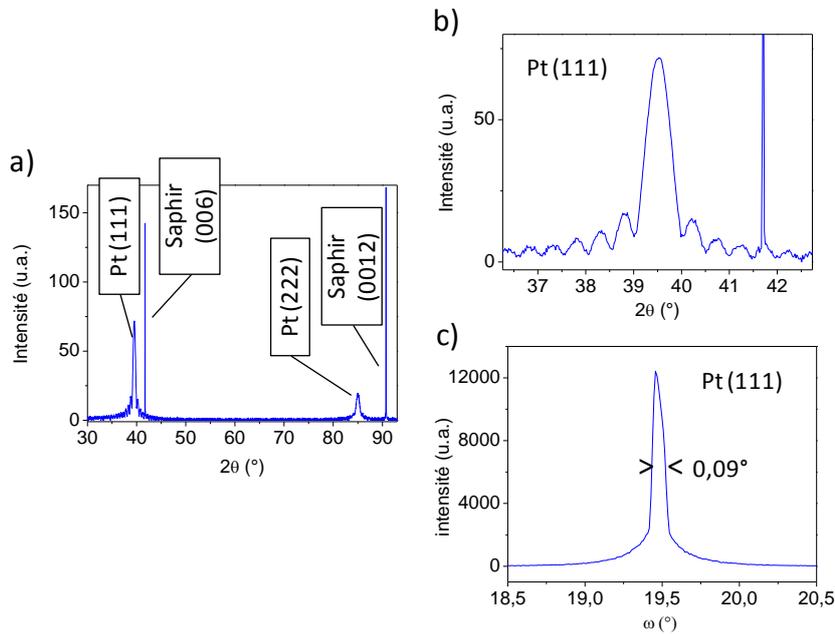


Figure 2.19 : a) Diagramme DRX hors du plan en 2θ d'un substrat Pt(20nm)/Saphir plan c. b) Zoom sur le pic de diffraction issu du plan (111) du Pt. c) Rocking curve du pic (111) du Pt déposé sur saphir.

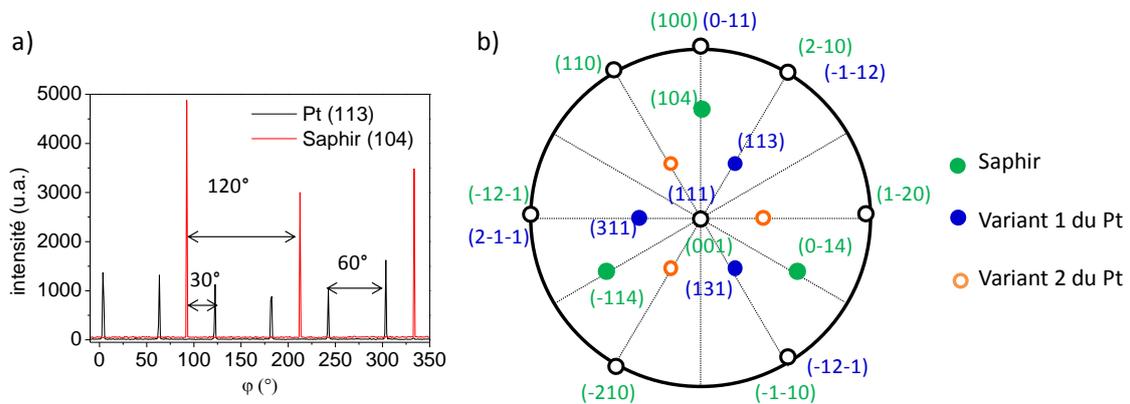


Figure 2.20 : a) Diagramme en ϕ du plan oblique (113) du Pt (courbe noire) et du plan oblique (104) du saphir (courbe rouge) pour le substrat Pt(20nm)/Saphir. b) Projection stéréographique correspondante (en vert : plan du saphir – en bleu et orange : plan du Pt).

Afin de révéler les relations d'épitaxie entre le saphir et le Pt, un diagramme en ϕ a été réalisé sur un plan oblique du Pt, le plan (113), et sur un plan oblique du saphir, le plan (104) (figure 2.20.a). D'une part, trois pics espacés de 120° sont présents sur le diagramme associé au saphir. En effet, il s'agit d'un monocristal et il existe donc des alignements dans le plan. La symétrie d'ordre 3 du plan {001} implique la présence de trois pics. D'autre part, le diagramme en ϕ associé au Pt révèle six pics espacés de 60° alors que le plan {111} possède une symétrie d'ordre 3. Ces six pics sont expliqués par la présence de deux variants du Pt tournés de 60° l'un par rapport à l'autre [72, 75]. D'autre part, le plan (113) du variant 1 du Pt est tourné de 30° par rapport au plan (104) du saphir (figure 2.20). Si l'on superpose le plan {111} du Pt au plan {001} constitué des atomes d'Al du saphir, on voit que le désaccord de maille entre ces plans est faible (1,05% en se basant sur les valeurs des fiches PDF [78, 80]) (figure 2.21). On en déduit les relations d'épitaxie suivantes : $(111)_{\text{Pt}} // (001)_{\text{saphir}}$ et $[0-11]_{\text{Pt}} // [210]_{\text{saphir}}$.

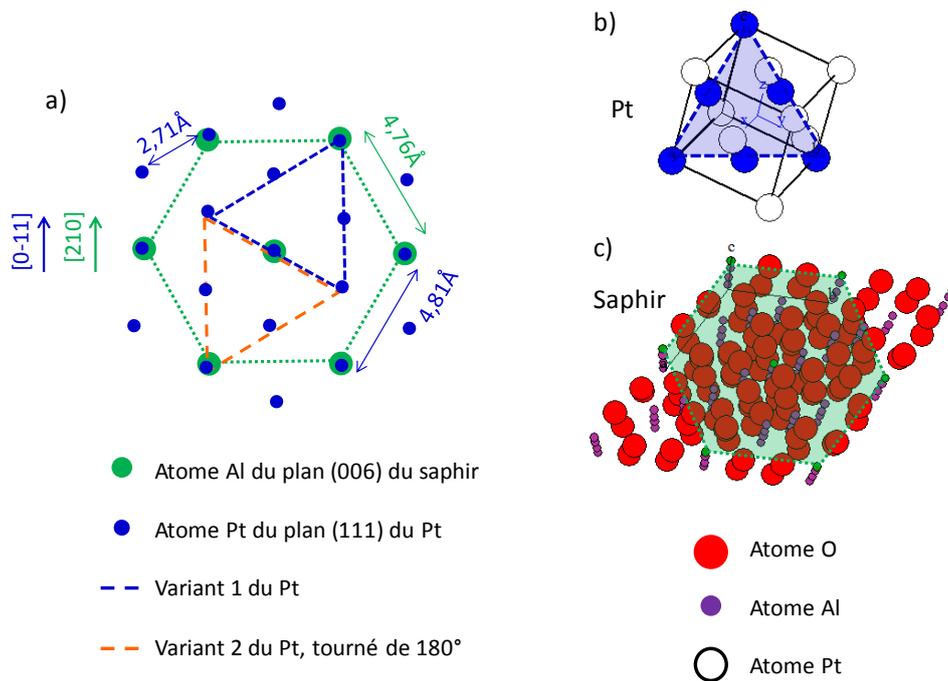


Figure 2.21 : a) Schéma de l'épitaxie du Pt (111) sur le saphir (006). Les atomes de Pt se posent sur les atomes d'Al. b) Schéma de la maille de Pt. c) Schéma de quatre mailles hexagonales du saphir.

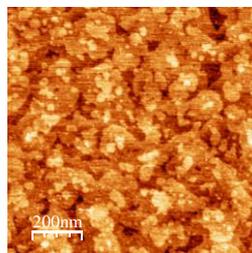


Figure 2.22 : Image AFM en mode tapping du Pt(20nm)/Saphir.

De plus, les marches atomiques du Pt sont visibles sur les images AFM (figure 2.22). Etant donné que la surface du saphir n'est pas préparée préalablement au dépôt de Pt, ces marches sont arrangées de manière aléatoire. Le Pt ainsi déposé est lisse, avec une rugosité RMS de 0,1nm.

En résumé, la couche de Pt (111) du substrat Pt/Saphir est en épitaxie sur le saphir et présente une surface atomiquement lisse. Ce substrat modèle a l'avantage d'être reproductible malgré l'arrangement aléatoire des marches. Il permet donc l'étude de l'effet des paramètres de dépôt sur la croissance de PZT, contrairement au substrat Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si. La structure des deux substrats étant maintenant connue, nous pouvons étudier la croissance du PZT sur ces derniers et les paramètres qui permettent de la contrôler.

2.3. Dépôt de PZT sur Pt sans couche tampon

Dans un premier temps, j'ai étudié la croissance de PZT directement sur Pt (111). Dans ce cas, il se forme systématiquement une phase pyrochlore déficitaire en Pb.

2.3.1. L'effet des paramètres de dépôt

J'ai plus particulièrement regardé l'effet de la température du substrat (T_{substrat}) et de l'énergie du laser (E_{laser}) sur la croissance du PZT. D'après des études précédentes sur le PZT réalisées au laboratoire, la température de dépôt optimale pour obtenir une phase pérovskite de bonne qualité

cristalline se situe autour de 570°C. La pression en oxygène (P_{O_2}) lors du dépôt est de 170mTorr et la fréquence de répétition des tirs laser est fixée à 2Hz. L'épaisseur des couches de PZT est autour de 100nm.

Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si

Tout d'abord, sur Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si, la phase pérovskite du PZT, qui est celle que l'on cherche à obtenir, n'est pas la seule présente. En effet, sur le diagramme DRX hors du plan (figure 2.23.a), des pics correspondants à la phase pyrochlore du PZT sont visibles en plus des pics correspondants à la phase pérovskite [81–83]. La phase pyrochlore est paraélectrique du fait de sa structure cubique. Le fait que le Pt soit de structure cubique peut être une des causes de la croissance de cette phase parasite. La texture et la proportion relative de la phase pérovskite et de la phase pyrochlore ne sont pas dépendantes des conditions de dépôt. C'est l'état de surface du substrat qui semble être le paramètre qui contrôle la croissance du fait du grand nombre de défauts surfaciques. Ce paramètre est malheureusement difficilement contrôlable, ce qui explique le fait que la texture et la proportion pyrochlore/pérovskite ne soient pas en lien avec les conditions de dépôt. En outre, la FWHM de la rocking curve réalisée autour du pic (222) de la pyrochlore est de 16,2° (figure 2.23.b). Cette valeur élevée s'explique par la FWHM particulièrement élevée du pic (111) du Pt avant dépôt. Le paramètre de maille est autour de 10,3Å.

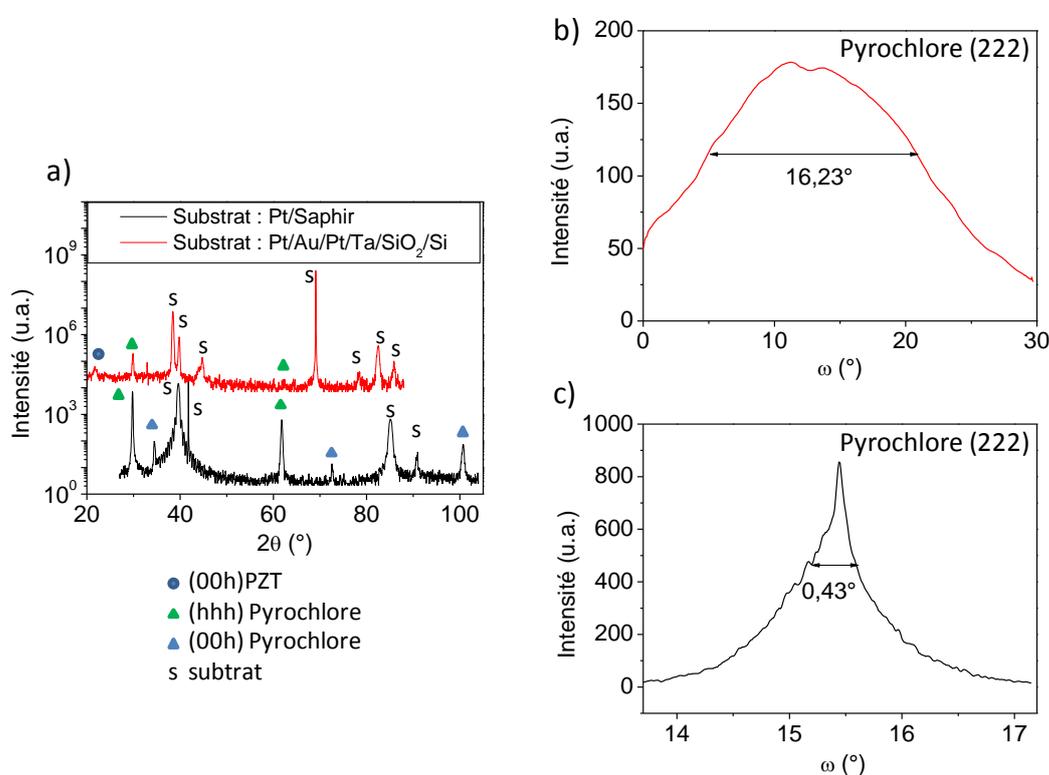


Figure 2.23 : a) Diagramme DRX hors du plan d'une couche de PZT déposée sur Pt/Saphir (courbe noire – $T_{substrat}=560^{\circ}C$ - $E_{laser}=137mJ$) et sur Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si (courbe rouge – $T_{substrat}=570^{\circ}C$ - $E_{laser}=136mJ$). Rocking curve autour du pic (222) de la pyrochlore b) sur substrat Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si c) sur substrat Pt/Saphir.

Les rugosités RMS des couches de PZT sont particulièrement élevées : de 14nm à 17nm (figures 2.24.a et b), et elles augmentent avec E_{laser} et $T_{substrat}$ (figures 2.24.c et d). Par contre, la forme et la taille des grains ne semblent pas en lien avec E_{laser} et $T_{substrat}$ bien qu'elles ne soient pas identiques

d'un échantillon à l'autre. En effet, E_{laser} et T_{substrat} n'ont pas d'effet sur la structure cristalline de la couche. Les fortes rugosités obtenues s'expliquent par la mauvaise tenue en température du substrat. Par exemple, la surface du substrat après recuit à 720°C dans l'enceinte de dépôt est très différente de celle avant recuit (figures 2.25.a et b). La rugosité RMS passe d'une valeur de 8nm à une valeur de 19nm et on retrouve le même profil en hauteur que celui obtenu après dépôt du PZT. De plus, le pic de diffraction (111) de l'Au est déplacé vers les grands angles tandis que le pic (111) du Pt, qui est issu des couches supérieure et inférieure de Pt, reste inchangé (figure 2.25.c). La couche d'Au mais également la couche supérieure de Pt sont altérées par les hautes températures atteintes pendant le dépôt. Ceci s'explique par le fait que ces deux couches sont déposées à température ambiante. On s'attend à ce que la couche de Pt sur saphir soit stable à haute température car elle a été déposée à haute température également.

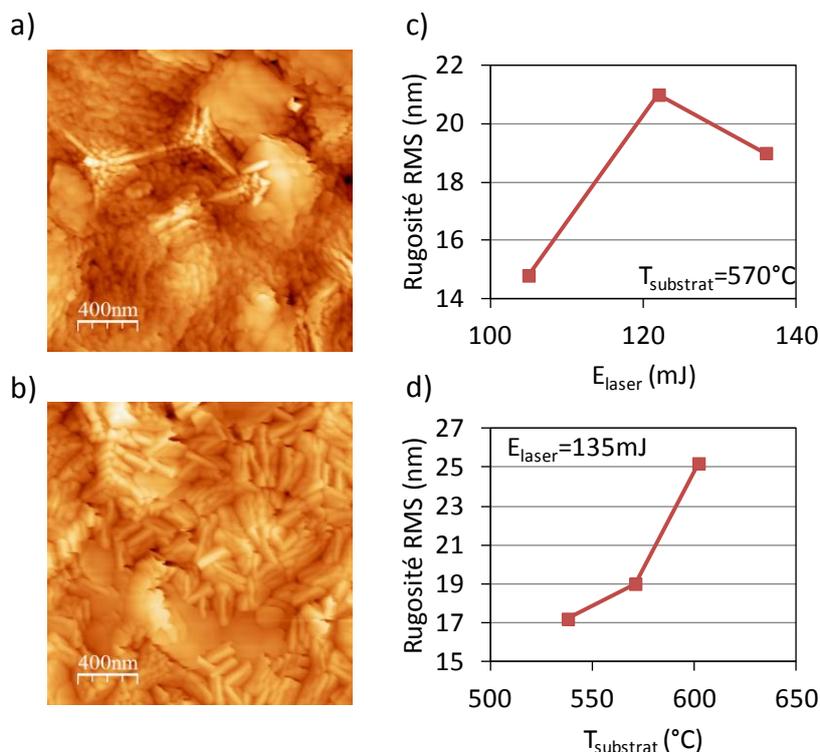


Figure 2.24 : Image AFM en mode contact du PZT sur Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si a) $E_{\text{laser}} = 136 \text{ mJ}$ – $T_{\text{substrat}} = 570^\circ\text{C}$ b) $E_{\text{laser}} = 136 \text{ mJ}$ – $T_{\text{substrat}} = 600^\circ\text{C}$. Rugosité RMS du PZT sur Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si en fonction c) de E_{laser} d) de T_{substrat} .

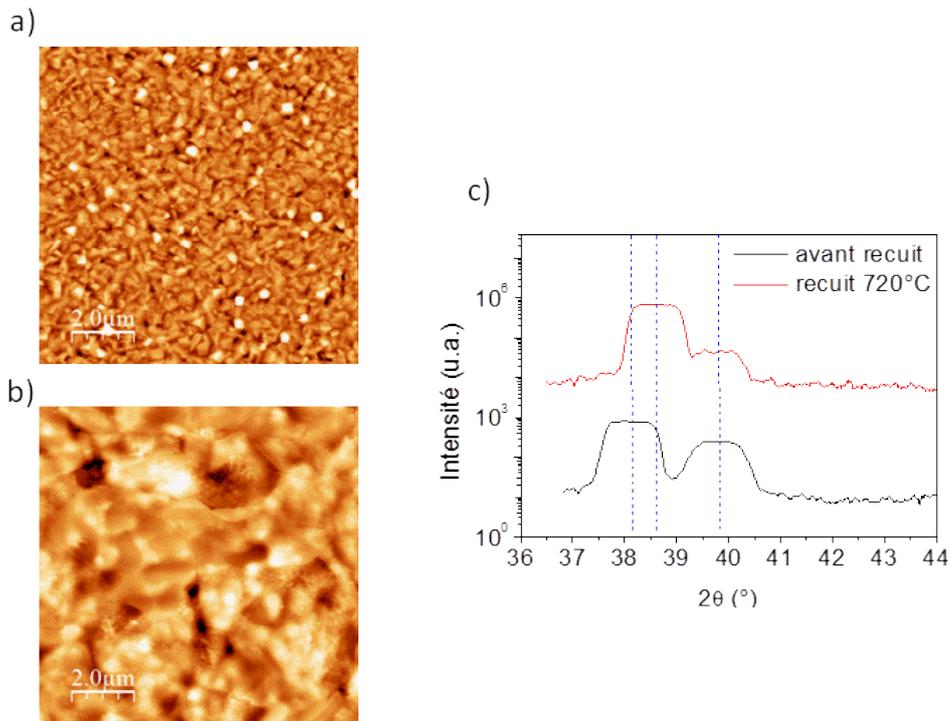


Figure 2.25 : Image AFM en mode contact du substrat Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si a) avant recuit b) après recuit dans la chambre de dépôt à 720°C. c) Pic de diffraction (111) de l’Au et du Pt avant (courbe noire) et après recuit à 720°C (courbe rouge).

Pt/Saphir

Le dépôt de PZT sur Pt/Saphir est très différent. En effet, les pics de diffraction correspondants à la phase pérovskite ne sont plus visibles sur le diagramme DRX hors du plan (figure 2.23.a). Seule la phase pyrochlore croît sur Pt/Saphir. On distingue deux orientations : l’orientation (111) et l’orientation (001) [81–83]. La texture de la couche est contrôlée par les conditions de dépôt, en particulier par E_{laser} (figure 2.26). L’orientation (111) est favorisée pour des valeurs de E_{laser} élevées contrairement à l’orientation (001). Un flux de matière important ainsi qu’une énergie des espèces incidentes accrue favorisent donc l’orientation (111). La croissance de cette orientation nécessite donc plus d’énergie. Pourtant, le désaccord de maille entre le plan (111) de la pyrochlore et le plan (111) du Pt est moins important que celui entre le plan (001) de la pyrochlore et le plan (111) du PZT. En effet, il existe deux structures limites pour la forme générale de la pyrochlore $A_2B_2O_6O'$ selon la position des atomes d’oxygène : structure limite 1 et structure limite 2 [84]. Si l’on regarde les arrangements atomiques des plans (111) (figures 2.27.a et b) et (001) (figures 2.27.c et d) de la pyrochlore, on remarque que le plan (111) possède la même symétrie que le plan (111) du Pt, alors qu’il est difficile de voir comment les atomes du plan (001) se posent sur ceux du plan (111) du Pt. D’un point de vue structural, la croissance de l’orientation (111) de la pyrochlore devrait être favorisée. De plus, pour d’autres composés adoptant la forme pyrochlore, le plan (111) est celui qui présente la plus faible énergie surfacique [85]. Encore une fois, cela devrait favoriser la croissance de l’orientation (111), qui semble pourtant plus difficile à obtenir que l’orientation (001). Les interactions entre la surface du substrat et celle des grains (111) de la pyrochlore sont peut être la cause de la difficulté à obtenir l’orientation (111). La forte densité de marches sur la surface du Pt (figure 2.22) ne favorise peut-être pas non plus la croissance de cette orientation.

D'autre part, la désorientation des plans de la pyrochlore par rapport au substrat est faible comme le révèle la faible FWHM de la rocking curve réalisée autour du pic (222) de la pyrochlore (figure 2.23.c). Le paramètre de maille de la pyrochlore varie entre 10,45Å et 10,23Å lorsque T_{substrat} augmente.

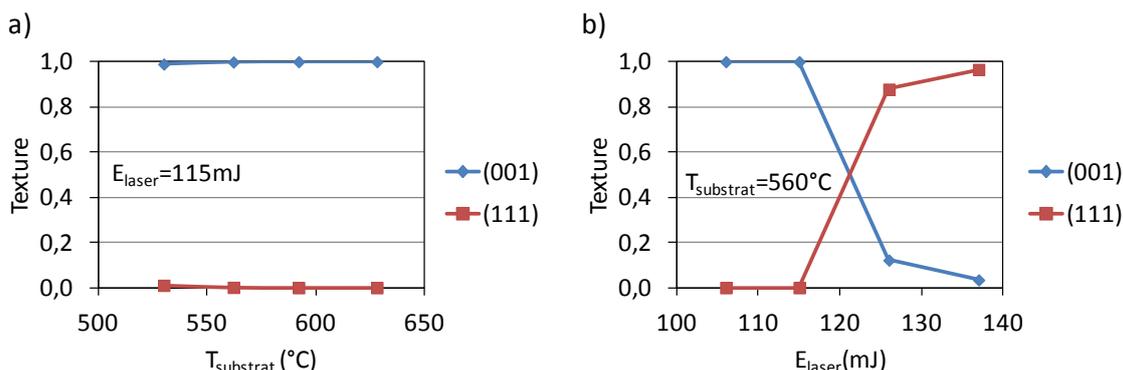


Figure 2.26 : Texture de la pyrochlore sur Pt/Saphir a) en fonction de T_{substrat} b) en fonction de E_{laser} .

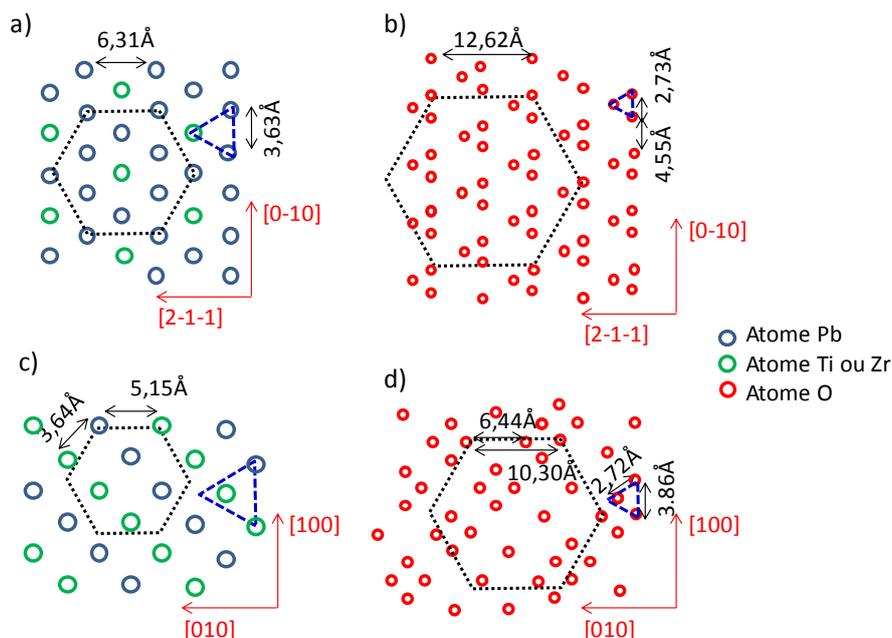


Figure 2.27 : a) Plan (111) composé des atomes de Pb, Zr et Ti de la structure limite 1 et 2 (les plans (111) composés des atomes d'O ont la même forme pour la structure limite 1). b) Plan (111) composé des atomes d'O de la structure limite 2. c) Plan (001) composé des atomes de Pb, Zr et Ti de la structure limite 1 et 2 (les plans (001) composés des atomes d'O ont la même forme pour la structure limite 1). d) Plan (001) composé des atomes d'O de la structure limite 2.

Les rugosités RMS des couches de PZT sur Pt/Saphir sont bien moins grandes que celles obtenues sur l'autre substrat, sûrement du fait de la meilleure tenue en température du Pt/Saphir (figures 2.28.c et d). De plus, la forme des grains est liée à la texture cristalline mesurée en DRX. Les grains sont de forme carrée lorsque l'orientation majoritaire est la (001). Lorsque l'orientation majoritaire est la (111), ils sont de forme plus allongée et s'organisent en triangles (figures 2.28.a et b). La forme des grains peut se comprendre par la symétrie du plan correspondant : d'ordre 4 pour le plan {001} et d'ordre 3 pour le plan {111}. La rugosité RMS mesurée dépend de la texture cristalline : elle est de l'ordre de 2nm lorsque l'orientation (001) est majoritaire, et de l'ordre de 4nm lorsque l'orientation (111) est majoritaire (figures 2.28.c et d).

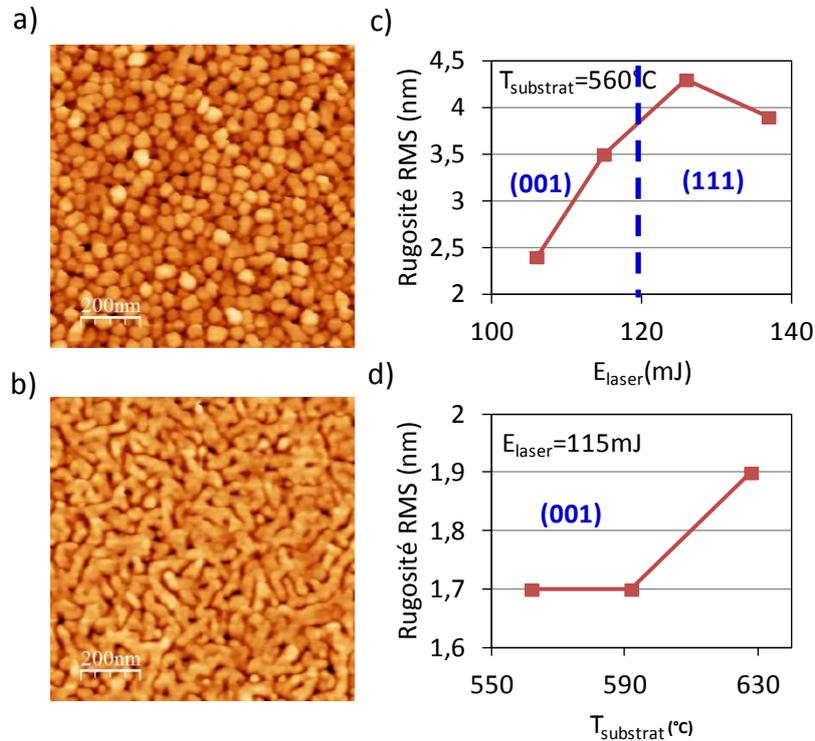


Figure 2.28 : Images AFM en mode contact de la pyrochlore sur Pt/Saphir a) avec l'orientation (001) majoritaire b) avec l'orientation (111) majoritaire. Rugosité RMS du PZT sur Pt/Saphir en fonction c) de E_{laser} d) de $T_{substrat}$.

En résumé, le dépôt de PZT directement sur Pt ne permet pas d'obtenir uniquement la phase pérovskite. Sur Pt/Au/Pt-Ta/SiO₂/Si, il est difficile de contrôler la croissance du PZT car elle dépend surtout de l'état de surface du substrat. On obtient généralement un mélange de phase pérovskite et de phase pyrochlore et les rugosités des couches déposées sont très élevées. La croissance de la phase pérovskite au détriment de la phase pyrochlore peut s'expliquer par la présence de défauts surfaciques. Dans le cas du Pt/Saphir, seule la phase pyrochlore est observée, la surface étant particulièrement lisse et présentant peu de défauts. La texture cristalline est contrôlée par les paramètres de dépôt, en particulier par E_{laser} . Le flux de matière et l'énergie des espèces incidentes sont donc des paramètres importants pour la croissance. Dans la littérature, la phase pyrochlore est souvent présente lorsqu'aucune couche tampon n'est utilisée sur le substrat Pt (111). Elle peut être pure ou en mélange avec la phase pérovskite [86].

2.3.2. La structure de la pyrochlore sur Pt/Saphir

Nous allons maintenant étudier plus en détail la structure de la phase pyrochlore obtenue sur Pt/Saphir. Elle présente une structure cubique faces centrées et appartient au groupe d'espace Fd3m [83, 84].

La réalisation de diagrammes en φ des plans obliques (113) pour l'orientation hors du plan (111) et (404) pour l'orientation hors du plan (001) nous permet de mettre en évidence des relations d'épitaxie entre la pyrochlore et le Pt (111) (figures 2.29 et 2.30).

D'une part, le diagramme en φ du plan oblique (113) révèle six pics espacés de 60°. Ces pics sont aux mêmes angles que ceux issus du plan oblique (113) du Pt. Les plans {111} de la pyrochlore ont une symétrie d'ordre 3, comme les plans {111} du Pt. La présence des deux variants du Pt entraîne la formation de deux variants pour les plans {111} de la pyrochlore, d'où les six pics observés sur le

zone, on trouve la composition chimique $Pb_{0,74}Zr_{0,56}Ti_{0,44}O_x$. On serait donc en présence d'une pyrochlore déficiente en Pb, forme qui existe pour d'autres composés [84].

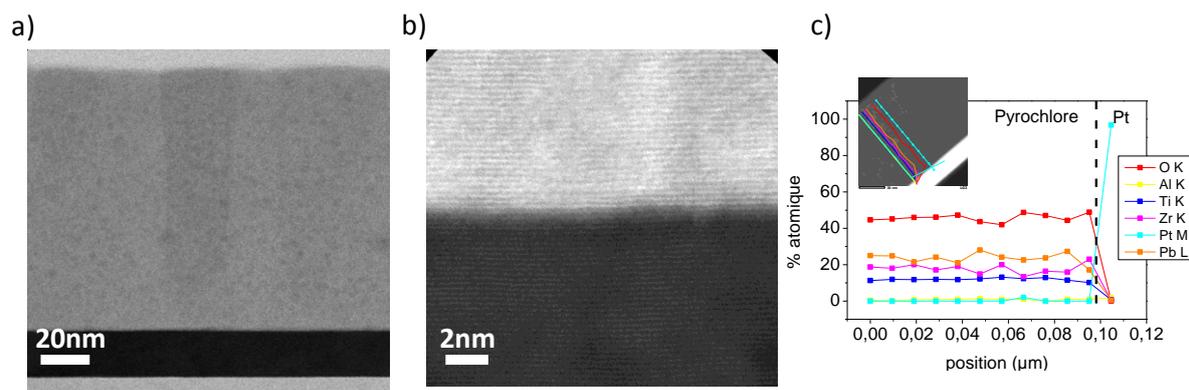


Figure 2.31 : a) et b) Images STEM de l'empilement pyrochlore/Pt/Saphir (épaisseur de pyrochlore ≈ 110nm – orientation (001) majoritaire). c) Profil EDX de la couche de pyrochlore.

2.4. Dépôt de PZT sur Pt avec couche tampon

Le dépôt du PZT directement sur Pt (111) ne permet pas d'obtenir exclusivement la phase pérovskite. Il s'avère alors nécessaire d'utiliser une couche tampon qui permettra la nucléation de cette phase. Plusieurs types de couches tampon ont été utilisées et ont montré leur efficacité [87–92]. Notre choix s'est porté vers des matériaux qui présentent des propriétés conductrices et qui peuvent servir d'électrode pour les caractérisations électriques à venir : le $SrRuO_3$ (SRO) et le $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ (LSMO). En outre, ces deux matériaux sont maîtrisés au sein de l'IEF et permettent la croissance de PZT exclusivement dans sa phase pérovskite. Nous verrons tout d'abord l'effet des conditions de dépôt sur la croissance des deux couches tampons puis nous étudierons leurs effets sur la croissance du PZT. Enfin, nous décrivons plus en détail la structure de l'empilement retenu pour l'étude des propriétés diélectriques et électriques du PZT.

2.4.1. L'effet des paramètres de dépôt

2.4.1.1. Le dépôt de LSMO

Le LSMO est un oxyde conducteur qui cristallise dans une structure rhomboédrique mais sa maille sera décrite à l'aide des indices pseudo-cubiques (annexe 1). Il appartient au groupe d'espace R-3c [93]. Les paramètres de dépôt étudiés sont T_{substrat} et E_{laser} . P_{O_2} est fixée à 120mTorr et la fréquence de répétition des tirs laser à 2Hz.

Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si

Comme dans le cas de la croissance de PZT directement sur Pt, l'effet des conditions de dépôt est quasi inexistant lorsque le LSMO est déposé sur le substrat Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si. En effet, la texture cristalline de la couche de LSMO ne varie pas avec T_{substrat} et E_{laser} (figure 2.32.a). Seul le pic (110)_{pc} du LSMO est visible sur le diagramme DRX hors du plan. La FWHM de la rocking curve autour du pic (110)_{pc} du LSMO est très élevée et augmente avec T_{substrat} : environ 17° pour $T_{\text{substrat}}=600^\circ\text{C}$ et environ 20° pour $T_{\text{substrat}}=700^\circ\text{C}$ (figure 2.32.b). De même, la rugosité RMS augmente avec T_{substrat} : elle passe d'une valeur de 10nm à 600°C à une valeur de 19nm à 700°C. Ces valeurs particulièrement importantes s'expliquent par la FWHM élevée du substrat et surtout par la mauvaise tenue en température de ce même substrat. La taille des grains augmente également avec T_{substrat} (figures 2.32.c et d). Par contre, E_{laser} n'a aucun effet sur la taille des grains de LSMO et la rugosité RMS. L'état

de surface du substrat, qui dépend beaucoup de la température de dépôt, gouverne donc la croissance de LSMO.

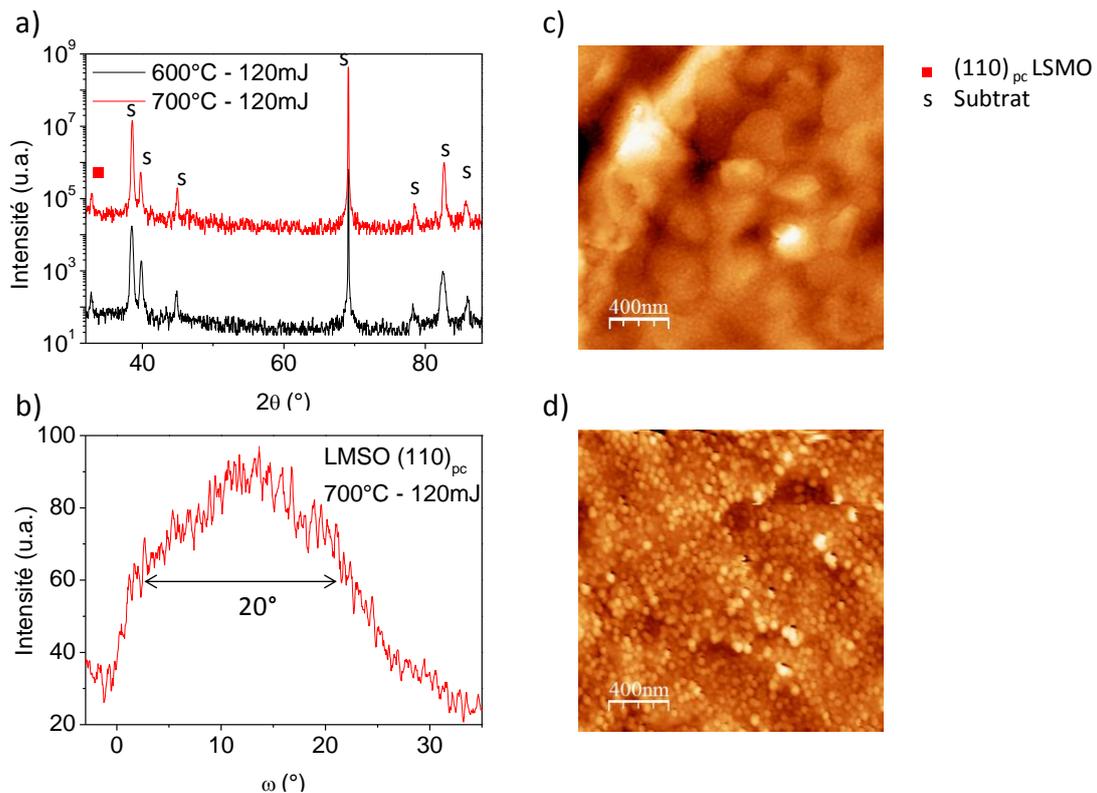


Figure 2.32 : a) Diagramme DRX hors du plan d'empilements LSMO/Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si (courbe noire : $T_{\text{substrat}}=600^{\circ}\text{C}$ et $E_{\text{laser}}=120\text{mJ}$ – courbe rouge : $T_{\text{substrat}}=700^{\circ}\text{C}$ et $E_{\text{laser}}=120\text{mJ}$). b) Rocking curve autour du pic (110)_{pc} du LSMO déposé sur Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si ($T_{\text{substrat}}=700^{\circ}\text{C}$ – $E_{\text{laser}}=120\text{mJ}$). Images AFM en mode contact de la couche de LSMO déposé sur Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si c) $T_{\text{substrat}}=600^{\circ}\text{C}$ – $E_{\text{laser}}=120\text{mJ}$ d) $T_{\text{substrat}}=700^{\circ}\text{C}$ – $E_{\text{laser}}=120\text{mJ}$.

Pt/Saphir

A l'inverse, sur Pt/Saphir, la croissance de LSMO dépend fortement des conditions de dépôt. En effet, trois orientations cristallines du LSMO sont présentes sur le diagramme DRX hors du plan : (001)_{pc}, (110)_{pc} et (111)_{pc} (figure 2.33.a) [93] et leurs proportions varient avec T_{substrat} et E_{laser} (figures 2.34.b et c). En effet, à $T_{\text{substrat}}=630^{\circ}\text{C}$, il existe une fenêtre en énergie autour de 130mJ pour laquelle l'orientation (111)_{pc} est majoritaire. En dehors de cet intervalle, l'orientation (110)_{pc} est l'orientation majoritaire et sa proportion diminue lorsque E_{laser} augmente. De plus, à $E_{\text{laser}}=130\text{mJ}$, il existe une fenêtre en température pour laquelle l'orientation (111)_{pc} est majoritaire. En dehors de cet intervalle, l'orientation (110)_{pc} est majoritaire et sa proportion tend à réduire lorsque T_{substrat} augmente. D'un point de vue structural, les plans (111)_{pc} du LSMO sont ceux qui sont le moins en désaccord de maille avec les plans (111) du Pt. Néanmoins, ce sont aussi ceux qui présentent la plus grande énergie de surface [73]. De plus, la charge négative associée à ces plans rend difficile la croissance sur Pt (111) [71–73, 75]. Les orientations (011)_{pc} et (001)_{pc} sont donc favorisées à basse énergie, soit pour de faibles valeurs de T_{substrat} et E_{laser} . L'orientation (111)_{pc} est quant à elle plutôt favorisée lorsque E_{laser} et T_{substrat} sont élevées. Néanmoins, pour de trop hautes valeurs de E_{laser} et T_{substrat} , l'orientation (111)_{pc} n'est plus majoritaire. Un autre paramètre semble donc entrer en jeu. Ce peut être l'état de surface du substrat Pt/Saphir, qui comporte de nombreuses marches organisées aléatoirement. Ceci peut favoriser la croissance de plusieurs orientations.

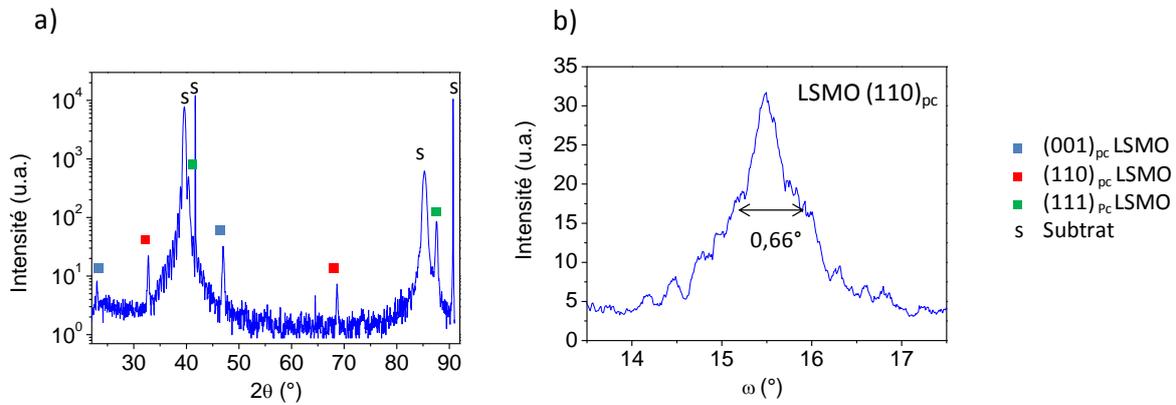


Figure 2.33 : a) Diagramme DRX hors du plan d'un empilement LSMO/Pt/Saphir ($T_{\text{substrat}}=700^\circ\text{C}$ – $E_{\text{laser}}=122\text{mJ}$ – épaisseur LSMO=80nm). b) Rocking curve autour du pic (110)_{pc} du LSMO.

La forme des grains de LSMO en surface dépend des orientations cristallines (figure 2.34.a). En effet, les grains orientés (110)_{pc} présentent une forme allongée tandis que les grains orientés (111)_{pc} présentent une forme triangulaire. Les grains orientés (001)_{pc} ont une forme aplatie. Ces formes caractéristiques sont observées également dans le cas d'une couche de STO déposée sur un substrat Pt (111) [73, 75, 94]. Les rugosités RMS varient entre 1,6 et 3,7nm et dépendent également des conditions de dépôt. Plus E_{laser} est grande et plus la rugosité RMS est grande. A l'inverse, plus T_{substrat} est grande et plus la rugosité RMS est petite. Aucune corrélation avec les orientations cristallines n'a été mise en évidence. Enfin la FWHM de la rocking curve autour du pic (110)_{pc} du LSMO est autour de 0,66°.

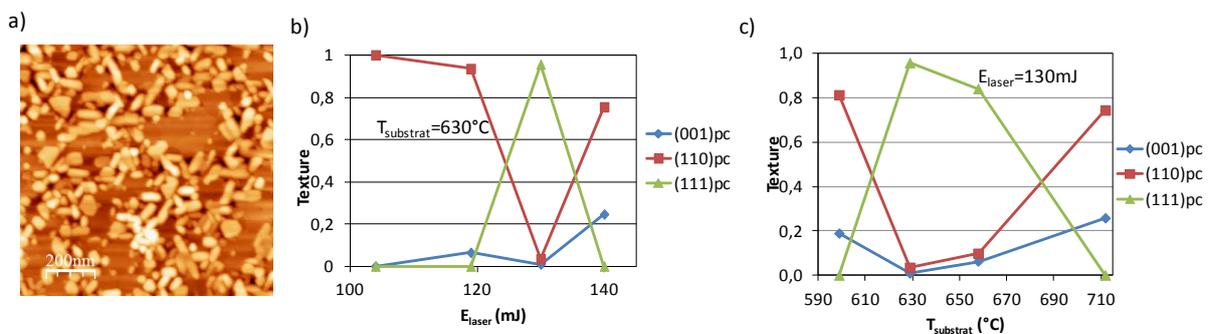


Figure 2.34 : a) Image AFM en mode contact d'un empilement LSMO/Pt/Saphir (épaisseur LSMO=20nm). Texture de la couche de LSMO sur Pt/Saphir b) en fonction de E_{laser} ($T_{\text{substrat}}=630^\circ\text{C}$) c) en fonction de T_{substrat} ($E_{\text{laser}}=130\text{mJ}$).

En résumé, on retrouve un peu les mêmes caractéristiques pour la croissance de LSMO sur Pt (111) que pour la croissance de PZT directement sur Pt (111). En effet, aucun contrôle de la texture cristalline et de la forme des grains n'est possible avec les paramètres de dépôt dans le cas du substrat Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si. Par contre, l'état de surface et notamment les défauts surfaciques jouent un rôle important dans la croissance du LSMO. A l'inverse, sur Pt/Saphir qui présente moins de défauts en surface et qui tient bien les températures de dépôt, la croissance de LSMO est gouvernée par les paramètres de dépôt et donc par l'énergie des espèces incidentes et par le flux de matière. Les orientations cristallines peuvent être expliquées à l'aide de considérations énergétiques mais pas seulement. La structure en marches du substrat est susceptible d'avoir une influence également.

2.4.1.2. Le dépôt de SRO

Le SRO est un oxyde conducteur qui cristallise dans une structure orthorhombique. Sa maille sera décrite par les indices pseudo-cubiques correspondants (annexe 1). Il appartient au groupe d'espace Pnma [95]. L'effet de T_{substrat} et de E_{laser} sur la croissance du SRO est étudié mais uniquement sur le substrat Pt/Saphir. La pression en O_2 pendant le dépôt et la fréquence de répétition des tirs laser sont fixées à 120mTorr et 2Hz, respectivement.

Comme observé précédemment avec le LSMO, les conditions de dépôt contrôlent la texture cristalline du SRO sur Pt/Saphir. En effet, deux orientations cristallines sont visibles en ce qui concerne la couche de SRO : $(001)_{\text{pc}}$ et $(110)_{\text{pc}}$ (figures 2.35.a, c et d), et leur intensité relative varie avec T_{substrat} et E_{laser} [95]. Par ailleurs, les angles des pics issus des plans $\{111\}_{\text{pc}}$ sont très proches de ceux des pics issus des plans $\{111\}$ du Pt. Pour vérifier si l'orientation $(111)_{\text{pc}}$ du SRO est présente, il est nécessaire de réaliser un diagramme en φ d'un plan oblique du SRO dont le plan équivalent du Pt ne diffracte pas. On choisit le plan $(110)_{\text{pc}}$ (figure 2.35.b) [78, 95]. La présence de six pics espacés de 60° nous indique non seulement que l'orientation $(111)_{\text{pc}}$ du SRO est présente mais également que les grains correspondants s'alignent avec le substrat. Ces pics sont aux mêmes positions angulaires que les pics issus du plan oblique (113) du Pt. Ils sont donc décalés de 30° par rapport aux pics issus du plan oblique (104) du saphir. On en déduit alors qu'il existe deux variants du SRO qui possèdent l'orientation hors du plan $(111)_{\text{pc}}$. En outre, ils sont en épitaxie avec le substrat avec les relations suivantes : $(111)_{\text{SROpc}} // (111)_{\text{Pt}} // (001)_{\text{saphir}}$ et $[0-11]_{\text{SROpc}} // [0-11]_{\text{Pt}} // [210]_{\text{saphir}}$. Le fait que les pics $(111)_{\text{pc}}$ du SRO soit confondus avec les pics (111) du Pt empêche d'évaluer la texture cristalline de la couche de SRO. Néanmoins, on peut tout de même remarquer que, tout comme ce qui a été observé avec le LSMO, l'orientation $(111)_{\text{pc}}$ du SRO est la seule présente pour une fenêtre en énergie et en température, la fenêtre en température étant plus ou moins élargie en fonction de E_{laser} . Il apparaît alors possible de réaliser une épitaxie complète sur saphir si l'on parvient à obtenir uniquement l'orientation (111) du PZT sur SRO $(111)_{\text{pc}}$.

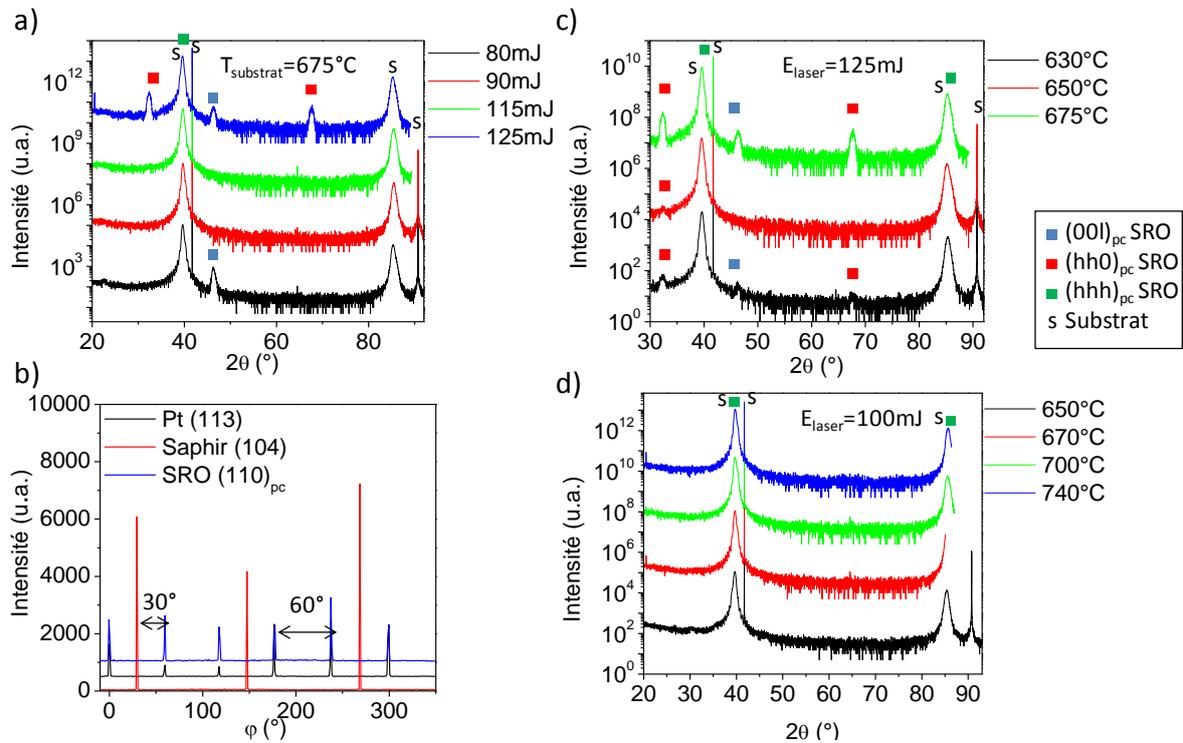


Figure 2.35 : a) Diagramme DRX hors du plan de l'empilement SRO/Pt/Saphir à $T_{\text{substrat}}=675^{\circ}\text{C}$ pour différentes E_{laser} (sans fente $\frac{1}{4}^{\circ}$). b) Diagramme en φ du plan (104) du saphir (courbe rouge), du plan (113) du Pt (courbe noire) et du plan $(110)_{\text{pc}}$ du SRO (courbe bleue) relatif à l'empilement SRO/Pt/Saphir. Diagramme DRX hors du plan de l'empilement SRO/Pt/Saphir c) à $E_{\text{laser}}=125\text{mJ}$ pour différentes T_{substrat} et d) à $E_{\text{laser}}=100\text{mJ}$ pour différentes températures (sans fente $\frac{1}{4}^{\circ}$). Epaisseur du SRO entre 40 et 50nm.

Néanmoins, la couche de SRO ne couvre pas l'entière surface du Pt et les zones non couvertes sont susceptibles de favoriser la croissance de la phase pyrochlore (figures 2.36.a et b). En effet, l'image AFM nous montre des grains plutôt lisses de forme allongée qui forment des sortes de méandres séparés par des crevasses. Ces dernières sont profondes d'au moins 20nm, limite de descente de la pointe AFM. Leur organisation semble liée à la structure en marches du Pt/Saphir.

Plusieurs arguments peuvent être avancés pour expliquer la formation de ces trous. D'une part le caractère polaire des plans $(111)_{\text{pc}}$ du SRO avec alternance de plans positivement chargés et de plans négativement chargés peut en être la cause. En outre, l'organisation en marches du Pt peut aussi expliquer la formation de trous si le SRO croît préférentiellement en bord de marche par exemple. Dans la littérature, de tels trous ont été observés [96–99]. Les auteurs expliquent leur présence par la non-stœchiométrie ou la dégradation de la couche de SRO du fait d'une pression en O_2 trop faible et d'une trop haute température [96]. D'autres auteurs parviennent à combler les trous en augmentant l'épaisseur de SRO [97]. Ce n'est pas notre cas.

Pour tenter de comprendre la formation de ces trous et par la suite l'éviter, nous avons fait varier T_{substrat} et P_{O_2} pendant le dépôt sans résultat concluant. Diminuer T_{substrat} a pour effet de diminuer légèrement la densité de trous. Diminuer P_{O_2} à 15mTorr ou l'augmenter à 250mTorr a peu d'effet sur la densité des trous et fait apparaître des phases non désirées. La présence de ces trous ne semble donc pas être due à un problème de stœchiométrie ou de dégradation du SRO.

On a également augmenté la densité de nucléation en début de croissance en jouant sur la fréquence de répétition des tirs laser sans supprimer complètement les trous. D'une part, la fréquence de répétition des tirs laser a été élevée à 10Hz pendant toute la durée de la croissance de SRO, et d'autre part pour les 400 premiers tirs (sur 2600), elle a été fixée à 100Hz puis redescendue à 2Hz pour le reste de la croissance. La densité des trous est effectivement réduite mais on observe la présence d'aspérités de 15 à 20nm de hauteur. De plus, l'orientation $(111)_{pc}$ n'est plus la seule observée. La nucléation semble donc jouer un rôle dans la formation de ces trous. Ceci peut être lié à la structure en marches du Pt/Saphir.

Enfin, un recuit à haute température sous O_2 ne change rien à la présence des trous. Il apparaît alors très difficile d'éliminer ces trous tout en conservant l'orientation $(111)_{pc}$ unique. Une piste à creuser serait l'augmentation de la fréquence de répétition des tirs laser, piste qui a donné les résultats les plus prometteurs.

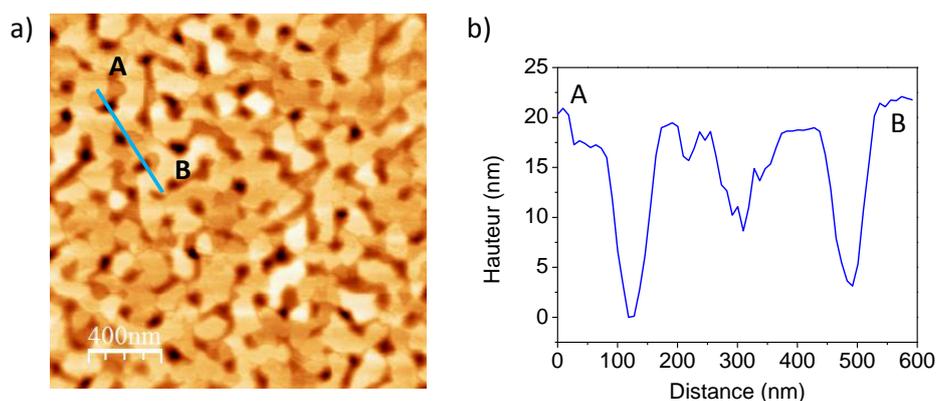


Figure 2.36 : a) Image AFM en mode contact de l'empilement SRO/Pt/Saphir (épaisseur 50nm). b) Profil en hauteur du point A au point B.

En résumé, la texture cristalline du SRO sur Pt/Saphir est contrôlée par les paramètres du dépôt. Il apparaît possible d'obtenir une orientation cristalline hors du plan unique en épitaxie sur le Pt. Néanmoins, des trous susceptibles de faire toute l'épaisseur de la couche sont présents sur toute la surface du SRO. Il semble que la structure en marches du Pt soit la cause de la présence de ces tranchées. Pour valider cette hypothèse, il faudrait modifier cette organisation en marches et regarder l'effet sur la croissance.

2.4.1.3. Le dépôt de PZT

Bien que les résultats obtenus en croissance concernant la couche de SRO soient très prometteurs du fait de la possibilité d'obtenir uniquement l'orientation $(111)_{pc}$ en épitaxie sur le saphir, la présence de trous profonds susceptibles de laisser découverte la surface de Pt laisse penser que le LSMO sera plus efficace pour obtenir une phase pérovskite pure. Nous allons maintenant étudier la croissance du PZT sur LSMO et l'effet des paramètres de dépôt ($T_{substrat}$ et E_{laser}). Nous parlerons également brièvement de la croissance sur SRO. La fréquence de répétition des tirs laser et la pression en O_2 sont fixées à 2Hz et 170mTorr, respectivement.

Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si

L'ajout de la couche tampon LSMO sur Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si permet d'obtenir uniquement la phase pérovskite. En effet, aucun pic correspondant à la phase pyrochlore n'est présent sur le diagramme de DRX hors du plan (figure 2.37). Deux orientations de la phase pérovskite sont visibles : la (110) et

la (001) [100]. Le pic (110) du LSMO était également visible sur le diagramme DRX du LSMO/Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si mais pas le pic (001). On retrouve une FWHM élevée pour la rocking curve autour du pic (001) du PZT, de 14,5°, du fait de la rugosité du substrat. Les conditions de dépôt ne permettent pas de moduler la texture du PZT. On est encore une fois dans le cas d'une croissance contrôlée par le substrat.

La topographie du PZT dépend surtout de T_{substrat} . Plus T_{substrat} est élevée et plus la rugosité RMS est importante. La rugosité la plus basse obtenue est de 12nm. Aucun lien n'a été mis en évidence entre la forme des grains et les paramètres de dépôt. Le profil en surface est plutôt lié à celui de la surface du substrat avant dépôt (figure 2.38).

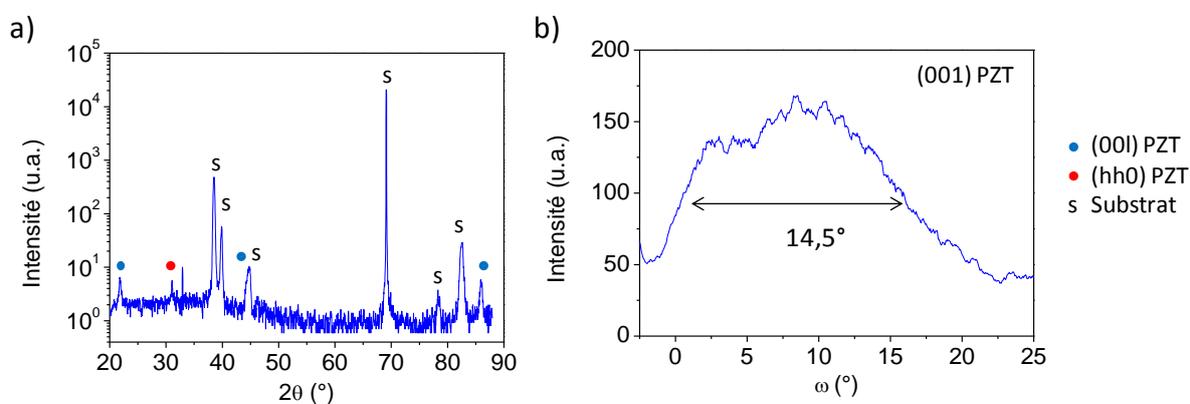


Figure 2.37 : a) Diagramme DRX hors du plan d'un empilement PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si. b) Rocking curve autour du pic (001) du PZT de l'empilement PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si.

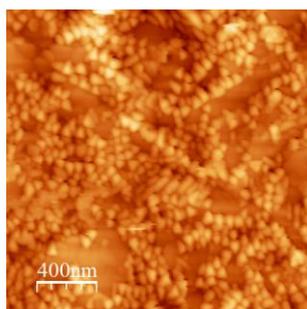


Figure 2.38 : Image AFM en mode contact d'un empilement PZT/LSMO/Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si (89% (001) et 11% (110)).

Pt/Saphir

Comme précédemment, la phase pyrochlore disparaît complètement lorsque la couche de LSMO est ajoutée avant le dépôt de PZT sur Pt/Saphir (figure 2.39.a). Le SRO ne s'avère pas aussi efficace. Des traces de pyrochlore sont encore visibles lorsqu'il est utilisé comme couche tampon (figure 2.40). La présence de cette phase s'explique par le fait que le SRO ne couvre pas l'entière surface du Pt. On peut extrapoler qu'en l'absence des trous sur la surface de SRO, la phase pyrochlore serait absente et que l'unique phase présente serait la pérovskite. En outre, trois orientations cristallines sont adoptées par la couche de PZT dans sa phase pérovskite sur LSMO et SRO : (001), (110) et (111), orientations que l'on retrouve également pour la couche tampon (figures 2.39.a et 2.40). La FWHM de la rocking curve autour du pic (001) du PZT est autour de 1° pour le PZT déposé sur LSMO/Pt/Saphir et SRO/Pt/Saphir.

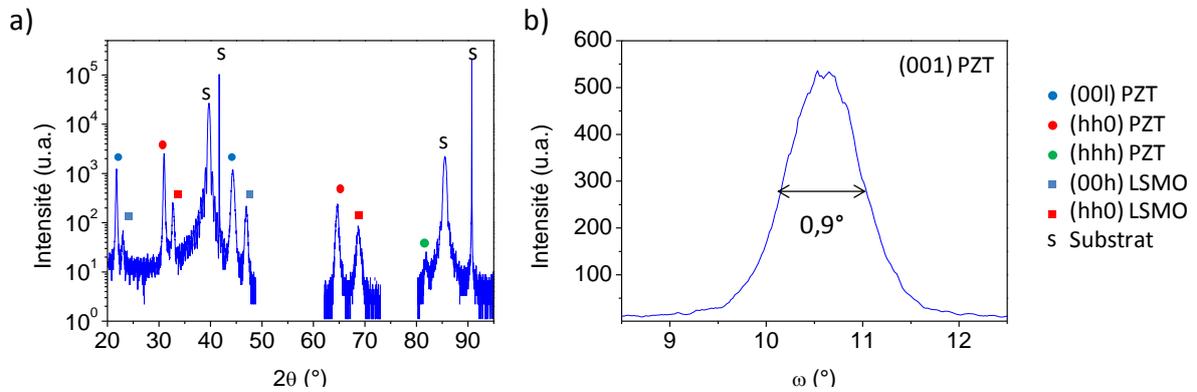


Figure 2.39 : a) Diagramme DRX hors du plan d'un empilement PZT(190nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir. b) Rocking curve autour de pic (001) du PZT de l'empilement PZT(190nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir.

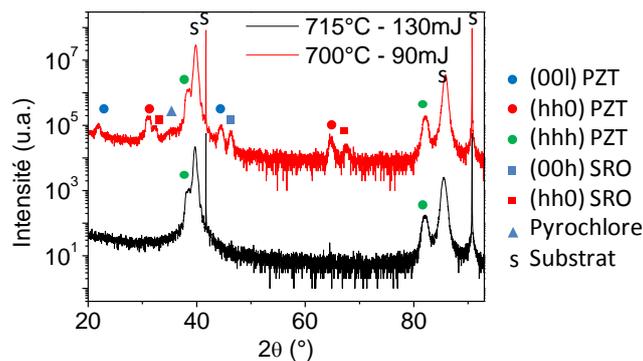


Figure 2.40 : Diagramme DRX hors du plan d'empilements PZT(110nm)/SRO(20nm)/Pt/Saphir qui présentent des textures cristallines différentes (sans fente ¼°) (courbe noire : (111)_{pc} – courbe rouge : (111)_{pc}-(110)_{pc}-(001)_{pc}) (les conditions de dépôt données dans la légende sont celles du SRO, celles du PZT étant fixées : $T_{\text{substrat}}=570^{\circ}\text{C}$ - $E_{\text{laser}}=108\text{mJ}$).

Si l'on fixe les conditions de dépôt de la couche de LSMO et donc que l'on fixe sa texture cristalline et sa morphologie, T_{substrat} et E_{laser} pendant le dépôt de PZT n'ont aucun effet sur la texture cristalline du PZT. En effet, d'après les figures 2.41.a et b, la texture cristalline du PZT reste à peu près constante : 80% (001) et 20% (110), lorsque le substrat est le Pt/Saphir. Cette texture est celle adoptée par la couche tampon LSMO. Au contraire, si l'on fixe les conditions de dépôt de la couche de PZT et que l'on varie celles du LSMO sur Pt/Saphir pour moduler sa texture cristalline, on remarque que le PZT présente alors une texture cristalline similaire à celle du LSMO (figure 2.41.c). Le même lien entre texture de la couche tampon et celle de PZT est observé dans le cas de PZT sur SRO. En effet, lorsque le SRO présente une texture cristalline multiple ou, à l'inverse, unique, la couche de PZT adopte elle aussi une texture multiple ou unique, respectivement (figure 2.40). La couche de PZT, indépendamment des paramètres de dépôt adopte donc la texture cristalline de la couche tampon. Sa croissance est ainsi principalement gouvernée par l'état de surface de l'électrode inférieure, sa structure et sa texture cristalline. La disparition de la pyrochlore peut effectivement s'expliquer par la structure de type pérovskite des couches tampon qui favorise la croissance de structure similaire. Le fait qu'il s'agisse d'oxyde peut aussi impliquer une meilleure accroche du PbO en surface, et donc favoriser la croissance de la phase pérovskite.

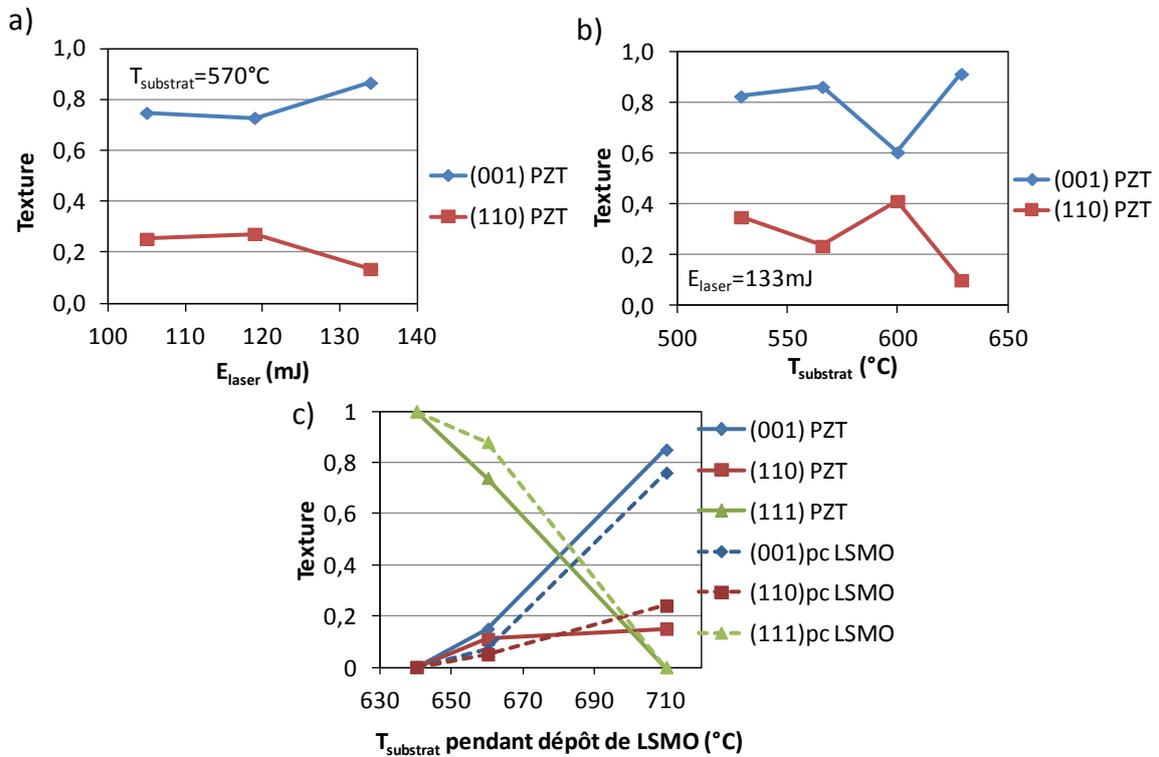


Figure 2.41 : Texture cristalline d'empilements PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir en fonction a) de E_{laser} et b) de $T_{substrat}$ pendant le dépôt de PZT. Les conditions de dépôt du LSMO sont fixées ($T_{substrat}=630^\circ\text{C} - E_{laser}=119\text{mJ}$). c) Texture cristalline d'empilements PZT(180nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir en fonction de $T_{substrat}$ pendant le dépôt de LSMO, les conditions de dépôt du PZT étant fixées ($T_{substrat}=570^\circ\text{C} - E_{laser}=120\text{mJ}$). Les deux dépôts sont effectués à la suite, sans remise à l'air.

En outre, la forme des grains de PZT sur LSMO est liée à la texture cristalline de ce dernier. En effet, sur la figure 2.42 sont représentées les images AFM pour différentes textures cristallines du PZT déposé sur LSMO/Pt/Saphir. On y voit que la forme des grains orientés (111) est triangulaire tandis que celle des grains orientés (001) et (110) est aplatie et allongée respectivement, la proportion de chacune de ces formes étant directement en lien avec la texture du PZT. La même observation a été faite pour le LSMO sur Pt/Saphir (figure 2.34.a). Dans la littérature, on trouve également un lien similaire entre forme des grains et texture cristalline pour une couche mince de STO [73, 75, 94]. Ces trois formes de grains sont moins évidentes à distinguer sur les images AFM du PZT/SRO/Pt/Saphir (figure 2.43). On reconnaît par ailleurs l'organisation en méandres du SRO avec parfois des trous pouvant aller jusqu'à 30nm de profondeur. Les rugosités RMS du PZT déposé sur LSMO/Pt/Saphir et SRO/Pt/Saphir varient entre 2 et 8nm. La rugosité RMS augmente avec $T_{substrat}$ et E_{laser} pendant le dépôt de PZT.

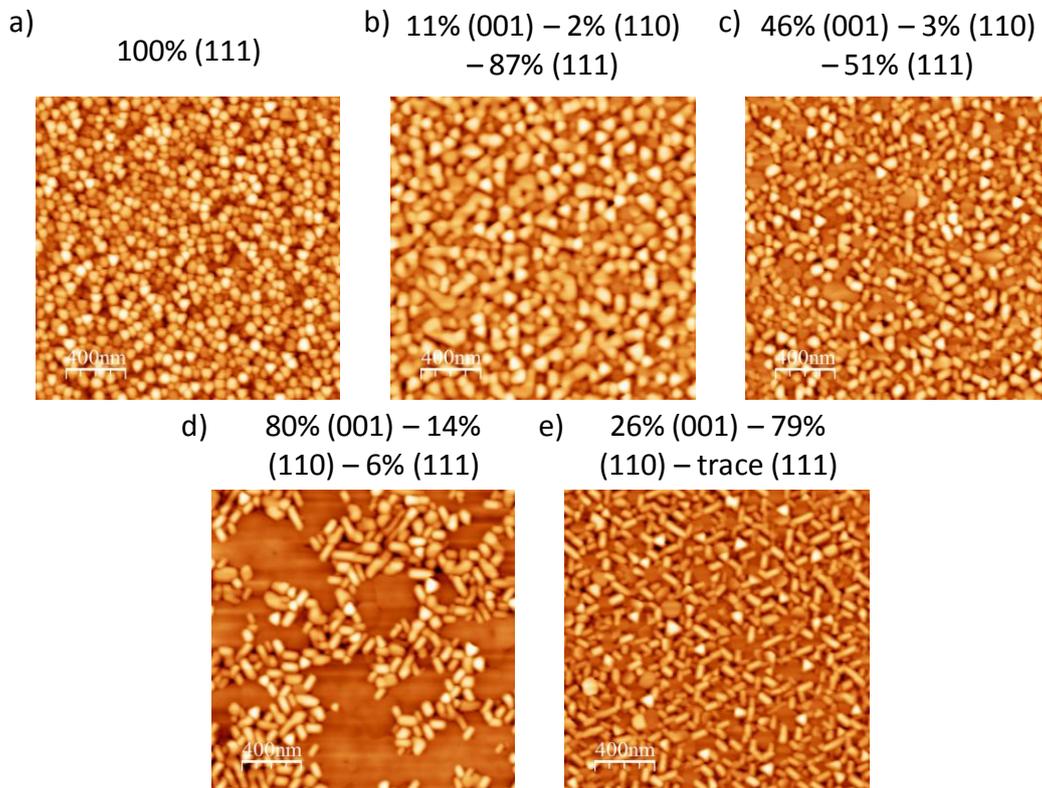


Figure 2.42 : Images AFM en mode contact d'empilements PZT/LSMO/Pt/Saphir pour différentes textures cristallines du PZT, indiquées au dessus de chaque image.

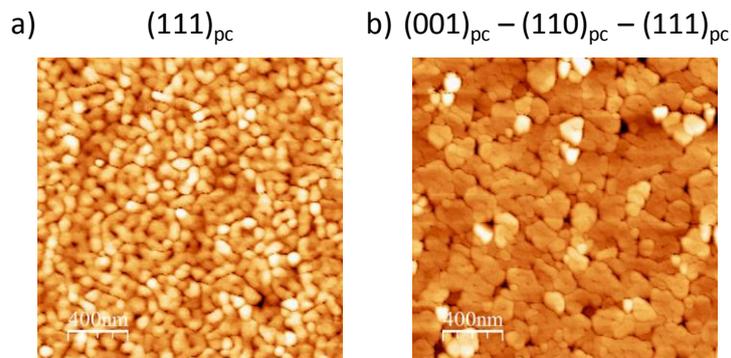


Figure 2.43 : Images AFM en mode contact d'empilements PZT/SRO/Pt/Saphir pour différentes textures de PZT a) 100% $(111)_{pc}$ et b) $(001)_{pc} - (110)_{pc} - (111)_{pc}$.

En résumé, la croissance du PZT est principalement gouvernée par la texture et la morphologie de la couche tampon. Seule la rugosité peut être modulée à l'aide des paramètres de dépôt. Lorsque le LSMO est utilisé comme couche tampon, la phase pyrochlore est totalement inexistante. Quant à la couche tampon SRO, le fait que le mouillage sur Pt ne soit pas total n'assure pas la disparition complète de la pyrochlore. L'avantage d'utiliser le substrat Pt/Saphir réside dans le fait qu'il est possible de moduler la texture et la morphologie de la couche tampon, à l'inverse du substrat Pt/Au/Pt-Ta/SiO₂/Si. On peut ainsi obtenir la texture cristalline voulue du PZT. Malheureusement, il apparaît difficile d'obtenir l'orientation $(111)_{pc}$ unique dans le cas du LSMO, alors que l'on ne parvient pas à recouvrir la totalité de la surface du Pt avec le SRO $(111)_{pc}$. Une contamination au Pb du Pt préalablement au dépôt de la couche tampon est certainement à l'origine de la difficulté à obtenir

l'orientation $(111)_{pc}$ unique. En effet, PbO en surface du Pt (111) favorise la croissance de l'orientation (001) .

2.4.1.4. La contamination au Pb

Alors que les conditions de dépôt sont identiques, nous n'obtenons pas uniquement l'orientation $(111)_{pc}$ du SRO lorsque le dépôt de SRO est suivi du dépôt de PZT, alors que c'était le cas lorsque le SRO était la seule couche déposée. Cette non-reproductibilité nous a fait penser à une possible contamination du substrat Pt/Saphir préalable au dépôt de SRO.

Cette contamination peut avoir plusieurs origines. D'une part, le nettoyage de la cible de PZT, qui est réalisé avant tout dépôt lorsque l'échantillon est en position reculée, peut entraîner le dépôt d'oxyde de plomb (PbO) sur les parois de l'enceinte et sur le substrat. D'autre part, afin d'avoir accès à l'électrode basse pendant les mesures électriques, on utilise un masque en Si qui permet de cacher une partie du Pt pendant le dépôt. Le même masque peut être réutilisé plusieurs fois.

Afin de déterminer s'il y a contamination et quelle peut en être la cause, nous plaçons dans l'enceinte des substrats Pt/SiO₂/Si. Ces substrats sont chauffés à 650°C et sont maintenus à cette température pendant environ 30min sous 170mTorr en O₂. Deux substrats verront le nettoyage de la cible de PZT, alors que le porte-échantillon est en position reculée, deux autres ne verront pas ce nettoyage. Pour chacun de ces deux couples, on placera sur l'un des substrats le masque qui cache une partie de la surface, masque ayant été utilisé pour des dépôts précédents. Ces échantillons sont ensuite analysés en AES.

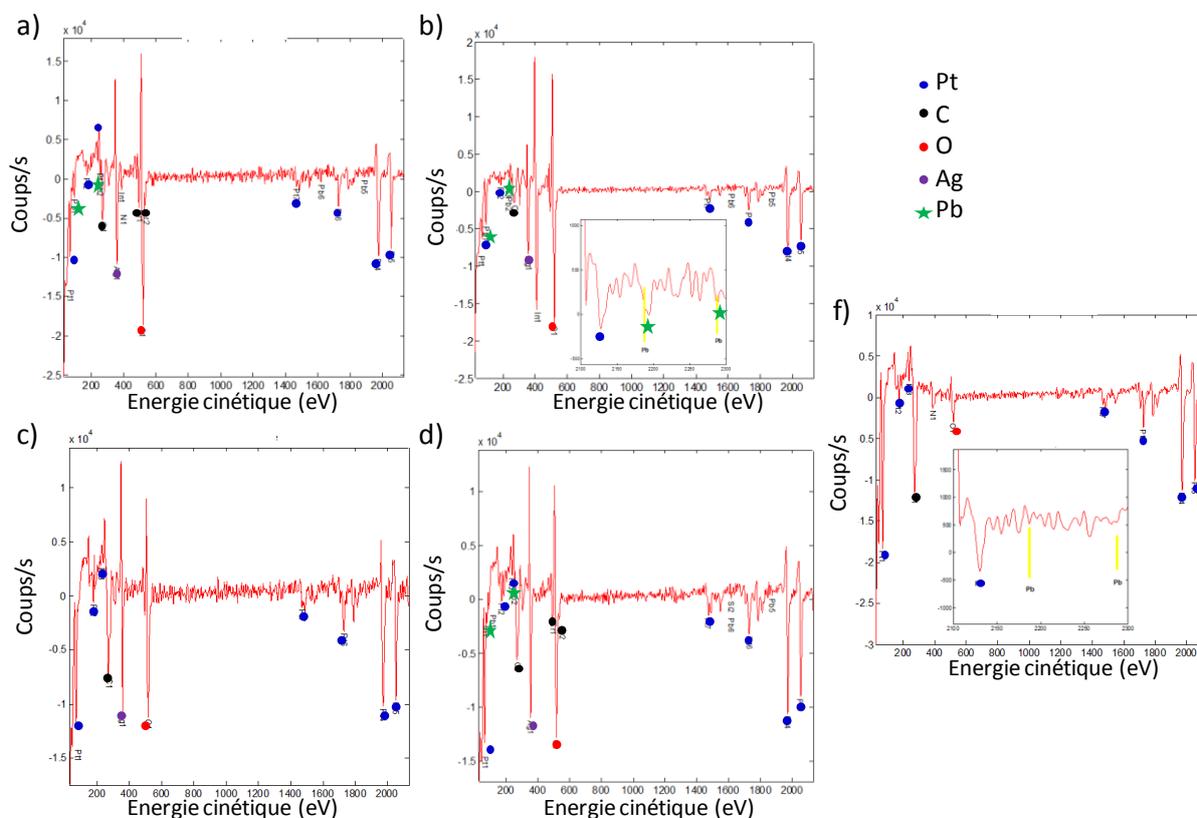


Figure 2.44 : Spectre Auger des substrats Pt/SiO₂/Si a) ayant vu le nettoyage de la cible de PZT et sans masque, b) ayant vu le nettoyage de la cible de PZT et avec masque, c) n'ayant pas vu le nettoyage de la cible de PZT et sans masque, d) n'ayant pas vu le nettoyage de la cible de PZT et avec masque, et f) le substrat de référence n'ayant pas vu la chambre de dépôt.

D'après la figure 2.44, le spectre Auger du substrat n'ayant pas été introduit dans la chambre de dépôt ne présente pas de pic correspondant au Pb mais seulement les pics correspondant au Pt, au C et à l'O, la présence des deux derniers éléments étant due à la contamination atmosphérique. Quand le substrat est chauffé dans la chambre de dépôt et qu'il voit le nettoyage de la cible de PZT, avec ou sans la présence du masque en Si, des pics correspondant au Pb apparaissent. Par contre, si le substrat ne voit pas le nettoyage et que le masque n'est pas mis en place, aucun pic de Pb n'est visible. En présence du masque, on devine des pics de Pb de faible intensité. Ces résultats montrent que lorsque la cible de PZT est nettoyée alors que le substrat est présent dans la chambre, du Pb, certainement sous forme d'oxyde du fait du caractère oxydant de l'atmosphère, se dépose à sa surface. Sans nettoyage de la cible de PZT, la contamination est inexistante si le masque n'est pas mis en place. Lorsque le masque est présent et qu'il a déjà vu des dépôts de PZT, la contamination au Pb est présente bien que dans des proportions moindres.

Le PbO adsorbé de manière incontrôlée à la surface du substrat pendant le nettoyage de la cible de PZT semble être la cause d'une orientation préférentielle (001) majoritaire obtenue pour le PZT /LSMO/Pt/Saphir et de la difficulté d'obtenir l'orientation (111)_{pc} pour le LSMO et le SRO. En effet, sans nettoyage du PZT, la couche de LSMO présentait soit l'orientation (111)_{pc} majoritaire soit l'orientation (110)_{pc} majoritaire. Dès que le substrat a vu le nettoyage du PZT, le LSMO présentait l'orientation (001)_{pc} majoritaire. En outre, dans la littérature, le PbO est utilisé comme couche tampon pour favoriser la croissance de l'orientation (001) du PZT [86, 87, 101, 102]. En effet, le PbO présente l'orientation (100) lorsqu'il est déposé sur Pt (111), que ce soit par sol-gel ou pulvérisation. Cette texture du PbO impliquerait la même texture pour le PZT [87]. Une autre explication avancée est qu'un excès en PbO est nécessaire pour la nucléation du PZT (001) [86].

Par la suite, pour éviter cette contamination, les dépôts des couches tampons sont réalisés sans nettoyage préalable de la cible de PZT. Une remise à l'air est effectuée afin de reculer l'échantillon et de nettoyer la cible de PZT entre le dépôt de la couche tampon et du PZT. En outre, le masque en Si est changé après chaque dépôt de PZT. Avec cette nouvelle procédure de dépôt, les couches tampons et donc le PZT présentent, sauf accident, l'orientation majoritaire (111)_{pc} qui est celle ayant le moins de désaccord de maille avec le Pt (111). Il apparaît alors possible de trouver les conditions de dépôt pour obtenir une couche de LSMO et une couche de SRO ayant pour seule orientation l'orientation (111)_{pc}, et ainsi obtenir une couche de PZT uniquement orientée (111). Néanmoins, il reste pour SRO à régler le problème des trous en surface qui favorisent la croissance de la phase pyrochlore.

Pour assurer une bonne reprise de croissance du PZT sur les couches tampons, aucune précaution particulière n'est à prendre dans le cas du LSMO. Le LSMO est déposé sur le substrat. L'échantillon est ensuite refroidi avant la remise à l'air. On remet ensuite la chambre sous vide et on monte la température jusqu'à la température de dépôt du PZT avant d'introduire l'O₂ dans la chambre. Pour la couche de SRO, il est nécessaire d'introduire l'O₂ avant de monter en température.

Enfin, sur les spectres Auger, en dehors des pics issus du substrat et des contaminations atmosphériques et au Pb, on remarque des pics correspondant à l'Ag. Il apparaît alors que l'Ag est présent dans la laque que l'on utilise pour coller le substrat sur le porte échantillon de la PLD diffuse en partie sur le substrat Pt.

2.4.2. La structure du PZT

La structure du PZT sur Pt/Saphir va maintenant être présentée plus en détail. En effet, elle joue un rôle essentiel en ce qui concerne les propriétés physiques du matériau. Notamment, les interfaces entre les différentes couches de l'empilement sont importantes. De plus, une meilleure connaissance de cette structure peut nous aider à mieux comprendre la croissance du PZT et ainsi donner des pistes pour un meilleur contrôle ultérieur.

2.4.2.1. La structure du PZT sur LSMO (80%(001)-20%(110))/Pt/Saphir

La structure du PZT sur LSMO/Pt/Saphir avec l'orientation 80% (001) – 20% (110) a été étudiée plus en détail. L'échantillon étudié a été réalisé avant la mise en place de la procédure de dépôt qui permet d'éviter la contamination au Pb, ce qui explique la texture cristalline obtenue. Afin de pouvoir réaliser de la diffraction dans le plan sous incidence rasante, l'épaisseur de PZT est de 50nm.

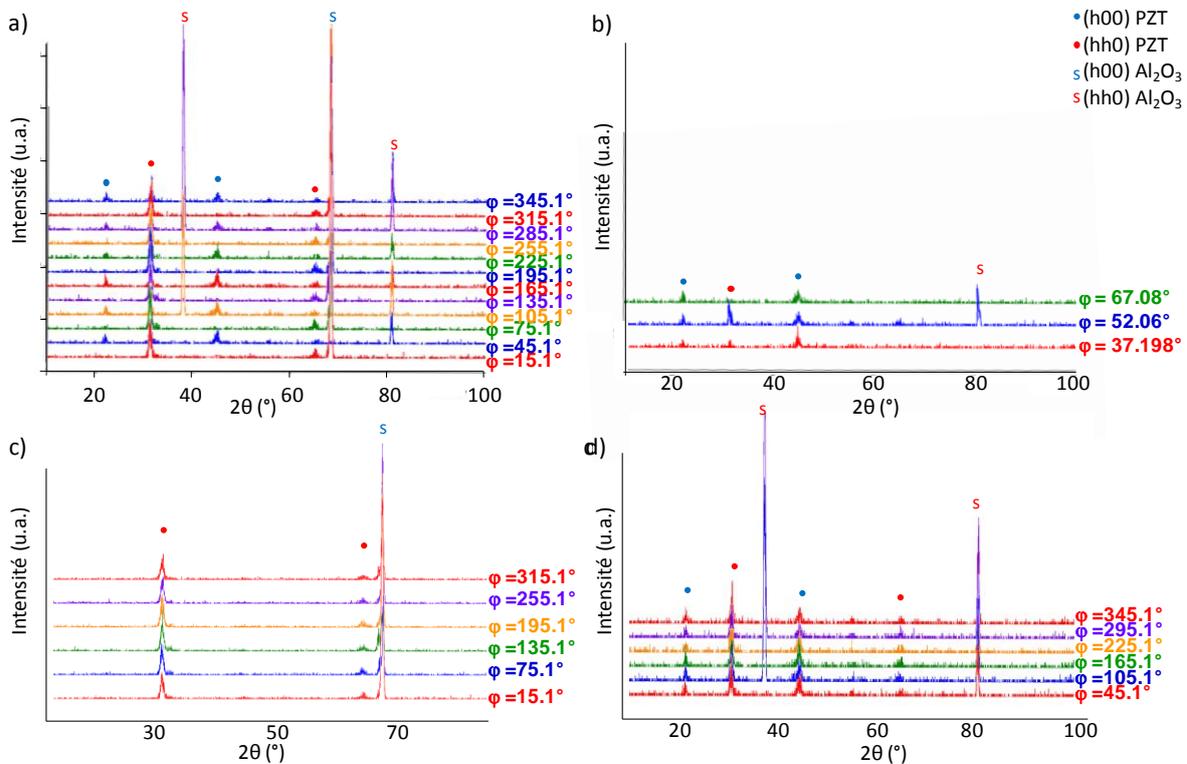


Figure 2.45 : Diagrammes DRX dans le plan d'un empilement PZT(50nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir.

Sur les diagrammes de diffraction dans le plan, on voit les pics de diffraction correspondant au saphir et ceux correspondant au PZT (figure 2.45). Les pics issus de la couche de Pt et de la couche de LSMO ne sont pas visibles. Ceci peut s'expliquer par une trop faible intensité diffractée ou par des couches complètement contraintes dont les pics seraient confondus avec ceux du saphir ou du PZT.

Sur ces différents diagrammes, on peut voir premièrement que, dans le plan, l'orientation (110) du PZT s'aligne avec l'orientation (100) du saphir (figures 2.45.a et c). En faisant varier ϕ , on remarque que ces deux orientations reviennent tous les 60° à partir de $15,1^\circ$. De plus, en se décalant de 30° tous les 60° en ϕ , on voit que les orientations (100) et (110) du PZT s'alignent avec l'orientation (110) du saphir (figures 2.45.a et d). Ces deux alignements de l'orientation (110) du PZT, d'une part avec l'orientation (100) du saphir et d'autre part avec l'orientation (110) du saphir, laissent pressentir la présence de deux variants pour cette orientation du PZT dans le plan. Sur le diagramme en ϕ dans le plan du PZT (110), on observe 12 pics distants de 30° présentant une intensité double tous les 60° , soit un pic sur deux (figure 2.46.a). Pour comprendre l'origine de ces 12 pics, il faut considérer

l'orientation hors du plan (001), qui est perpendiculaire à l'orientation (110) dans le plan. Elle possède une symétrie d'ordre 4, qui, combinée à la symétrie d'ordre 3 du Pt (111), implique la présence de 12 pics sur le diagramme en φ du PZT (110) (figure 2.46.b). Pour expliquer la double intensité un pic sur deux, il faut considérer l'orientation hors du plan (110) perpendiculaire non seulement à l'orientation (001) dans le plan mais aussi à l'orientation (-110) dans le plan, orientation équivalente à l'orientation (110) et qui possède donc le même angle de diffraction. Le plan (110) présente une symétrie d'ordre 2, qui, combinée à la symétrie d'ordre 3 du Pt (111), implique la présence de 6 pics sur le diagramme en φ du PZT (110) (figure 2.46.c). On obtient alors 12 pics provenant de l'épitaxie des grains (001) et 6 pics provenant de l'épitaxie des grains (110). Ces 6 pics sont aux mêmes positions angulaires que 6 des 12 pics provenant de l'épitaxie des grains (001) et entraînent donc une intensité double un pic sur deux. Il existe alors un variant (110) du PZT dans le plan associé à l'orientation (001) hors du plan. Ce variant est aligné avec l'orientation (100) du saphir dans le plan. Il existe un deuxième variant (110) du PZT dans le plan associé à l'orientation (110) hors du plan. Il est aligné avec l'orientation (110) du saphir dans le plan qui est décalée de 30° en φ par rapport à l'orientation (100) dans le plan. On peut alors déduire les relations d'épitaxie suivantes :

- Variant 1 : $(001)_{\text{PZT}} // (111)_{\text{Pt}} // (001)_{\text{saphir}}$ et $[110]_{\text{PZT}} // [0-11]_{\text{Pt}} // [210]_{\text{saphir}}$
- Variant 2 : $(110)_{\text{PZT}} // (111)_{\text{Pt}} // (001)_{\text{saphir}}$ et $[-110]_{\text{PZT}} // [1-21]_{\text{Pt}} // [-1-10]_{\text{saphir}}$

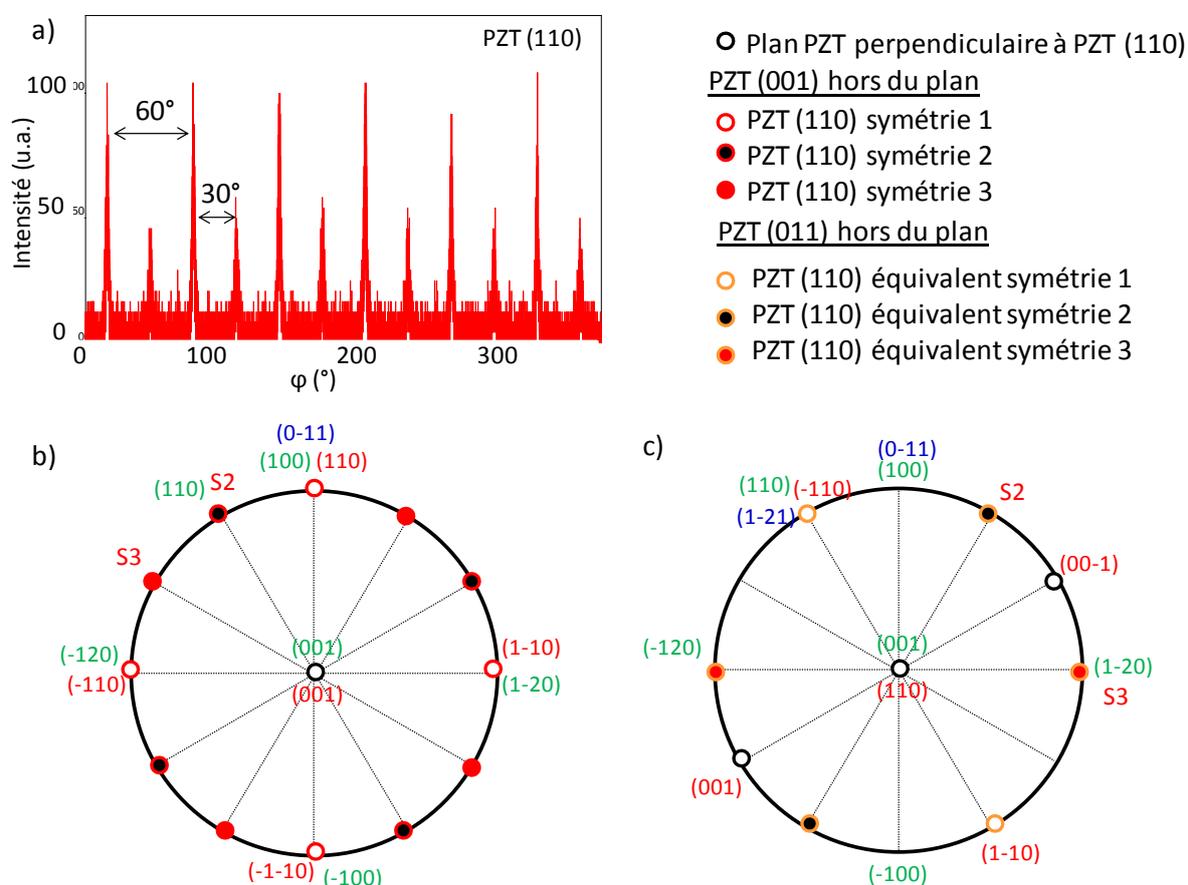


Figure 2.46 : a) Diagramme en φ dans le plan de PZT (110). Projections stéréographiques associées b) plan (001) du PZT hors du plan et c) plan (110) du PZT hors du plan. Légende : en vert : les plans du saphir, en bleu : les plans du Pt, et en rouge : les plans du PZT.

Deuxièmement, des pics de diffraction issus du PZT sont visibles à d'autres φ que ceux précédemment cités (figure 2.45.b). À $37,2^\circ$, $52,1^\circ$ et $67,1^\circ$ en φ , les pics issus du plan (100) du PZT

sont visibles. En outre, à $52,1^\circ$, les pics issus du plan (110) du PZT et du plan (110) du saphir sont également présents. En effectuant un diagramme en φ de l'orientation (200) du PZT, on obtient 18 pics organisés en triplets. Chaque triplet est distant de 60° par rapport aux triplets voisins. Pour chaque triplet, les trois pics sont distants de 15° (figure 2.47.a). L'orientation (100) dans le plan est perpendiculaire à l'orientation (001) hors du plan. Cette dernière présente une symétrie d'ordre 4, qui combinée à la symétrie d'ordre 3 du Pt (111), implique la présence de 12 pics sur le diagramme en φ du PZT (200) (figure 2.47.b). Elle est donc à l'origine des pics extérieurs des triplets. Les 6 pics centraux peuvent, quant à eux, avoir pour origine une symétrie d'ordre 2 combinée à la symétrie d'ordre 3 du Pt (111). Le plan (110) du PZT convient car il présente une symétrie d'ordre 2 et est perpendiculaire à un plan (100) équivalent, ce qui impliquerait 6 pics sur le diagramme en φ du PZT (200) (figure 2.47.c). Ces plans équivalents sont alignés avec le plan (110) du saphir dans le plan et sont décalés de 15° en φ par rapport à ceux associés à l'orientation (001) du PZT hors du plan. Il existe donc deux variants (100) du PZT dans le plan. Le premier variant est associé à l'orientation (001) du PZT hors du plan et est décalé de 15° par rapport au deuxième variant. Le deuxième variant est associé à l'orientation (110) hors du plan et est aligné dans le plan avec l'orientation (110) du saphir. On en déduit les relations d'épitaxie suivantes :

- Variant 1bis : $(001)_{\text{PZT}} // (111)_{\text{Pt}} // (001)_{\text{saphir}}$ et à 15° dans le plan de $[1-21]_{\text{Pt}} // [-1-10]_{\text{saphir}}$.
- Variant 2bis : $(110)_{\text{PZT}} // (111)_{\text{Pt}} // (001)_{\text{saphir}}$ et $[-110]_{\text{PZT}} // [1-21]_{\text{Pt}} // [-1-10]_{\text{saphir}}$.

Le variant 2 et le variant 2bis constituent le même variant. Il existe donc au total un variant présentant l'orientation (110) hors du plan (variant 2) et deux variants présentant l'orientation (001) hors du plan (variant 1 et variant 1bis). Ces trois variants sont en épitaxie sur le substrat. Le PZT est donc polycristallin, mais chaque grain est en épitaxie sur le substrat.

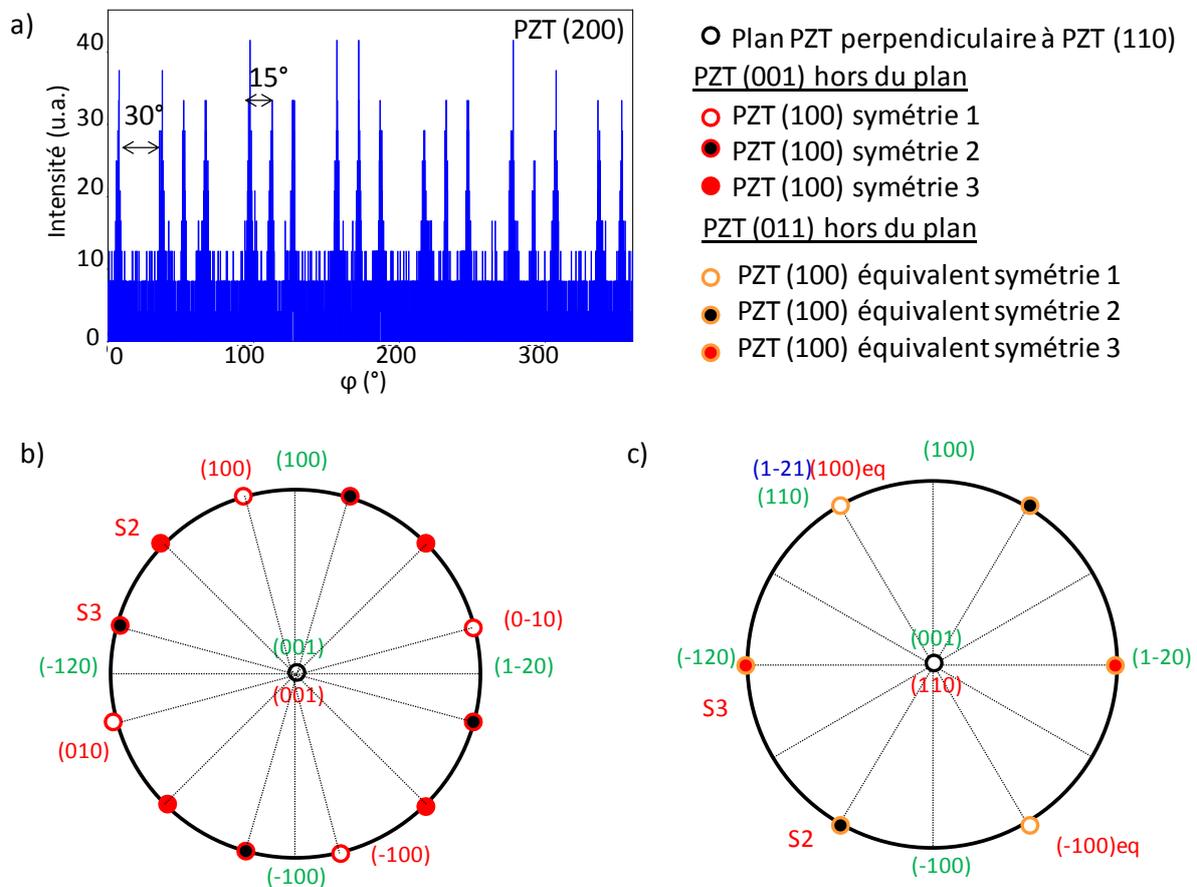


Figure 2.47 : a) Diagramme en ϕ dans le plan de PZT (200). Projections stéréographiques associées b) plan (001) du PZT hors du plan et c) plan (110) du PZT hors du plan. Légende : en vert : les plans du saphir, en bleu : les plans sur Pt, et en rouge les plans du PZT.

L'épitaxie du PZT sur le LSMO est visible sur les images STEM de l'empilement (figure 2.48.a). De plus, la croissance du PZT sur le LSMO est colonnaire avec les grains du PZT qui croissent au dessus de ceux du LSMO (figure 2.48.b). Aucun joint de grains perpendiculaire n'a été vu. On voit sur les images STEM que la largeur des grains de PZT est d'environ 40nm. C'est similaire à ce que l'on voit sur les images AFM du même échantillon.

Les analyses de diffraction dans le plan et hors du plan nous permettent également d'estimer les paramètres de maille du PZT. En se fiant à la diffraction hors du plan pour la mesure du paramètre c , on trouve $c=4,072\pm 0,005\text{\AA}$. Grâce à la diffraction dans le plan, on trouve $a=4,057\pm 0,009\text{\AA}$. Ces deux paramètres sont très proches, ce qui implique une tétragonalité faible du PZT. Ceci peut expliquer pourquoi les pics (001) et (110) ne sont pas dédoublés.

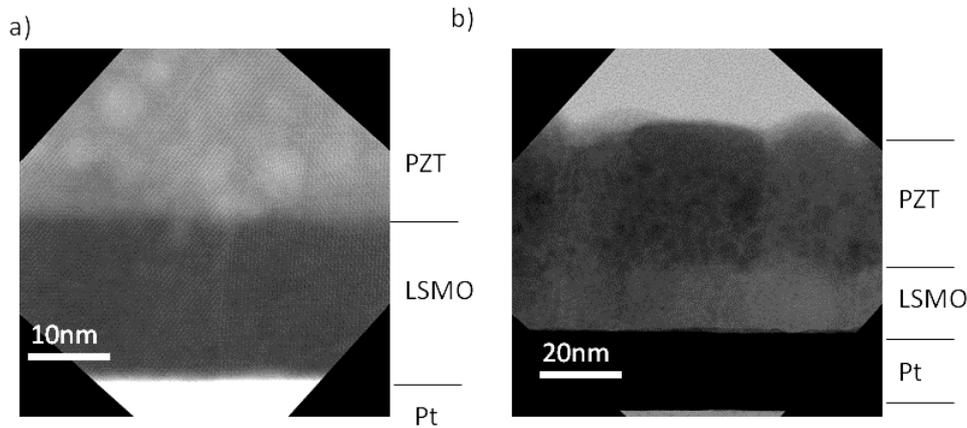


Figure 2.48 : Images STEM de l'empilement PZT (50nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (orientation d PZT : 80% (001) – 20% (110))

L'analyse EDX réalisée sur les coupes TEM de l'empilement nous indique les compositions chimiques suivantes pour le PZT et le LSMO : $\text{Pb}_{0,94}\text{Zr}_{0,56}\text{Ti}_{0,44}\text{O}_7$ et $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{Mn}_{0,72}\text{O}_7$. En parallèle une analyse RBS nous indique les compositions suivantes : $\text{Pb}_{0,92}\text{Zr}_{0,57}\text{Ti}_{0,43}\text{O}_7$ et $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{0,84}\text{O}_7$. Les deux analyses sont plutôt en accord sur la composition du PZT, les deux indiquant une déficience en Pb. Le rapport Zr/Ti est proche de celui de la cible utilisée pour le dépôt, la composition de la cible étant $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3 + 12\%\text{PbO}$. La déficience en Pb peut s'expliquer par la perte de Pb pendant le dépôt sous forme de PbO, bien que la cible présente un excès de Pb pour palier à ce problème. La composition du PZT est proche de la composition morphotropique $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ [22, 25]. Par contre, la composition du LSMO fournie par l'analyse EDX n'est pas du tout celle de la cible utilisée pour le dépôt, la composition de la cible étant $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{MnO}_3$. L'analyse RBS donne quant à elle un rapport Sr/La qui correspond à celui de la cible. Les deux analyses indiquent une déficience en Mn.

2.4.2.2. L'épitaxie du PZT sur LSMO(111)/Pt/Saphir et SRO(111)/Pt/Saphir

Bien qu'obtenue un nombre de fois restreint, une couche de PZT orientée purement (111) a été obtenue sur LSMO/Pt/Saphir et SRO/Pt/Saphir, comme en témoignent les diagrammes DRX des figures 2.49 et 2.50.

Premièrement, en ce qui concerne l'empilement PZT/LSMO/Pt/Saphir, la figure 2.49.a révèle la présence des pics (hhh) du PZT, seuls pics associés au PZT présents sur le diagramme. On repère également un pic de faible intensité correspondant au plan $(222)_{\text{pc}}$ du LSMO. Dans la limite de détection de l'appareil, les couches de PZT et de LSMO de l'empilement considéré présentent donc une unique orientation hors du plan. De plus, le diagramme en φ du plan oblique (112) du PZT révèle la présence de 6 pics distants de 60° , ce qui implique que le PZT est en épitaxie sur le substrat (figure 2.49.b). Le plan (111) du PZT présente une symétrie d'ordre 3, qui, associée à la symétrie du Pt (111), donne 6 pics sur le diagramme en φ . De même, le diagramme en φ du plan oblique (104) du LSMO présente 6 pics espacés de 60° . Le plan $(001)=(111)_{\text{pc}}$ du LSMO possède une symétrie d'ordre 6, ce qui implique la présence de 6 pics sur le diagramme en φ . Les pics issus du plan (112) du PZT sont alignés avec ceux issus du plan (104) du LSMO, eux-mêmes alignés avec les pics issus du plan (113) du Pt. Ils sont donc décalés de 30° par rapport au plan (104) du saphir. On en déduit les relations d'épitaxie suivantes (figure 2.49.c) : $(111)_{\text{PZT}} // (111)_{\text{pcLSMO}} // (111)_{\text{Pt}} // (001)_{\text{saphir}}$ et $[0-11]_{\text{PZT}} // [110]_{\text{LSMO}} // [0-11]_{\text{Pt}} // [210]_{\text{saphir}}$.

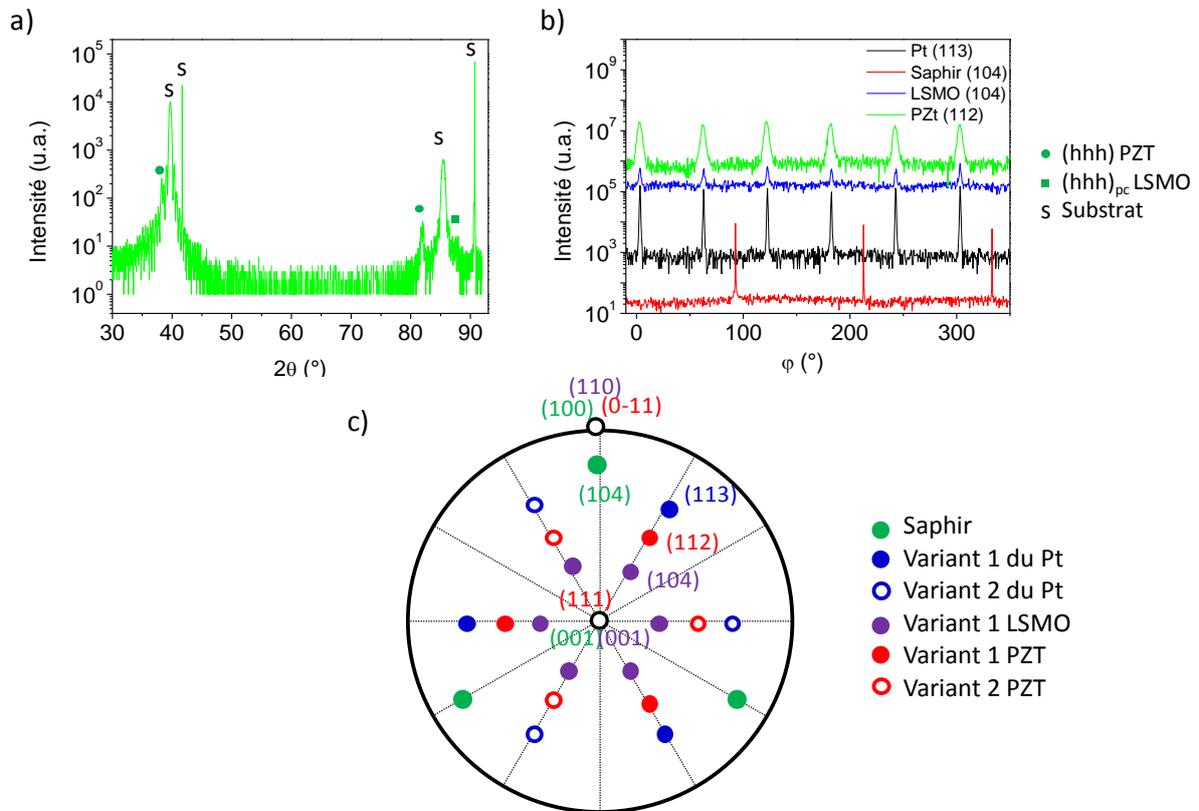


Figure 2.49 : a) Diagramme DRX hors du plan d'un empilement PZT(111)/LSMO(111)_{pc}/Pt(111)/Saphir. b) Diagramme en ϕ associé (courbe rouge : plan oblique (104) du saphir, courbe noire : plan oblique (113) du Pt, courbe bleue : plan oblique (104) du LSMO et courbe verte : plan oblique (112) du PZT). c) Projection stéréographique associée (en vert : plans du saphir, en bleu : plans du Pt, en violet : plans du LSMO, en rouge : plans du PZT).

Deuxièmement, en ce qui concerne l'empilement PZT/SRO/Pt/Saphir, seuls les pics (hhh) du PZT sont présents sur le diagramme DRX hors du plan (figure 2.50.a). Les pics des plans (hhh)_{pc} du SRO ne sont pas visibles sur le diagramme car ils sont confondus avec les pics (hhh) du Pt. Néanmoins, un diagramme en ϕ du plan oblique (011)_{pc} du SRO montre que l'orientation (111)_{pc} hors du plan est bien présente (figure 2.50.b). Dans la limite de détection de l'appareil, le PZT et le SRO présentent une unique orientation hors du plan. En outre, le diagramme en ϕ du plan oblique (112) du PZT révèle 6 pics distants de 60°, ce qui montre l'épitaxie du PZT sur le substrat (figure 2.50.b). Comme dans le cas précédent, la présence de ces 6 pics est induite par la symétrie d'ordre 3 du plan (111) du PZT associée à celle du plan (111) du Pt. Le diagramme en ϕ du plan oblique (011)_{pc} du SRO présente 6 pics, comme on l'a vu précédemment. Ce nombre s'explique par la symétrie d'ordre 3 du plan (111)_{pc} du SRO associée à la symétrie du plan (111) du Pt. Les pics issus du plan (112) du PZT et ceux issus du plan (011)_{pc} du SRO sont alignés avec ceux issus du plan (113) du Pt. Ils sont donc décalés de 30° par rapport au pic issu du plan (104) du saphir. On en déduit les relations d'épitaxie suivante (figure 2.50.c) : $(111)_{\text{PZT}} // (111)_{\text{pcSRO}} // (111)_{\text{Pt}} // (001)_{\text{saphir}}$ et $[0-11]_{\text{PZT}} // [0-11]_{\text{pcSRO}} // [0-11]_{\text{Pt}} // [210]_{\text{saphir}}$.

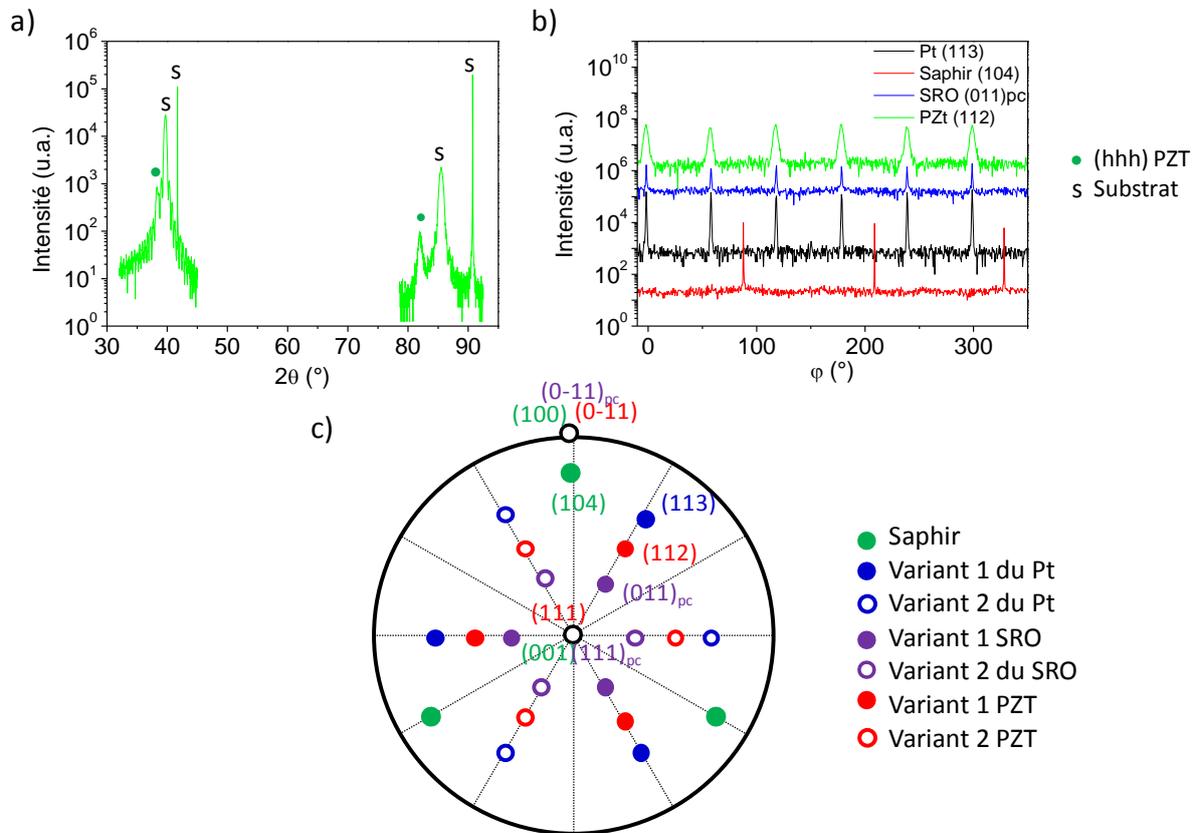


Figure 2.50 : a) Diagramme DRX hors du plan d'un empilement PZT(111)/SRO(111)_{pc}/Pt(111)/Saphir. Une autre mesure n'a montré aucun pic entre 45° et 80°. b) Diagramme en ϕ associé (courbe rouge : plan oblique (104) du saphir, courbe noire : plan oblique (113) du Pt, courbe bleue : plan oblique (011)_{pc} du SRO et courbe verte : plan oblique (112) du PZT). c) Projection stéréographique associée (en vert : plans du saphir, en bleu : plans du Pt, en violet : plans du SRO, en rouge : plans du PZT).

2.5. Résumé

Nous avons vu dans ce chapitre la croissance du PZT sur deux types de substrats Pt (111) : d'une part, un substrat Pt (111) en épitaxie sur saphir plan c qui présente une surface lisse avec des marches organisées de manière aléatoire, et d'autre part, un substrat Pt texturé (111) sur Au/Pt/Ta/SiO₂/Si qui présente une structure très rugueuse et qui tient mal la température de dépôt. Les croissances sur ces deux substrats sont très différentes. Les croissances sur Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si sont gouvernées par l'état de surface du substrat. Les paramètres de dépôt n'ont aucun effet sur la texture et la structure cristalline de la couche. A l'inverse, les croissances sur Pt/Saphir sont dépendantes des conditions de dépôt, sûrement du fait que la surface de Pt présente moins de défauts surfaciques. Le substrat Pt/Saphir permet donc de mieux comprendre les croissances et de mieux contrôler la structure des couches. C'est lui que j'ai choisi pour l'étude des propriétés du PZT puisqu'il permet de réaliser des empilements reproductibles.

De plus, la phase pérovskite du PZT n'est pas favorisée sur Pt (111). En effet, il semble que la structure cubique du Pt favorise la croissance de la phase pyrochlore déficiente en Pb du PZT elle-même de structure cubique. Néanmoins, la présence de défauts surfaciques semblent permettre la croissance de la phase pérovskite dans le cas du substrat Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si. Il est alors nécessaire d'utiliser une couche tampon de type oxyde possédant une structure pérovskite afin de favoriser la croissance du PZT dans sa phase pérovskite. L'utilisation de LSMO permet d'obtenir uniquement cette phase du PZT mais est polycristallin. Le SRO paraît également prometteur, d'autant plus qu'il

est possible de n'obtenir qu'une seule orientation cristalline sur Pt (111), mais le mauvais recouvrement du Pt entraîne la formation de la phase pyrochlore au sein de la phase pérovskite du PZT. La texture du PZT pérovskite est celle de la couche tampon et les conditions de dépôt n'ont pas d'effet. Le PZT est alors polycristallin et la croissance est gouvernée par la structure et la texture de la couche tampon. En effet, malgré la polycristallinité du PZT sur LSMO, les grains de PZT sont en épitaxie sur le substrat.

L'étude des propriétés physiques du PZT ont donc essentiellement été effectuées sur PZT/LSMO/Pt/Saphir. En effet, le Pt/Saphir permet de contrôler la croissance du LSMO et du PZT et donc d'obtenir des échantillons plus reproductibles. Le LSMO, bien que polycristallin, permet d'obtenir de manière certaine la phase pérovskite du PZT sans phase parasite. De plus, les grains de PZT sont en épitaxie sur ce substrat ce qui démontre une qualité cristalline convenable et des interfaces propres. Les grains sont arrangés dans une structure colonnaire.

Dans la suite de la thèse, le PZT sera considéré dans sa phase pérovskite. On précisera lorsque l'on voudra désigner la pyrochlore.

Chapitre 3. Propriétés ferroélectriques et diélectriques

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés ferroélectriques et diélectriques du PZT. En effet, la polarisation ferroélectrique comme la constante diélectrique influencent les courants de fuite. Je vais donc dans ce chapitre m'attarder sur l'analyse des propriétés ferroélectriques et diélectriques à basse fréquence du PZT et d'autres structures comprenant une couche de PZT.

3.1. Les techniques de caractérisation

3.1.1. La structure de test

Afin de pouvoir mesurer les propriétés physiques d'une couche mince ferroélectrique, on est amené à travailler sur une structure de type capacité plane, dans laquelle la couche à caractériser est comprise entre deux électrodes (figure 3.1). Il s'agit également d'une structure utilisée dans de nombreux dispositifs exploitant les propriétés du PZT.

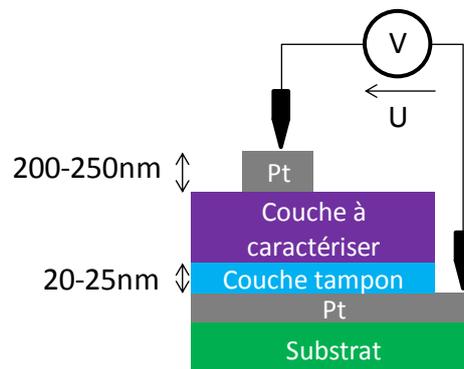


Figure 3.1 : Structure de test pour la mesure des propriétés physiques d'une couche ferroélectrique.

Dans notre cas, le substrat sur lequel est déposée la couche de PZT est métallique. Il s'agit du Pt et il tiendra lieu d'électrode basse. Afin d'avoir accès à cette électrode, on a pris soin de cacher une partie du Pt pendant le dépôt PLD. En outre, les couches tampons utilisées pour la croissance de la phase pérovskite du PZT sont conductrices. Le contact électrique inférieur est donc : couche tampon/Pt.

Pour le contact électrique supérieur ou électrode haute, des contacts de forme rectangulaire ont été déposés sur le dessus de la couche de PZT. Leurs dimensions sont : $250\mu\text{m}$ par $220\mu\text{m}$. Le métal choisi pour ce contact est le Pt, par souci de symétrie avec l'électrode basse. L'utilisation d'un autre métal sera précisée le cas échéant. Le dépôt de l'électrode haute est décrit en annexe 4. Il y a 20 contacts supérieurs sur un même échantillon. Ainsi, pour déterminer les propriétés (capacité, courant de fuite) de l'échantillon considéré, plusieurs contacts sont mesurés entre trois et six fois chacun.

La pointe de mesure est toujours mise en contact avec le Pt (ou autre métal le cas échéant), y compris pour contacter la couche tampon conductrice (LSMO). En effet, le LSMO est moins bon conducteur que le Pt et entraînerait donc des résistances de contact plus élevées.

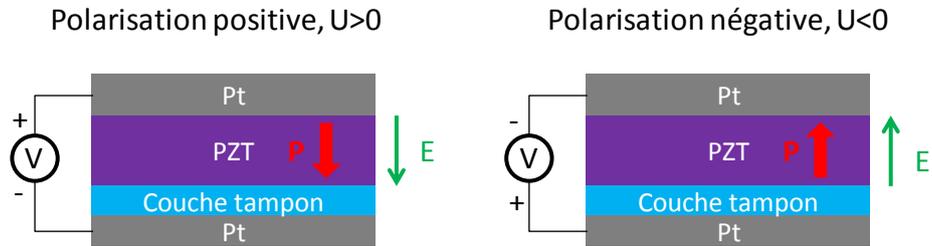


Figure 3.2 : Convention utilisée pour désigner les états de polarisation hors du plan dans les structures capacitives.

Dans la suite de la thèse, on appellera polarisation positive la polarisation associée à $U>0$ et polarisation négative la polarisation associée à $U<0$ (figure 3.2). La polarisation positive pointe donc vers l'électrode du bas, c'est-à-dire vers le substrat, alors que la polarisation négative pointe vers l'électrode du haut.

3.1.2. La mesure de la polarisation

3.1.2.1. Le cycle d'hystérésis : la polarisation en fonction de la tension

Un matériau ferroélectrique présente une hystérésis de polarisation en fonction de la tension. La mesure de la polarisation en fonction de la tension est alors une façon possible de déterminer si le matériau est ferroélectrique. De plus, elle permet en théorie de mesurer la polarisation à saturation (positive : P_s^+ , négative : P_s^-), la polarisation rémanente (positive : P_r^+ , négative : P_r^-), de l'échantillon sous test et d'estimer les champs (ou tensions) coercitifs (positif : E_c^+ ou V_c^+ , négatif : E_c^- ou V_c^-) (figure 3.3.b).

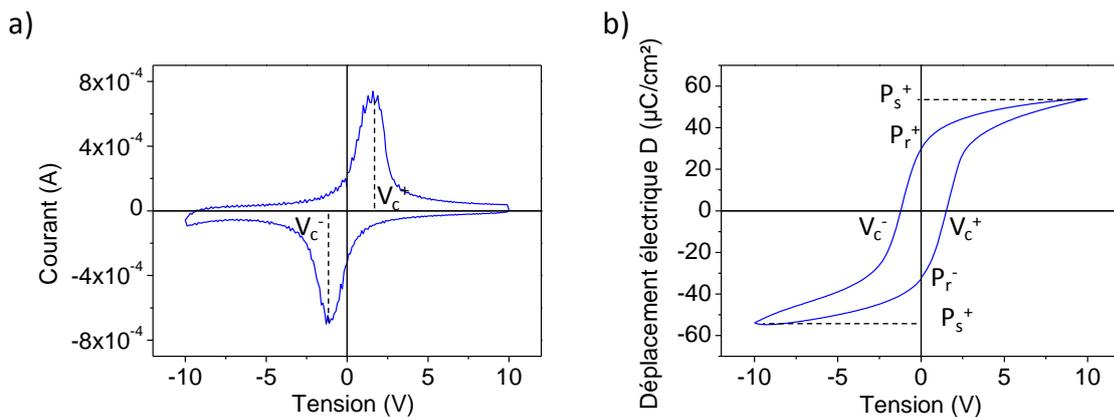


Figure 3.3 : a) Courant qui traverse la couche mince de PZT pendant la mesure de l'hystérésis de polarisation. b) Cycle d'hystérésis de polarisation en fonction de la tension pour une couche de PZT. En réalité, on mesure le déplacement électrique D .

Pour réaliser cette mesure, on utilise l'appareil commercial TF analyser 2000 de AIXACT associé à une station sous pointes. Cet appareil est disponible à Thales Research&Technology, à Palaiseau. Les mesures ont été faites en collaboration avec Aude Leuliet. L'appareil envoie un signal alternatif de tension de forme triangulaire composé de 4 signaux bipolaires séparés de 1s (figure 3.4). Le premier signal sert à polariser l'échantillon négativement. Le second signal mesure le cycle d'hystérésis en partant d'un état de polarisation négatif. A la fin du cycle, on arrive à un état de polarisation négatif. Le troisième signal polarise l'échantillon positivement. Le quatrième signal mesure le cycle d'hystérésis en partant d'un état de polarisation positif. A la fin du cycle, on arrive à un état de

polarisation positif. Pour obtenir le cycle d'hystérésis complet, il faut prendre la deuxième moitié du cycle 2 et la deuxième moitié du cycle 4 (figure 3.4). Cette courbe sera appelée dans la suite de la thèse : cycle d'hystérésis classique.

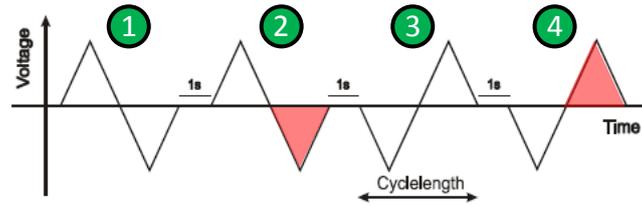


Figure 3.4 : Signal envoyé par le TF Analyser pour la mesure du cycle d'hystérésis ferroélectrique [103].

La mesure de polarisation par le TF Analyser est en fait une mesure indirecte. En effet, c'est le courant qui traverse l'échantillon sous l'effet de l'application de la tension qui est mesuré et qui est converti en polarisation. En effet, le renversement de la polarisation entraîne la création d'un flux de charges dans le circuit extérieur, d'où la présence de deux pics de courant aux tensions de renversement de la polarisation (figure 3.3.a). En l'absence d'autre source de courant, on a ainsi [29]:

$$\frac{dP(t)}{dt} = j(t) \quad (3.1)$$

avec P la polarisation et j la densité de courant.

Pour obtenir la polarisation, il suffit donc d'intégrer la densité de courant. Par ce moyen, on obtient en fait la variation de polarisation entre l'état initial et l'état à l'instant t [29]:

$$\Delta P(t) = \int_0^t j(t) dt \quad (3.2)$$

Dans le cas réel, le renversement de la polarisation n'est pas la seule source de courant. En effet, il existe ce que l'on appelle des courants de fuite qui proviennent du fait que la conductivité électrique de l'isolant n'est pas strictement nulle. En outre, dans les isolants soumis à une tension alternative, il existe une autre source de courant appelée courant de déplacement qui est induit par les variations de champ électrique. Ainsi, le courant total dans l'échantillon est :

$$j(t) = j_{fuite}(t) + j_{dep}(t) + j_{pol}(t) \quad (3.3)$$

soit

$$j(t) = \sigma(t)E(t) + \epsilon_0 \epsilon_{stat} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial t} \quad (3.4)$$

avec j_{fuite} la densité de courant de fuite, j_{dep} la densité de courant de déplacement, j_{pol} la densité de courant associée au retournement de la polarisation, σ la conductivité électrique, E le champ électrique, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_{stat} la permittivité linéaire du ferroélectrique, P la polarisation.

Si les fuites sont négligeables, la méthode de mesure précédemment décrite permet de mesurer indirectement le déplacement électrique :

$$D(t) = \epsilon_0 \epsilon_{stat} E(t) + P(t) \quad (3.5)$$

avec D le déplacement électrique.

Dans les faits, en particulier pour les couches minces de PZT, les courants de fuite ne sont pas toujours négligeables et entraînent une surestimation de la polarisation rémanente. Pour s'affranchir

des courants de fuite dans la mesure de la polarisation, une autre technique est couramment utilisée : Positive Up Negative Down (PUND).

3.1.2.2. Positive Up Negative Down (PUND)

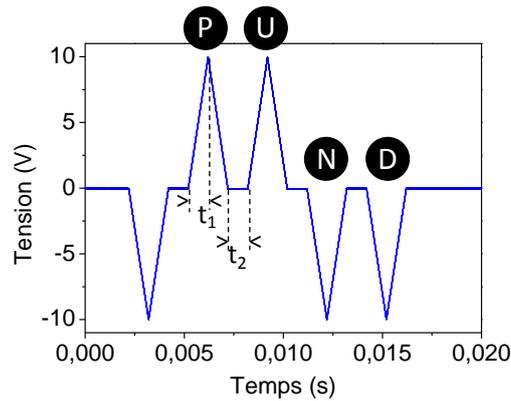


Figure 3.5 : Signal de tension PUND.

La mesure PUND consiste à envoyer plusieurs impulsions de tension de forme triangulaire sur l'échantillon et à mesurer le courant qui traverse la couche ferroélectrique (figure 3.5). Une première impulsion négative sert à polariser négativement la couche ferroélectrique. L'amplitude doit donc être supérieure à la tension coercitive. Après t_2 , une deuxième impulsion positive d'une durée $2t_1$ (impulsion P) est envoyée. Elle retourne la polarisation. Une troisième impulsion de même durée (impulsion U) est envoyée après un temps t_2 . Elle n'implique pas de retournement, excepté si la polarisation n'est pas saturée ou se relaxe pendant t_2 . Ainsi le courant mesuré pendant l'impulsion P est la somme du courant de fuite, du courant de retournement et du courant de déplacement alors que le courant mesuré pendant l'impulsion U est la somme du courant de fuite et du courant de déplacement. En soustrayant le courant mesuré pendant l'impulsion U au courant mesuré pendant l'impulsion P, on obtient le courant dû uniquement au retournement de la polarisation. En intégrant ce courant, d'après (3.2), on obtient la polarisation. De la même façon, deux impulsions négatives sont envoyées sur l'échantillon, permettant ainsi d'obtenir la polarisation opposée. La courbe de polarisation obtenue est appelée dans la suite de la thèse : cycle d'hystérésis PUND (figure 3.6.a). En outre, si l'on intègre le courant de l'impulsion P et de l'impulsion N, on obtient le cycle d'hystérésis classique obtenu avec la méthode détaillée dans le paragraphe précédent (figure 3.6.b).

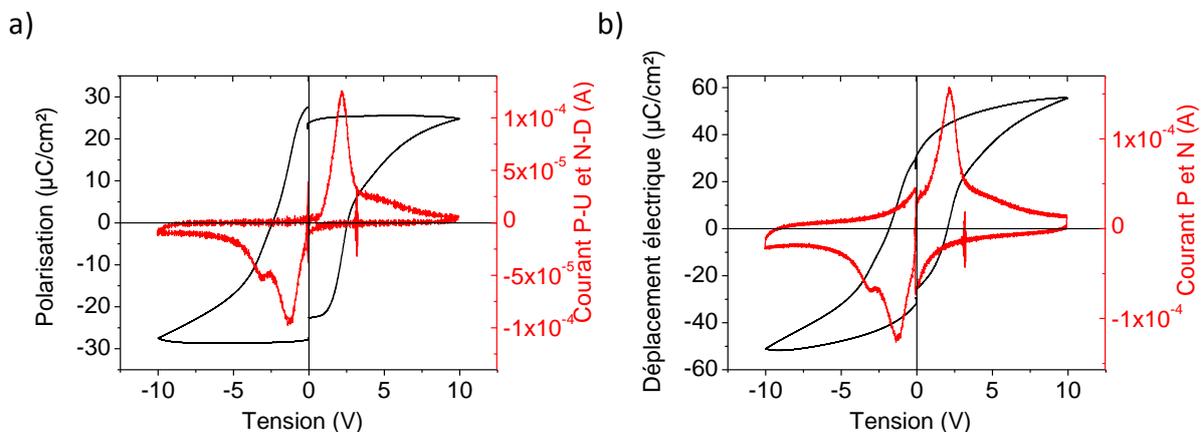


Figure 3.6 : Cycle d'hystérésis mesuré par PUND a) en intégrant les courants P-U et N-D et b) en intégrant les courants P et N.

La mesure PUND a été réalisée au sein de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), en collaboration avec Nicolas Baboux. Le système de mesure est composé d'un générateur synthétisé arbitraire WF1966 de NF Corporation, d'un amplificateur de courant Keithley 428, d'un oscilloscope Nicolet Integra 40 de National Instruments et d'une station sous pointes munie d'une enceinte fermée que l'on peut mettre sous vide. La température de la chambre peut être modulée (refroidie et augmentée) et l'intérieur de l'enceinte est protégé de la lumière extérieure. C'est le générateur synthétisé arbitraire qui envoie le signal de la figure 3.5. L'amplificateur augmente le signal de courant mesuré. L'oscilloscope permet de visualiser le signal de tension et le courant généré.

3.1.3. La mesure de la constante diélectrique

Les deux techniques précédentes nous permettent d'obtenir des informations sur le caractère ferroélectrique de la couche mince ainsi que sur la valeur de la polarisation et des champs coercitifs. Néanmoins, elles ne donnent pas accès à la valeur de la constante diélectrique. Pour cela, il faut réaliser des mesures de capacité en fonction de la tension.

On peut considérer pour les dimensions de nos échantillons que la capacité peut être calculée à partir de la formule du condensateur plan :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (3.6)$$

avec C la capacité, A la surface des électrodes, ϵ_r la constante diélectrique et d l'épaisseur de la couche mince.

La capacité mesurée est ainsi reliée à la constante diélectrique de la couche ferroélectrique. Néanmoins, cette relation néglige la diffusion latérale du champ électrique au niveau du bord des électrodes (« fringing field »). Si l'on souhaite la prendre en compte, il faut considérer la formule de Palmer [104] :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r WL}{d} \left(1 + \frac{d}{\pi W} \left(1 + \ln \left(\frac{2\pi W}{d} \right) \right) \right) \left(1 + \frac{d}{\pi L} \left(1 + \ln \left(\frac{2\pi L}{d} \right) \right) \right) \quad (3.7)$$

où

$$A = W * L$$

Or, d'après le tableau de la figure 3.7, pour des épaisseurs de diélectrique inférieures à 400nm, l'erreur faite en utilisant la formule (3.6) est inférieure à 1%. La capacité due aux effets de bord est donc négligeable dans notre cas et la constante diélectrique sera extraite des mesures de capacité à l'aide de la formule (3.6).

Epaisseur (nm)	Capacité (3.6) (F)	Capacité (3.7) (F)	Différence relative
50	5,84E-09	5,85E-09	0,15%
100	2,92E-09	2,93E-09	0,29%
150	1,95E-09	1,96E-09	0,42%
200	1,46E-09	1,47E-09	0,54%
250	1,17E-09	1,18E-09	0,66%
300	9,74E-10	9,81E-10	0,78%
350	8,34E-10	8,42E-10	0,89%
400	7,30E-10	7,37E-10	1,00%

Figure 3.7 : Tableau comparatif de la capacité calculée selon (3.6) et (3.7) pour différentes épaisseurs de diélectrique avec $\epsilon_r=600$ et $A=250*220\mu m^2$.

La mesure de la capacité a été effectuée au sein de l'IEF. L'équipement de mesure est composé d'une station sous pointes, la mesure étant réalisée en mode deux pointes (figure 3.1), d'un instrument SMU Keithley 2400 et d'un capacimètre 3532-50 LCR HiTester de Hioki.

Le capacimètre envoie vers l'échantillon un signal alternatif sinusoïdal de faible amplitude. Ce signal est modifié en amplitude et en phase lorsqu'il traverse l'échantillon. Le capacimètre récupère alors le signal en sortie de l'échantillon et, par comparaison avec le signal d'entrée, en déduit l'impédance Z et la phase θ du matériau entre les électrodes. Typiquement, la fréquence f du signal alternatif est de 100kHz et son amplitude U_{ac} de 30mV, amplitude qu'il faut garder petite par rapport au champ coercitif du ferroélectrique étudié. Il s'agit d'une mesure à basse fréquence, l'appareil pouvant envoyer un signal de 42Hz à 1MHz.

Pour déduire la capacité des mesures d'impédance et de phase, on modélise la couche ferroélectrique par une capacité C en parallèle avec une résistance R_p , la capacité représentant l'aspect diélectrique de la couche et la résistance représentant les fuites électriques au travers de la couche (figure 3.8).

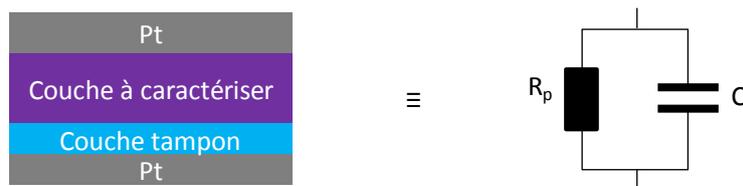


Figure 3.8 : Schéma électrique équivalent de l'empilement Pt/PZT/LSMO(SRO)/Pt.

Les formules permettant d'accéder à C et R_p sont les suivantes :

$$C = \frac{\sin\theta}{|Z|\omega} \quad (3.8)$$

$$R_p = \frac{|Z|}{\cos\theta} \quad (3.9)$$

avec ω la pulsation.

Pour obtenir la capacité en fonction de la tension, on ajoute au signal du capacimètre une tension continue à l'aide du Keithley 2400. Ainsi, on effectue un aller-retour entre une tension minimale négative et une tension maximale positive, supérieures en valeur absolue à la tension coercitive. Les mesures de capacité en température ont été effectuées sous vide dans un cryostat. Les électrodes de Pt ont été contactées à l'aide de fils d'or micro-soudés. Pour un ferroélectrique, la forme de la courbe obtenue est celle de la figure 3.9.a.

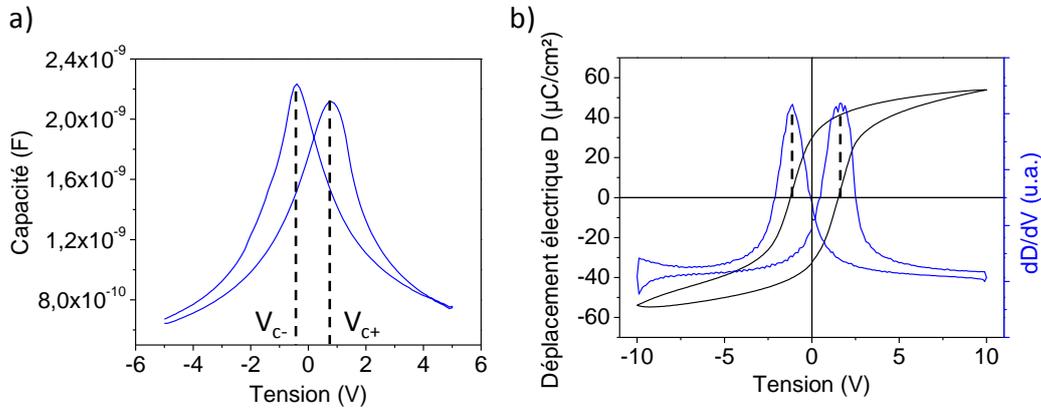


Figure 3.9 : a) Courbe de la capacité en fonction de la tension pour une couche ferroélectrique de PZT (170nm - $U_{ac}=30mV - f=100kHz$). b) Cycle d'hystérésis classique d'une couche de PZT et sa dérivée par rapport à la tension ($f=1kHz$).

Cette forme particulière aux matériaux ferroélectriques s'explique de la manière suivante. On sait que la capacité est définie comme suit [59, 105] :

$$C = \frac{\partial Q}{\partial V} \quad \text{et} \quad Q = DA \quad (3.10) \text{ et } (3.11)$$

donc $C = \frac{A \partial D}{d \partial E}$ avec $V = Ed$ (3.12) et (3.13)

Et donc, d'après (3.5) :

$$C = \frac{A}{d} \epsilon_0 \epsilon_{stat} + \frac{A \partial P}{d \partial E} \quad (3.14)$$

On remarque d'après (3.14) que la capacité en fonction de la tension représente la dérivée du cycle d'hystérésis par rapport à la tension, à une constante près, d'où la forme en papillon du cycle C-V (figure 3.9.b).

D'après la formule (3.6), l'incertitude de mesure de la constante diélectrique d'après la mesure de la capacité est surtout liée à l'incertitude de mesure de l'épaisseur de la couche de PZT qui est réalisée par ellipsométrie (voir annexe 3). En effet, l'incertitude de mesure de l'impédancemètre ainsi que la dispersion des valeurs de capacité mesurées sur un même échantillon s'avèrent faibles comparées à l'incertitude de mesure de l'épaisseur (entre 5 et 10%).

3.2. PZT sur Pt

Les méthodes de mesure étant maintenant présentées, je vais détailler les résultats obtenus pour une couche de PZT. Je m'attarderai particulièrement à comprendre l'effet des courants de fuite sur la mesure de la polarisation et comment diminuer cet effet. Les cycles d'hystérésis seront présentés en détail ainsi que la mesure de la capacité et des paramètres qui entrent en jeu. Je commenterai également de l'effet de la température sur les propriétés ferroélectriques et diélectriques et je finirai par étudier l'effet de la structure de la couche de PZT sur les propriétés diélectriques. Cette étude est réalisée en lien avec l'étude des courants de fuite qui seront le sujet du chapitre suivant, la

polarisation ferroélectrique et les propriétés diélectriques jouant un rôle dans la conduction électrique.

3.2.1. La mesure de la polarisation : le problème des courants de fuite

On a vu précédemment qu'il existe deux techniques pour mesurer la polarisation d'une couche ferroélectrique :

- La mesure classique du cycle d'hystérésis. On applique une tension alternative triangulaire à l'échantillon et on mesure le courant généré. Le courant est ensuite intégré pour obtenir le déplacement électrique. On obtient le cycle d'hystérésis classique.
- La mesure PUND. Plusieurs impulsions triangulaires de tension sont envoyées sur l'échantillon et on mesure le courant généré à chaque impulsion. En soustrayant intelligemment les différents courants, on parvient à obtenir uniquement le courant de polarisation. En l'intégrant, on obtient la polarisation corrigée du courant de fuite et du courant de déplacement. La courbe associée est appelée cycle d'hystérésis PUND.

Nous considérons ici un échantillon Pt/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir ayant la texture cristalline suivante : 40% (001) – 30% (110) – 30% (111). Le PZT déposé sur LSMO est ferroélectrique comme le prouve le cycle d'hystérésis classique à 1kHz (figure 3.10) et le cycle d'hystérésis PUND à 250Hz (figure 3.11.c). Les pics de courant correspondant au retournement de la polarisation sont bien visibles sur les deux figures. Le cycle d'hystérésis classique possède des extrémités arrondies. Il est également tourné, c'est-à-dire que la pente après retournement n'est pas nulle. A l'inverse, les extrémités du cycle d'hystérésis PUND sont très peu arrondies et, après retournement, la pente est nulle.

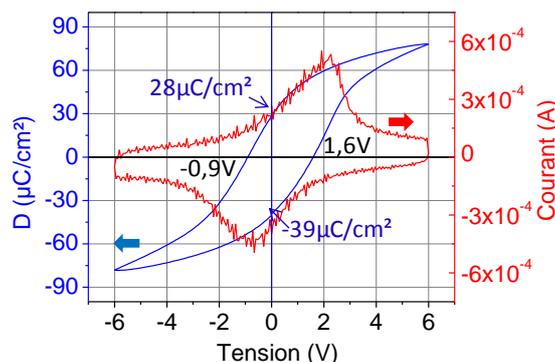


Figure 3.10 : Polarisation (courbe bleue) et courant associé (courbe rouge) en fonction de la tension mesurée avec le TF Analyser 2000 à 1kHz sur Pt/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt (texture cristalline : 40% (001) – 30% (110) – 30% (111)).

L'aspect redressé ou tourné du cycle a pour origine les courants de déplacement qui sont pris en compte dans le calcul de la polarisation du cycle d'hystérésis classique mais pas dans celui du cycle d'hystérésis PUND. De ce fait, la mesure PUND ne nous permet pas d'avoir accès à la valeur de la permittivité statique (équation (3.5)). L'aspect arrondi des extrémités du cycle classique, quant à lui, a pour origine la contribution des courants de fuite dans la mesure de la polarisation. Sur la courbe de courant (figure 3.10), on voit en effet que le courant ne retombe pas à 0 après retournement. Ceci entraîne une surestimation de la polarisation. On mesure en effet $P_r^+ = 28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $P_r^- = -39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sur le cycle classique ($V_{\text{max}} = 6\text{V}$) et $P_r^+ = 25,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $-28,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sur le cycle PUND ($V_{\text{max}} = 10\text{V}$). Les champs coercitifs obtenus ne sont pas tout à fait similaires pour les deux cycles, certainement parce

que la fréquence de mesure n'est pas identique. Pour le cycle classique, on obtient 1,6V (107kV/cm) et -0,9V (-60kV/cm), tandis que pour le cycle PUND, on obtient 2,25V (150kV/cm) et -1,23V (-82kV/cm). Les valeurs obtenues pour les polarisations et les champs coercitifs sont en accord avec la littérature [55, 102, 106–111].

Il est notable que les deux cycles sont décentrés par rapport 0, d'une part car la polarisation négative est supérieure à la polarisation positive et, d'autre part, car le champ coercitif positif est supérieur au champ coercitif négatif en valeur absolue. Ceci s'explique par l'existence de champs électriques internes qui modifient la valeur du champ vu par la couche de PZT et déplacent ainsi le cycle d'hystérésis. Ces champs internes peuvent avoir diverses origines : alignement des dipôles électriques dû aux défauts, écrantage des charges de polarisation en volume ou écrantage des charges en surface [57, 110, 112–114]. Dans notre cas, ces champs électriques internes sont pointés vers l'électrode du haut, étant donné que le milieu est décalé vers les tensions positives.

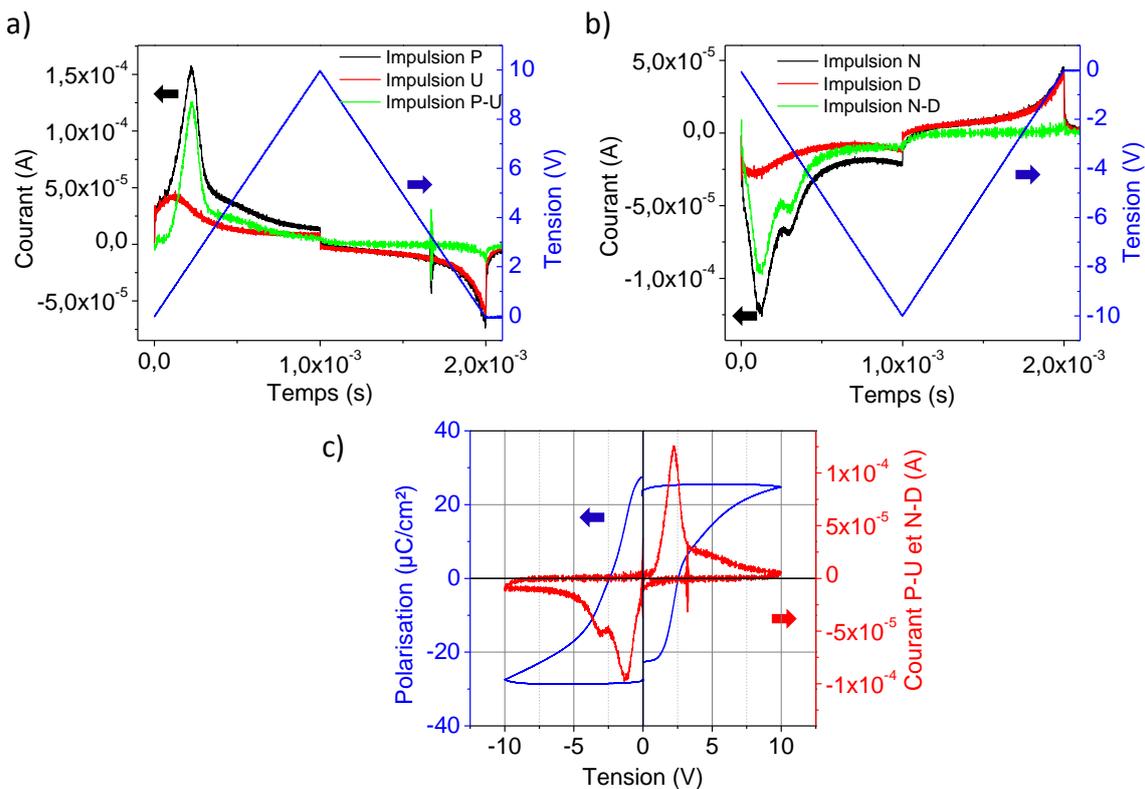


Figure 3.11 : Courant mesuré pendant la mesure PUND a) pour les impulsions P et U b) pour les impulsions N et D ($t_1=t_2=1\text{ms}$). c) Cycle d'hystérésis PUND et courant associée ($f=250\text{Hz}$).Empilement : Pt/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (texture cristalline : 40% (001) – 30% (110) – 30% (111)).

En outre, le cycle PUND n'est pas fermé à 0V (figure 3.11.c). Ceci est dû au fait que l'aire intégrée pendant l'impulsion positive et celle intégrée pendant l'impulsion négative ne sont pas tout à fait égales. Une telle asymétrie peut provenir de polarisations positives et négatives différentes dues à la présence de champs internes. D'autre part, si l'on regarde plus attentivement le courant retranché des courants de fuite et de déplacement (figure 3.11.a et b - courbe verte), on s'aperçoit qu'il n'est pas tout à fait nul à la fin du pic de retournement et qu'il tend même à augmenter à la fin de l'impulsion. Ceci semble être dû aux fuites qui ne sont pas tout à fait égales pendant les impulsions P et U et pendant les impulsions N et D, respectivement. Le courant de fuite n'est donc pas bien corrigé lorsque l'on retranche le courant mesuré pendant l'impulsion U (D) à celui mesuré pendant l'impulsion P (N). De ce fait, les extrémités du cycle d'hystérésis PUND sont légèrement arrondies. Il

apparaît alors que la correction apportée par la mesure PUND à la polarisation n'est pas complètement efficace pour d'affranchir de la totalité des courants de fuite.

Les mesures du cycle d'hystérésis par la méthode classique et par la méthode PUND mènent aux mêmes conclusions en ce qui concerne la présence de champs électriques internes au sein de la couche de PZT. L'avantage de la mesure PUND est de s'affranchir d'une grande partie des courants de fuite dans la mesure de la polarisation. Par contre, elle ne permet pas d'avoir accès à la permittivité statique.

3.2.2. La saturation de la polarisation et population de domaines

La tension maximale appliquée pendant la mesure PUND a un effet sur la valeur de la polarisation rémanente. Elle augmente lorsque l'amplitude augmente (figure 3.12). La polarisation n'est donc pas saturée pour les tensions inférieures à 10V. De plus, si l'on regarde les courants mesurés lors de l'envoi des impulsions sur l'échantillon (figures 3.11.a et b), on voit bien le pic correspondant au retournement pendant les impulsions P et N mais également un pic plus élargi pour les impulsions U et D. Ceci peut être dû à deux choses. Premièrement, la polarisation n'est pas saturée et il reste des domaines non retournés qui se retournent pendant les impulsions U et D. Deuxièmement, la polarisation s'est relaxée pendant le temps t_2 . En effet, en 1ms, la polarisation peut se relaxer partiellement ou totalement [115, 116]. A 10V, qui est la tension maximale utilisée pour la mesure PUND, nous ne sommes donc pas assurés d'avoir atteint la saturation de la polarisation.

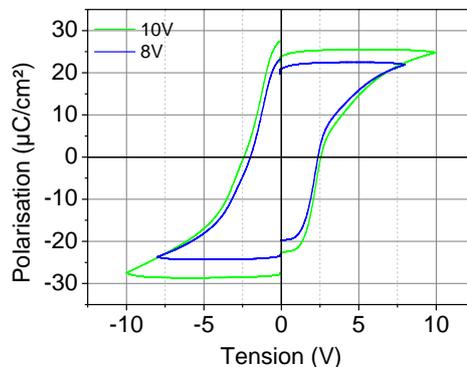


Figure 3.12 : Cycle d'hystérésis PUND pour $V_{max}=10V$ et $V_{max}=8V$ ($f=250Hz$). Empilement : Pt/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (texture cristalline : 40% (001) – 30% (110) – 30% (111)).

En observant plus attentivement les courants mesurés pendant le cycle PUND, on remarque que le pic de retournement de polarisation est dédoublé (figures 3.11.a et b - courbe verte). Ceci est nettement visible pour la polarisation négative (figure 3.11.b), un peu moins pour la polarisation positive (figure 3.11.a). On lit les valeurs de tensions coercitives suivantes : 2,25V (150kV/cm) et 4,78V (318,7kV/cm) pour la polarisation positive et -1,23V (-82kV/cm) et -3,1V (-206,7kV/cm) pour la polarisation négative. Un tel dédoublement a déjà été vu pour une céramique de PZT de composition proche de nos couches minces [117]. Deux explications à ce dédoublement sont avancées.

Premièrement, il peut y avoir deux populations de domaines qui présentent chacune une tension coercitive spécifique. Ces deux populations peuvent se former par exemple lorsque l'échantillon a déjà subi des retournements de polarisation et que la distribution des contraintes résiduelles devient inhomogène. Dès lors, la tension coercitive peut être différente d'un grain à l'autre [117, 118]. Deuxièmement, l'application d'un champ électrique provoque à la fois un retournement des domaines à 180° et un retournement des domaines à 90° . Le retournement des domaines à 180° est

dû à la seule action du champ électrique alors que le retournement des domaines à 90° est dû à la compression mécanique induite par l'action du champ électrique. En effet, lorsqu'un domaine ferroélectrique subit une compression, les charges électriques tendent à se rapprocher du centre de la maille. A partir d'une certaine contrainte, elles se placent sur la ligne perpendiculaire, d'où un retournement à 90°. La tension seuil pour ces deux modes de retournement est différente d'où l'apparition de deux tensions coercitives. Les contraintes résiduelles internes influencent le retournement des domaines à 90° et peuvent même le faciliter [117, 119]. Ces deux explications sont a priori possibles dans notre cas, les deux invoquant l'existence de deux populations de domaines. De fait, dans le PZT polycristallin, la coexistence de deux types de domaines est généralement observée : les domaines à 90° et les domaines à 180°.

En résumé, nous ne pouvons pas assurer avoir atteint la saturation de la polarisation à 10V. Néanmoins, appliquer une tension plus importante provoque une trop grande dégradation de la couche de PZT. De plus, le pic de retournement est dédoublé ce qui tend à montrer l'existence de deux populations de domaines, présentant chacune une tension coercitive spécifique. Il s'agit certainement des domaines à 90° et à 180°. Le paragraphe suivant est consacré à l'effet de la température sur ces propriétés.

3.2.3. L'effet de la température sur les propriétés ferroélectriques

Une modification de la température peut entraîner une modification de la polarisation ferroélectrique ainsi que des domaines ferroélectriques. La distribution des charges au sein de la couche ferroélectrique peut également être modifiée. Tous ces paramètres étant importants pour bien comprendre les courants de fuite et les mécanismes associés, il est nécessaire de caractériser la ferroélectricité en température.

L'échantillon étudié est un empilement Pt/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir ayant pour texture cristalline : 40% (001) – 30% (110) – 30% (111).

La mesure PUND ($t_1=t_2=1\text{ms}$ – $V_{\text{max}}=10\text{V}$) montre que les polarisations rémanentes positives et négatives varient peu avec la température (figures 3.13.a et b). La polarisation rémanente positive a tendance à diminuer, à l'inverse de la polarisation rémanente négative (en valeur absolue). Néanmoins, lorsque l'on regarde l'écart entre les deux, aucune réelle tendance ne se dégage. La valeur de la polarisation semble donc peu dépendre de la température dans la gamme 220K-330K.

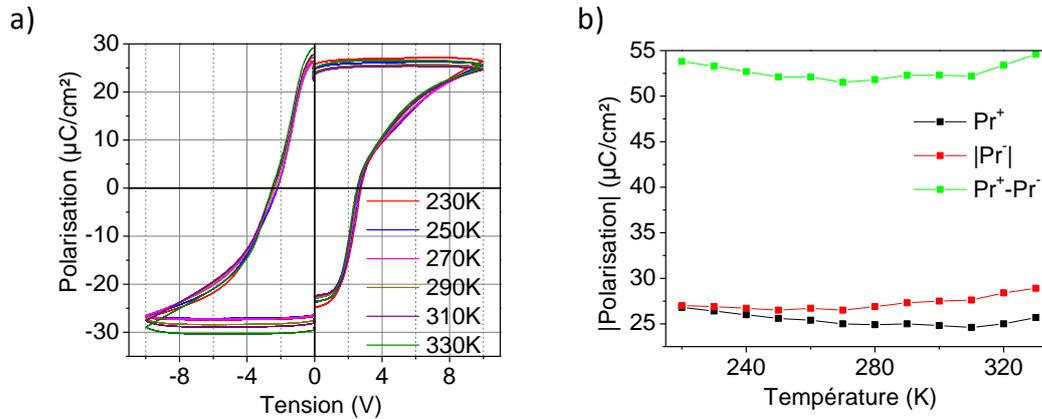


Figure 3.13 : a) Cycle d'hystérésis PUND à différentes températures ($t_1=t_2=1ms - V_{max}=10V$). b) Polarisation rémanente positive et négative, écart entre les polarisations rémanentes positives et négatives en fonction de la température. Empilement : Pt/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (texture cristalline : 40% (001) – 30% (110) – 30% (111)).

Les tensions coercitives varient quant à elle sensiblement avec la température (figure 3.14.a). La valeur moyenne diminue pour les deux pics de retournement, la diminution étant plus importante pour le deuxième. Il apparaît alors plus facile de retourner les domaines à haute température, en particulier pour la deuxième population de domaines. Cela peut provenir d'une plus grande mobilité des murs de domaines à haute température. Par ailleurs, les champs électriques internes sont également dépendants de la température (figure 3.14.b). En effet, le décalage du cycle d'hystérésis vers les tensions positives se déplace vers les basses tensions lorsque la température augmente. Le cycle d'hystérésis est donc de plus en plus centré. Cela peut être dû au fait qu'il y a moins de charges piégées à haute température. On reverra cet effet de la température sur les charges dans le chapitre 4.

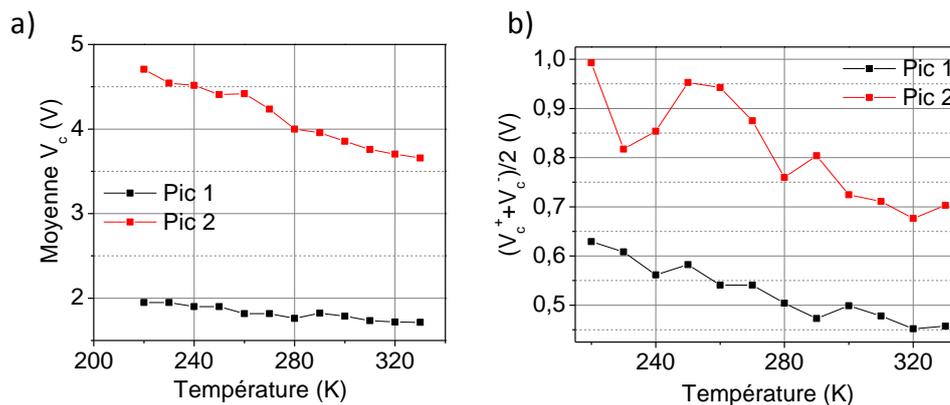


Figure 3.14 : a) Moyenne des tensions coercitives et b) décalage du cycle d'hystérésis en fonction de la température. Pic 1 : première population de domaines. Pic 2 : deuxième population de domaines. Empilement : Pt/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (texture cristalline : 40% (001) – 30% (110) – 30% (111)).

Le dédoublement des pics de retournement est visible pour les deux polarisations et pour toutes les températures testées (figures 3.15.a et b). L'intensité du premier pic varie peu avec la température alors que celle du deuxième pic tend à augmenter. Pour le courant N-D (polarisation négative), l'aire sous le premier pic diminue avec la température alors qu'elle augmente pour le second pic (figure

3.15.c). L'aire sous le pic est reliée à la quantité de domaines qui se retournent. Il semble donc qu'il y ait plus de domaines de la deuxième population qui se retournent lorsque la température augmente. La quantité relative de chaque population varie peut-être avec la température, ce qui expliquerait ces observations. Si le dédoublement du pic de retournement tire son origine de deux modes de retournement, un mode peut être facilité par rapport à l'autre lorsque la température augmente. On a essayé de reproduire la courbe de l'aire en fonction de la température par une loi exponentielle mais aucune conclusion n'a pu être faite quant à l'ordre de grandeur des énergies impliquées.

En résumé, la polarisation ferroélectrique varie peu avec la température même si les deux populations de domaines ne contribuent pas à la polarisation de la même manière à toutes les températures. A haute température, la deuxième population de domaines prend de l'importance. Par contre, les champs coercitifs ainsi que les champs électriques internes dépendent de la température. Notamment, il semble que les charges piégées dans le PZT et aux interfaces diminuent avec la température. La même chose sera observée avec des mesures de courant en fonction de la température.

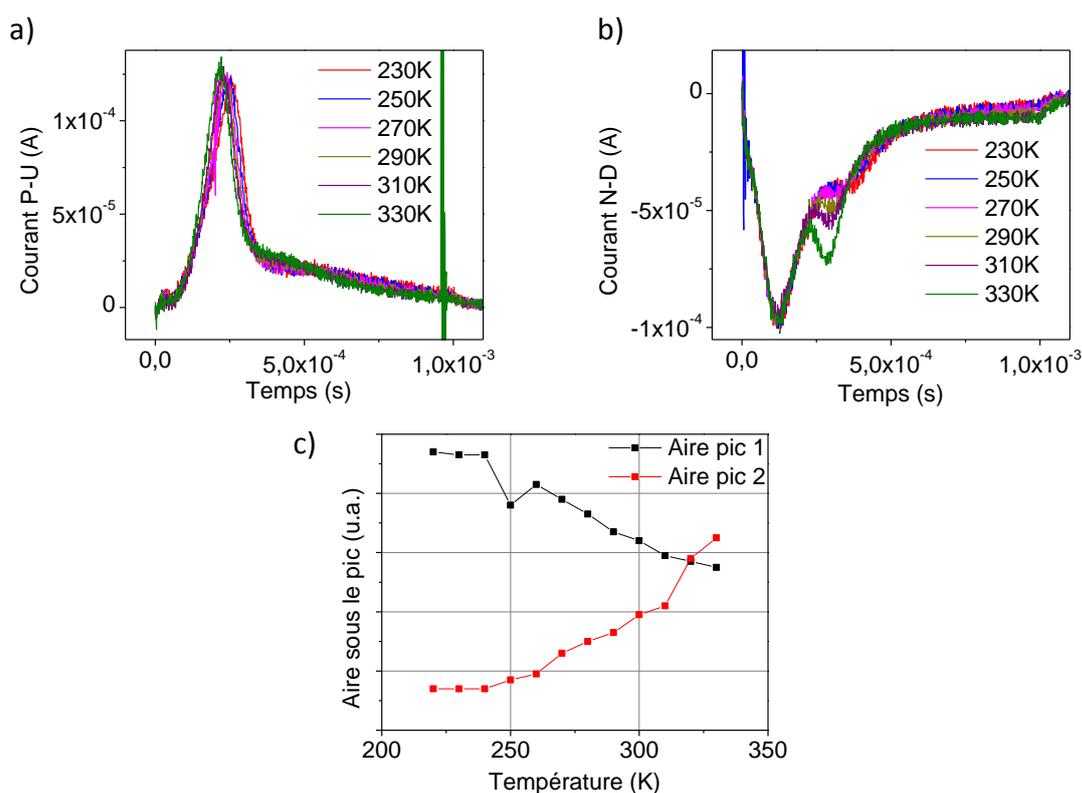


Figure 3.15 : a) Courant P-U et b) courant N-D de la mesure PUND en fonction de la température ($t_1=t_2=1ms$). c) Aire sous les pics de retournement en fonction de la température (courant N-D). Empilement : Pt/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (texture cristalline : 40% (001) – 30% (110) – 30% (111)).

3.2.4. L'effet de l'épaisseur sur les propriétés diélectriques

Pour mesurer la constante diélectrique de la couche de PZT, il est nécessaire de réaliser une mesure de capacité. La constante diélectrique d'un ferroélectrique étant fortement dépendante de la tension pour de faibles tensions, il est important de caractériser cette dépendance à travers la mesure d'une courbe C-V.

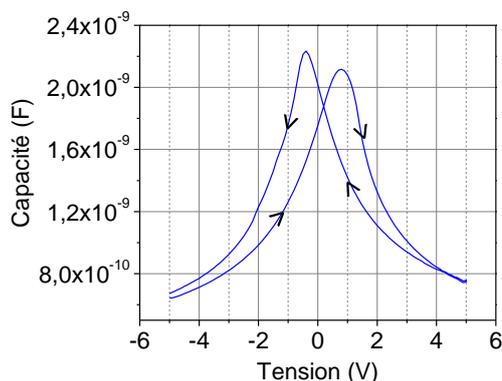


Figure 3.16 : Courbe CV à 100kHz ($V_{AC}=30mV$). Echantillon : Pt/PZT(180nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (texture cristalline : 80% (001) – 20% (110)).

La dépendance en tension de la capacité est bien celle attendue pour une couche ferroélectrique (figure 3.16). La courbe C-V est déplacée vers les tensions positives : l'intersection de la courbe aller (de -5V à +5V) et de la courbe retour (de +5V à -5V) n'est pas à 0V et la tension coercitive négative est inférieure à la tension coercitive positive ($V_c^+=0,8V - V_c^-=-0,4V$). Les tensions coercitives mesurées à l'aide de la C-V sont différentes de celles mesurées sur les cycles d'hystérésis classique et PUND, certainement du fait que la fréquence de mesure n'est pas la même, mais sont en accord avec la présence de champs électriques internes. La valeur de la capacité à l'intersection de la courbe aller et de la courbe retour peut être considérée comme la valeur à champ électrique nul. La valeur de constante diélectrique obtenue à l'intersection est de 700.

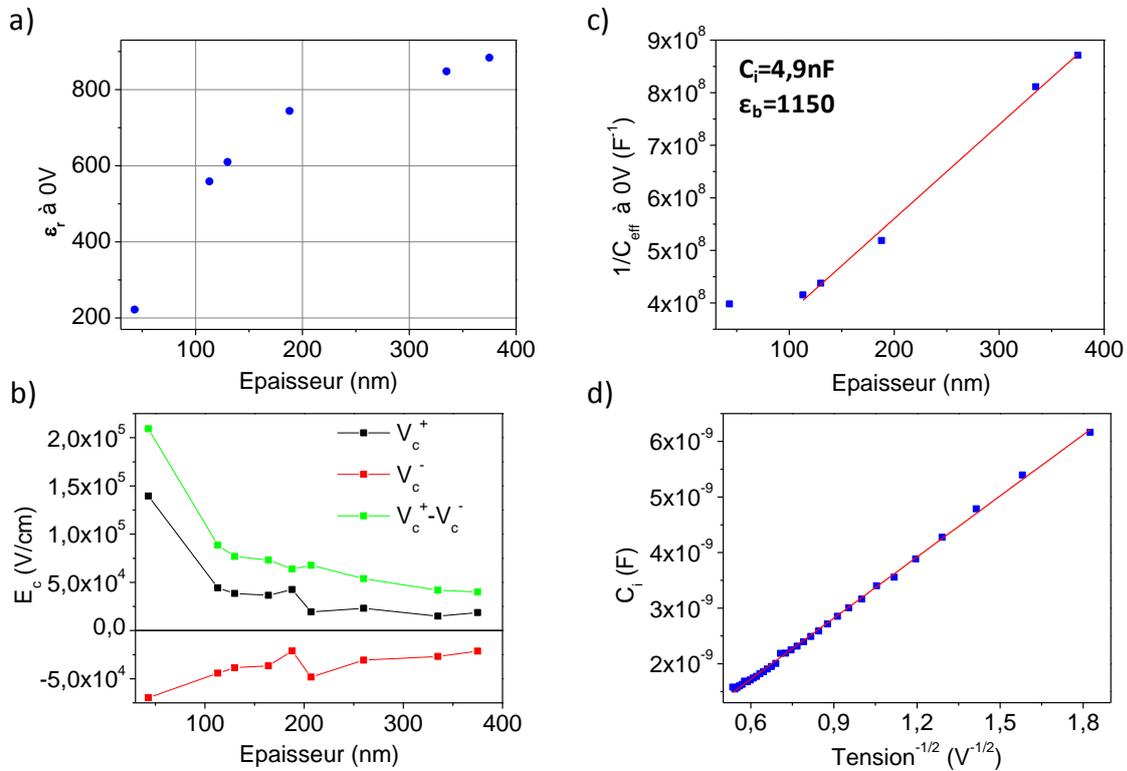


Figure 3.17 : a) Constante diélectrique mesurée à 0V et 100kHz en fonction de l'épaisseur de PZT. b) Champs coercitifs extraits des mesures C-V à 100kHz en fonction de l'épaisseur de PZT. c) $1/C_{eff}$ en fonction de l'épaisseur totale de PZT. d) C_i en fonction de l'inverse de la racine carrée de la tension appliquée. C_{eff} : capacité effective mesurée, C_i : capacité d'interface et ϵ_b : constante diélectrique du PZT en volume. Echantillon : Pt/PZT(x nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (texture cristalline : 80% (001) – 20% (110)).

Lorsque l'on mesure la capacité, on mesure à la fois la contribution de la couche diélectrique et celle des interfaces avec les électrodes. Pour mieux comprendre d'où provient la valeur que l'on mesure et comment les interfaces influencent cette valeur, des mesures C-V ont été effectuées pour plusieurs épaisseurs de PZT (figure 3.17). Afin de voir l'effet de l'épaisseur de PZT sur la valeur de la constante diélectrique, on considère celle à champ nul soit à l'intersection des courbes aller et retour de la C-V (figure 3.17.a). Certains points expérimentaux ont été retirés de la courbe car la texture cristalline de la couche de PZT n'était pas celle visée, ce qui peut amener à des valeurs de constante diélectrique différentes (voir paragraphe 3.2.5.1). Les valeurs obtenues sont celles attendues pour la composition étudiée ici [55, 64, 120].

On remarque que la constante diélectrique augmente avec l'épaisseur. Ce comportement est retrouvé dans la littérature [48, 55, 59, 121–125]. L'augmentation de la constante diélectrique avec l'épaisseur est expliquée par la présence d'une capacité d'interface. La capacité effective de l'empilement C_{eff} peut alors être modélisée par le modèle des capacités en série : la capacité en volume du PZT C_b est en série avec les capacités d'interface PZT/électrode C_i (figure 3.18). Si les différents groupes s'accordent sur ce modèle, l'origine de la capacité d'interface reste controversée. Elle peut en effet avoir plusieurs origines :

- La présence d'une couche interfaciale. Elle peut être due à une variation de composition à l'interface, à une contamination atmosphérique de l'interface ou encore à une variation de la taille des grains au voisinage de l'interface [55, 122, 124].

- Un écrantage incomplet de la polarisation à l'interface. Cela peut induire un effet dépolarisant aux interfaces. La longueur finie d'écrantage dans les électrodes peut entraîner la présence d'une capacité à l'interface [121, 124, 125].
- La courbure de bande à l'interface due à la formation d'un contact Schottky, ce qui induirait la présence d'un fort champ électrique et la présence d'une zone déplétée à l'interface [59, 124, 125].

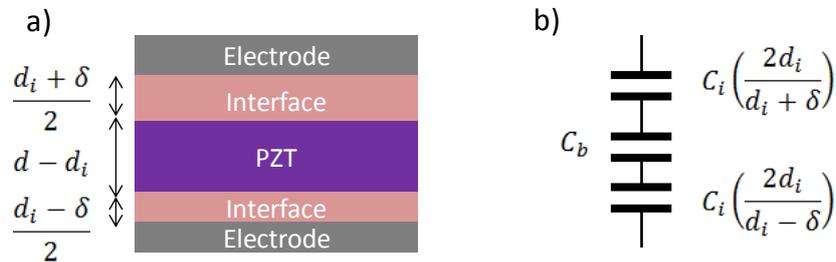


Figure 3.18 : a) Schéma de la capacité plane électrode/PZT/électrode en considérant les couches d'interface. b) Schéma électrique équivalent au modèle des capacités série. d_i : épaisseur totale des couches d'interface, d : épaisseur totale de PZT, C_b : capacité en volume du PZT, C_i : capacité totale d'interface.

En supposant que l'empilement peut être modélisé par le modèle des capacités en série, on déduit la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_b} \quad (3.15)$$

Soit d'après (3.6)

$$\frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{C_i} + \frac{d - d_i}{\epsilon_0 \epsilon_r A} \quad (3.16)$$

Donc, pour $d_i \ll d$

$$\frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{C_i} + \frac{d}{\epsilon_0 \epsilon_r A} \quad (3.17)$$

avec C_{eff} la capacité mesurée, C_i la capacité d'interface totale, C_b la capacité en volume, d l'épaisseur de PZT et d_i l'épaisseur totale des couches interfaciales.

Ainsi, en supposant que l'épaisseur de la couche interfaciale est négligeable devant l'épaisseur totale de PZT, l'inverse de la capacité mesurée est une fonction affine de l'épaisseur totale. Sur la figure 3.17.c, on peut voir que la relation (3.17) est vérifiée pour les épaisseurs supérieures à 100nm. La capacité d'interface est de 4,9nF et la constante diélectrique du PZT en volume de 1150. Cette dernière valeur représente la constante diélectrique du PZT en volume, c'est-à-dire sans la contribution des interfaces. Le point à 50nm n'est pas sur la droite certainement du fait que l'épaisseur de la couche interfaciale n'est plus négligeable pour de telles épaisseurs. En réalisant une simulation linéaire pour chacune des tensions positives de la mesure C-V sur le retour afin que la polarisation ne se retourne pas, on peut tracer C_i en fonction de l'inverse de la racine carrée de la tension appliquée (figure 3.17.d). On obtient une droite. Cette dépendance en tension de la capacité est de type Schottky et supporte donc le fait que la capacité d'interface soit due à la zone déplétée qui se forme au niveau d'un contact Schottky [59, 126]. De plus, la zone déplétée ne fait pas l'entière épaisseur de la couche de PZT car $d_i \ll d$. La couche de PZT est donc partiellement déplétée. Ce résultat est primordial pour l'étude des courants de fuite et des mécanismes de conduction (voir chapitre 4).

En outre, les champs coercitifs évalués d'après (3.13) diminuent en valeur absolue avec l'épaisseur (figure 3.17.b). C'est le cas également de leur différence. Cette diminution de la coercivité avec l'épaisseur du ferroélectrique est généralement observée dans la littérature [55, 110, 127, 128]. Elle peut avoir pour origine la diminution de la mobilité des parois de domaines lorsque l'épaisseur diminue du fait d'une concentration accrue en centres bloquants [55, 128]. En effet, la contribution des interfaces est plus importante à faible épaisseur et les interfaces constituent des régions plus riches en défauts que le volume du film. Les champs dépolarisants peuvent également être plus importants à faible épaisseur et rendre plus difficile le retournement de la polarisation [127].

En résumé, l'épaisseur du PZT est un paramètre important car elle a un effet sur la valeur de la constante diélectrique du système électrode/PZT/électrode. Notamment, la mesure de la capacité prend en compte à la fois les interfaces et la couche diélectrique. On a montré entre autres que la couche de PZT était partiellement déplétée.

3.2.5. L'effet de la température sur les propriétés diélectriques

La température modifie les propriétés ferroélectriques du PZT, elle a en conséquence un effet sur ses propriétés diélectriques et notamment sur la valeur de la constante diélectrique. Cette constante diélectrique est importante en ce qui concerne les courants de fuite. Des mesures de courant en température étant effectuées, il est nécessaire d'étudier les variations de la constante diélectrique avec la température.

La courbe C-V à 100kHz est modifiée lorsque la température varie (figure 3.19.a). Tout d'abord, lorsque l'on regarde la valeur de la constante diélectrique ϵ_r à l'intersection des courbes C-V aller et retour (champs internes nuls) (figures 3.19.a et b), on voit qu'elle augmente avec la température, avec une valeur de 615 à température ambiante. Ce comportement est attendu puisque ϵ_r augmente avec la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la transition ferroélectrique-paraélectrique après laquelle elle décroît [26, 51, 60, 120, 129].

En outre, les courbes C-V sont décalées sur l'axe des tensions, c'est-à-dire que l'intersection entre l'aller et le retour n'est pas centrée à 0V (figures 3.19.a et c). Plus la température augmente et moins le décalage est marqué, en accord avec ce qui a été observé avec les mesures PUND en température. Encore une fois, il semble qu'il y ait moins de charges piégées dans le PZT, si l'on considère que ce sont elles qui sont à l'origine des champs électriques internes.

Par ailleurs, bien que les tensions coercitives positive et négative varient avec la température, ce n'est pas le cas de leur différence. Contrairement à ce qui a pu être observé avec les mesures PUND, les champs coercitifs dépendent peu de la température. Cette incohérence peut provenir du fait que la fréquence de mesure est très différente. Néanmoins, les mesures PUND ont montré que la température avait peu d'effet sur la tension coercitive de la première population de domaines. Ce serait alors essentiellement la réponse de cette population que l'on mesure en C-V à 100kHz.

Enfin, on remarque que la tunabilité augmente lorsque la température augmente. C'est ce qui est généralement observé dans la littérature [51].

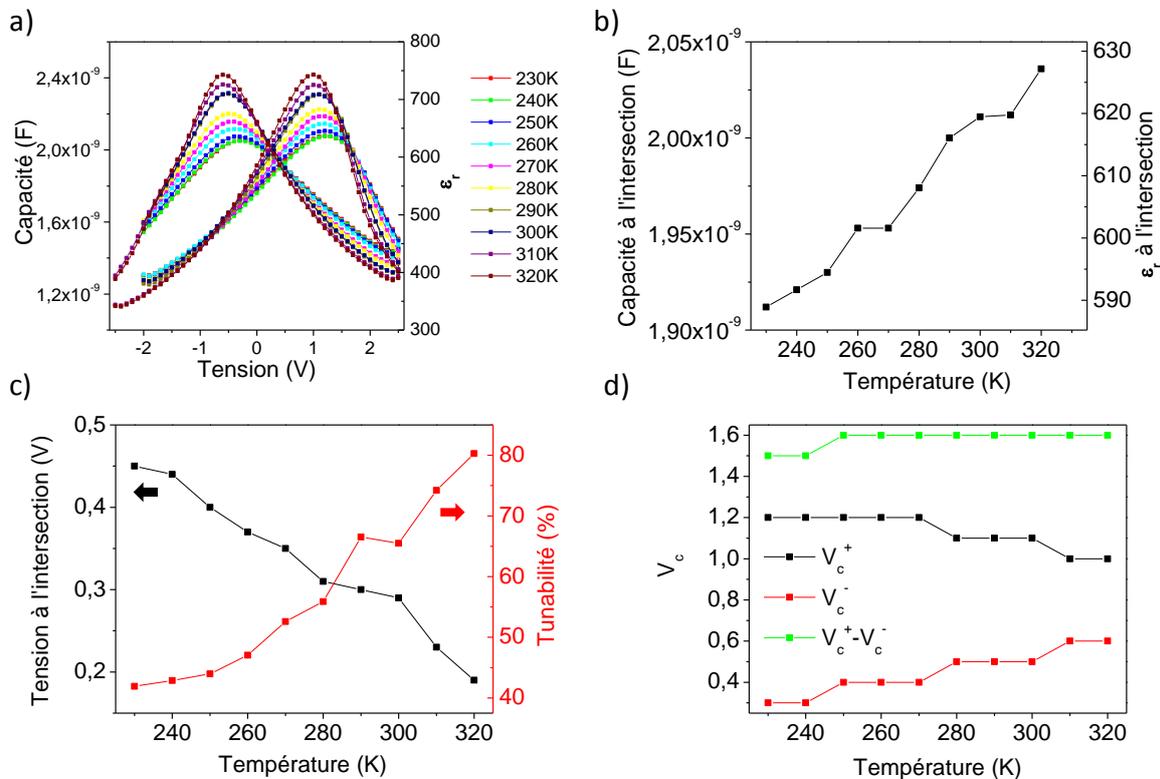


Figure 3.19 : a) Courbes capacité en fonction de la tension à 100kHz à différentes températures. b) Capacité à l'intersection (de l'aller et du retour en fonction de la tension) en fonction de la température. c) Tension à l'intersection (de l'aller et du retour en fonction de la tension) et tunabilité en fonction de la température. d) Tensions coercitives négative et positive et écart entre les tensions coercitives en fonction de la température. Empilement : Pt/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (texture cristalline : 40% (001) – 30% (110) – 30% (111)).

En résumé, la constante diélectrique varie sensiblement avec la température. De plus, plus la température est importante et plus l'effet de la tension sur la valeur de la constante diélectrique est fort. Par ailleurs, en accord avec ce qui a été observé précédemment à l'aide des mesures PUND, les champs électriques internes diminuent avec la température, ce qui laisse penser que la densité de charges piégées diminue.

3.2.6. Effet de paramètres structuraux sur les propriétés diélectriques

La structure et les interfaces sont déterminantes en ce qui concerne les propriétés diélectriques de la structure électrode/PZT/électrode. Je vais donc m'intéresser à l'effet de ces différents paramètres, en particulier de la texture cristalline, de la nature des électrodes et du substrat, sur le comportement diélectrique de l'empilement.

3.2.6.1. Effet de la texture cristalline

Considérons l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir avec une épaisseur de 150nm en PZT. On a vu que les conditions de dépôt permettaient de contrôler la texture de la couche de PZT. Regardons l'effet de la texture cristalline sur les propriétés diélectriques du PZT.

L'impact de la texture cristalline sur la courbe C-V à 100kHz n'est pas très important (figure 3.20.a). Néanmoins, la constante diélectrique à l'intersection varie tout de même légèrement en fonction de la texture. On remarque qu'elle augmente dans le sens : (1/3-1/3-1/3) < (110) < (111) < (001). Dans la littérature, l'effet de la texture sur la constante diélectrique n'est pas clair [60–64]. La disparité des

résultats provient certainement du fait que lorsque la texture cristalline varie, d'autres paramètres structuraux varient également tels que la taille des grains, les défauts ponctuels et structuraux et l'organisation des domaines ferroélectriques. La réponse diélectrique dépend de l'ensemble de ces paramètres [65]. Ainsi, il est difficile d'expliquer la tendance observée ici, qui peut être le résultat de la variation d'un ensemble de paramètres plutôt que celui de la variation de la texture seule. Enfin, l'écart entre les tensions coercitives ne semble pas affecté par la texture cristalline, bien qu'il soit plus élevé pour la composition (1/3-1/3-1/3).

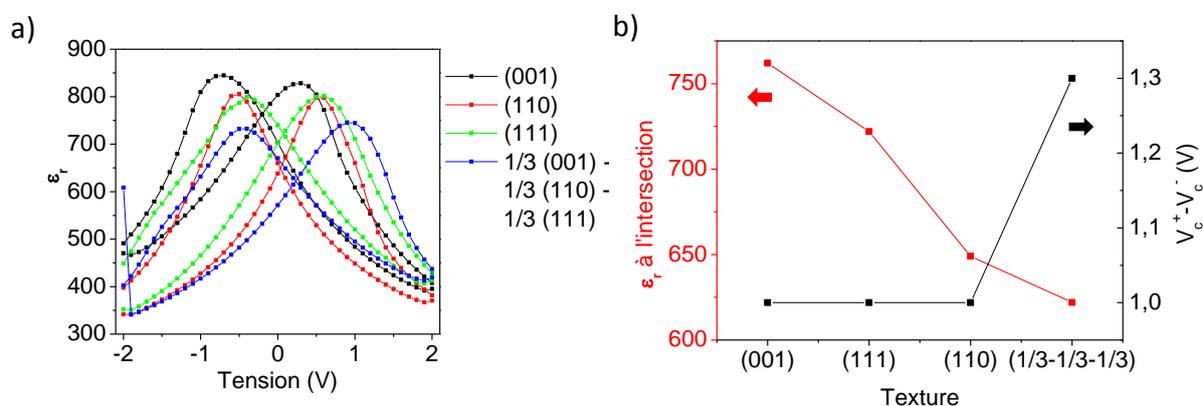


Figure 3.20 : a) Courbes C-V à 100kHz pour différentes orientations majoritaires. b) Constante diélectrique et écart entre les tensions coercitives pour différentes orientations majoritaires.
Empilement : Pt/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir.

3.2.6.2. L'effet de la nature de l'électrode

Considérons l'empilement Métal/PZT/LSMO/Pt/Saphir avec une épaisseur de 150nm en PZT. Pour étudier l'effet de la nature de l'électrode, plusieurs métaux ont été déposés en tant qu'électrode haute sur le même échantillon : Pt, Au et Pd.

La constante diélectrique mesurée à l'intersection n'est pas la même selon le métal utilisé (figure 3.21). Le Pt est le métal qui donne la plus haute constante diélectrique, 720. Viennent ensuite le Pd à 700 et l'Au à 605. Une différence de constante diélectrique entre des électrodes de Pt et d'Ir a déjà été mesurée pour une couche de (Ba,Sr)TiO₃ [66]. Les auteurs justifient l'écart observé par des différences de contraintes selon le métal utilisé. Dans notre cas, les électrodes étant déposées à basse température sur le même échantillon, il est peu probable que les contraintes varient avec la nature du métal. Par contre, la nature du métal peut avoir une influence sur les charges à l'interface et donc sur la capacité à l'interface [121, 123].

D'autre part, l'écart entre les tensions coercitives ainsi que leur milieu varie également en fonction de la nature du métal de l'électrode haute (figure 3.21.b). Le Pt et le Pd présentent des valeurs plutôt proches avec un écart de tensions coercitives de 1V (66,7kV/cm) et 0,9V (60kV/cm) et un décalage de 0,1V (6,7kV/cm) et 0,25V (16,7kV/cm), respectivement. L'écart de tensions coercitives pour l'Au est de 1,2V (80kV/cm) et le milieu de -0,3V (-20kV/cm). Les champs internes dépendent donc du métal utilisé pour l'électrode haute. Ces variations de coercivité et de champs internes peuvent aussi être dues à des différences de charges, d'écrantage et de champs dépolarisants au niveau des interfaces. La nature du métal a donc avant tout un effet sur les charges à l'interface électrode/PZT.

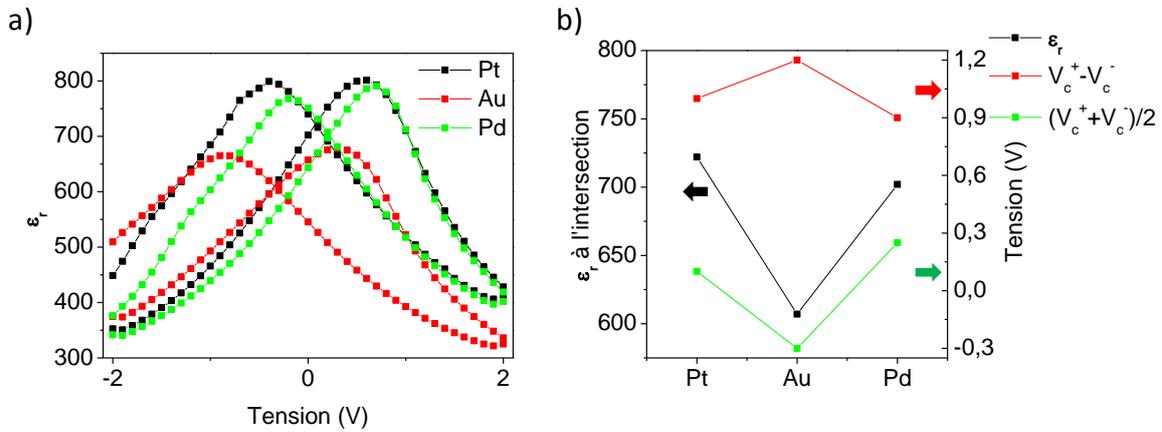


Figure 3.21: a) Courbes C-V à 100kHz pour différents contacts métalliques supérieurs. b) Constante diélectrique à l'intersection, écart et milieu entre les tensions coercitives négative et positive en fonction de la nature du métal de l'électrode supérieure. Empilement : Métal/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (texture cristalline : 2% (001) – 11% (110) – 87% (111)).

3.2.6.3. L'effet du substrat avec une couche tampon de LSMO

On a également vu que les structures des couches de PZT déposées sur Pt/Saphir et sur Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si avec LSMO comme couche tampon étaient différentes. Regardons l'effet sur les propriétés diélectriques de l'empilement.

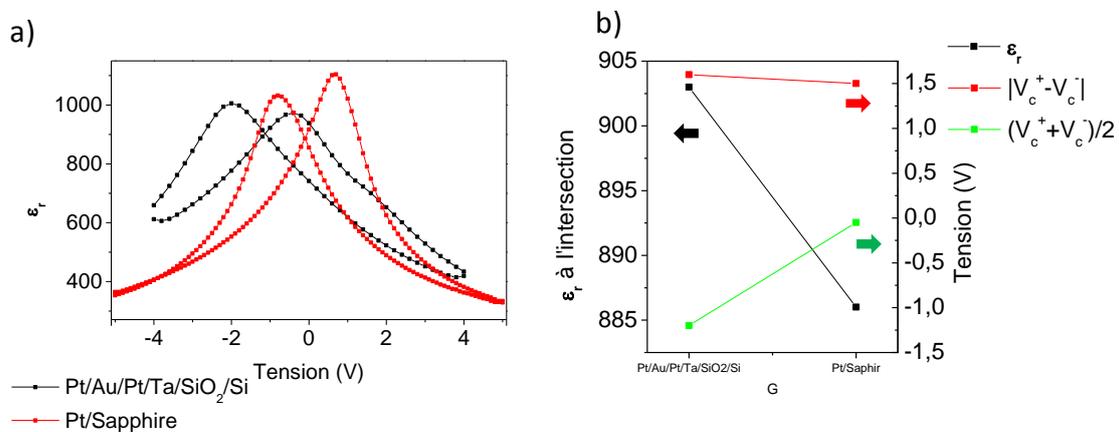


Figure 3.22 : a) Courbes CV à 100kHz et b) constante diélectrique à l'intersection, écart et milieu entre les tensions coercitives négative et positives pour un empilement Pt/PZT(400nm)/LSMO(20nm)/Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si et un empilement Pt/PZT(375nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir.

Sur la figure 3.22.a, sont représentées les courbes C-V à 100kHz des deux types d'empilements : Pt/PZT(400nm)/LSMO(20nm)/Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si (échantillon 1) et Pt/PZT(375nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (échantillon 2). La constante diélectrique n'est pas tout à fait identique pour les deux échantillons : 900 pour l'échantillon 1 et 885 pour l'échantillon 2. Ceci est certainement dû à une différence d'épaisseur entre les deux PZT. L'épaisseur de l'échantillon 1 étant plus importante, on peut s'attendre à ce que la constante diélectrique correspondante soit plus élevée. En outre, l'écart des tensions coercitives est similaire pour les deux échantillons. A l'inverse, le milieu des tensions coercitives n'est pas du tout le même pour les deux échantillons : -1,2V (-30kV/cm) pour l'échantillon 1 et -0,05V (-13kV/cm) pour l'échantillon 2. Les champs internes ne sont donc pas les mêmes dans les deux cas, du fait d'interfaces électrode/PZT très différentes. En effet, on a vu, qu'entre autres, les

rugosités n'étaient pas les mêmes, ce qui peut induire des densités de charges différentes aux interfaces.

En résumé, certains paramètres structuraux influencent les propriétés diélectriques. D'une part, la texture cristalline semble influencer la valeur de la constante diélectrique. Néanmoins, l'effet observé est probablement dû à la combinaison de plusieurs paramètres structuraux, tels que les défauts, la taille des grains, les domaines, qui peuvent varier en même temps que la texture. De plus, l'interface électrode/PZT influence notablement la valeur de la constante diélectrique mesurée, ainsi que les tensions coercitives et les champs électriques internes. Il semble que la densité de charges aux interfaces soit un paramètre important, certainement du fait qu'elle joue sur la capacité à l'interface. Ainsi, on voit qu'il est important de contrôler à la fois la structure du PZT et les interfaces électrode/PZT, d'où l'intérêt de travailler sur une électrode modèle Pt/Saphir. La structure et les interfaces de l'empilement étudié (Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir) doivent être les plus reproductibles possible.

3.3. Propriétés diélectriques et ferroélectriques d'autres structures à base de PZT

D'autres types d'empilement ont été étudiés pendant la thèse. Leur intérêt réside dans le contrôle des courants de fuite, problématique qui sera développée dans le chapitre suivant. Je présenterai en même temps le procédé qui a mené à leur fabrication. Pour l'instant, je m'attarderai sur leurs propriétés ferroélectriques et diélectriques, relativement à celles de l'empilement classique Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir.

3.3.1. Structure symétrique

Une des structures étudiées dans le cadre du contrôle des courants de fuite est un empilement avec des électrodes oxydes symétriques : Pt/LSMO(20nm)/PZT(130nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (échantillon LSMO) (figure 3.23). Les caractéristiques diélectriques et ferroélectriques ont été mesurées et comparées à un échantillon de référence ayant été fabriqué en même temps : Pt/PZT(130nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (échantillon REF LSMO). La texture cristalline de ces deux échantillons est : 95% (001) – 5% (110). Le Pt du contact supérieur de l'échantillon LSMO est introduit de façon à assurer une faible résistance de contact entre la pointe et le contact.

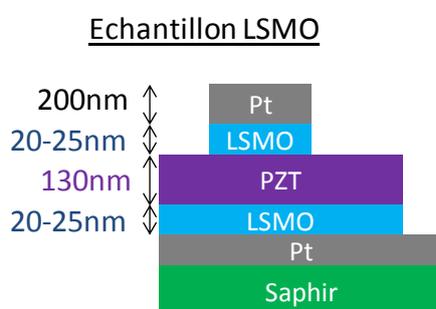


Figure 3.23 : Schéma de l'empilement Pt/LSMO/PZT/LSMO/Pt/Saphir.

Tout d'abord, l'empilement Pt/LSMO/PZT/LSMO/Pt/Saphir mesuré par PUND ($t_1=t_2=1ms$) présente bien des propriétés ferroélectriques comme l'attestent le cycle d'hystérésis PUND et les courants de retournement enregistrés pendant la mesure PUND (figures 3.24.a, b et c). Deux maxima sont visibles sur les courbes de courant P-U et N-D (figure 3.24.d). Deux populations de domaines sont donc également présentes pour l'empilement considéré. Les tensions coercitives mesurées au maximum des pics sont : 0,17V (13kV/cm) et 0,56V (43kV/cm) pour la polarisation positive et -1,09V (-

83,8kV/cm) et -2,13V (-163,8kV/cm) pour la polarisation négative. Ces valeurs sont inférieures à celles mesurées sur le PZT avec une électrode haute de Pt mais sont asymétriques. Il existe donc des champs électriques internes mais qui, dans ce cas, pointent vers l'électrode basse. Les différences observées en termes de champs coercitifs et de champs électriques internes proviennent très certainement des textures cristallines et des interfaces différentes. De plus, les polarisations rémanentes de l'échantillon LSMO sont inférieures à celles de l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir : $12,6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $-16,8\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Encore une fois, la texture cristalline mais surtout l'interface, et notamment les charges à l'interface, sont certainement à l'origine de cette différence [61, 62, 64].

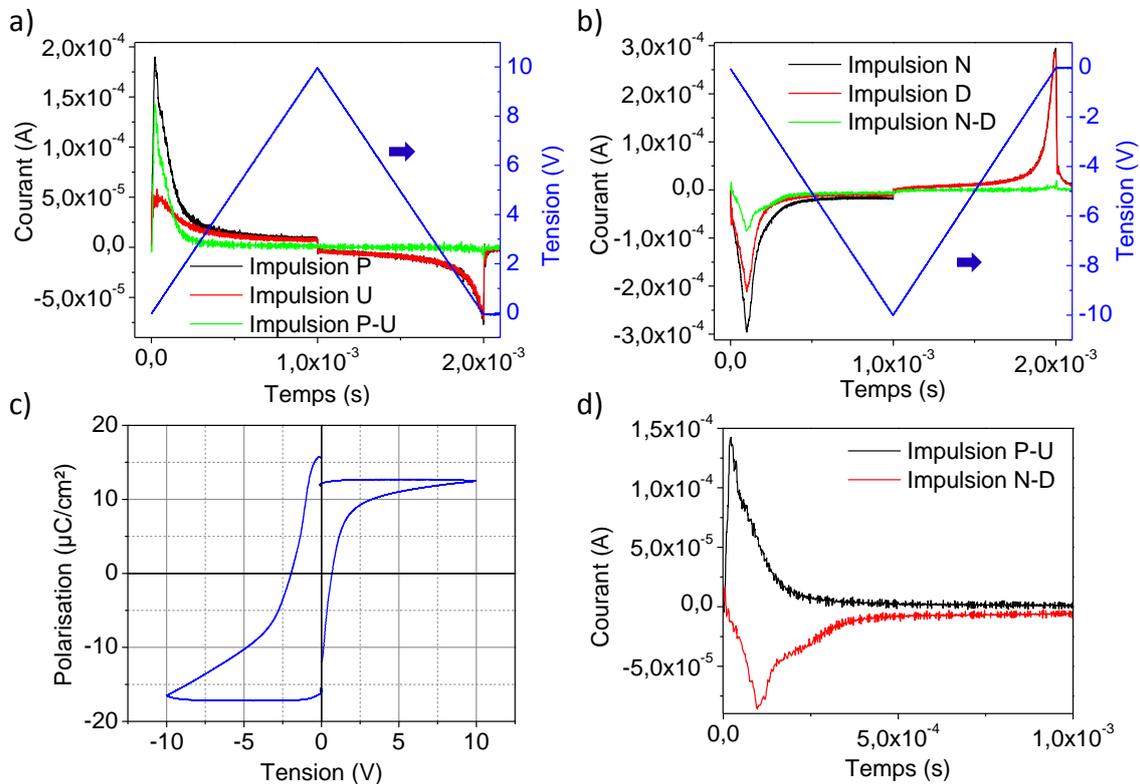


Figure 3.24 : Courant mesuré pendant a) les impulsions P et U et b) les impulsions N et D. c) Cycle d'hystérésis PUND. d) Agrandissement des courants mesurés pendant les impulsions P-U et N-D. PUND : $t_1=t_2=1\text{ms}$. Empilement : Pt/LSMO(20nm)/PZT(130nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (texture cristalline : 95% (001) – 5% (110)).

Attardons-nous maintenant sur les propriétés diélectriques. Sur la figure 3.25.a, figurent les courbes C-V à 100kHz de l'échantillon LSMO et de l'échantillon REF LSMO. On remarque que la constante diélectrique est plus élevée pour l'échantillon LSMO : 825 à l'intersection pour l'échantillon LSMO contre 570 pour l'échantillon REF LSMO. Une constante diélectrique plus élevée a déjà été mesurée pour des électrodes de SRO comparées à des électrodes de Pt [123]. Cette augmentation de la constante diélectrique peut être due à une modification de la contrainte, des champs dépolarisants ou encore à une variation de l'écrantage de volume. Entre autres, la longueur d'écrantage dans le LSMO est plus importante que dans le Pt, ce qui entrainerait une capacité d'interface accrue pour des électrodes de LSMO [121, 130]. Le fait d'obtenir une constante diélectrique plus élevée pour l'échantillon LSMO n'est pas incohérent avec une polarisation ferroélectrique plus faible [61, 62, 64, 131]. En outre, les tensions coercitives sont également modifiées lorsque l'électrode haute est le LSMO. L'écart entre les tensions coercitives est de 0,55V (42,3kV/cm) dans le cas de l'échantillon LSMO et de 1,1V (84,6kV/cm) dans le cas de l'échantillon REF LSMO (même tendance pour les

tensions coercitives mesurées par PUND). Leur milieu est de $-0,35\text{V}$ ($-26,2\text{kV/cm}$) dans le cas de l'échantillon LSMO et de $-0,05\text{V}$ ($3,8\text{kV/cm}$) dans le cas de l'échantillon REF LSMO. La structure des deux échantillons étant très similaire, ces différences entre écart et milieu des tensions coercitives s'expliquent par des différences au niveau de l'interface électrode haute/PZT. Les charges et les défauts d'interface ne sont pas tout à fait identiques et peuvent modifier la cinétique de retournement des domaines ainsi que les champs dépolarisants. On voit encore une fois ici l'importance de l'interface dans les propriétés physiques du PZT.

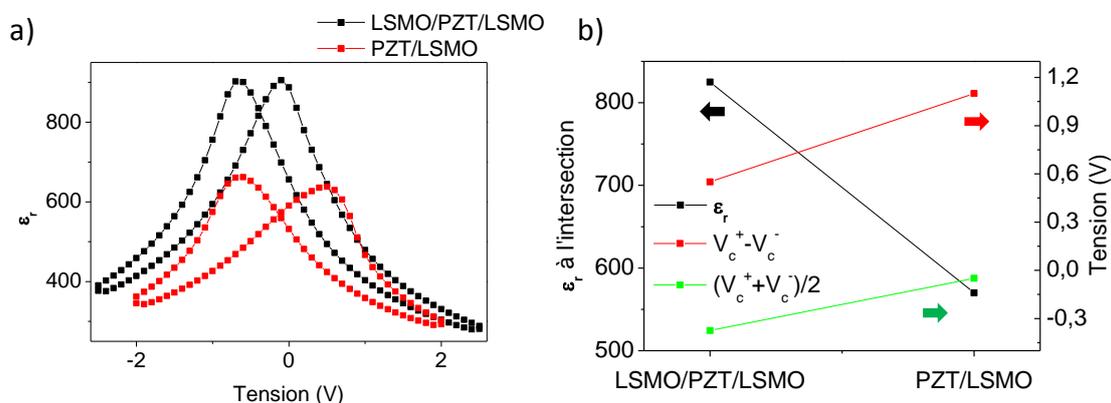


Figure 3.25 : a) Courbes C-V à 100kHz pour un empilement Pt/LSMO/PZT/LSMO/Pt/Saphir et pour un empilement de référence Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir. b) Constante diélectrique à l'intersection et écart ainsi que milieu des tensions coercitives pour les deux échantillons précédents.

3.3.2. Hétérostructures PZT/STO

Une autre solution développée pour réduire les courants de fuite est d'insérer une couche plus isolante dans l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir. La couche isolante choisie est une couche de SrTiO_3 (STO). Sa constante diélectrique est plus faible que celle du PZT. Elle se situe entre 100 et 250 selon l'orientation et l'épaisseur de la couche de STO [94, 132, 133]. On s'attend donc à ce que l'empilement dans lequel cette couche est insérée présente une constante diélectrique plus faible. En même temps, la constante diélectrique du STO est suffisamment haute pour que la chute du champ électrique n'ait pas principalement lieu dans le STO mais soit répartie sur les deux couches diélectriques. De plus, la couche de STO ne présente pas de propriétés ferroélectriques. On peut donc se demander si la ferroélectricité est conservée lorsque cette couche est insérée dans l'empilement.

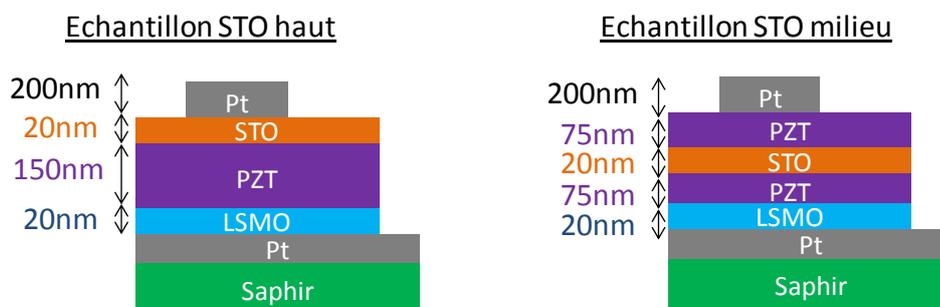


Figure 3.26 : Schéma des empilements Pt/STO/PZT/LSMO/Pt/Saphir et Pt/PZT/STO/PZT/LSMO/Pt/Saphir.

La couche de STO a été ajoutée à deux emplacements (figure 3.26) :

- A l'interface Pt/PZT du haut: Pt/STO(20nm)/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (échantillon STO haut).
- Au milieu de la couche de PZT: Pt/PZt(75nm)/STO(20nm)/PZT(75nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (échantillon STO milieu)

Un échantillon de référence Pt/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir a été fabriqué en même temps (échantillon REF STO).

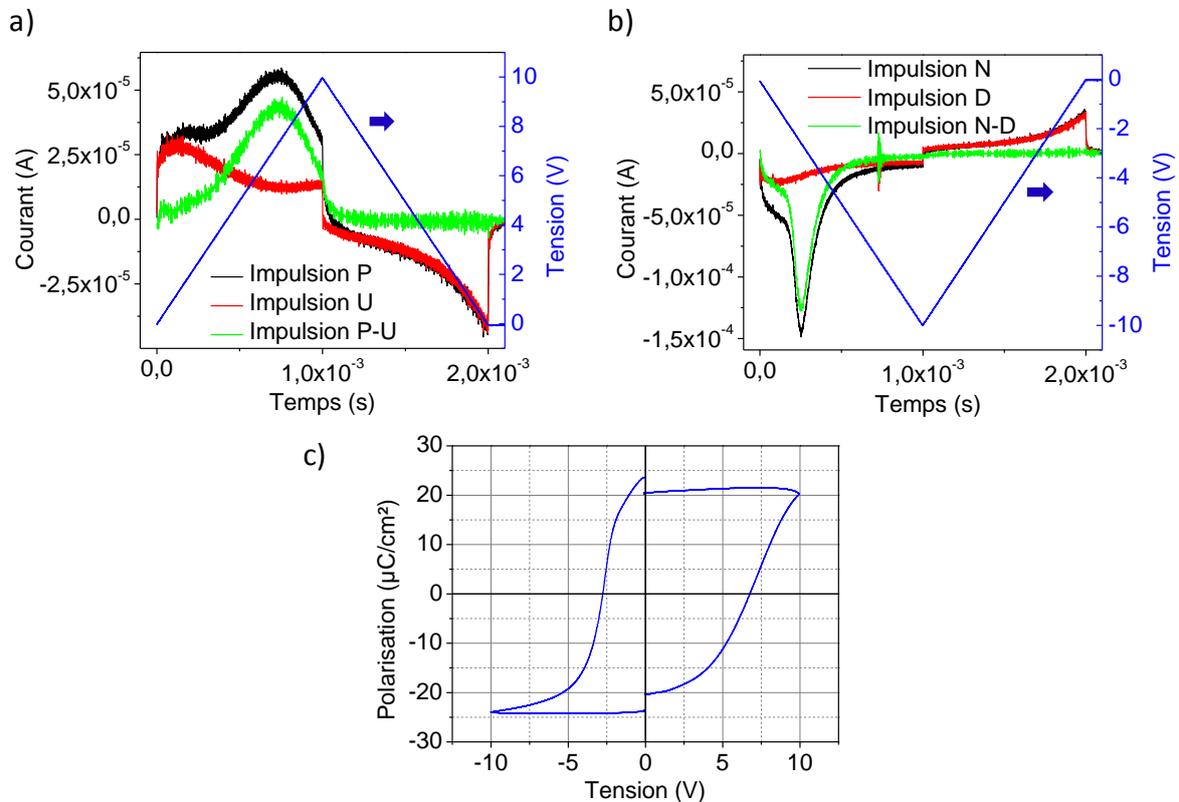


Figure 3.27 : a) Courant mesuré pendant a) les impulsions P et U et b) les impulsions N et D. c) Cycle d'hystérésis PUND. PUND : $t_1=t_2=1ms$. Empilement : Pt/STO(20nm)/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (texture cristalline : 5% (001) – 15% (110) – 80% (111)).

Tout d'abord, intéressons-nous aux propriétés ferroélectriques de l'échantillon STO haut mesurées par la méthode PUND. On remarque qu'à la fois pour l'impulsion P et l'impulsion N, un pic de courant est visible, bien que plus étalé et moins intense dans le cas de l'impulsion P (figures 3.27.a et b). Ceci montre qu'il y a un retournement de polarisation et que l'empilement STO haut est bien ferroélectrique, d'où le cycle d'hystérésis PUND obtenu (figure 3.27.c). Les polarisations rémanentes sont plus faibles que pour un empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir : 20,9μC/cm² et -24,2μC/cm². De plus, les tensions coercitives positive et négative ne sont pas identiques : 7,31V (403kV/cm) et -2,62V (-154,1kV/cm). L'asymétrie en termes de polarisation et de champ coercitif montre l'existence de champs électriques internes. La présence de charges en est sûrement à l'origine. La tension coercitive positive est par ailleurs particulièrement élevée et ne peut pas être entièrement justifiée par un abaissement du champ vu par le PZT du fait de l'ajout de la couche de STO. Le pic de retournement associé étant particulièrement large, on en déduit que le retournement de la

polarisation positive est rendu plus difficile par l'ajout d'une couche de STO à l'interface Pt/PZT. Certains auteurs ont montré que les champs dépolarisants amenaient à un élargissement du pic de retournement ainsi qu'à un retard [134, 135]. La présence de charges à l'interface et un écrantage moins efficace à l'interface STO/PZT peut effectivement induire des champs dépolarisants plus importants au niveau de cette interface. De plus, il a été vu que le retournement de la polarisation commençait au niveau de l'interface chargée positivement (interface STO/PZT dans le cas du retournement de la polarisation négative vers la polarisation positive) [136]. La présence de charges et de champs électriques à l'interface STO/PZT peuvent donc être la cause de la coercivité plus élevée ainsi que de l'élargissement du pic pour la polarisation positive

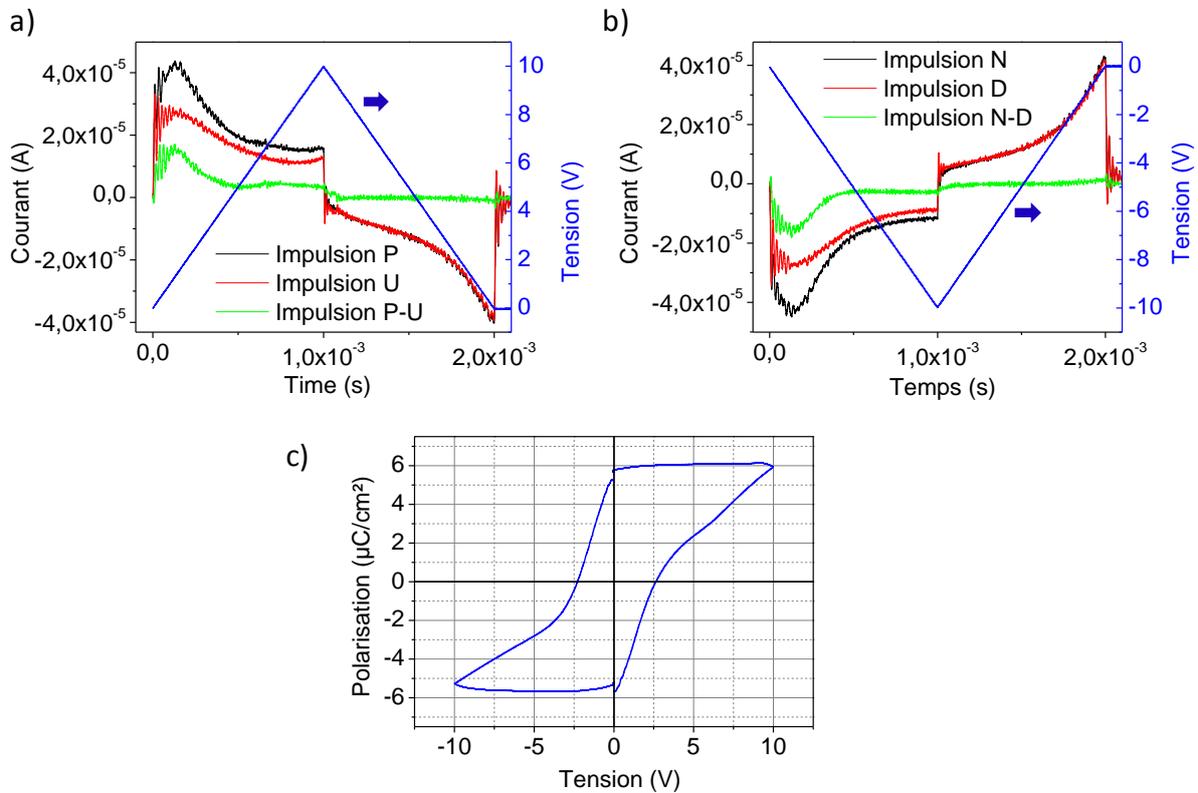


Figure 3.28 : a) Courant mesuré pendant a) les impulsions P et U et b) les impulsions N et D. c) Cycle d'hystérésis PUND. PUND : $t_1=t_2=1\text{ms}$. Empilement : Pt/PZT(75nm)/STO(20nm)/PZT(75nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (texture cristalline : 5% (001) – 15% (110) – 80% (111)).

Dans le cas où la couche de STO est insérée au milieu de la couche de PZT, la situation est un peu différente. En effet, les pics de courant lors des impulsions P et N sont peu intenses et plutôt larges (figures 3.28.a et b). De plus, un pic assez intense est toujours visible lors des impulsions U et D, ce qui laisse penser que la polarisation n'est pas saturée ou bien qu'elle n'est pas stable. La conséquence est que le courant de polarisation (P-U et N-D) est moins intense que le courant mesuré lors des impulsions U et D. Ceci entraîne des valeurs de polarisations rémanentes assez faibles comparées à une couche de PZT seule : $9,7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $-9,4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (figure 3.28.c). Bien que la polarisation soit amoindrie par l'ajout de la couche de STO, l'empilement conserve ses propriétés ferroélectriques. Le fait d'ajouter la couche de STO au milieu du PZT semble déstabiliser les deux états de polarisation. Comme dans le cas de l'échantillon STO haut, ceci peut s'expliquer par un défaut d'écrantage des charges à l'interface STO/PZT qui induirait des champs dépolarisants accrus.

Par contre, les coercivités sont assez faibles : 1,32V (77,6kV/cm) et -1,36V (-80kV/cm). L'asymétrie est également quasi inexistante. Le champ électrique interne total est donc très faible.

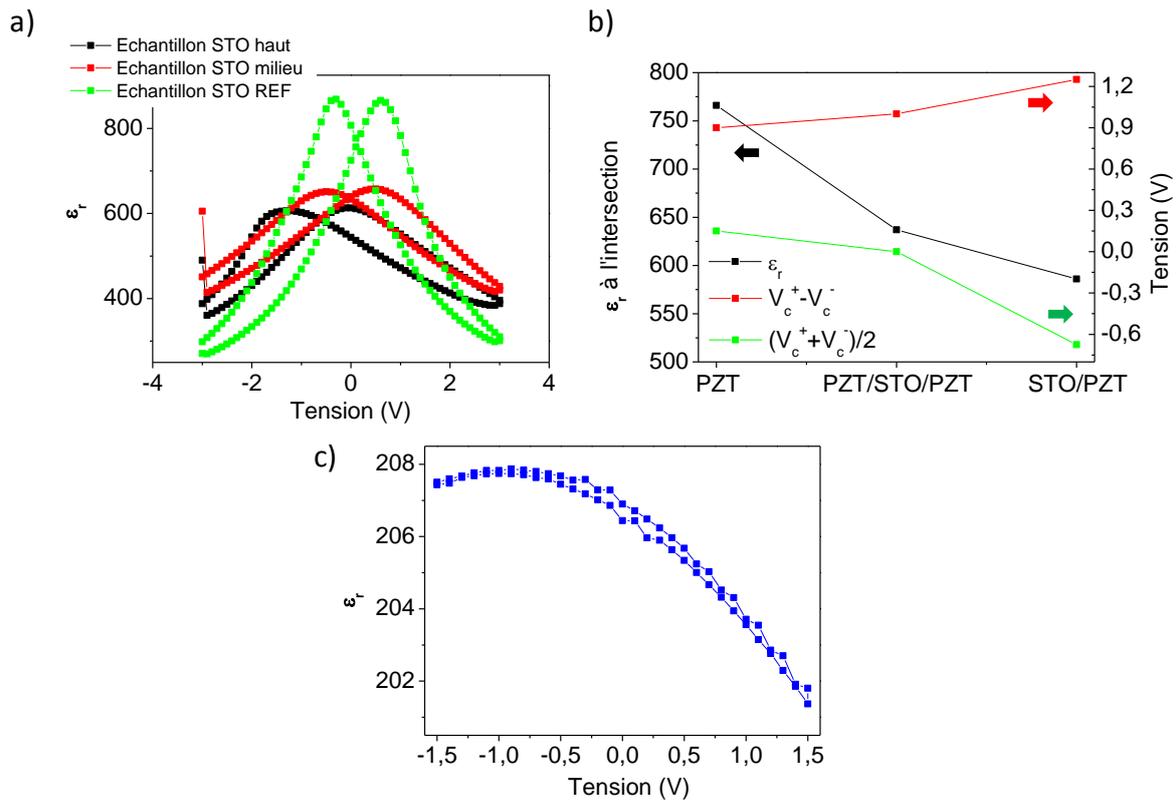


Figure 3.29 : a) Courbes C-V à 100kHz pour les empilements suivants : Pt/STO/PZT/LSMO/Pt/Saphir, Pt/PZT/STO/PZT/LSMO/Pt/Saphir et la référence Pt/PZT(150nm)/LSMO/Pt/Saphir. b) Constante diélectrique à l'intersection et écart ainsi que milieu des tensions coercitives pour les trois échantillons précédents. c) Courbe C-V à 100kHz d'un empilement Pt/STO(150nm)/Pt/Saphir.

Lorsque l'on compare les propriétés diélectriques des échantillons STO haut et STO milieu avec l'échantillon REF STO, on remarque que la valeur de la constante diélectrique est effectivement abaissée par l'ajout de la couche de STO comme on s'y attendait (figure 3.29.a et b). En effet, la constante diélectrique d'un empilement Pt/STO(150nm)/Pt/Saphir se situe autour de 205 (figure 3.29.c). La dépendance en tension observée est retrouvée dans la littérature [137, 138]. Si l'on considère que la capacité des empilements STO haut et STO milieu peut être modélisée par la capacité de la couche de STO en série avec celle de la couche de PZT, on devrait dans les deux cas obtenir une constante diélectrique identique. Or, la constante diélectrique de l'échantillon STO milieu est plus élevée (635) que celle de l'échantillon STO haut (585). De plus, si l'on suppose que la constante diélectrique de la couche de STO est de 205, on tombe sur des valeurs de constante diélectrique pour la couche de PZT plus élevée que celle de l'échantillon de référence (766) (figure 3.30). Les différences de constante diélectrique obtenue pour les échantillons STO haut et STO milieu peuvent s'expliquer par la présence de capacités d'interface, comme c'est le cas pour l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir. En effet, une zone de déplétion ou d'accumulation se forme à l'interface isolant/semi-conducteur. Ainsi, pour les échantillons STO haut et STO milieu, on a plusieurs capacités en série : une capacité d'interface de type Schottky à l'interface Pt/PZT ou PZT/LSMO, une capacité de volume de la couche de PZT et une capacité d'interface STO/PZT (figure 3.31). Les épaisseurs des zones de charges d'espace ne sont pas forcément identiques pour les deux échantillons, ce qui implique des capacités d'interface et donc des constantes diélectriques différentes.

Par ailleurs, l'écart entre les tensions coercitives mesurées aux pics de capacité augmente dans le sens : STO REF < STO milieu < STO haut. On s'attend bien à obtenir des champs coercitifs plus élevés pour les échantillons STO milieu et STO haut puisqu'environ 30% du champ électrique externe est appliqué à la couche de STO et 70% à la couche de PZT. De plus, le milieu des tensions coercitives est de plus en plus déplacé vers les tensions négatives dans le sens STO REF < STO milieu < STO haut.

	ϵ_{reff}	ϵ_{rPZT} calculé avec $\epsilon_{\text{rSTO}}=205$	ϵ_{rSTO} calculée avec ϵ_{rPZT}
Empilement STO haut	586	779	212
Empilement STO milieu	637	886	281
Empilement STO REF	766		

Figure 3.30 : Tableau des constantes diélectriques mesurées et calculées en supposant un modèle de capacité en série entre la couche de STO et la couche de PZT pour les échantillons STO haut, STO milieu et STO REF. La formule utilisée est $\frac{d_{\text{tot}}}{\epsilon_{\text{eff}}} = \frac{d_{\text{STO}}}{\epsilon_{\text{STO}}} + \frac{d_{\text{PZT}}}{\epsilon_{\text{PZT}}}$. ϵ_{eff} est la constante diélectrique mesurée, ϵ_{PZT} celle de la couche de PZT et ϵ_{STO} celle de la couche de STO, d_{tot} est l'épaisseur de PZT et de STO, d_{PZT} est l'épaisseur de PZT et d_{STO} est l'épaisseur de STO.

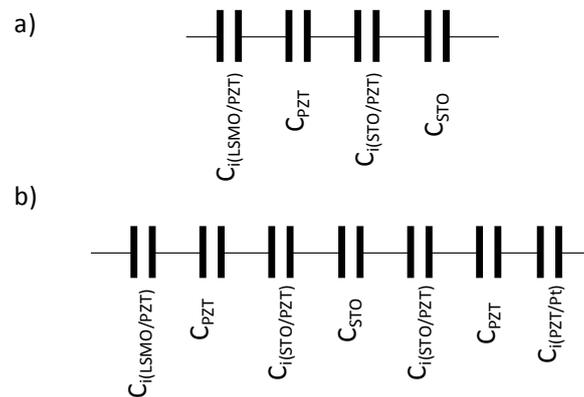


Figure 3.31 : Modèle des capacités série a) dans le cas de l'échantillon STO haut et b) dans le cas de l'échantillon STO milieu. C_{STO} est la capacité de la couche de STO, C_{PZT} celle de la couche PZT, $C_{i(\text{PZT/LSMO})}$ celle à l'interface LSMO/PZT, $C_{i(\text{PZT/Pt})}$ celle à l'interface Pt/PZT et $C_{i(\text{PZT/STO})}$ celle à l'interface STO/PZT.

3.3.3. Composite PZT/pyrochlore

Enfin, une dernière solution pour contrôler les courants de fuite est de réaliser un composite constitué de colonnes de pyrochlore au sein du film de PZT. En effet, la pyrochlore en couche mince est plus isolante que la phase pérovskite. Elle possède également une constante diélectrique plus faible, 50 pour 200nm (figure 3.34.c), et ne montre pas de propriétés ferroélectriques. On s'attend donc à ce que les propriétés ferroélectriques et diélectriques du composite soient différentes de celles du PZT seul. On verra dans ce paragraphe dans quelle mesure.

Les composites ont été réalisés sur un même substrat. Les différents composites fabriqués sont les suivants (figure 3.32) :

- Pt/94% PZT-6% Pyrochlore(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir : échantillon 94PZT/6Pyro.
- Pt/97% PZT-3% Pyrochlore(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir : échantillon 97PZT/3Pyro.
- La référence : Pt/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir : échantillon PZT/Pyro REF.

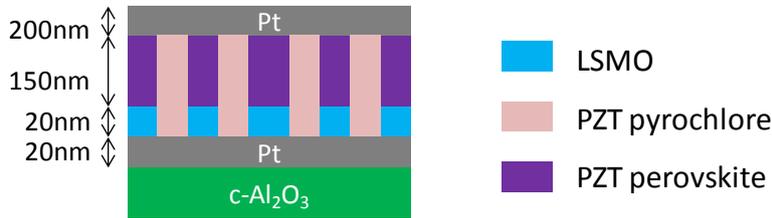


Figure 3.32 : Schéma des empilements à base de composite PZT/Pyrochlore.

Tout d'abord, les deux composites montrent des propriétés ferroélectriques comme le prouvent les pics de courants aux impulsions P et N (figures 3.33.a et b) et les cycles d'hystérésis PUND (figure 3.33.c). Les tensions coercitives mesurées au maximum de courant sont : 1,34V (89,3kV/cm) et -1,49V (-99,3kV/cm) pour 97PZT/3Pyro et 1,39V (92,6kV/cm) et -1,48V (-98,7kV/cm) pour 94PZT/6Pyro. Ces valeurs sont similaires pour les deux composites mais légèrement inférieures à celles mesurées sur le PZT pur. On remarque également une asymétrie entre les tensions coercitives positive et négative, comme dans le cas du PZT pur mais avec un signe inversé. Il existe donc des champs internes au sein des empilements. De plus, les polarisations rémanentes mesurées à 6V sont : 19,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et -19,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour 97PZT/3Pyro et 19,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et -19,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour 94PZT/6Pyro. Encore une fois, les deux composites présentent des valeurs similaires. Ces valeurs ne peuvent être comparées à celles du PZT pur puisque l'amplitude du signal PUND n'est pas identique.

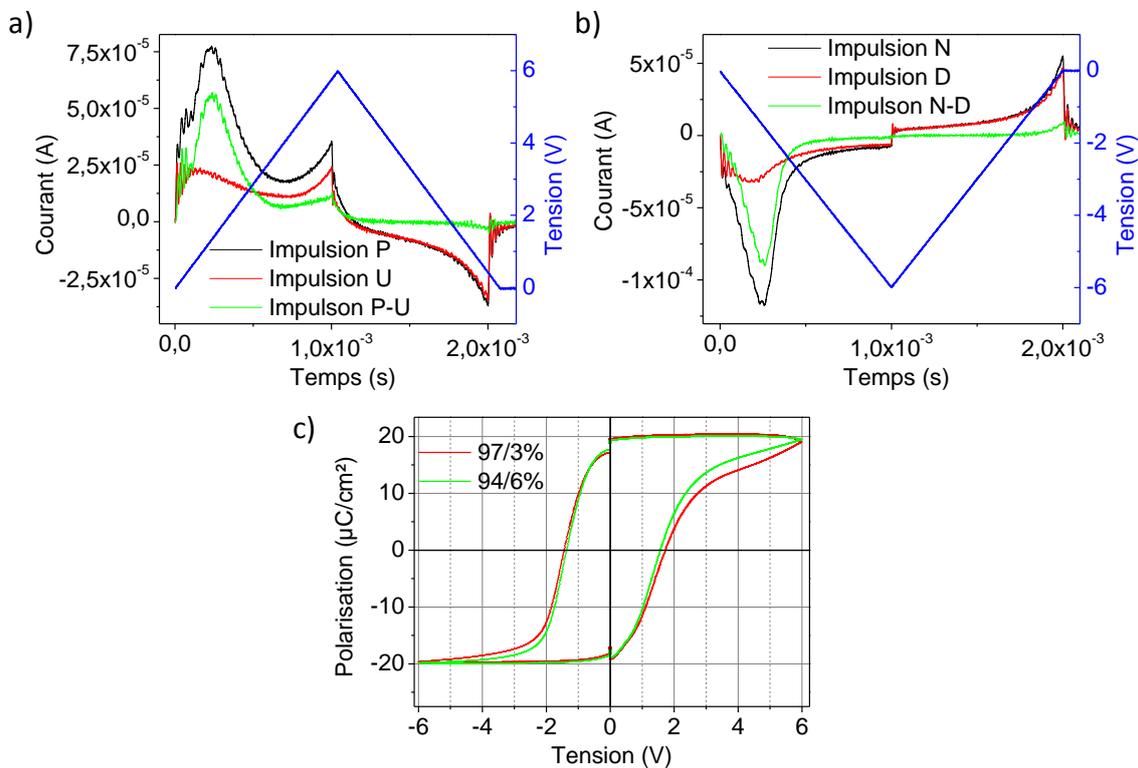


Figure 3.33 : Courant mesuré pendant a) les impulsions P et U et b) les impulsions N et D pour un empilement Pt/94% PZT-6% Pyrochlore(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir. c) Cycles d'hystérésis PUND pour les empilements Pt/94% PZT-6% Pyrochlore(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir et Pt/97% PZT-3% Pyrochlore(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir. PUND : $t_1=t_2=1\text{ms}$.

Enfin, la constante diélectrique effective est légèrement modifiée par l'ajout de la pyrochlore dans la matrice de PZT (figures 3.34.a et b). Si l'on regarde la valeur à l'intersection, elle est de 670 pour PZT/Pyro REF, de 680 pour 97PZT/3Pyro et de 655 pour 94PZT/6Pyro. Si les colonnes de pyrochlore

sont exemptes de phase pérovskite et qu'elles font toute l'épaisseur de la couche mince, la constante diélectrique peut être modélisée par une capacité formée par les colonnes de pyrochlore en parallèle avec une capacité formée par le PZT [139–141]. On en déduit alors la relation suivante :

$$\varepsilon_{eff} = q\varepsilon_{pyro} + (1 - q)\varepsilon_{PZT} \quad (3.18)$$

avec q la fraction volumique de pyrochlore, ε_{eff} la constante diélectrique effective du composite, ε_{pyro} la constante diélectrique de la pyrochlore et ε_{PZT} celle du PZT. Les constantes diélectriques mesurées des deux composites ne suivent pas cette loi (figure 3.34.b). Cela peut provenir du fait que les piliers de pyrochlore ne sont pas exempts de phase pérovskite ou que la constante diélectrique des piliers de pyrochlore ne soit pas celle mesurée sur le film du fait d'une structure différente. Des effets de charge peuvent également exister entre les deux phases et complexifier le modèle simple des capacités parallèles. Les valeurs de tensions coercitives sont par ailleurs assez semblables pour les trois échantillons : 0,5V (33,3kV/cm) et -0,5V. On voit que la mesure C-V ne révèle pas d'asymétrie au niveau des tensions coercitives, contrairement à la mesure PUND. Bien que les fréquences de mesure soit différentes, ceci peut être dû au fait que les champs internes varient au cours du temps et sont dépendants de l'histoire électrique de l'échantillon. Le mode de mesure ainsi que le fait que la mesure ne soit pas réalisée en même temps peut expliquer de telles différences.

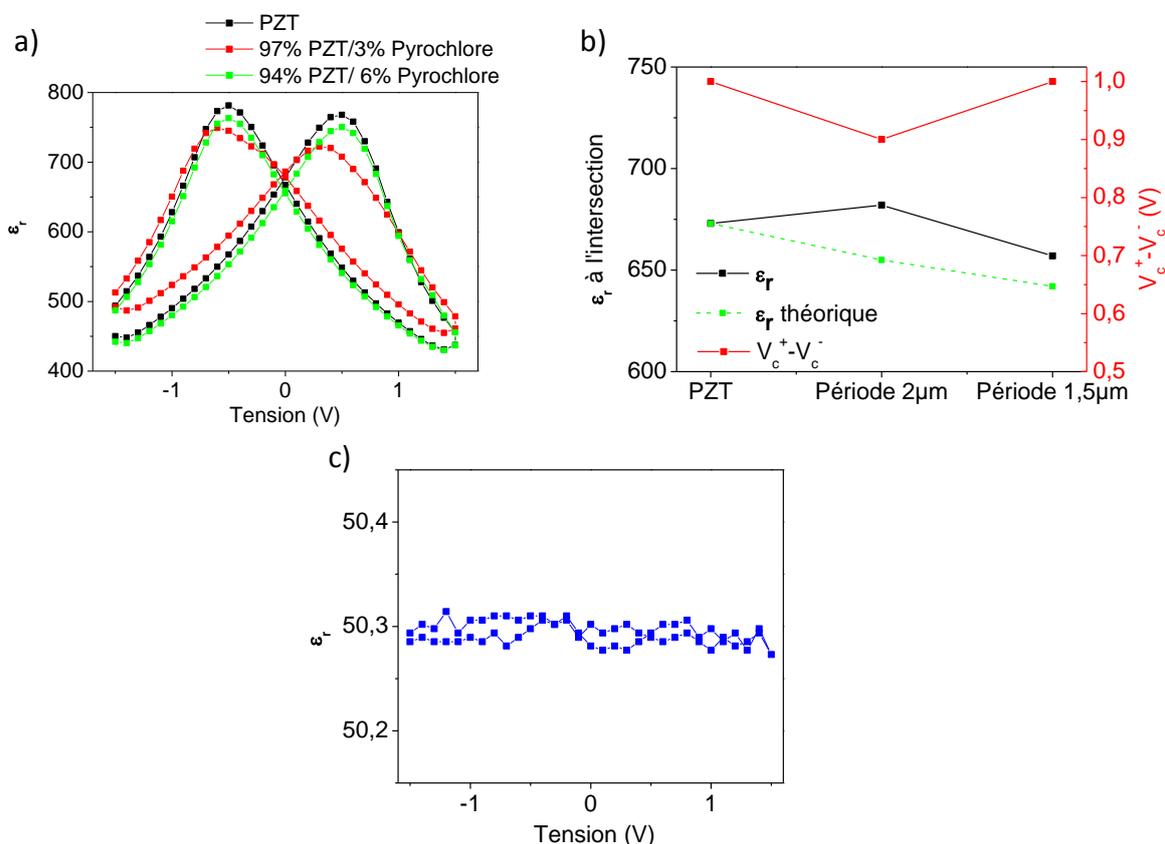


Figure 3.34 : a) Courbes C-V à 100kHz pour les empilements suivants : Pt/97% PZT - 3% Pyrochlore(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir, Pt/94% PZT - 6% Pyrochlore(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir, et la référence Pt/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir. b) Constante diélectrique à l'intersection et écart ainsi que milieu des tensions coercitives pour les trois empilements précédents. c) Courbe C-V à 100kHz d'un empilement Pt/Pyrochlore(200nm)/Pt/Saphir.

3.4. Résumé

L'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir présente bien des propriétés ferroélectriques. Deux populations de domaines semblent se dégager du fait de la présence de deux valeurs de coercivité. Leurs contributions relatives varient avec la température, bien que la polarisation ferroélectrique totale ne dépende pas de la température. La population présentant la plus forte coercivité joue un rôle de plus en plus important au fur et à mesure que la température augmente. De plus, des champs électriques internes sont présents et entraînent une asymétrie du cycle d'hystérésis autant au niveau des tensions que des polarisations. Ces champs sont probablement créés du fait de la présence de charges aux interfaces et dans le PZT. La densité de ces charges semble diminuer avec la température car les champs électriques internes sont moins intenses à haute température. On verra par la suite que cet effet de charge est visible sur les courbes de courant. Une étude en température sera menée et confirmera les précédentes observations.

La valeur de la constante diélectrique mesurée sur l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir est une valeur effective et comprend à la fois la contribution des interfaces électrode/PZT et la contribution du PZT en volume. Elle est alors plus faible que la constante diélectrique en volume. Ces deux contributions entraînent une diminution de la constante diélectrique effective avec l'épaisseur de la couche de PZT. La capacité d'interface a pour origine la formation d'une zone de déplétion à l'interface électrode/PZT. La couche de PZT est donc partiellement déplétée. Ce résultat est particulièrement important pour l'étude des courants de fuite. Par ailleurs, la constante diélectrique effective dépend de la température ainsi que de la structure et des interfaces électrode/PZT, d'où l'intérêt de travailler avec une électrode modèle (Pt/Saphir).

Enfin, les propriétés ferroélectriques et diélectriques des structures développées pour contrôler les courants de fuite ne sont pas tout à fait identiques à celles du PZT seul. Toutes les structures sont ferroélectriques, bien que dans certains cas, la valeur de la polarisation soit particulièrement faible (échantillon STO milieu). Les constantes diélectriques restent élevées pour l'ensemble des structures. Un récapitulatif des résultats obtenus est présenté sur la figure 3.35. Les différences observées entre ces structures et le PZT seul sont très probablement dues aux interfaces impliquées qui ne sont pas identiques. Les effets de charge, les champs dépolarisants et les écrantage ne sont donc pas les mêmes.

	Epaisseur (nm)	ϵ_r (référence)	P_r	E_c
Pt/LSMO/PZT/LSMO/Pt	130	825 (570)	-	-
Pt/STO/PZT/LSMO/Pt	150	585 (770)	-	+
Pt/PZT/STO/PZT/LSMO/Pt	150	635 (770)	--	-
Pt/97%PZT-3%Pyrochlore/LSMO/Pt	150	680 (670)	?	=
Pt/94%PZT-6%Pyrochlore/LSMO/Pt	150	635 (370)	?	=

Figure 3.35 : Tableau comparatif des propriétés ferroélectriques et diélectriques des structures permettant de contrôler les courants de fuite. Les signes dans les colonnes P_r et E_c servent de comparaison avec la structure de référence (Pt/PZT/LSMO/Pt).

Maintenant que les comportements ferroélectrique et diélectrique sont établis, nous pouvons étudier les courants de fuite au sein de l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir.

Chapitre 4. Courants de fuite et mécanismes de conduction

L'étude des courants de fuite dans les structures capacitives à base de PZT est réalisée dans l'idée d'intégrer le PZT dans des systèmes fonctionnels. En effet, le PZT est généralement compris entre deux électrodes lorsque l'on cherche à exploiter ses propriétés physiques. Or, les courants de fuite susceptibles de traverser la couche de PZT sont souvent à l'origine de dysfonctionnements. Dans le cadre plus restreint de l'intégration du PZT dans les MEMS RF capacitifs, l'effet de charge et les courants au sein de la couche diélectrique sont la cause d'une durée de vie limitée du dispositif. Afin d'utiliser le PZT, il apparaît alors nécessaire d'étudier ses courants de fuite.

Dans ce chapitre, je vais donc m'intéresser au courant de fuite dans le PZT. Je commencerai par introduire les différents mécanismes de conduction susceptibles de régir le transport de charges au sein du PZT. Je présenterai ensuite en détail le protocole de mesure des courants à la lumière de l'évolution du courant à tension fixe. Je serai alors en mesure d'étudier les mécanismes de conduction au sein du PZT mais également l'effet des paramètres structuraux sur les courants de fuite. Je m'attarderai ensuite sur l'effet de charge dans le PZT. Enfin, j'étudierai diverses solutions permettant de contrôler le courant dans le PZT.

4.1. Les différents mécanismes de conduction

Dans la littérature, plusieurs mécanismes de conduction ont été attribués aux couches minces de PZT. Ils peuvent être séparés en deux catégories : les mécanismes contrôlés par les interfaces ou les mécanismes contrôlés par le volume [48, 51, 126, 127, 142–144].

Avant de rentrer dans le vif du sujet, je vais présenter plus en détail le contact électrode/PZT et, en particulier, la répartition du champ électrique dans la structure électrode/PZT/électrode.

4.1.1. Le contact Schottky

Sous forme de couche mince, le PZT est considéré comme un semi-conducteur de type p à grande bande interdite (voir 1.2.1.4). Ainsi, lorsqu'il est mis en contact avec un métal tel que le Pt, un contact Schottky se forme [33, 37, 38]. Un transfert de charge se produit afin que les niveaux de Fermi soient à la même énergie. Une courbure de bande dans le PZT apparaît alors au voisinage de l'interface [126]. Selon les travaux de sortie ϕ des deux matériaux, il se forme également une zone de déplétion ou d'accumulation dans le PZT au niveau de l'interface. Si $\phi_{\text{métal}} < \phi_{\text{PZT}}$, il se forme une zone de déplétion car les trous sont transférés du PZT vers le métal pour mettre à niveau les niveaux de Fermi (figure 4.1). Inversement si $\phi_{\text{métal}} > \phi_{\text{PZT}}$, le transfert de charges positives se fera du métal vers le PZT et il y aura formation d'une zone d'accumulation. Les travaux de sortie du Pt, du LSMO et du PZT sont respectivement : $\phi_{\text{Pt}} = 5,65 \text{ eV}$ [50], $\phi_{\text{LSMO}} \approx 4,8 \text{ eV}$ [145, 146] et $\phi_{\text{PZT}} \approx 6,7-7,4 \text{ eV}$ [38, 49, 147–150]. Nous sommes donc dans le cas de la formation d'une zone déplétée. Dans cette région, appelée aussi zone de charge d'espace, les accepteurs sont ionisés et la zone déplétée est négativement chargée. Cela est en accord avec le modèle des capacités en série utilisé au paragraphe 3.2.4. D'après les résultats obtenus, la largeur de la zone déplétée est plus petite que l'épaisseur de la couche mince : on est dans le cas d'une couche de PZT partiellement déplétée.

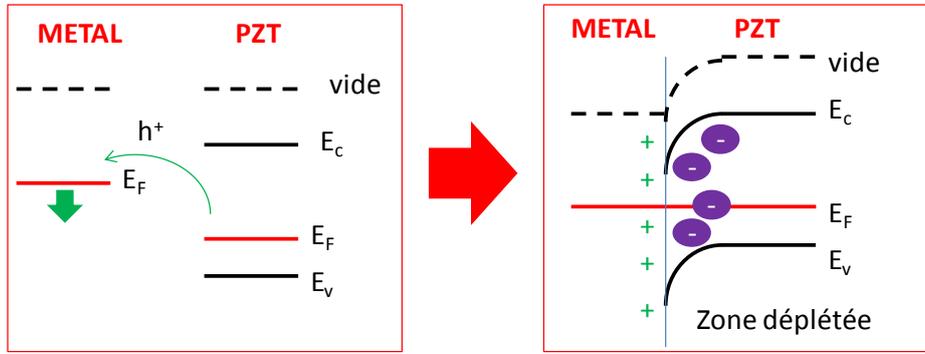


Figure 4.1 : Schéma de la formation d'un contact Schottky lorsque $\phi_{\text{métal}} < \phi_{\text{PZT}}$.

Dans la structure électrode/PZT/électrode, nous avons alors deux contacts Schottky avec deux zones déplétées aux interfaces (figure 4.2). Le champ électrique est inégalement réparti dans la couche de PZT. Aux interfaces, le champ est maximal et l'essentiel de la chute du champ se fait dans la zone de charge d'espace [151]. On verra que ce champ maximal est particulièrement important pour l'injection des charges aux interfaces et donc pour les mécanismes de conduction gouvernés par l'interface. Lorsque l'on parle du champ électrique total à travers la couche de PZT, on fait souvent l'approximation d'un champ uniformément réparti, ce qui mène à l'expression (3.13). C'est cette valeur du champ qui est considérée dans les mécanismes de conduction contrôlés par le volume, bien qu'elle ne soit pas tout à fait exacte.

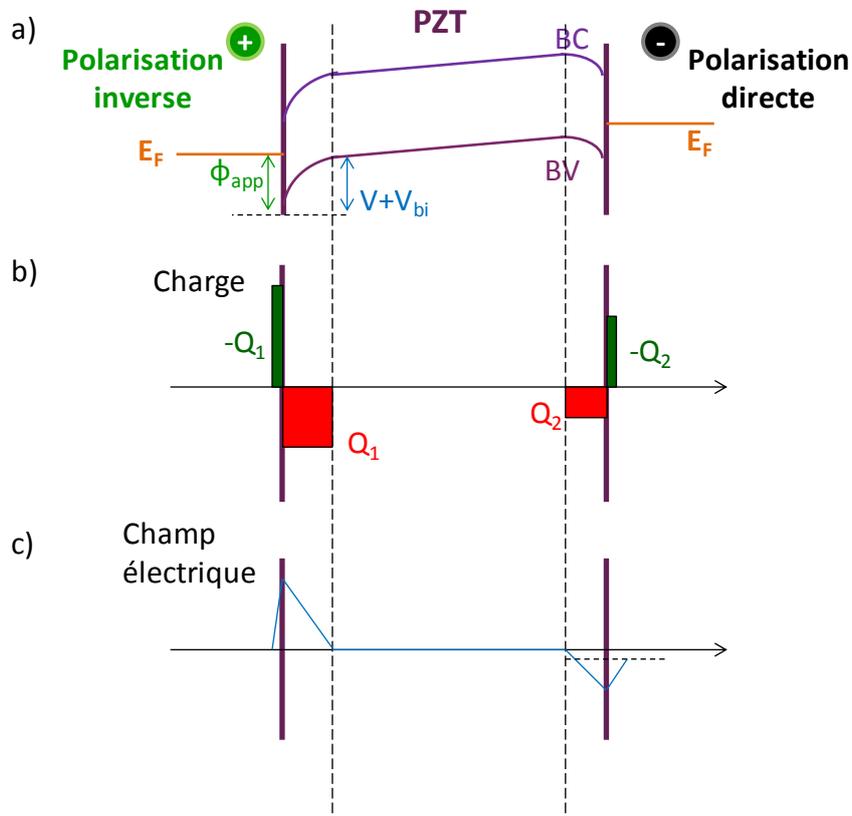


Figure 4.2 : a) Diagramme de bande d'une structure métal/semi-conducteur/métal avec un semi-conducteur de type p. b) Densité de charges dans la structure métal/semi-conducteur/métal. c) Profil du champ électrique dans la structure métal/semi-conducteur/métal. BC : bande de conduction, BV : bande de valence, E_F : niveau de Fermi, ϕ_{app} : barrière de potentiel apparente, V : tension externe, V_{bi} : potentiel de barrière.

Dans le cas d'un matériau ferroélectrique, la polarisation ferroélectrique vient modifier la distribution du champ électrique en particulier aux interfaces. Pintilie *et al.* [152] propose un modèle prenant en compte l'effet de la polarisation sur le champ à l'interface. La polarisation est alors représentée comme un dipôle, avec deux plans de charge opposés situés au voisinage des interfaces. Le champ maximal à l'interface E_{max} est alors modifié ainsi que le potentiel de barrière V_{bi} [152]:

$$E_{max} = \sqrt{\frac{2qN_{eff}(V + V_{bi}')}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}} \pm \frac{P}{\epsilon_0\epsilon_{stat}} \quad (4.1)$$

et

$$V_{bi}' = V_{bi} \pm \frac{P}{\epsilon_0\epsilon_{stat}} \delta \quad (4.2)$$

avec q la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_{stat} la constante diélectrique statique du PZT, N_{eff} la densité de charge effective dans la zone déplétée, V_{bi} le potentiel de barrière sans polarisation, V_{bi}' le potentiel de barrière avec polarisation, V la tension externe appliquée, P la polarisation ferroélectrique et δ la distance entre l'interface et le plan de charge de la polarisation (figure 4.3).

Le signe \pm est positif dans l'équation (4.1) lorsque le plan de polarisation est du même signe que la zone de charge d'espace, et négatif dans le cas inverse. Il est positif dans l'équation (4.2) lorsque le plan de polarisation est chargé positivement, et négatif dans le cas inverse.

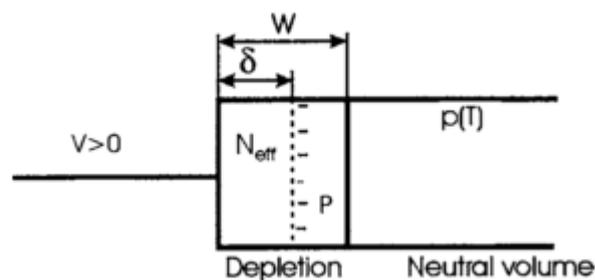


Figure 4.3 : Schéma d'un contact métal/ferroélectrique. La polarisation est modélisée par une feuille chargée qui se trouve à une distance finie (δ) de l'interface (modèle proposé par Pintilie *et al.*). Reproduit à partir de [152] avec la permission de Copyright © 2005, AIP Publishing LLC.

4.1.2. Les mécanismes de conduction contrôlés par l'interface

4.1.2.1. Le mécanisme de type Schottky

Parmi les mécanismes contrôlés par l'interface, on retrouve le mécanisme de type Schottky qui correspond à l'émission thermoionique des porteurs de charge au-dessus de la barrière à l'interface avec un abaissement de la barrière dû à l'effet Schottky [126]. L'injection des charges à l'interface est l'étape limitante tandis que leur diffusion en volume est rapide et ne limite pas le courant électrique.

La structure électrode/PZT/électrode est modélisée par deux contacts Schottky et les porteurs de charge sont les trous. Le contact polarisé en inverse lors de l'application d'une tension externe est celui qui présente la plus haute barrière à l'interface. Il s'agit de l'électrode positive (figure 4.4). C'est cette interface qui contrôle le passage du courant.

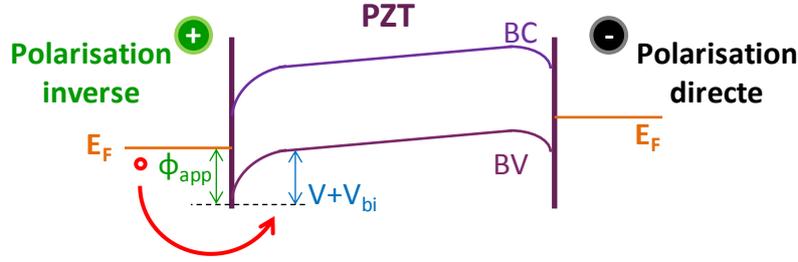


Figure 4.4 : Diagramme de bande de l'empilement électrode/PZT/électrode sous l'application d'une tension. BC : bande de conduction, BV : bande de valence, E_F : niveau de Fermi, ϕ_{app} : barrière de potentiel apparente, V : tension externe, V_{bi} : potentiel de barrière.

Dans ce cas, la densité de courant J_{sch} s'écrit [48, 126]:

$$J_{sch} = A^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q}{kT}\phi_{app}\right) \quad (4.3)$$

avec

$$\phi_{app} = \phi_B^\circ - \sqrt{\frac{qE_{max}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{op}}} \quad (4.4)$$

avec A^{**} la constante de Richardson effective, T la température, k la constante de Boltzmann, ϵ_{op} la constante diélectrique dynamique du PZT, ϕ_B° la barrière de potentiel à 0V et ϕ_{app} la barrière de potentiel apparente.

La barrière apparente ϕ_{app} dépend du champ à l'interface du fait de l'effet Schottky. C'est donc cet abaissement qui introduit la dépendance en champ du courant. De plus, dans l'expression (4.4), la valeur de la constante diélectrique considérée est la permittivité dynamique. En effet, l'abaissement Schottky est dû aux porteurs de charge (trous ou électrons), qui sont rapides par rapport aux temps de relaxation ferroélectriques.

Dans le cas d'une couche de PZT partiellement déplétée, le champ à l'interface s'écrit [51, 126, 152]:

$$E_{max} = \sqrt{\frac{2qN_{eff}(V + V_{bi})}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}} \quad (4.5)$$

et dans le cas d'une couche de PZT complètement déplétée (cas qui ne nous concerne pas) [51]:

$$E_{max} = E = V/d \quad (4.6)$$

avec d l'épaisseur de la couche de PZT.

Si la couche de PZT est partiellement déplétée et si $V_{bi} \ll V$, alors la barrière apparente s'écrit [152]:

$$\phi_{app} = \phi_B^\circ - \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{op}} \left(\frac{2qN_{eff}V}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}\right)^{\frac{1}{4}}} \quad (4.7)$$

Dans ces équations, l'aspect ferroélectrique du PZT a été négligé. Si on le prend en compte en considérant le modèle développé par Pintilie *et al.* [152, 153] et si $V_{bi} \ll V$ et $\sqrt{\frac{2qN_{eff}V}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}} \ll \frac{P}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}$, la barrière apparente est modifiée de la façon suivante :

$$\phi_{app} = \left(\phi_B^\circ - \sqrt{\frac{qP}{4\pi\epsilon_0^2\epsilon_{op}\epsilon_{stat}}} \right) - \sqrt{\frac{q^2N_{eff}V}{8\pi\epsilon_0\epsilon_{op}P}} \quad (4.8)$$

Le terme de gauche entre parenthèses est indépendant de la tension appliquée et représente la barrière à 0V abaissée du fait de la présence de la polarisation ferroélectrique.

Le courant dans le mécanisme Schottky est donc dépendant de la hauteur de la barrière à l'interface qui est abaissée par l'effet Schottky mais qui peut également être diminuée du fait de la présence de la polarisation. La valeur du courant dépend donc du champ électrique à l'interface. L'état d'interface et notamment les défauts à l'interface jouent donc un rôle important. Ces défauts peuvent ancrer le niveau de Fermi à l'interface et ainsi modifier la barrière à l'interface à 0V. Ils sont également susceptibles de favoriser des mécanismes d'injection de charges assistés par les défauts.

La diffusion des charges en volume dans le mécanisme Schottky est considérée comme étant rapide et est donc négligée. En pratique, cette diffusion ne peut pas être négligée dans tous les cas. Le mécanisme de Schottky-Simmons la prend en compte [49] et fait intervenir de la mobilité des porteurs de charge. Ainsi, la conduction dépend à la fois de l'injection de charges à l'interface et de la diffusion dans le matériau isolant [48, 154]. Le terme préexponentiel dans (4.3) est donc modifié [48, 49, 126, 154, 155]:

$$J_{Sch-sim} = qN_V\mu E \exp\left(-\frac{q}{kT}\phi_{app}\right) \quad (4.9)$$

$$N_V = f(T^{\frac{3}{2}}) \quad (4.10)$$

avec μ la mobilité des porteurs et N_V la densité d'état dans la bande de valence. Le champ E considéré dans le terme préexponentiel est généralement le champ total moyenné sur toute l'épaisseur de PZT (expression (3.13)). La prise en compte de la diffusion des charges implique donc la modification du terme préexponentiel dans l'expression du courant. Ce terme dépend alors du champ électrique appliqué.

4.1.2.2. Le mécanisme de type Fowler-Nordheim

Un autre type de mécanisme contrôlé par l'interface est le mécanisme de Fowler-Nordheim, qui est souvent observé à basse température [48, 126], fort champ électrique [142] et fort taux de dopage. Les porteurs de charge traversent la barrière à l'interface par effet tunnel pour aller dans la bande de conduction ou la bande de valence du semi-conducteur, ici le PZT (figure 4.5).

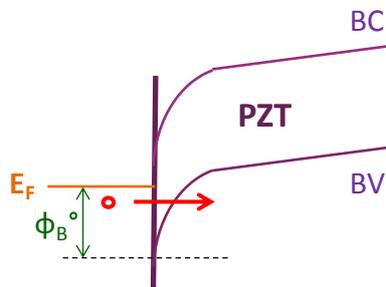


Figure 4.5 : Schéma du mécanisme d'injection de charges par effet tunnel.

La densité de courant s'écrit alors [126, 142, 156]:

$$J_{FN} = BE^2 \exp\left(-\frac{C}{E}\right) \quad (4.11)$$

avec

$$C = \frac{4\sqrt{2m^*}(q\phi_B^0)^{\frac{3}{2}}}{3q\hbar} \quad (4.12)$$

avec B une constante, m^* la masse effective du porteur de charge, \hbar la constante de Planck divisée par 2π et ϕ_B° la barrière de potentiel à l'interface. Dans ce cas, la valeur du champ considérée est le champ externe appliqué moyenné sur toute l'épaisseur du PZT et qui s'exprime d'après (3.13). L'effet Schottky et la polarisation ne sont pas pris en compte. La barrière à l'interface ϕ_B° est donc celle à 0V. Le courant dans ce mécanisme dépend du champ mais pas de la température. En présence de défauts à l'interface, le passage de la barrière par effet tunnel peut être facilité. On parle alors d'effet tunnel assisté par les défauts.

4.1.3. Les mécanismes de conduction contrôlés par le volume

4.1.3.1. Le mécanisme de Poole-Frenkel

Parmi les mécanismes contrôlés par le volume rencontrés pour le PZT, on retrouve fréquemment le mécanisme de Poole-Frenkel, qui domine à fort champ électrique et haute température [47, 51, 122, 157, 158]. Ce mécanisme suppose la présence de pièges ionisés dans la bande interdite. Ces pièges présentent un potentiel coulombien. En l'absence de champ, ce potentiel est symétrique. Sous l'application d'une tension, similairement à l'effet Schottky, la barrière est abaissée d'un côté, rendant le potentiel asymétrique et le passage de la barrière par les porteurs piégés facilité dans un sens (figure 4.6.a). Les porteurs de charge piégés sautent alors du piège vers la bande de conduction (ou de valence) dans le sens de l'abaissement (figure 4.6.b). Ils sont ensuite piégés une nouvelle fois et doivent de nouveau franchir la barrière, et ainsi de suite.

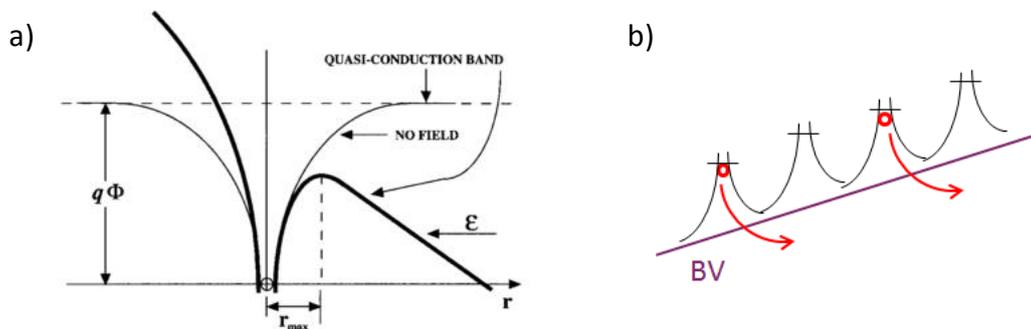


Figure 4.6 : a) Schéma de l'abaissement de la barrière par effet Poole-Frenkel dans le cas d'une conduction électronique. Reproduit à partir de [159], Copyright © 1999 avec la permission de Elsevier. b) Schéma du transport de trous dans le cas du mécanisme Poole-Frenkel. BV=bande de valence.

La densité de courant s'écrit alors [51, 126, 158]:

$$J_{PF} = C_T E \exp\left(-\frac{q}{kT}\left(\phi_T - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_0\epsilon_{op}}}\right)\right) \quad (4.13)$$

avec C_T une constante qui dépend de la mobilité des porteurs et de leur concentration et ϕ_T l'énergie d'ionisation du piège. Comme dans le cas du mécanisme Schottky, la barrière à franchir par les porteurs de charge est abaissée par un effet de charge image. Dans l'expression de l'abaissement, on considère donc la permittivité dynamique. L'abaissement Poole-Frenkel diffère de l'abaissement Schottky d'un facteur 2. Cette différence est souvent exploitée pour discriminer un mécanisme par rapport à l'autre en extrayant de la caractéristique courant-tension la valeur de l'indice optique [47, 122]. Etant donné qu'il s'agit d'un mécanisme contrôlé par le volume, la valeur du champ considérée est le champ électrique externe moyenné sur l'épaisseur du PZT (expression (3.13)). Le rôle joué par les pièges en volume est primordial étant donné que ce sont eux qui permettent la conduction.

4.1.3.2. Le mécanisme du courant limité par la charge d'espace

Un autre modèle décrivant la conduction dans les couches minces ferroélectriques est le courant limité par la charge d'espace (SCLC) [142]. Dans ce cas, les charges sont injectées dans l'isolant ou semi-conducteur au sein duquel il n'y a pas suffisamment de charges compensatrices. Les porteurs libres vont alors former dans l'isolant une charge d'espace qui va induire la création d'un champ électrique s'opposant au passage du courant. Le courant est alors contrôlé par le champ électrique induit par la charge d'espace qui elle-même dépend du nombre de porteurs dans l'isolant.

Dans le cas d'un matériau sans piège, la densité de courant s'écrit [126]:

$$J_{SCLC} = \frac{8}{9} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (4.14)$$

en supposant que le champ électrique est uniforme et s'exprime selon (3.13). Il est peu probable que le PZT soit exempt de défauts, défauts par ailleurs essentiels pour les autres mécanismes de conduction.

En considérant une distribution discrète de pièges, la densité de courant est diminuée d'un facteur θ_f qui représente la fraction de charges libres [51]:

$$J_{SCLC} = \frac{8}{9} \theta_f \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (4.15)$$

Pour les autres formes de distribution, la densité de courant restera de la forme [51]:

$$J_{SCLC} \propto V^n \quad (4.16)$$

avec dans le cas d'une distribution de pièges exponentielle :

$$n - 1 = \frac{T_1}{T} \quad (4.17)$$

et dans le cas d'une distribution de pièges gaussienne :

$$(n - 1)^2 = 1 + \frac{2\pi\sigma_t^2}{16k^2T^2} \quad (4.18)$$

avec T_1 une température caractéristique de la distribution exponentielle et σ_t l'écart-type de la distribution gaussienne.

4.1.3.3. Le mécanisme par sauts

Enfin un dernier mécanisme possible contrôlé par le volume est la conduction par sauts ou « hopping » [48, 160, 161]. Il existe plusieurs types de mécanismes par sauts. Dans un cas, les porteurs de charge sautent de piège en piège par effet tunnel. On parle alors de mécanisme par sauts de longueur variable (« variable range hopping ») [162, 163]. Ce mécanisme opère en général à basse température. Lorsque la température est plus élevée, l'énergie thermique est suffisante pour que les porteurs sautent de piège en piège en surpassant la barrière de potentiel qui les sépare. Dans ce cas, on parle de conduction par sauts entre proches voisins ou thermiquement activée (figure 4.7) [143, 155, 160, 164, 165].

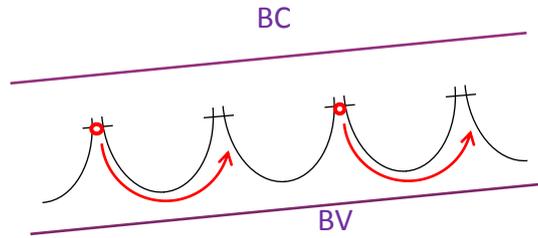


Figure 4.7 : Schéma de la conduction par sauts entre proches voisins. BV=bande de valence. BC=bande de conduction.

Dans le cas de la conduction par sauts de longueur variable, la conductivité s'écrit [143, 162, 163]:

$$\sigma_{VRH} \propto \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right) \quad (4.19)$$

avec T_0 une température caractéristique.

Dans le cas de la conduction par sauts entre proches voisins, la conductivité s'écrit [160, 164, 165] :

$$\sigma_{hop} \propto \exp\left(-\frac{E_{hop}}{kT}\right) \quad (4.20)$$

avec E_{hop} l'énergie d'activation du saut d'un piège à l'autre.

La dépendance de la densité de courant en tension s'écrit [143, 155, 160]:

$$J_{hop} \propto \sinh(\alpha V) \quad (4.21)$$

avec

$$\alpha = \frac{qa}{2kTl} \quad (4.22)$$

où a est la distance entre deux proches voisins et l la largeur de la zone de haute résistance. Cette zone de haute résistance est prise égale à la largeur de la zone déplétée dans le cas d'un contact Schottky [155].

Ainsi, le rôle joué par les pièges est encore une fois primordial en ce qui concerne la conduction électrique dans le matériau.

En résumé, plusieurs mécanismes s'avèrent envisageables. Dans le cas d'une structure avec des électrodes asymétriques, une conduction contrôlée par l'interface est caractérisée par des courants différents à tension positive et à tension négative. A l'inverse, si les courants à tension positive et à tension négative sont identiques, c'est la preuve que la conduction est contrôlée par la diffusion des charges en volume. Une fois cette observation faite, les différents mécanismes peuvent être discriminés les uns par rapport aux autres car ils présentent des dépendances en tension et en courant qui leur sont spécifiques (figure 4.8). En effectuant des mesures courant-tension (I-V) à différentes températures, on peut déterminer le mécanisme de conduction. Il faut toutefois garder à l'esprit qu'il s'agit du mécanisme dominant, les autres mécanismes pouvant avoir également lieu mais participant dans une moindre mesure au courant total. Dans les structures électrode/PZT/électrode, les mécanismes les plus courants sont le mécanisme Schottky ou Schottky-Simmons [48, 126, 152, 153] et le mécanisme Poole-Frenkel [47, 51, 122, 126, 157, 158]. Le mécanisme Schottky est généralement observé dans le cas de couches monocristallines de PZT à température ambiante [48, 153] alors que le mécanisme Poole-Frenkel [47, 51, 122, 157, 158] est plutôt observé dans le cas de couches polycristallines de PZT à température ambiante et haute

tension. Le mécanisme de Fowler-Nordheim opère à basse température et forte tension [48, 126, 142]. Le mécanisme SCLC est très peu rencontré [142] ainsi que le mécanisme par sauts entre proches voisins qui est plus souvent observé pour les couches minces de BTO [143, 155, 160].

Mécanisme	Température	Tension
Schottky	$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) \propto \frac{1}{T}$	$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) \propto V^{\frac{1}{4} *}$
Schottky-Simmons	$\ln\left(\frac{J}{V}\right) \propto \frac{1}{T}$	$\ln\left(\frac{J}{V}\right) \propto V^{\frac{1}{4} *}$
Fowler-Nordheim		$\ln\left(\frac{J}{V^2}\right) \propto \frac{1}{V}$
Poole-Frenkel	$\ln\left(\frac{J}{V}\right) \propto \frac{1}{T}$	$\ln\left(\frac{J}{V}\right) \propto V^{\frac{1}{2}}$
SCLC		$J \propto V^n$ avec $n=2$ ou $n=f(T)$ **
Hopping	$\ln\left(\frac{J}{V}\right) \propto \frac{1}{T}$	$J \propto \sinh(\alpha V)$

* : Pour une couche partiellement déplétée sans prendre en compte la polarisation

** : Selon la forme de la distribution en pièges considérée

Figure 4.8 : Tableau récapitulant les dépendances en tension et en température des mécanismes de conduction possibles pour la structure électrode/PZT/électrode.

4.2. Le protocole de mesure

4.2.1. La structure de test et le montage expérimental

La structure de test est identique à celle utilisée pour les mesures ferroélectriques et diélectriques. Il s'agit d'une structure de type capacité plane Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir (figures 3.1 et 4.9).

Plusieurs montages expérimentaux ont été utilisés. Les mesures à température ambiante sont réalisées à l'air à l'aide d'une station sous pointes munie d'une unité SMU Keithley 2400. Ce dispositif est disponible à l'IEF (figure 4.9.a).

Les mesures en température ont été effectuées en collaboration avec Loukas Michalakis, de la section « Solid State Physics » du département de physique de l'Université Nationale et Capodistrienne d'Athènes en Grèce. Le groupe est muni d'une enceinte sous vide dont l'intérieur est protégé de la lumière extérieure. Elle est reliée à un système de refroidissement-chauffage. Le contact électrique est réalisé à l'aide de pointes souples afin d'éviter d'appuyer sur l'électrode de Pt et d'induire des champs électriques par effet piézoélectrique (figure 4.9.c). La mesure est réalisée à l'aide d'une unité SMU Keithley 6487.

D'autres mesures en température ont été effectuées à l'IEF dans un cryostat (le même que pour les mesures de C-V en température). Les mesures de courant ont été effectuées à l'aide d'une unité SMU Keithley 2400 et le contact électrique est réalisé à l'aide d'une microsoudure avec un fil d'Or (figure 4.9.b). La mesure est effectuée dans le noir.

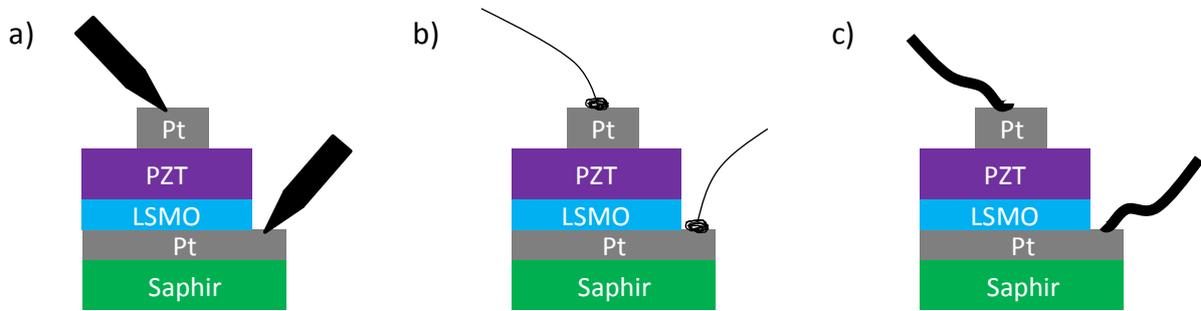


Figure 4.9 : Schéma des différents contacts utilisés dans les trois dispositifs de mesure de courant : a) pointes métalliques, b) microsoudures et c) pointes métalliques souples.

Pour les trois dispositifs de mesure utilisés, le contact électrique est toujours réalisé sur le Pt pour les mêmes raisons qu'avancées dans le paragraphe 3.1.1.

On rappelle que la densité de courant J est égale au courant I normalisé par la surface de l'électrode ($220 \times 250 \mu\text{m}^2$).

4.2.2. La méthode de mesure

Le courant traversant le PZT sous une tension continue est la somme du courant de polarisation et du courant de fuite. Le retournement de la polarisation est un phénomène rapide et transitoire. Si l'on souhaite ne mesurer que les courants de fuite, il faut s'assurer de ne pas retourner la polarisation pendant la mesure. Pour cela, on effectue la mesure I-V en deux fois avec une étape de prépolarisation afin de retourner la polarisation :

- On prépolarise à la tension maximale U_{max} pendant quelques dizaines de secondes et on descend la tension de $|U_{\text{max}}|$ à 0V pas à pas en mesurant le courant qui traverse la couche de PZT.
- On prépolarise à la tension minimale $-|U_{\text{max}}|$ pendant quelques dizaines de secondes et on monte la tension de $-|U_{\text{max}}|$ à 0V pas à pas en mesurant le courant qui traverse la couche de PZT.

On évite ainsi la présence des pics de retournement sur la mesure I-V si $|U_{\text{max}}| > |U_c|$ (figure 4.10). Néanmoins, on remarque que les valeurs de courant sont plus élevées lorsque le protocole de prépolarisation est suivi. Pour comprendre ce phénomène, il faut regarder comment se comporte le courant dans le temps sous une tension fixe : c'est la mesure I-t.

Par ailleurs, pour estimer les courants de fuite, les mesures sont réalisées sur plusieurs contacts d'un même échantillon. Pour un même contact, la mesure est réitérée trois à six fois, de façon à pouvoir évaluer l'incertitude de mesure.

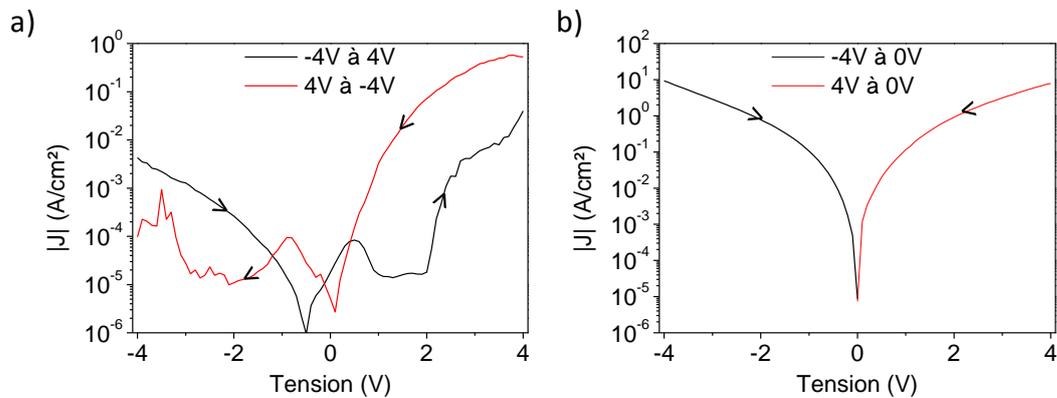


Figure 4.10 : Courbe $|J|$ -V a) sans prépolarisation et b) en prépolarisant 1min. Empilement : Pt/PZT(130nm)/LSMO/Pt/Saphir.

4.2.3. Evolution du courant à tension fixe

4.2.3.1. Les différents régimes de la caractéristique courant-temps

Différents régimes se dégagent de la caractéristique J-t (figure 4.11). En effet, selon l'amplitude de la tension appliquée, la caractéristique J-t est différente. Tout d'abord, dans la fenêtre de temps considérée, à basse tension, le courant commence à diminuer avec le temps pour ensuite atteindre une valeur stable, qui représente les courants de fuite dans le PZT (figure 4.11.b). A plus haute tension, on observe toujours la décroissance initiale, mais, après être passé par un minimum, le courant augmente brusquement (figure 4.11.c). Cette brusque augmentation traduit une dégradation de la résistance et est généralement suivie d'une augmentation plus douce du courant avec le temps. Le minimum de courant atteint avant la dégradation est considéré comme étant la valeur du courant de fuite. Au-dessus d'une tension seuil, la décroissance initiale du courant n'est plus visible : le courant augmente avec le temps dès les premières secondes d'application de la tension (figure 4.11.d). On parle alors de dégradation. L'existence de cette tension seuil a été mise en évidence par d'autres auteurs [166]. Ce comportement est observé à la fois pour les tensions positives et pour les tensions négatives, bien que les tensions seuils puissent être différentes pour les deux polarités. La valeur de la tension seuil peut varier d'un échantillon à l'autre mais se situe en général autour de 1,5V-2,5V. De plus, si la tension est maintenue suffisamment longtemps, la dégradation provoque le claquage du PZT. Le temps avant claquage est dépendant de la valeur de la tension appliquée. Pour une couche de PZT, le champ de claquage se situe entre 500kV/cm et 1MV/cm.

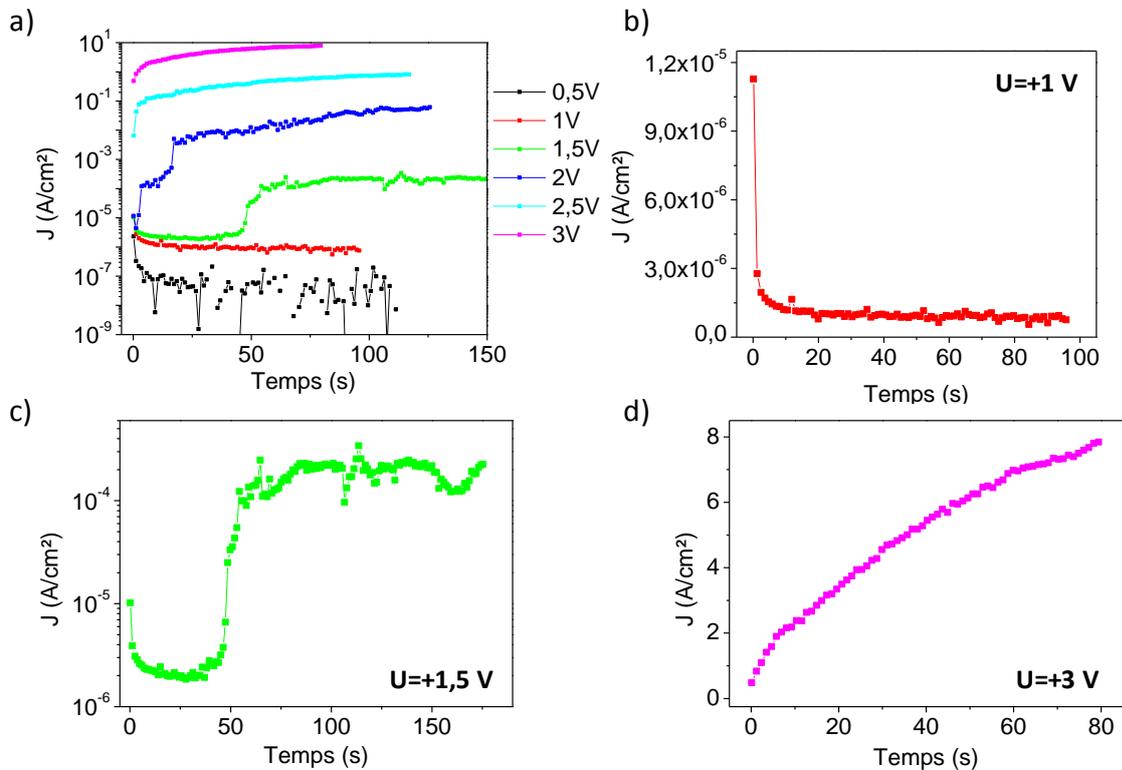


Figure 4.11 : Courbes J-t a) pour différentes tensions, b) à 1V, c) à 1,5V et d) à 3V. Empilement : Pt/PZT(180nm)/LSMO/Pt/Saphir.

De ce fait, lors de la mesure I-V, il est indispensable de rester en dessous de la tension seuil afin d'éviter la dégradation. De plus, le temps de prépolarisation doit être judicieusement choisi afin d'une part d'éviter la contribution de la relaxation et d'autre part d'éviter la contribution de la dégradation. Il est alors nécessaire de réaliser une étude I-t avant toute mesure IV pour fixer les différents paramètres de la mesure. Pour mieux comprendre le comportement des courants traversant le PZT, nous allons étudier plus en détail chaque régime de la caractéristique I-t.

4.2.3.2. La relaxation

La diminution initiale du courant à basse tension est due à la relaxation diélectrique [167–169]. Les premiers points de la courbe $\text{Log}(I)$ en fonction de $\text{Log}(t)$ forment une droite (figure 4.12). Il semble alors que la relaxation diélectrique suive la loi de Curie-von-Schweidler [167, 169]:

$$I(t) \propto t^{-n} \quad (4.23)$$

où n est un coefficient inférieur ou égal à 1.

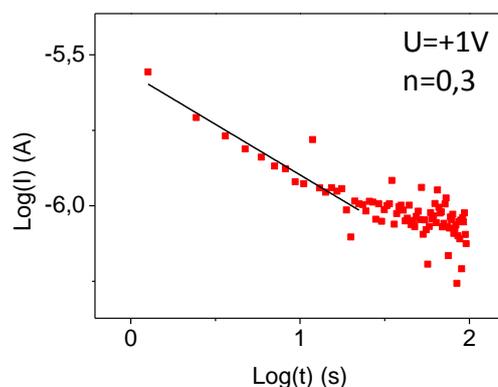


Figure 4.12 : $\text{Log}(I)$ en fonction de $\text{Log}(t)$ à 1V. Empilement : Pt/PZT(180nm)/LSMO/Pt/Saphir.

Les mécanismes de relaxation menant à l'expression (4.23) sont divers : distribution des temps de relaxation, distribution des probabilités de saut des porteurs de charge d'un piège à l'autre, piégeage de charges à l'interface entraînant la formation d'une charge d'espace ou encore le mécanisme de Maxwell-Wagner [167, 170]. Dans tous les cas, la relaxation n'est pas caractérisée par un unique temps de relaxation comme c'est le cas pour la relaxation de Debye. Une étude fréquentielle de la permittivité et une étude de la charge/décharge en température permettraient d'établir plus sûrement le mécanisme de relaxation. Par ailleurs, les temps de relaxation impliqués ici sont largement supérieurs au temps de retournement de la polarisation ferroélectrique.

4.2.3.3. La dégradation

L'augmentation du courant à plus haute tension est due à une dégradation de la résistance. Plusieurs mécanismes ont été mis en cause dans ce processus :

- Le piégeage de charges positives à l'interface [166, 168, 171]. Il est susceptible d'entraîner une augmentation du champ électrique local à l'interface. La barrière à l'interface est alors diminuée (effet Schottky) et l'injection de charges est facilitée. Les défauts à l'interface peuvent également favoriser l'injection de charges par effet tunnel assisté par les défauts, qui s'ajouteraient à l'injection par émission thermoionique. Les sites Pb^{2+} sont des pièges potentiels de charges positives.
- L'électromigration des ions de l'électrode via les joints de grains ou des microfissures [172, 173]. Ce phénomène a été observé avec des électrodes d'Ag et de Ni. Il s'agit d'un mécanisme favorisé en atmosphère humide. L'eau adsorbée à la surface va réagir avec le matériau de l'électrode par un processus d'oxydoréduction. Sous l'application d'un champ électrique, les ions de l'électrode vont migrer dans le matériau isolant et former des chemins de conduction. La résistance sera alors affaiblie.
- La migration des lacunes d'oxygène vers la cathode sous l'effet du champ [174–176]. Il y a alors une modification du profil de concentration de ces lacunes avec formation d'une zone d'accumulation au niveau de la cathode (électrode négative) et d'une zone de déplétion au niveau de l'anode (électrode positive). Si des joints de grains parallèles aux interfaces sont présents, ils sont susceptibles de bloquer la migration des lacunes. La formation de zones d'accumulation et de déplétion des lacunes modifie les densités de charges aux interfaces. La structure de bande et les champs internes sont ainsi modifiés. Au niveau de l'anode qui contrôle le passage du courant dans le mécanisme Schottky, le champ à l'interface est augmenté du fait de l'augmentation de la densité de charge. Par effet Schottky, la barrière à l'interface est donc diminuée.

Parmi ces différents mécanismes, l'électromigration des ions de l'électrode paraît peu probable. En effet, certains auteurs ont montré que le Pt ne diffusait pas dans le PZT sous l'application d'une tension, contrairement à d'autres matériaux tels que le Ru [177]. De plus, la dégradation est observée pour les trois électrodes métalliques testées : Pt, Au et Pd. D'autre part, l'existence de la tension seuil montre que le mécanisme de dégradation est activé. La dégradation pourrait alors mettre en jeu un processus de diffusion. S'il s'agit de la diffusion d'espèces chargées telles que les lacunes, la dégradation devrait être dépendante de la température.

C'est en effet le cas (figure 4.13). On remarque qu'en dessous de 260K, aucune dégradation n'a lieu à 5V et à -5V. Par contre, au-dessus de 280K, la résistance se dégrade à 5V et -5V. La tension seuil diminue donc avec la température. La dégradation est alors activée en température. Si l'on extrait les pentes de la courbe J-t à 5V, on obtient une énergie d'activation de 0,5eV en considérant une loi de type Arrhenius. Toutefois, le nombre de points est insuffisant pour conclure. Les auteurs soutenant l'hypothèse du piégeage de charges observent la tendance inverse [168]. En effet, l'émission des charges piégées augmente avec la température. Ainsi, plus la température augmente et moins il y a de charges piégées (voir paragraphe 4.5). Cela a été observé avec la diminution des champs électriques internes avec la température (paragraphe 3.2.5). Il semble alors que, dans notre cas, la dégradation ne soit pas due à un mécanisme de piégeage de charges. La dépendance en température et en tension laisse supposer que la dégradation implique un mécanisme de diffusion d'espèces chargées mettant en jeu une énergie d'activation. L'hypothèse de la migration des lacunes d'oxygène est alors celle qui paraît la plus probable car elle nécessite un apport d'énergie qui peut se faire thermiquement ou électriquement. Dans la littérature, les énergies d'activation associées à la diffusion des lacunes d'oxygène se situent autour de 1eV, ce qui est supérieur à la valeur extraite précédemment [175, 178]. Néanmoins, un plus grand nombre de points est nécessaire pour estimer correctement cette valeur. Il faut retenir que la dégradation mettant en jeu des redistributions d'espèces chargées, elle est susceptible de modifier la structure de bande de l'empilement, en particulier aux interfaces, et d'avoir un effet sur les mécanismes de conduction

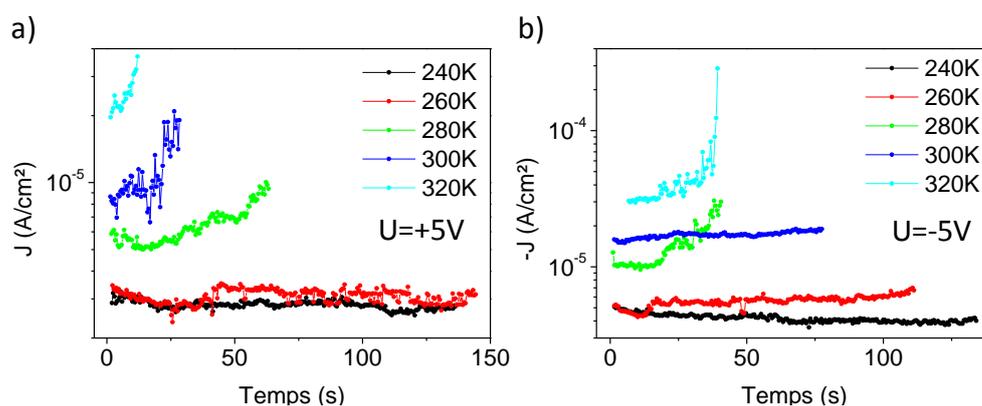


Figure 4.13 : a) J à 5V en fonction du temps à différentes températures. b) $-J$ à -5V en fonction du temps à différentes températures. Echantillon : Pt/PZT(150nm)/LSMO/Pt/Saphir.

Par ailleurs, la dégradation semble être réversible, ce qui n'est pas incohérent avec la migration des lacunes d'oxygène. En effet, on remarque qu'au bout de quelques dizaines de secondes à 1,5V, le courant augmente brusquement (figure 4.14.a). Si l'on répète cette mesure dans la foulée, la relaxation initiale est visible mais beaucoup plus courte : la dégradation a lieu plus tôt. Plus le temps d'attente entre les deux mesures est long et plus le temps avant dégradation est long. Maintenant, si l'on applique entre chaque mesure à 1,5V une tension de -1,5V pendant 2min, en sachant qu'il n'y a

pas de dégradation à -1,5V, on remarque que le temps avant la dégradation à 1,5V est allongé. Les valeurs de courant atteintes avant dégradation sont identiques pour les quatre mesures, ce qui montre que la dégradation est réversible. Une autre mesure permet d'illustrer la réversibilité de la dégradation : c'est la boucle J-V (figure 4.14.b). On réalise une mesure de courant en effectuant un aller-retour en tension. Lorsque la tension augmente de -4V à 4V, le courant augmente brusquement à environ 2V. Lorsque la tension diminue de 4V à -4V, le courant de 4V à 0V est supérieur au courant mesuré de 0V à 4V d'un ou plusieurs ordres de grandeur. La différence entre le courant à tension positive à l'aller et au retour peut s'expliquer par le fait qu'à partir d'une certaine tension, la résistance se dégrade. Ainsi le courant traversant la couche de PZT est plus élevé après dégradation. En réalisant cette boucle trois fois de 4V à -4V puis de -4V à 4V, on obtient sensiblement la même boucle pour les trois mesures, alors que les tensions 4V et -4V sont supérieures à la tension seuil (figure 4.13). Ceci illustre bien la réversibilité de la dégradation. La forme de la boucle $|J|$ -V est par ailleurs très similaire au phénomène de commutation résistive [179].

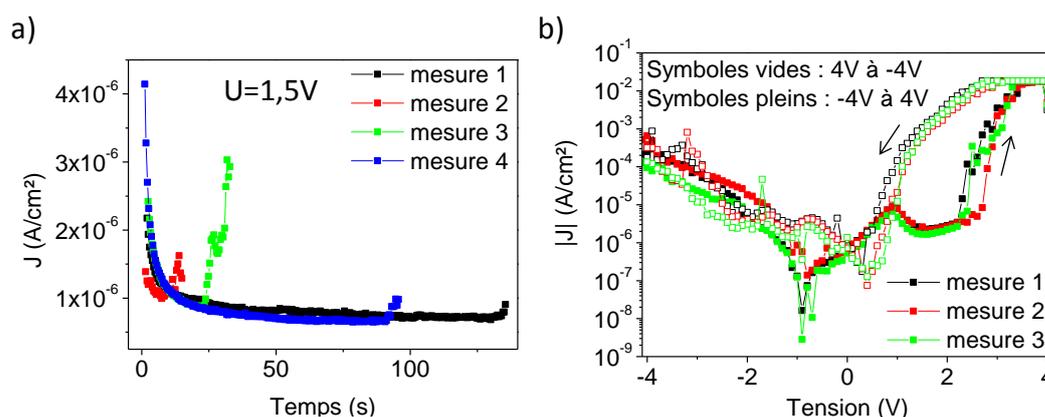


Figure 4.14 : a) J en fonction du temps à 1,5V. La mesure est répétée plusieurs fois. La mesure 2 est réalisée juste après la mesure 1. Entre la mesure 2 et la mesure 3 et entre la mesure 3 et la mesure 4, une tension de -1,5V est appliquée pendant 2min. Aucune dégradation n'est observée à -1,5V. b) Boucle $|J|$ -V répétées trois fois de suite ($t_{att}=500ms$ pour la mesure 1 et 2 et $t_{att}=1s$ pour la mesure 3). On réalise la mesure du courant de 4V à -4V et de -4V à 4V. Echantillon :

Pt/PZT(150nm)/LSMO/Pt/Saphir.

4.2.3.4. Les instabilités de courant

Outre les caractéristiques que nous venons d'aborder, le courant à tension fixe présente des instabilités. En effet, des sauts de courant sont visibles sur la courbe J-t (figures 4.15 et 4.16). On peut distinguer deux types de comportement.

Instabilités liées à la dégradation de la résistance

Premièrement, autour de 1,5V-2,5V, une brusque augmentation du courant sur plusieurs ordres de grandeur a lieu (figure 4.15.a). Après le saut, le courant ne revient pas à sa valeur initiale. Il reste stabilisé à la valeur atteinte après le saut ou augmente légèrement avec le temps (figures 4.15.a, 4.11.a et 4.11.c). Cette instabilité semble être étroitement liée au phénomène d'hystérésis du courant en fonction de la tension visible sur les boucles $|J|$ -V (figures 4.14.b et 4.15.b). En effet, la brusque augmentation du courant visible à tension ascendante sur la boucle $|J|$ -V a lieu aux alentours de 2V, soit une valeur proche de celle à laquelle a lieu le saut de courant sur l'I-t. De plus, lorsque le temps d'attente augmente entre les points en tension, le courant atteint à 4V est plus élevé sur la boucle $|J|$ -V, ce qui entraîne de plus fortes valeurs de courant à tension descendante (de

4V à 0V) (figure 4.15.b). De même, plus le temps d'attente est long et plus la tension à laquelle est observée la brusque augmentation du courant est faible. Ces deux observations peuvent se justifier par la dégradation. En effet, la dégradation est à la fois dépendante de la tension appliquée et de la durée d'application. Plus la tension est appliquée longtemps dans le régime de dégradation, et plus le courant atteint est haut. De même, la dégradation peut ne pas être visible à 2V pendant 5s et l'être après 10s. D'ailleurs, il est difficile de prédire la durée d'application de la tension sans dégradation (figure 4.14.a). Le premier type d'instabilité du courant est donc lié au processus de dégradation.

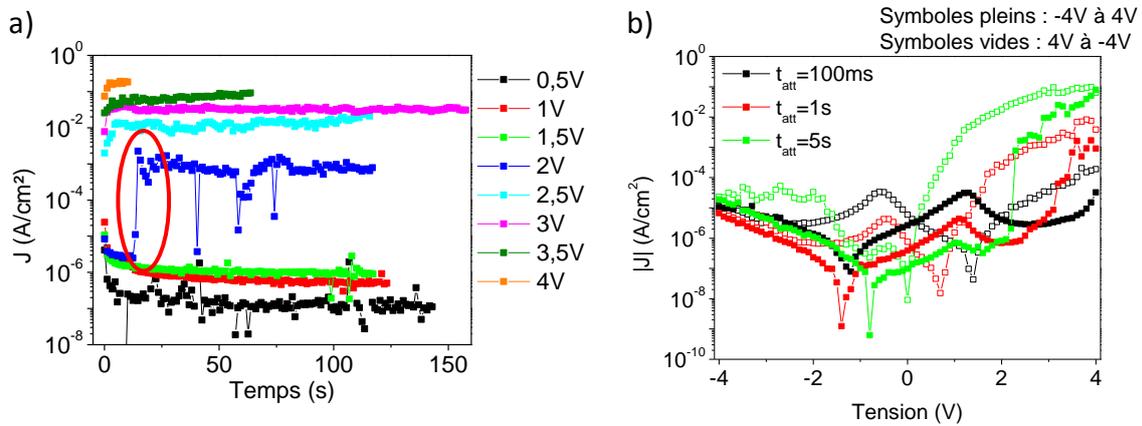


Figure 4.15 : a) J en fonction du temps pour différentes tensions positives à température ambiante. Echantillon : Pt/PZT(150nm)/LSMO/Pt/Saphir. b) Boucle $|J|$ -V pour différents temps d'attente entre les points. Echantillon : Pt/PZT(180nm)/LSMO/Pt/Saphir.

Instabilités sans lien avec la dégradation de la résistance

Deuxièmement, des sauts de courant généralement de plus faible amplitude que les précédents sont visibles à toutes les tensions positives ou négatives et sur toute la gamme de température testée (figure 4.16). Ils sont entre autres observés pour des tensions inférieures à la tension coercitive (figure 4.16.c). Ces sauts sont réversibles : après le saut, le courant revient à sa valeur initiale. La fréquence des sauts est faible (<1Hz). Elle ne dépend pas de la tension appliquée. De même, la durée et l'amplitude relative des sauts ne sont pas liées à la tension appliquée. Ces instabilités ont été observées sur chacun des dispositifs de mesure utilisés, donc à la fois lorsque le contact avec les électrodes était réalisé à l'aide de pointes et lorsqu'il était réalisé à l'aide d'une microsoudure d'or. Ce comportement ne provient donc pas d'un mauvais contact et est caractéristique de l'empilement étudié. D'autres auteurs observent des fluctuations de courant à tension fixe dans le cas d'une céramique de PZT avec des électrodes de Ni [173]. Ils associent ce comportement au phénomène de claquage progressif du matériau. Il est difficile dans notre cas d'expliquer l'origine de ces instabilités de courant.

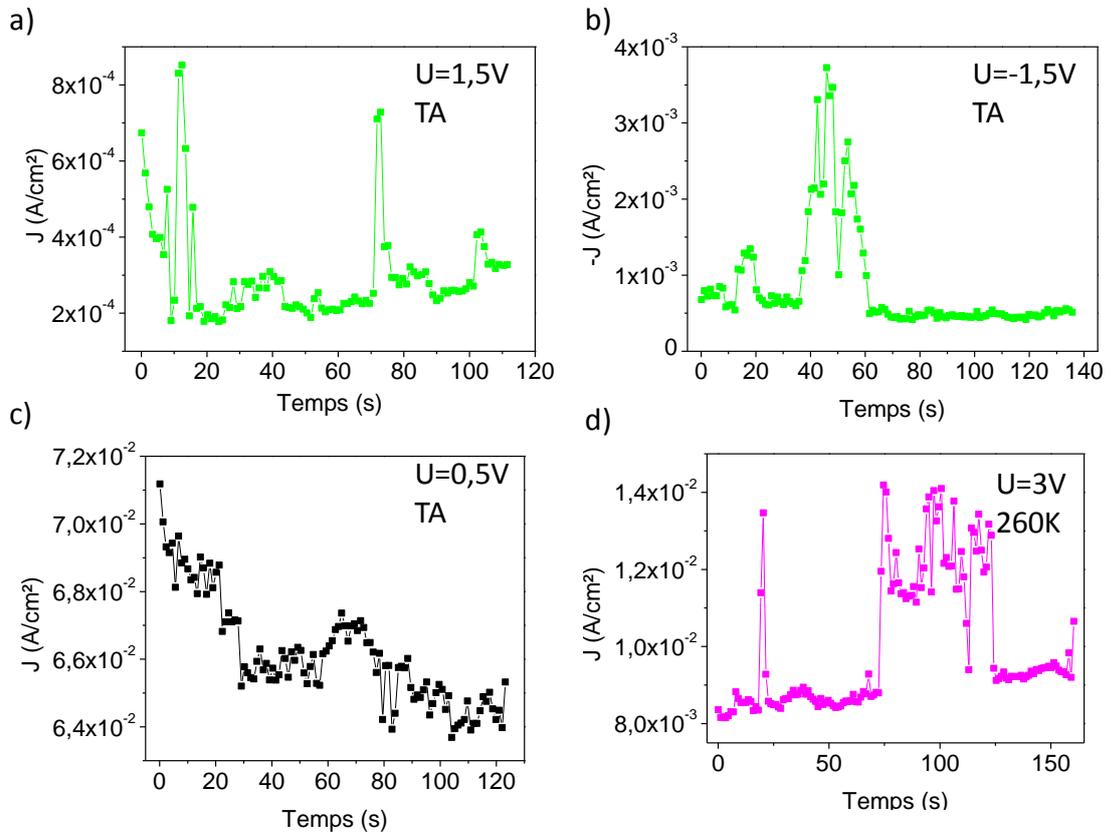


Figure 4.16 : J (ou $-J$) en fonction du temps a) à température ambiante et à 1,5V, b) à température ambiante et à -1,5V et c) à température ambiante et à 0,5V. Echantillon : Pt/PZT(150nm)/LSMO/Pt/Saphir. d) J en fonction du temps à 260K et 3V. Echantillon : Pt/PZT(180nm)/LSMO/Pt/Saphir.

En résumé, il est primordial de mesurer la caractéristique I-t de l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir avant de réaliser les mesures I-V. En effet, l'évolution du courant dans le temps à tension fixe n'est pas triviale. Il est nécessaire en particulier d'éviter la dégradation de la résistance, caractérisée par une augmentation du courant avec le temps. Les paramètres importants de la mesure I-V sont donc :

- Le temps de prépolarisation (t_{prepol}). Il doit être suffisamment long pour éviter la contribution de la relaxation et du courant de retournement. En même temps, il ne doit pas être trop long afin d'éviter la dégradation.
- La tension de prépolarisation qui est la tension maximale appliquée (V_{prepol}). Elle doit être inférieure à la tension seuil pour éviter la dégradation.
- Le temps d'attente entre chaque point (t_{att}). Il est choisi afin de minimiser la contribution de la relaxation.

4.3. Détermination expérimentale des mécanismes de conduction

La caractéristique I-V de l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir a l'allure de celle de deux diodes en inverse (figure 4.17). Ceci s'explique par la formation de contacts Schottky aux deux interfaces Pt/PZT et PZT/LSMO (voir paragraphe 4.1.1). Lorsque la tension appliquée est positive, l'interface Pt/PZT (électrode haute) est celle qui est polarisée en inverse. C'est elle qui contrôle le passage du courant (injection de trous) (figure 4.18). A l'inverse, lorsque la tension est négative, c'est l'interface PZT/LSMO (électrode basse) qui est polarisée en inverse et qui contrôle le passage du courant.

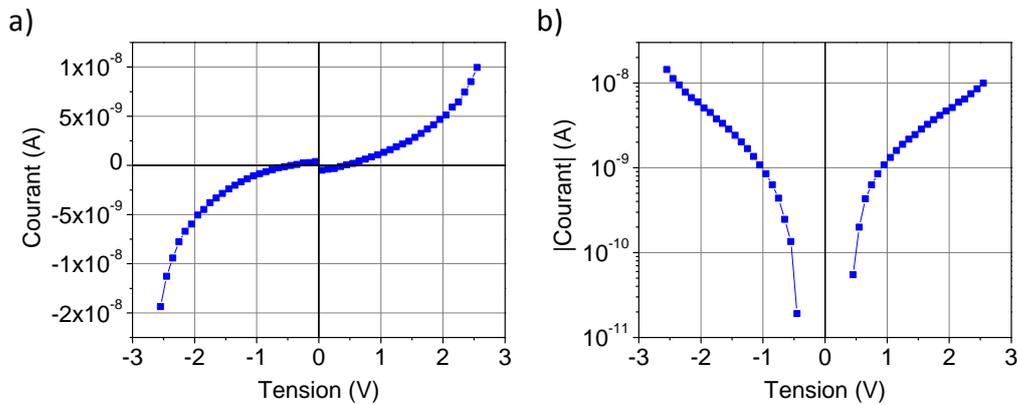


Figure 4.17 : Courbe I-V à 300K a) en échelle linéaire et b) en échelle logarithmique. Echantillon : Pt/PZT(170nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (20% (001) – 40% (110) – 40% (111)).

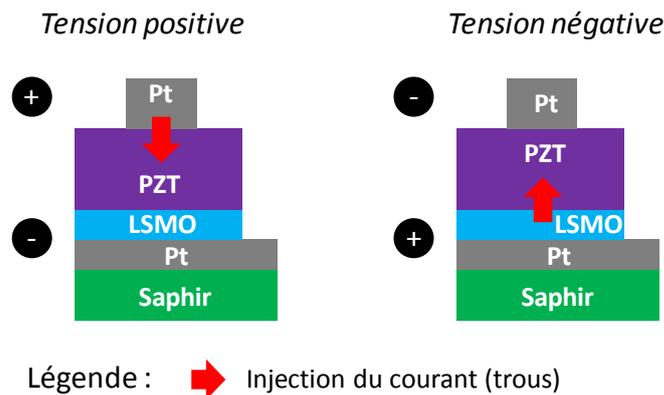


Figure 4.18 : Schéma représentant l'interface électrode/PZT contrôlant le passage du courant (trous) dans l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir pour une tension positive et une tension négative.

Pour déterminer le mécanisme de conduction qui régit les courants de fuite dans le PZT sur LSMO/Pt/Saphir, il faut réaliser des mesures I-V à différentes températures. On s'intéressera à la gamme 230K-330K. On se restreint aux températures supérieures à 230K car, dans le cadre des applications visées, nous ne sommes pas intéressés par les basses températures. L'échantillon étudié est le suivant : Pt/PZT(170nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir. Sa texture cristalline est 20% (001) – 40% (110) – 40% (111).

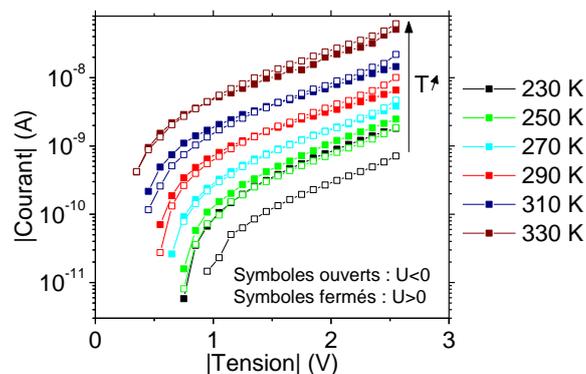


Figure 4.19 : Courbe $|I|$ - $|V|$ à différentes températures. Echantillon : Pt/PZT(170nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (20% (001) – 40% (110) – 40% (111)).

Les mesures I-V à différentes températures sont représentées sur la figure 4.19. On remarque qu'en dessous de 270 K, les courants mesurés à tension négative sont plus faibles que ceux mesurés à tension positive. Les parties positives et négatives de l'I-V sont asymétriques. Cette asymétrie peut provenir du fait que les électrodes utilisées ne sont pas identiques et que l'injection de charges diffère d'une interface à l'autre. Il semble alors que l'injection est plus facile par l'électrode haute soit l'électrode de Pt. On est donc en présence d'un mécanisme de conduction gouverné par l'interface. A l'inverse, pour les températures supérieures à 270K, le courant mesuré à tension négative est similaire à celui mesuré à tension positive. Cela montre, qu'en dépit des électrodes asymétriques, les parties positives et négatives de l'I-V sont symétriques. On est alors en présence d'un mécanisme de conduction contrôlé par le volume.

Il y a donc transition en température d'un mécanisme contrôlé par l'interface vers un mécanisme contrôlé par le volume. L'existence de cette transition est confirmée par la rupture de pente à 270K sur la courbe de type Arrhenius $\ln(I/T^2)-1/T$ (figure 4.20). A la lumière de ces observations, nous allons étudier plus en détail le mécanisme relatif à chaque intervalle de température.

4.3.1. Le mécanisme à basse température

Dans la gamme 230K-270K, le mécanisme de conduction est donc gouverné par l'interface. D'après le paragraphe 4.1.2, deux types de mécanisme sont possibles : Fowler-Nordheim (injection par effet tunnel) et Schottky (injection par émission thermoionique). Le mécanisme de Fowler-Nordheim est exclu car le courant varie avec la température (figure 4.19) et les champs électriques appliqués restent plutôt faibles. Il semble alors que l'injection de charges à l'interface soit une émission thermoionique avec abaissement de la barrière par effet Schottky : le modèle Schottky, le modèle Schottky modifié par Pintilie ou le modèle Schottky-Simmons.

Dépendance en température du mécanisme Schottky

Dans les deux premiers modèles, le courant s'écrit (expression (4.3)) :

$$\ln\left(\frac{J_{sch}}{T^2}\right) = \ln(A^{**}) - \frac{q}{kT} \phi_{app} \quad (4.24)$$

$\ln(I/T^2)$ est une fonction affine de $1/T$. C'est en effet le cas pour les températures inférieures à 270K, ce qui rend probable l'émission thermoionique avec abaissement de la barrière par effet Schottky (figure 4.20). On remarque que la pente de la courbe varie avec la température en dessous de 270K alors que ce n'est pas le cas au-dessus. Cette pente est proportionnelle à la barrière apparente ϕ_{app} , qui, dans le cas du mécanisme Schottky, dépend de la tension appliquée (expression (4.4)). Le mécanisme Schottky est donc peu probable au-dessus de 270K. En-dessous de 270K, nous pouvons extraire des droites $\ln(I/T^2)-1/T$ les valeurs de ϕ_{app} (pente) et de A^{**} (ordonnée à l'origine). Dans la suite de ce paragraphe, nous allons discuter des valeurs obtenues.

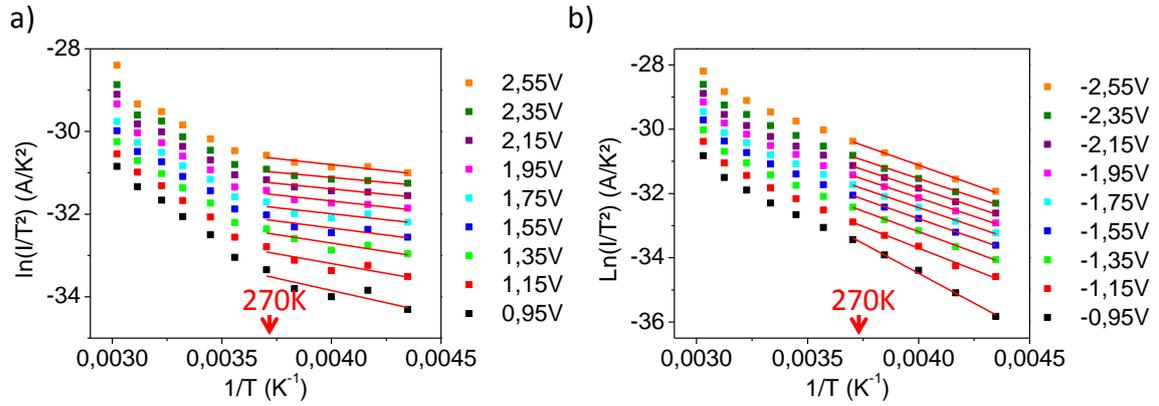


Figure 4.20 : $\ln(I/T^2)$ en fonction de $1/T$ a) pour les tensions positives et b) pour les tensions négatives. Echantillon : Pt/PZT(170nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (20% (001) – 40% (110) – 40% (111)).

Evaluation des barrières de potentiel aux interfaces

Tout d'abord, nous avons montré (paragraphe 3.2.5) que la couche de PZT était partiellement déplétée pour des épaisseurs supérieures à 100nm. Ce résultat est cohérent avec les valeurs de largeur déplétée de la littérature qui varient entre 10 et 40nm [38, 152, 153]. Dans le cas d'une couche partiellement déplétée et si le potentiel de barrière V_{bi} est négligé, ϕ_{app} est une fonction affine de $V^{1/4}$:

$$\phi_{app} = \phi_B^\circ - \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{op}} \left(\frac{2qN_{eff}V}{\epsilon_0\epsilon_{stat}} \right)^{\frac{1}{4}}} \quad (4.25)$$

C'est le cas pour des tensions allant de 0,8V à 2V en valeur absolue (figure 4.21). En dessous de 0,8V, l'incohérence avec la théorie peut s'expliquer par le fait que V_{bi} n'est pas négligeable devant la tension appliquée. De plus, le PZT étant ferroélectrique, la polarisation peut altérer la dépendance en tension de ϕ_{app} . Toutefois, il est remarquable que ϕ_{app} extraite des mesures à tension positive (électrode haute) est inférieure à celle extraite des mesures à tension négative (électrode basse). Ceci est cohérent avec les courants plus élevés mesurés à tension positive. On peut également obtenir de la courbe $\phi_{app}-V^{1/4}$ la barrière à 0V ϕ_B° (ordonnée à l'origine) (expression (4.5)). On trouve 0,4eV pour l'électrode haute (tension positive) et 0,5eV pour l'électrode basse (tension négative). Les deux barrières sont légèrement différentes en accord avec l'asymétrie des électrodes.

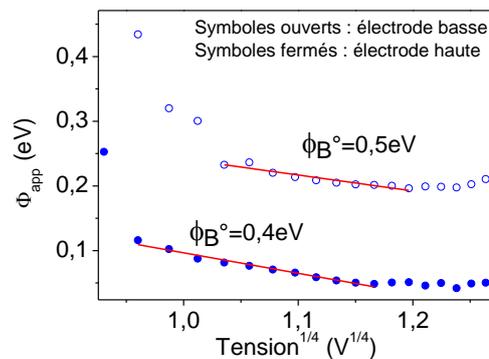


Figure 4.21: ϕ_{app} en fonction de $V^{1/4}$ pour les tensions positives (symboles remplis) et pour les tensions négatives (symboles vides). ϕ_{app} est calculée à partir des pentes de $\ln(I/T^2)-1/T$. Echantillon : Pt/PZT(170nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (20% (001) – 40% (110) – 40% (111)).

Néanmoins, les valeurs observées sont inférieures à la valeur théorique. En effet, à partir des travaux de sortie des différents matériaux constituant l'interface, on estime la barrière de potentiel à l'interface d'après [180]:

$$\phi_B^\circ = E_g - (S(\phi_{\text{métal}} - \phi_{\text{PZT}}) + (\phi_{\text{PZT}} - \chi_{\text{PZT}})) \quad (4.26)$$

avec E_g la largeur de bande interdite du PZT, S un facteur sans dimension représentant l'ancrage du niveau de Fermi à l'interface métal/PZT ($S=0$: fort ancrage et $S=1$: ancrage faible), $\phi_{\text{métal}}$ le travail de sortie du métal, ϕ_{PZT} le travail de sortie du PZT et χ_{PZT} l'affinité électronique du PZT. Ainsi, pour l'interface Pt/PZT, ϕ_B° est compris entre 1,1eV ($S=0$) et 1,3eV ($S=1$) et, pour l'interface PZT/LSMO, ϕ_B° est compris entre 1,1eV ($S=0$) et 2,1eV ($S=1$) [50, 145, 146, 181]. L'écart avec la théorie peut éventuellement s'expliquer par l'abaissement de la barrière du fait de la polarisation ferroélectrique [48]. D'après la relation proposée par Pintilie *et al.* [48, 152] (expression (4.8)), la barrière de potentiel à 0V est abaissée de la quantité $\sqrt{\frac{qP}{4\pi\epsilon_0^2\epsilon_{\text{op}}\epsilon_{\text{stat}}}}$. Cela représente une diminution de 0,2 à 0,4eV suivant la valeur choisie pour ϵ_{stat} avec $P=25\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (mesure PUND). Cette diminution est insuffisante pour expliquer les valeurs obtenues. Néanmoins, la validité de la relation (4.8) n'est pas assurée car il faut que les hypothèses $V_{bi} \ll V$ et $\sqrt{\frac{2qN_{\text{eff}}V}{\epsilon_0\epsilon_{\text{stat}}}} \ll \frac{P}{\epsilon_0\epsilon_{\text{stat}}}$ soient justes. Pour vérifier cela, il nous faut estimer les quantités ϵ_{stat} , ϵ_{op} et N_{eff} . Premièrement, la constante diélectrique statique ϵ_{stat} peut être estimée à partir de la partie linéaire du cycle d'hystérésis classique (expression (3.5)) [153]. On trouve, pour une couche de PZT de 180nm déposée sur LSMO/Pt/Saphir, une valeur de ϵ_{stat} de 200 (figure 4.22.a). Théoriquement, pour une couche de PZT sans défaut ni paroi de domaine, ϵ_{stat} est de 40 [48]. La différence observée entre la valeur théorique et notre valeur expérimentale peut s'expliquer par le fait que la couche de PZT étudiée ici n'est pas exempte de défauts, ce qui peut augmenter la valeur de ϵ_{stat} . Deuxièmement, la constante diélectrique dynamique ϵ_{op} se situe autour de 6,5 d'après la littérature [48, 51]. Enfin, pour évaluer la densité effective de charge N_{eff} dans la zone de charge d'espace N_{eff} , deux méthodes sont possibles. D'une part, une valeur peut être extraite des mesures C-V. En effet, on a vu que la capacité d'interface se comporte comme une capacité Schottky (paragraphe 3.2.5). Or, pour une jonction Schottky, la capacité s'écrit [126] :

$$C_{is} = \frac{\epsilon_0\epsilon_{\text{stat}}}{w} = \sqrt{\frac{q\epsilon_0\epsilon_{\text{stat}}N_{\text{dop}}}{2(V + V_{bi})}} \quad (4.27)$$

et donc

$$\frac{d\left(\frac{1}{C_{is}^2}\right)}{dV} = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_{\text{stat}}N_{\text{dop}}} \quad (4.28)$$

avec C_{is} la capacité d'interface par unité de surface, w la largeur de la zone déplétée et N_{dop} la densité de charges libres.

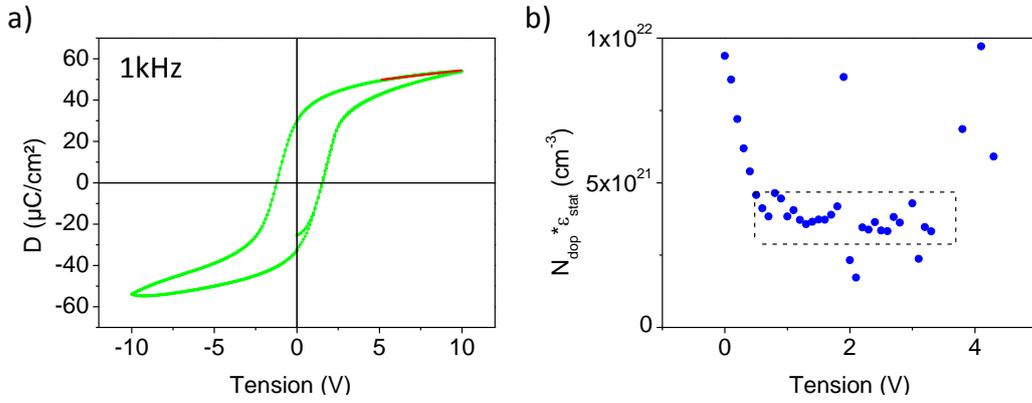


Figure 4.22 : a) Courbe d'hystérésis classique avec en rouge la droite permettant l'estimation de ϵ_{stat} (échantillon : Pt/PZT(180nm)/LSMO/Pt/Saphir). b) $N_{dop} * \epsilon_{stat}$ estimée à partir de (4.28) et de C_i calculée au chapitre précédent en fonction de la tension.

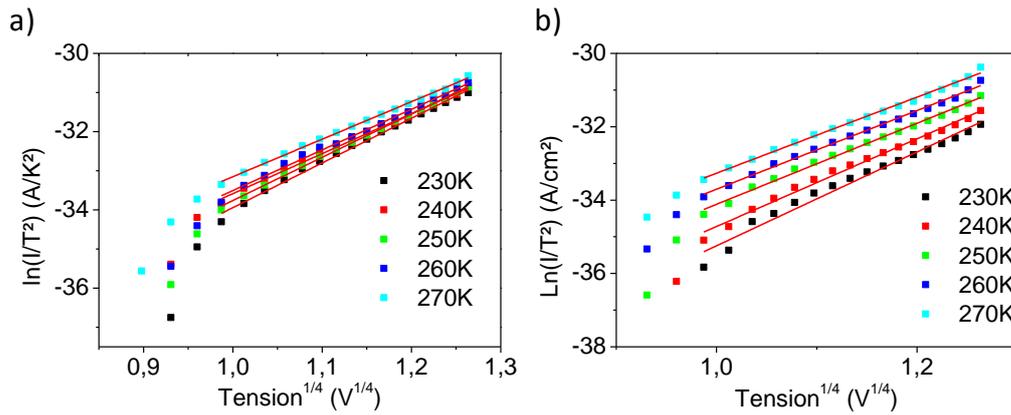


Figure 4.23 : $\ln(I/T^2)$ en fonction de $V^{1/4}$ à différentes températures a) pour les tensions positives et b) pour les tensions négatives. Echantillon : Pt/PZT(170nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (20% (001) – 40% (110) – 40% (111)).

Ainsi, en dérivant $1/C_i^2$ par rapport à V , on peut estimer le produit $N_{dop} * \epsilon_{stat}$ en fonction de la tension (figure 4.22.b). Pour des tensions supérieures à 0,6V, $N_{dop} * \epsilon_{stat}$ est constant et égal à $3,5.10^{21} \text{cm}^{-3}$. Si $\epsilon_{stat}=200$, on obtient $N_{dop}=2.10^{19} \text{cm}^{-3}$ et si $\epsilon_{stat}=40$, on obtient $N_{dop}=9.10^{19} \text{cm}^{-3}$, ce qui est de l'ordre de grandeur des valeurs trouvées dans la littérature [153]. Toutefois, la densité de charges libres N_{dop} n'est égale à la densité de charges effective N_{eff} que si toutes les charges peuvent suivre les variations de champ électrique. En pratique, ceci n'est pas forcément vérifié dans le PZT. Dans ce cas, cette méthode sous-estime la valeur effective de la densité de charge. Une autre façon d'évaluer la densité de charges effective N_{eff} est d'utiliser les mesures I-V. En effet, d'après (4.3) et (4.5), dans le cas d'une couche de PZT partiellement déplétée, $\ln(I/T^2)$ est une fonction affine de $V^{1/4}$, ce qui est le cas pour des températures inférieures à 270K (figure 4.23) :

$$\ln\left(\frac{J_{Sch}}{T^2}\right) = \left(\ln(A^{**}) - \frac{q}{kT} \phi_B^{\circ}\right) - \left(\frac{q}{kT} \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{op}}} \left(\frac{2qN_{eff}}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}\right)^{\frac{1}{4}}\right) V^{\frac{1}{4}} \quad (4.29)$$

La pente de la droite $\ln(I/T^2)-V^{1/4}$ permet d'obtenir N_{eff} . Ainsi, si l'on choisit $\epsilon_{stat}=200$ et $\epsilon_{op}=6,5$, on trouve $N_{eff}\approx 1.10^{20} \text{cm}^{-3}$. Cette valeur est supérieure à celle trouvée pour N_{dop} ce qui montre que toutes les charges à l'interface ne suivent pas les variations du champ électrique lors d'une mesure C-V à 100KHz. En introduisant les différentes valeurs déterminées ci-avant dans l'inégalité

$\sqrt{\frac{2qN_{eff}V}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}}$ (terme 1) $\ll \frac{P}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}$ (terme 2), on compare les termes 1 et 2 (figure 4.24). On voit que l'inégalité n'est pas respectée. On ne peut donc pas évaluer analytiquement l'abaissement de la barrière dû à la polarisation ferroélectrique à partir de (4.8).

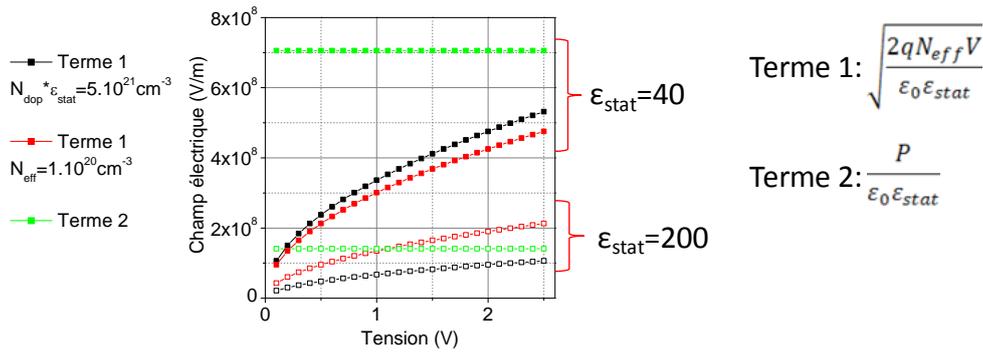


Figure 4.24 : Comparaison des termes de l'inégalité $\sqrt{\frac{2qN_{eff}V}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}}$ (terme 1) $\ll \frac{P}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}$ (terme 2) en fonction de la tension appliquée ($P=25\mu C/cm^2$).

Evaluation de la constante de Richardson et la contribution de la diffusion des charges en volume

D'autre part, l'ordonnée à l'origine de la droite $\ln(I/T^2) - 1/T$ nous permet de déterminer le préfacteur de (4.3) et d'évaluer la constante de Richardson effective A^{**} . A partir de 0,8V, elle est à peu près indépendante de la tension. Toutefois, les valeurs extraites de A^{**} (de l'ordre de $1.10^{-11}A/cm^2/K^2$ pour les tensions positives et de l'ordre de $1.10^{-7}A/cm^2/K^2$ pour les tensions négatives) sont particulièrement faibles par rapport ce que l'on peut trouver dans la littérature ($1-0,1A/cm^2/K^2$) [182]. Le préfacteur de l'exponentielle dans (4.3) représente la mobilité des porteurs. Dans le mécanisme Schottky, seul le franchissement de la barrière à l'interface est pris en compte. La faible valeur obtenue pour A^{**} peut être la preuve que la diffusion des porteurs dans la couche de PZT est également à prendre en compte. Dans ce cas, on peut considérer le mécanisme de Schottky-Simmons (expression (4.9)) pour lequel le préfacteur dépend de la tension et prend en compte la diffusion des porteurs dans la zone déplétée. La loi en température est un peu différente que dans le cas du mécanisme Schottky où $\ln(I/T^{3/2})$ est une fonction affine de $1/T$:

$$\ln\left(\frac{J_{Sch-Sim}}{T^{\frac{3}{2}}}\right) = \ln(A_{Sch-Sim}\mu E) - \frac{q}{kT}\phi_{app} \quad (4.30)$$

où $A_{Sch-Sim}$ est une constante indépendante de la température et de la tension. Cette dépendance est vérifiée en dessous de 270K (figure 4.25.a). Par contre, le préfacteur dans (4.9) (ordonnée à l'origine de la droite $\ln(I/T^{3/2})-1/T$) ne suit pas la dépendance attendue en tension (figure 4.25.b). Ceci peut provenir du fait que la mobilité des porteurs μ n'est pas indépendante du champ mais également que le champ ne varie pas linéairement avec la tension comme supposé. Le mécanisme Schottky-Simmons ne décrit donc pas mieux les données que le mécanisme Schottky. Néanmoins, la diffusion des porteurs, notamment dans la zone déplétée, est à considérer.

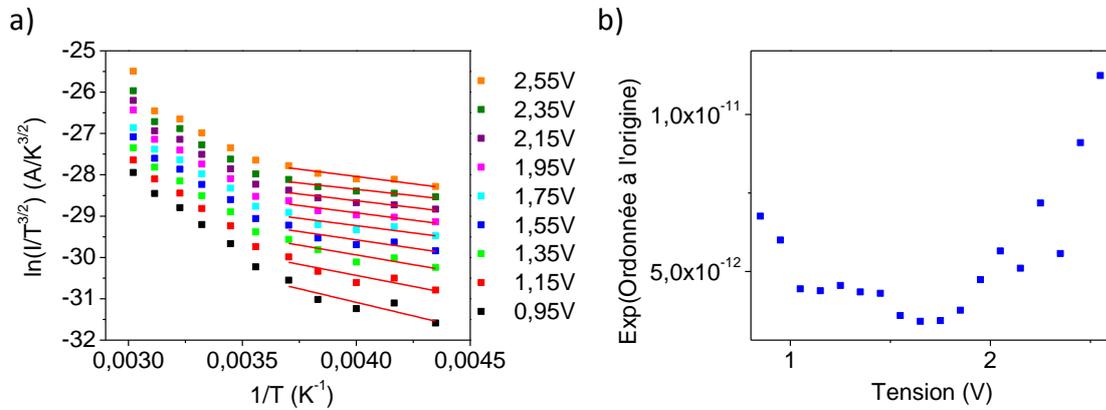


Figure 4.25 : a) $\ln(I/T^{3/2})$ vs $1/T$ à différentes tensions. b) Exponentiel de l'ordonnée à l'origine de la droite $\ln(I/T^{3/2})$ vs $1/T$ pour $T \leq 270K$. Echantillon : Pt/PZT(170nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (20% (001) – 40% (110) – 40% (111)).

Dépendance en tension du mécanisme Schottky

Enfin, l'émission thermoionique à l'interface avec abaissement de la barrière par effet Schottky est supportée par les courbes $\ln(I/T^2) - V^{1/4}$ (figure 4.23). En effet, dans le mécanisme Schottky pour une couche de PZT partiellement déplétée, $\ln(I/T^2)$ est une fonction affine de $V^{1/4}$, ce qui est le cas pour les tensions supérieures à 0,9V et pour les températures inférieures à 270K.

En conclusion, on peut dire que l'injection des charges à l'interface en dessous de 270K est bien une émission thermoionique. La barrière à l'interface dépend de la tension à cause de l'effet Schottky mais est également diminuée du fait de la présence de la polarisation ferroélectrique et de défauts surfaciques. De plus, la diffusion des charges dans la zone déplétée n'est pas complètement négligeable et est à prendre en compte.

Schottky					
Grandeurs calculées	ϕ_B°	A^{**}	N_{eff}	$N_{\text{dop}} * \epsilon_{\text{stat}}$	ϵ_{op}
<i>(Mesures utilisées pour le calcul)</i>	V>0 : 0,4eV V<0 : 0,5eV $(\ln(I/T^2) - 1/T)$	V>0 : $1.10^{-11} A/cm^2/K^2$ V<0 : $1.10^{-7} A/cm^2/K^2$ $(\ln(I/T^2) - 1/T)$	$1.10^{20} cm^{-3}$ $(\ln(I/T^2) - V^{1/4})$	$3,5.10^{21} cm^{-3}$ (C-V)	1,9 ($\epsilon_{\text{stat}}=200$) 4,3 ($\epsilon_{\text{stat}}=40$) $(\ln(I/T^2) - 1/T)$ 3,6 ($\epsilon_{\text{stat}}=200$) 8 ($\epsilon_{\text{stat}}=40$) $(\ln(I/T^2) - V^{1/4})$
Hypothèses			$\epsilon_{\text{stat}}=200$ et $\epsilon_{\text{op}}=6,5$	$\epsilon_{\text{op}}=6,5$	$\epsilon_{\text{stat}}=200$ ou 40 $N_{\text{eff}} =$ $1.10^{20} cm^{-3}$

Figure 4.26 : Tableau récapitulatif des grandeurs extraites dans le cadre de l'analyse Schottky pour $T < 270K$.

4.3.2. Le mécanisme à température ambiante

Dans la gamme 280K-330K, la conduction de l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir est gouvernée par la diffusion des charges en volume comme l'indiquent la rupture de pente des courbes $\ln(I/T^2)-1/T$ autour de 270K et l'indépendance en tension de cette même pente au-dessus de 270K (figure 4.20). D'après le paragraphe 4.1.3, plusieurs mécanismes sont possibles : mécanisme du courant limité par la charge d'espace, le mécanisme Poole-Frenkel et le mécanisme par sauts. Evaluons la validité de ces trois mécanismes.

Mécanisme du courant limité par la charge d'espace

Tout d'abord, dans le mécanisme du courant limité par la charge d'espace, $\ln(I)$ est proportionnel à $\ln(V)$ (expression (4.16)) :

$$\ln(J_{SCLC}) \propto n * \ln(V) \quad (4.31)$$

Ce n'est pas tout à fait le cas sur la figure 4.27. En effet, trois régions avec chacune une pente spécifique sont visibles : une à basse tension, une aux tensions intermédiaires et une à haute tension. Pour les tensions intermédiaires, on obtient une pente supérieure à 2 qui diminue progressivement avec la température, excepté pour 330K. Le coefficient directeur étant supérieur à 2 et dépendant de la température, cela exclut a priori le mécanisme du courant limité par la charge d'espace dans le cas d'une couche sans défaut ou avec une distribution de défauts discrète. Par ailleurs, la dépendance en température du coefficient directeur ne satisfait pas complètement les expressions (4.17) et (4.18). Le mécanisme du courant limité par la charge d'espace ne décrit donc pas la conduction dans l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir.

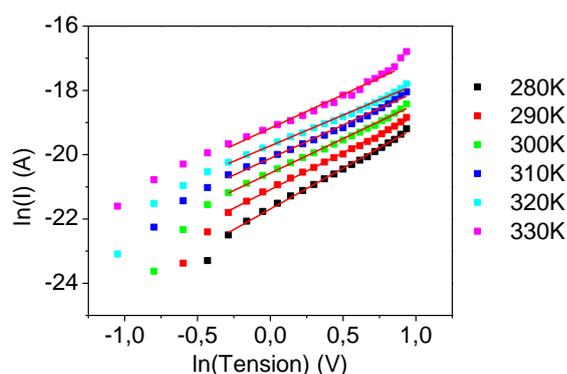


Figure 4.27 : $\ln(I)$ en fonction de $\ln(V)$ à différentes températures pour les tensions positives.
Echantillon : Pt/PZT(170nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (20% (001) – 40% (110) – 40% (111)).

Mécanisme de Poole-Frenkel

Considérons maintenant le mécanisme de Poole-Frenkel. D'après l'expression (4.13), $\ln(I/V)$ est une fonction affine de $1/T$ en considérant que le champ électrique vu par les charges est le champ moyen V/d :

$$\ln\left(\frac{J_{PF}}{V}\right) = \ln\left(\frac{C_T}{d}\right) - \frac{q}{kT} \left(\phi_T - \sqrt{\frac{qV}{\pi\epsilon_0\epsilon_{op}d}} \right) \quad (4.32)$$

On remarque que la dépendance en température du courant Poole Frenkel est très proche de la dépendance en température du courant Schottky ($\ln(I/T^2)-1/T$). Pour départager ces deux

mécanismes, on utilise la valeur de ϵ_{op} qui peut être extraite des dépendances en température et en tension. Le mécanisme menant à la valeur la plus vraisemblable est retenu. Dans notre cas, le fait d'obtenir des branches négatives et positives de l'I-V symétriques ainsi que le fait que les pentes des droites $\ln(I/T^2)-1/T$ ne dépendent pas de la tension au-dessus de 270K excluent le mécanisme Schottky pour cette gamme de température. Sur la figure 4.28.a, on remarque que la dépendance $\ln(I/V) \propto 1/T$ est respectée pour $T > 270K$. L'ordonnée à l'origine des droites $\ln(I/V)-1/T$ ne doit pas dépendre de la tension, ce qui est le cas à partir de 1V. Par contre, la pente de ces droites ne présente pas la dépendance en $V^{1/2}$ attendue, en particulier pour les basses tensions (figure 4.28.b). A partir de 1,1V, l'évolution de la pente en fonction de $V^{1/2}$ étant plus ou moins linéaire, on peut essayer de tracer une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine devraient nous renseigner sur ϵ_{op} et ϕ_T , respectivement. On trouve à la fois pour les tensions positives et pour les tensions négatives ϵ_{op} égale à 8,5, ce qui est de l'ordre de grandeur attendu [48, 51], et ϕ_T égale à 0,45eV. De plus, si l'on regarde la dépendance en tension des courants de fuite et qu'à partir de la pente de $\ln(I/V)-V^{1/2}$, on extrait la valeur de ϵ_{op} , on trouve 1,5, ce qui est plus faible que la valeur extraite de la dépendance en température. Bien que les valeurs extraites des dépendances en température et en tension ne soient pas invraisemblables, l'abaissement de l'énergie ϕ_T par effet Poole Frenkel n'est pas vraiment respecté. De plus, les tensions appliquées restent faibles, ce qui rend peu probable le mécanisme de Poole-Frenkel.

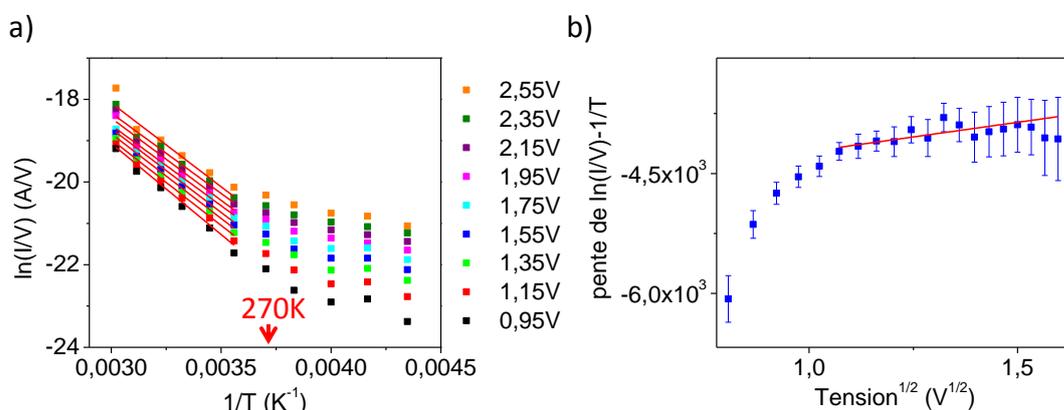


Figure 4.28 : a) $\ln(I/V)$ en fonction de $1/T$ à différentes tensions. b) Pente de la droite $\ln(I/V)-1/T$ en fonction de $V^{1/2}$. Echantillon : Pt/PZT(170nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (20% (001) – 40% (110) – 40% (111)).

Poole-Frenkel				
Grandeurs calculées	ϕ_T	Préfacteur de $I/V-1/T$: C_T/d	Pente de $\ln(I/V)-1/T$: $\phi_T - \sqrt{\frac{qV}{\pi\epsilon_0\epsilon_{op}d}}$	ϵ_{op}
(Mesures utilisées pour le calcul)	0,45eV ($\ln(I/V)-1/T$)	Indépendant de la tension pour $V > 1V$ ($\ln(I/V)-1/T$)	Pas tout à fait dépendance en V attendue ($\ln(I/V)-1/T$)	8,5 ($\ln(I/V)-1/T$) 1,5 ($\ln(I/V)-V^{1/2}$)
Hypothèses	$E=V/d$	$E=V/d$	$E=V/d$	$E=V/d$

Figure 4.29 : Tableau récapitulatif des grandeurs extraites dans le cadre de l'analyse Poole-Frenkel pour $T > 270K$.

Mécanisme par sauts

Il nous reste à évaluer la validité du mécanisme par sauts. Nous considérons le mécanisme thermiquement activé étant donné que nous sommes autour de la température ambiante. D'après la formule (4.20), $\ln(I/V)$ est proportionnel à $1/T$:

$$\ln(\sigma) = \ln\left(\frac{I}{V}\right) \propto -\frac{E_{hop}}{kT} \quad (4.33)$$

C'est ce qui est observé pour $T > 270K$ (figures 4.30.a et b). La pente des droites $\ln(I/V)-1/T$ doit être constante avec la tension et permet d'évaluer E_{hop} . Sur la figure 4.30.c, on voit que la valeur de E_{hop} extraite à partir de la pente de ces droites est à peu près constante avec la tension à partir de 1V et est égale à 0,35eV. En dessous de 1V, la pente varie fortement avec la tension. Les mesures aux tensions positives et négatives donnent le même résultat ce qui est cohérent avec un mécanisme contrôlé par la diffusion des charges en volume. Cette énergie correspond à la barrière de potentiel à franchir pour les porteurs de charge afin de sauter d'un piège à un piège voisin. D'après la chimie des défauts du PZT, les sites Pb^{2+} constituent des accepteurs de trous possibles [33]. Certains auteurs trouvent une énergie proche de 0,35eV pour une conduction par sauts via les sites Pb^{2+} [35, 36]. Ces faits tendent à confirmer le mécanisme par sauts thermiquement activé. De plus, on remarque que la valeur de E_{hop} est supérieure aux valeurs de $\phi_{app}(V)$ calculées à basse température dans le cadre de l'analyse Schottky. Les barrières d'énergie impliquées en dessous et au-dessus de 270K sont donc bien différentes ce qui est cohérent avec un changement de mécanisme à 270K.

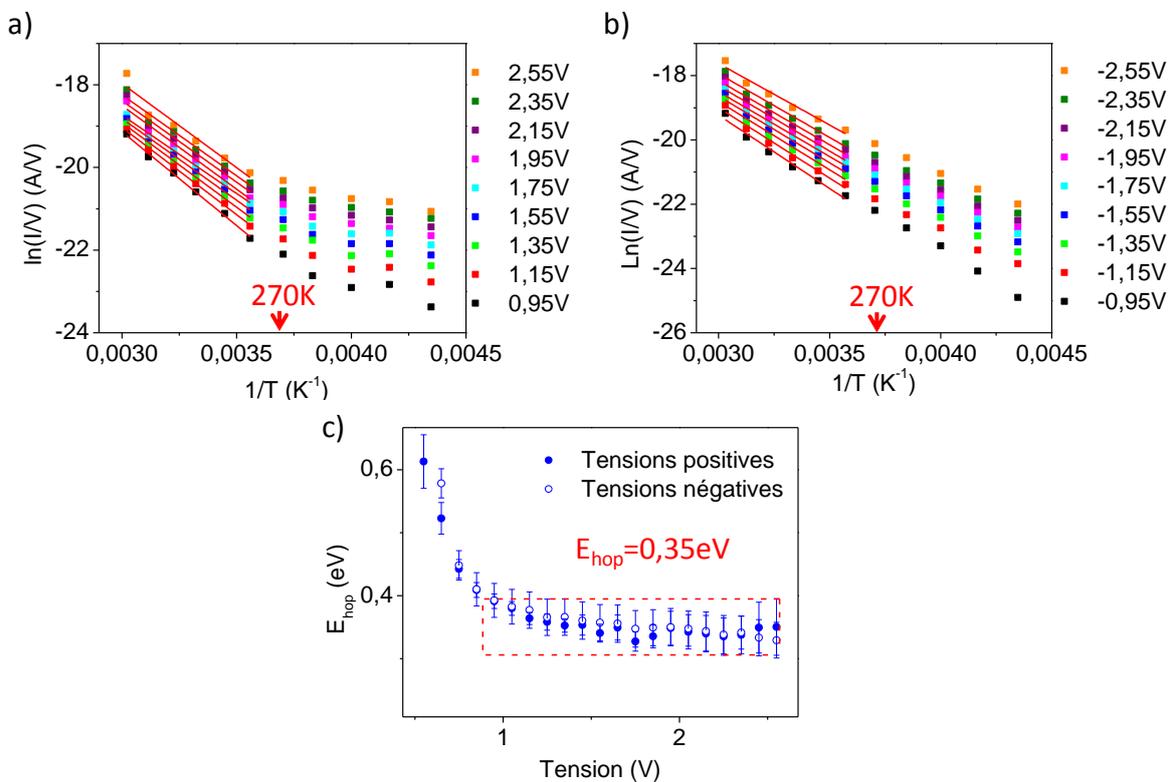


Figure 4.30 : $\ln(I/V)$ en fonction de $1/T$ a) pour les tensions positives et b) pour les tensions négatives. c) E_{hop} extraites des droites $\ln(I/V)$ vs $1/T$ en fonction de la tension en valeur absolue pour les tensions positives et négatives. Echantillon : Pt/PZT(170nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (20% (001) – 40% (110) – 40% (111)).

La dépendance caractéristique en tension du courant pour le mécanisme par sauts est décrite par les formules (4.21) et (4.22) :

$$J_{hop} \propto \sinh(\alpha V) \quad (4.21)$$

avec
$$\alpha = \frac{qa}{2kTl} \quad (4.22)$$

En outre, le courant mesuré change de signe au cours de la mesure alors que la tension elle reste du même signe. Par exemple, lorsque l'on descend de 2,5V à 0V, le courant mesuré est tout d'abord positif et change de signe à $V_0 \neq 0V$. C'est un effet de charge qui sera étudié plus en détail dans le paragraphe 4.5. Toutefois, il est la preuve que le champ nul est décalé du fait de la présence de champs électriques internes dont la présence a déjà été mise en évidence dans le chapitre 3. Pour prendre en compte cet effet de charge, on remplace la tension appliquée par $|V| - V_0$, où V_0 est la tension à partir de laquelle le courant a changé de signe sans que le signe de la tension n'ait changé. En traçant I (ou $-I$) en fonction de $\sinh(\alpha(|V| - V_0))$, on peut ajuster le paramètre α de telle sorte à obtenir une droite pour chacune des températures étudiées (figures 4.31.c et d). En utilisant le paramètre α déterminé précédemment, E_{hop} calculée à partir de la dépendance en température (0,35eV) et en exprimant la tension par $|V| - V_0$, on peut comparer le courant mesuré et le courant calculé. Les deux courants ont une allure similaire (figures 4.31.a et b). L'expression décrivant le courant pour le mécanisme par sauts décrit donc bien les données expérimentales. Par ailleurs, le paramètre α présente bien une dépendance en $1/T$, excepté pour la température 330K. Pour évaluer la longueur de saut, il faut estimer la largeur de la zone déplétée w . Pour cela, on utilise la formule suivante en négligeant V_{bi} (figure 4.32.a) [126, 152]:

$$w = \sqrt{\frac{2q\varepsilon_0\varepsilon_{stat}(V + V_{bi})}{qN_{eff}}} \quad (4.34)$$

La largeur de la zone déplétée varie donc entre 10 et 40nm. On trouve alors une distance de saut de $3 \pm 1nm$ pour $w=40nm$ et $0,7nm \pm 0,2nm$ pour $w=10nm$, ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature [155, 160].

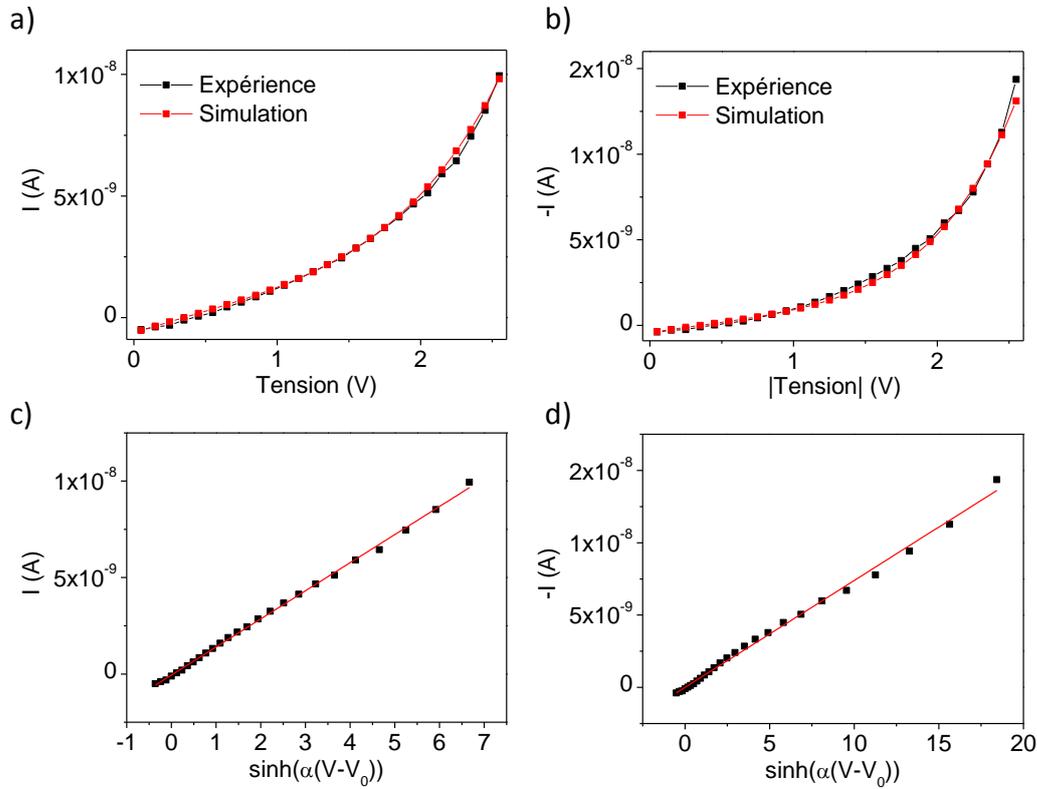


Figure 4.31 : a) I - V pour les tensions positives et b) $-I$ vs $|V|$ pour les tensions négatives à 300K avec en noir la courbe expérimentale et en rouge la courbe calculée à partir de la formule (4.21). La tension est exprimée par $|V| - V_0$ (V_0 étant la tension à partir de laquelle le courant change de signe), $E_{hop}=0,35\text{eV}$ et α est déterminé à partir du fit de la droite I (ou $-I$) en fonction $\sinh(\alpha(|V| - V_0))$. c) I en fonction de $\sinh(\alpha(V - V_0))$ à 300K pour les tensions positives avec $\alpha=1,18$ et $V_0=0,35\text{V}$. d) $-I$ en fonction de $\sinh(\alpha(|V| - V_0))$ à 300K pour les tensions positives avec $\alpha=1,64$ et $V_0=0,35\text{V}$. Echantillon : Pt/PZT(170nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (20% (001) – 40% (110) – 40% (111)).

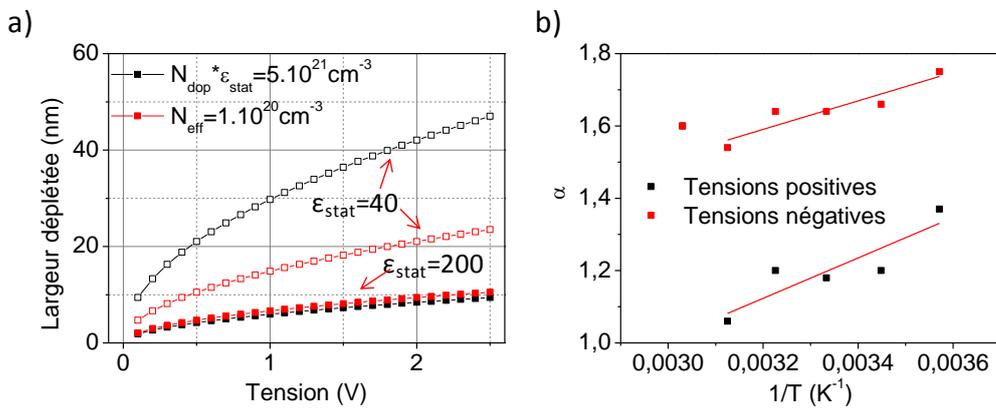


Figure 4.32 : a) L'argeur dépliée calculée avec $N_{dop} * \epsilon_{stat} = 5.10^{21} \text{cm}^{-3}$ ou $N_{eff} = 1.10^{20} \text{cm}^{-3}$ et $\epsilon_{stat} = 200$ ou 40. b) α en fonction de $1/T$. α est déterminé pour chaque température de façon à ce que I (ou $-I$) en fonction de $\sinh(\alpha(|V| - V_0))$ soit une droite. Echantillon : Pt/PZT(170nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (20% (001) – 40% (110) – 40% (111)).

Mécanisme par sauts thermiquement activé		
Grandeurs calculées <i>(Mesures utilisées pour le calcul)</i>	E_{hop} 0,35eV <i>(Ln(I/V)-1/T)</i>	a 3±1nm (w=40nm) 0,7±0,2nm (w=10nm) <i>(l-sinh(αV) et α-1/T)</i>
Hypothèses	$E=V/d$ $\sigma=l/V$	$E=V/d$

Figure 4.33 : Tableau récapitulatif des grandeurs extraites dans le cadre du mécanisme par sauts thermiquement activé pour $T > 270K$.

Le mécanisme par sauts décrit donc correctement les données expérimentales. De plus, il est compatible avec la structure colonnaire de la couche de PZT. En effet, les joints de grains, qui traversent toute l'épaisseur de PZT, sont souvent des zones à forte concentration de défauts. Ils peuvent alors constituer des chemins de conduction dans la couche de PZT. Il faudrait pouvoir contrôler la disposition de ces joints de grains pour confirmer cette hypothèse et contrôler ainsi les courants de fuite dans la structure.

En résumé, en dessous de 270K, le courant est principalement contrôlé par l'émission thermoionique des charges à l'interface. La barrière à l'interface est abaissée par effet Schottky mais aussi du fait de la présence de défauts et de la polarisation ferroélectrique. La contribution de la diffusion des charges dans la zone déplétée est toutefois à prendre en compte. Au-dessus de 270K, le courant est principalement contrôlé par la diffusion des charges dans le PZT et notamment au sein de la zone déplétée. Les défauts jouent encore un rôle important car c'est grâce à eux que les charges traversent le PZT en sautant de piège en piège. Les joints de grains constituent des chemins de conduction possibles. Maintenant que nous avons établi les mécanismes de conduction dominants, il faut trouver un moyen de contrôler cette conduction. Ceci peut notamment se faire au travers du contrôle de la structure et microstructure du PZT.

4.4. L'effet de paramètres structuraux sur le courant de fuite

Les défauts et leur distribution jouent un rôle prépondérant dans la conduction que ce soit à basse température et à température ambiante. Or, le contrôle des défauts peut s'avérer compliqué. Nous allons alors nous intéresser à l'effet de la texture cristalline et de la nature du contact sur les courants de fuite afin de voir si le contrôle de ces paramètres nous permet de contrôler le courant.

Premièrement, sur la figure 4.34.a, sont représentées les courbes $|J|$ -V pour différentes orientations majoritaires. Aucune tendance ne peut être déduite de ces courbes. On observe bien une dispersion entre les échantillons mais sans aucun lien avec leur orientation cristalline. Par exemple, un échantillon avec l'orientation (111) majoritaire peut avoir un courant de l'ordre de $1A/cm^2$ à 2V alors qu'un autre présentant la même orientation aura un courant de l'ordre de $0,1A/cm^2$ ou encore de $0,01A/cm^2$. De plus, certains échantillons présentent des branches I-V asymétriques. La température de transition entre mécanisme de conduction contrôlé par l'interface et mécanisme de conduction contrôlé par le volume est spécifique à l'échantillon considéré. L'orientation cristalline ne permet donc pas de contrôler les défauts et leur répartition au sein du PZT. Les différences observées entre les échantillons proviennent du fait qu'ils n'ont pas été élaborés sur la même période. Ils sont donc susceptibles de présenter des concentrations et des distributions en défauts différentes. Ainsi, la

texture cristalline ne permet pas en pratique de moduler la valeur du courant dans Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir.

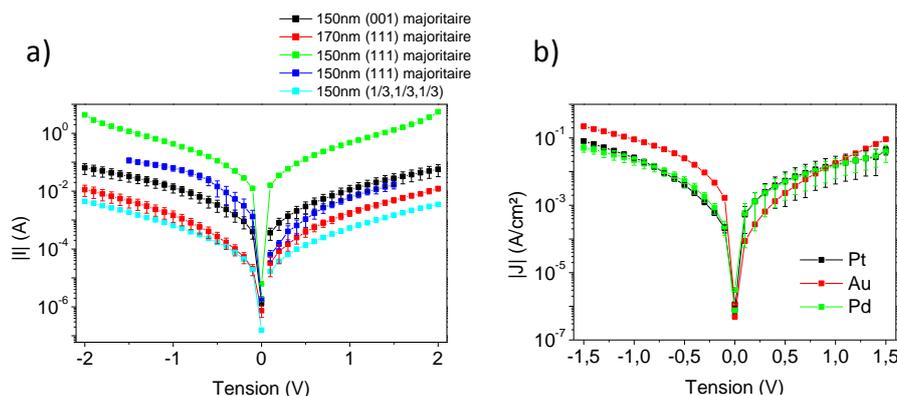


Figure 4.34 : a) $|J|$ en fonction de la tension pour différents échantillons Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir présentant des orientations cristallines majoritaires différentes. b) $|J|$ en fonction de la tension pour un échantillon Pt/PZT(150nm)/LSMO/Pt/Saphir (15% (001) – 10% (110) – 75% (111)) sur lequel plusieurs métaux ont été déposés pour les contacts supérieurs. Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'écart-type d'une série de six mesures.

Deuxièmement, sur la figure 4.34.b, sont représentées les courbes $|J|$ -V pour différents électrodes métalliques supérieures déposées sur le même échantillon. Que le métal formant le contact soit de l'Au, du Pd ou du Pt, les courants mesurés sont similaires bien qu'un courant un peu plus élevé soit mesuré lorsque l'Au est utilisé. Ainsi la nature du métal formant le contact ne semble pas avoir d'effet sur le courant mesuré. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à température ambiante la conduction est dominée par la diffusion des charges en volume. Toutefois, les branches négatives et positives de l'I-V ne sont pas tout à fait symétriques ce qui laisse penser que le courant est également contrôlé par l'injection des charges à l'interface. Néanmoins, on a vu que les faibles valeurs de barrière à l'interface étaient en partie expliquées par l'ancrage du niveau de Fermi du fait de la présence de défauts à l'interface. Ainsi, la nature du métal a peu d'effet car la hauteur de barrière dépend très peu des travaux de sortie des métaux dans ce cas.

Le contrôle des courants de fuite ne peut se faire via la texture cristalline car elle n'a pas d'effet maîtrisé sur les défauts dans le PZT. De même, modifier la nature des électrodes ne permet pas a priori de contrôler les défauts à l'interface et au sein de la couche de PZT et donc de modifier le courant. Il apparaît alors compliqué de moduler le courant grâce à un contrôle de la croissance et de la microstructure du PZT. Avant de proposer d'autres solutions pour moduler les courants de fuite, nous allons parler de l'effet de charge dans le PZT, effet que l'on a rencontré à plusieurs reprises au cours de la thèse.

4.5. L'effet de charge

Dans le paragraphe précédent, une dispersion des courants de fuite a été mise en évidence d'un échantillon à l'autre bien qu'a priori leur structure cristalline soit similaire. Des différences au niveau des défauts en volume ou aux interfaces électrode/PZT peuvent en être la cause. Ainsi certains échantillons vont présenter des courants particulièrement faibles : de l'ordre de 10^{-6} - $10^{-5} A/cm^2$ à 2V. Dans ce cas particulier, lorsque la tension diminue en valeur absolue pas à pas, le courant change de signe à une tension $V_0 \neq 0V$ (figure 4.36.a). Cela se traduit par des minima de courant lorsque la valeur absolue du courant est tracée en fonction de la tension (figure 4.37.a). Cet effet peut être assimilé à

un effet de charge. Si des charges sont piégées aux interfaces, un champ interne va se créer et s'ajouter au champ externe appliqué (figure 4.35). V_0 étant du même signe que la tension appliquée, le champ interne s'oppose au champ appliqué.

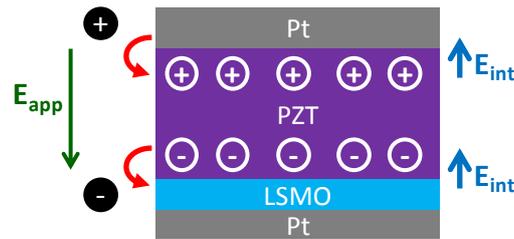


Figure 4.35 : Schéma de l'accumulation de charges à l'interface avec formation d'un champ électrique interne (E_{app} : champ électrique appliqué et E_{int} : champ électrique interne).

V_0 est influencée par le temps d'attente entre deux points de mesure (figure 4.36). En effet, plus le temps d'attente entre deux points est long et plus V_0 est faible. L'accumulation des charges à l'interface prend donc une dimension cinétique ce qui est compatible avec un effet de pièges à l'interface. Si les temps de capture et de réémission des charges sont inférieurs au temps d'attente, plus le temps d'attente est long et plus on laisse le temps aux charges de se libérer. Alors V_0 diminue. A l'inverse, si les temps de capture et de réémission sont supérieurs au temps d'attente, plus le temps d'attente est long et plus les charges sont piégées. Alors V_0 augmente. On s'attend donc à observer un maximum sur la courbe V_0 en fonction du temps d'attente. Ce maximum n'est pas atteint dans notre cas (figure 4.36.b). Le temps de piégeage est donc inférieur à 100ms. Pintilie *et al.* trouvent des temps d'émission de 10 à 20ms à l'aide de mesures de capacité en fonction de la fréquence [59].

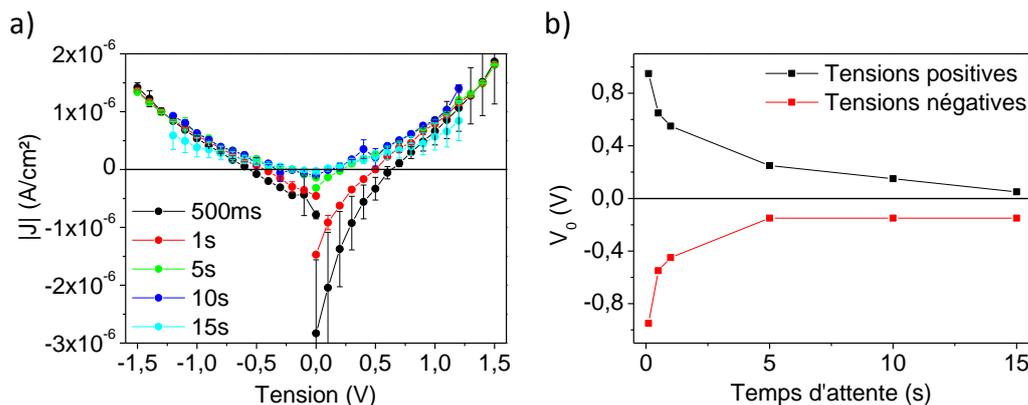


Figure 4.36 : a) J (ou $-J$) en fonction de la tension à température ambiante pour différents temps d'attente. b) V_0 en fonction du temps d'attente. V_0 est la tension à laquelle le courant change de signe alors que la tension reste du même signe. Echantillon : Pt/PZT(180nm)/LSMO/Pt/Saphir (80% (001) – 14% (110) – 6% (111)).

On remarque également que V_0 dépend de la température (figure 4.37). Lorsque la température augmente, V_0 diminue en valeur absolue pour les tensions négatives (injection par l'interface PZT/LSMO) lorsque le temps d'attente est 1s et 5s. Pour les tensions positives (injection par l'interface Pt/PZT), elle diminue lorsque le temps d'attente est 1s et stagne lorsque le temps d'attente est 5s. L'accumulation des charges à l'interface semble donc thermiquement activée. Toutefois, l'énergie d'activation associée déterminée à l'aide de la courbe Arrhenius $\ln(1/V_0)-1/T$ est

très faible (40meV). La diminution de V_0 avec l'augmentation de la température peut avoir pour origine le fait que la libération et la capture des charges sont plus rapides lorsque la température augmente. Le temps de présence de la charge sur le piège est donc diminué. De plus, l'effet de charge est différent d'une interface à l'autre avec de plus forts champs interfaciaux mesurés pour l'électrode LSMO.

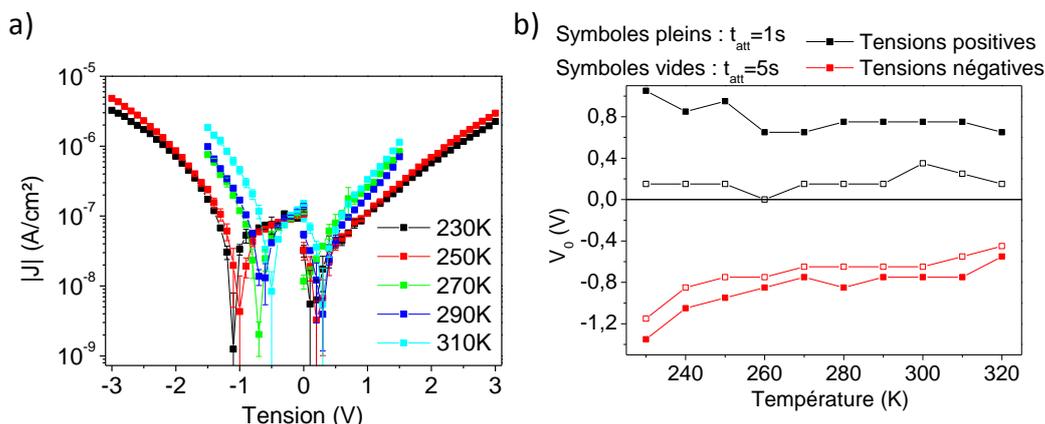


Figure 4.37 : a) J (ou $-J$) en fonction de la tension à différentes températures avec un temps d'attente de 5s. b) V_0 en fonction de la température pour deux temps d'attente différents. V_0 est la tension à laquelle le courant change de signe alors que la tension reste du même signe. Echantillon : Pt/PZT(150nm)/LSMO/Pt/Saphir (40% (001) – 25% (110) – 35% (111)).

En résumé, l'effet de charge observé lorsque les courants de fuite sont faibles semble être dû à un piégeage de charges aux interfaces. L'absence de ce phénomène lorsque les courants sont plus élevés ne signifie pas que le piégeage interfacial n'a pas lieu. Les charges piégées peuvent être écrantées par une forte densité de porteurs ou les temps de capture et de réémission être beaucoup plus courts

4.6. Le contrôle des courants de fuite

On a vu que la conduction dans la structure Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir était très liée à la présence de défauts en volume et aux interfaces. Deux types de mécanismes sont en compétition : d'une part, un mécanisme où la conduction est contrôlée principalement par l'émission thermoionique des charges à l'interface et, d'autre part, un mécanisme où la conduction est contrôlée par la diffusion des charges en volume. Le premier domine à basse température alors que le second domine à haute température. Toutefois, la température de transition entre les deux mécanismes est proche de la température ambiante et est spécifique à l'échantillon considéré. Il s'avère compliqué de contrôler la distribution des défauts au sein de la couche de PZT en contrôlant sa structure. Aucun résultat satisfaisant n'a été obtenu en essayant de modifier le courant en modifiant la texture cristalline du PZT ou encore la nature de l'électrode haute. Plusieurs stratégies sont envisagées pour parvenir à contrôler le courant de fuite :

- Remplacer l'électrode haute de Pt par une électrode oxyde/métal LSMO/Pt : Pt/LSMO/PZT/LSMO/Pt/Saphir. L'ajout de LSMO à l'interface a un effet sur l'injection des charges et sur la zone déplétée. On s'attend donc à modifier les propriétés électriques de l'empilement. De plus, l'empilement électrode/PZT/électrode à base d'électrodes oxydes montre en général une meilleure tenue en fatigue que les mêmes empilements à base d'électrodes métalliques car le PZT se dégrade moins lorsqu'il est en contact avec des électrodes oxydes [107, 183, 184].

- Insérer une couche d'oxyde isolante de STO à l'interface haute Pt/PZT : Pt/STO/PZT/LSMO/Pt/Saphir. D'une part, l'ajout d'une couche isolante permet de constituer une barrière contre le passage du courant. L'ajouter à l'interface Pt/PZT a également un effet sur l'injection des charges ainsi que sur les champs électriques à l'interface.
- Insérer une couche d'oxyde isolante de STO au milieu de la couche de PZT : Pt/PZT/STO/PZT/LSMO/Pt/Saphir. Comme dans le cas précédent, l'ajout d'une couche isolante constitue une barrière contre le passage du courant de la même façon que les joints de grains parallèles au plan de la couche mince.
- Insérer des colonnes de pyrochlore dans la couche de PZT : Pt/PZT-Pyrochlore/LSMO/Pt/Saphir. La pyrochlore est plus isolante que la PZT et donc son ajout peut avoir pour effet d'abaisser le courant. Contrairement aux deux cas précédents, la phase isolante est parallèle aux lignes de courant dans la couche de PZT.

Dans un premier temps, on s'intéressera à l'élaboration de ces structures. Dans un deuxième temps, on s'intéressera à leurs propriétés électriques en comparaison avec l'empilement de référence. Nous étudierons à la fois l'évolution du courant en fonction du temps afin de mieux comprendre le mécanisme de dégradation et à la fois les mesures I-V.

4.6.1. Elaboration des hétérostructures à base de PZT en vue du contrôle du courant de fuite

Pour chaque empilement, une référence Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir a été réalisée en même temps à des fins de comparaison.

4.6.1.1. Elaboration de la structure symétrique

Pour élaborer l'échantillon Pt/LSMO(20nm)/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (échantillon LSMO), une couche de LSMO est déposée sur le substrat Pt/Saphir par PLD. Par la suite, une couche de PZT, puis une couche de LSMO, sont déposées sur le LSMO/Pt/Saphir par PLD. Un échantillon de référence sans la couche de LSMO du dessus est réalisé en même temps (échantillon REF LSMO). Les contacts de Pt sont ensuite réalisés grâce au procédé décrit en annexe 4. Pour obtenir des contacts supérieurs Pt/LSMO, il faut graver la couche de LSMO supérieure (figure 4.37). Pour cela, on utilise un procédé de gravure par faisceau d'ions avec un mélange Ar/O₂. L'O₂ est utilisé de façon à éviter la désorption d'oxygène des oxydes pendant la gravure. De plus, pour éviter que l'échantillon ne se charge sous l'effet du bombardement ionique, un neutraliseur est utilisé. Le suivi de la gravure est réalisé à l'aide d'un spectromètre de masse à ionisation secondaire (SIMS). La gravure du Pt étant plus lente que celle du LSMO, les contacts de Pt vont servir de masque pendant la gravure du LSMO. Ainsi, après gravure, il restera sur la surface de PZT des contacts Pt/LSMO (figure 4.38). La texture cristalline de ces deux échantillons (LSMO et REF LSMO) est : 95% (001) et 5% (110).



Figure 4.38 : Schéma de l'hétérostructure Pt/LSMO/PZT/LSMO/Pt/Saphir avant et après gravure de la couche de LSMO supérieure.

4.6.1.2. Elaboration des hétérostructures PZT/STO

Les couches d'oxydes des empilements STO(20nm)/PZT(150nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (échantillon STO haut) et PZT(75nm)/STO(20nm)/PZT(75nm)/LSMO(20nm)/Pt/Saphir (échantillon STO milieu) sont réalisées par PLD (figure 4.39). Un échantillon de référence sans les couches de STO est fabriqué en même temps (échantillon REF STO). Les contacts de Pt supérieurs sont déposés grâce au procédé décrit en annexe 4. La texture cristalline de ces trois échantillons est : 5% (001) – 15% (110) – 80% (111).

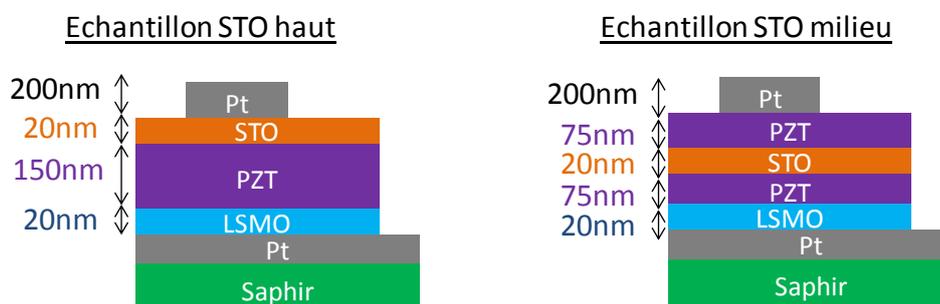


Figure 4.39 : Schéma de l'échantillon STO haut (Pt/STO/PZT/LSMO/Pt/Saphir) et de l'échantillon STO milieu (Pt/PZT/STO/PZT/LSMO/Pt/Saphir).

4.6.1.3. Elaboration du composite PZT/Pyrochlore

Dans le chapitre 2, on a vu que, sans l'ajout d'une couche tampon, le PZT croît uniquement dans sa phase pyrochlore. Ainsi, si l'on dépose du PZT par PLD sur un substrat Pt/Saphir dont certaines régions sont recouvertes de LSMO et d'autres non, on devrait obtenir une couche de PZT dans laquelle serait incluse de la pyrochlore aux endroits du substrat non recouverts par le LSMO. C'est donc le contrôle de la nucléation de la phase pérovskite qui permet de réaliser le composite PZT/pyrochlore (figure 4.40).

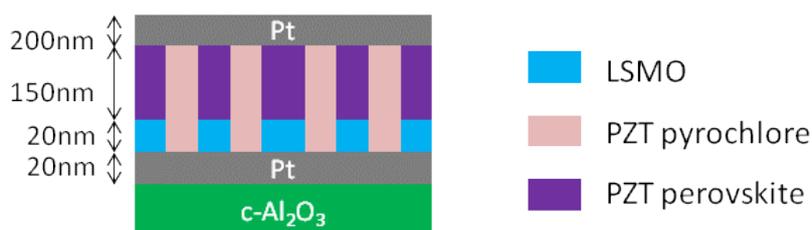


Figure 4.40 : Schéma des empilements à base de composite PZT/Pyrochlore.

Tout d'abord, une couche de LSMO est déposée par PLD sur le substrat Pt/Saphir. Une résine est ensuite déposée sur le LSMO. Par lithographie électronique, un réseau de carrés est dessiné à l'endroit où les contacts de Pt vont être disposés (figure 4.41.a). Les carrés font 200nm par 200nm. Le sommet d'un carré est distant de 1,5 μ m ou 2 μ m du sommet équivalent du carré voisin. Cette distance est appelée période. Les zones ainsi insolées vont être dissoutes lors de l'étape de développement (figure 4.41.b).

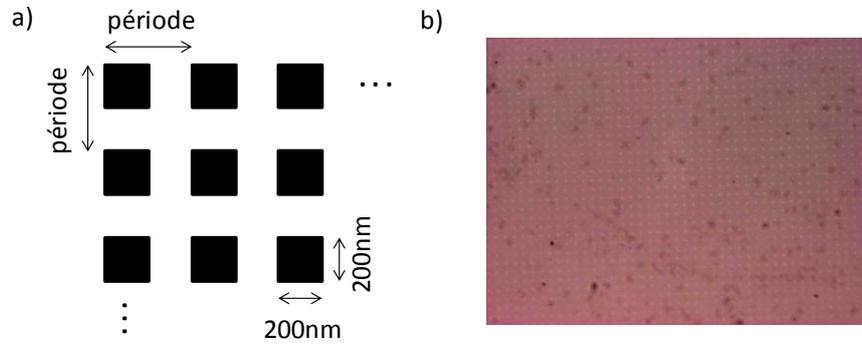


Figure 4.41: a) Schéma du réseau dessiné sur la couche de LSMO (zones noires=zones insolées). b) Photo au microscope optique de la couche de LSMO après les étapes de lithographie électronique et de développement (période =1,5µm).

La couche de LSMO va ensuite être gravée par gravure humide dans une solution de HCl dans laquelle on a ajouté du KI. La solution est concentrée à 0,04g/mL en HCl (4mL de HCl à 37% dans 40mL d'H₂O + 2g de KI, le tout dilué 3 fois). Les parties de LSMO non recouvertes par la résine vont être dissoutes. La gravure humide est isotrope ce qui implique que le LSMO recouvert de résine est rogné sur les bords des carrés de 200x200nm². Les régions sans LSMO sont donc plus grandes que 200x200nm². On mesure en moyenne des régions de 350x350nm² (figure 4.42).

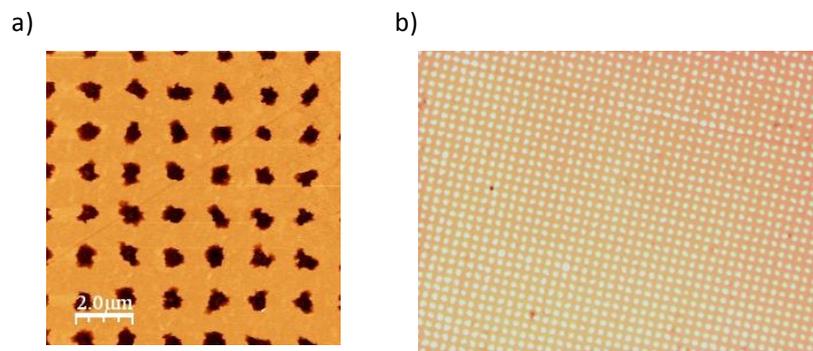


Figure 4.42 : a) Image AFM et b) photo au microscope optique du LSMO après gravure humide (période=1,5µm).

La couche de PZT est ensuite déposée par PLD sur l'échantillon. L'échantillon est alors analysé en DRX mais aucun pic correspondant à la pyrochlore n'est visible. Le taux de pyrochlore étant très faible (3% pour la période 2µm et 6% pour la période 1,5µm), les taux sont calculés à partir du rapport des surfaces avec et sans LSMO, il est possible que le signal provenant de la diffraction sur la pyrochlore soit trop faible pour être détecté. A l'AFM, les grains de PZT sur les zones non recouvertes de LSMO sont différents de ceux disposés sur les zones recouvertes de LSMO (figure 4.43). Cela laisse penser que l'on a bien des piliers de pyrochlore dans une matrice de PZT. Des essais précédents avec de plus grandes zones non recouvertes avaient été réalisés et se sont montrés concluants. Il est très important que les zones nues de Pt soient propres pour que seule la pyrochlore croisse d'où le choix de la gravure humide.

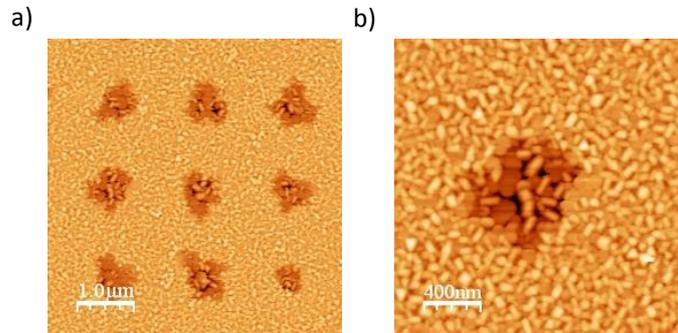


Figure 4.43 : Image AFM a) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ et b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ du PZT déposé sur le LSMO en réseau (période= $1,5 \mu\text{m}$).

Enfin, les contacts de Pt sont disposés par-dessus ces réseaux PZT/Pyrochlore grâce au procédé décrit en annexe 4.

4.6.2. La dégradation de la résistance dans les hétérostructures à base de PZT

Les interfaces électrode/PZT ainsi que la structure en volume du PZT sont modifiées dans les hétérostructures présentées plus haut. En étudiant l'évolution du courant avec le temps, il est alors possible de mieux comprendre la contribution des interfaces et du volume dans la dégradation de la résistance.

4.6.2.1. La structure symétrique

Lorsque l'on compare le courant en fonction du temps entre l'échantillon LSMO et l'échantillon REF LSMO, on décèle le même type de comportement (figures 4.44.a et 4.44.b). A basse tension, on observe la relaxation puis l'atteinte d'une valeur stable du courant. A partir d'une certaine tension, la relaxation n'est plus visible et la résistance se dégrade. La tension seuil est sensiblement la même pour les deux échantillons et se situe autour de 3-3,5V. L'utilisation d'électrodes oxyde n'empêche donc pas la dégradation de la résistance. Néanmoins, elle permet de la ralentir.

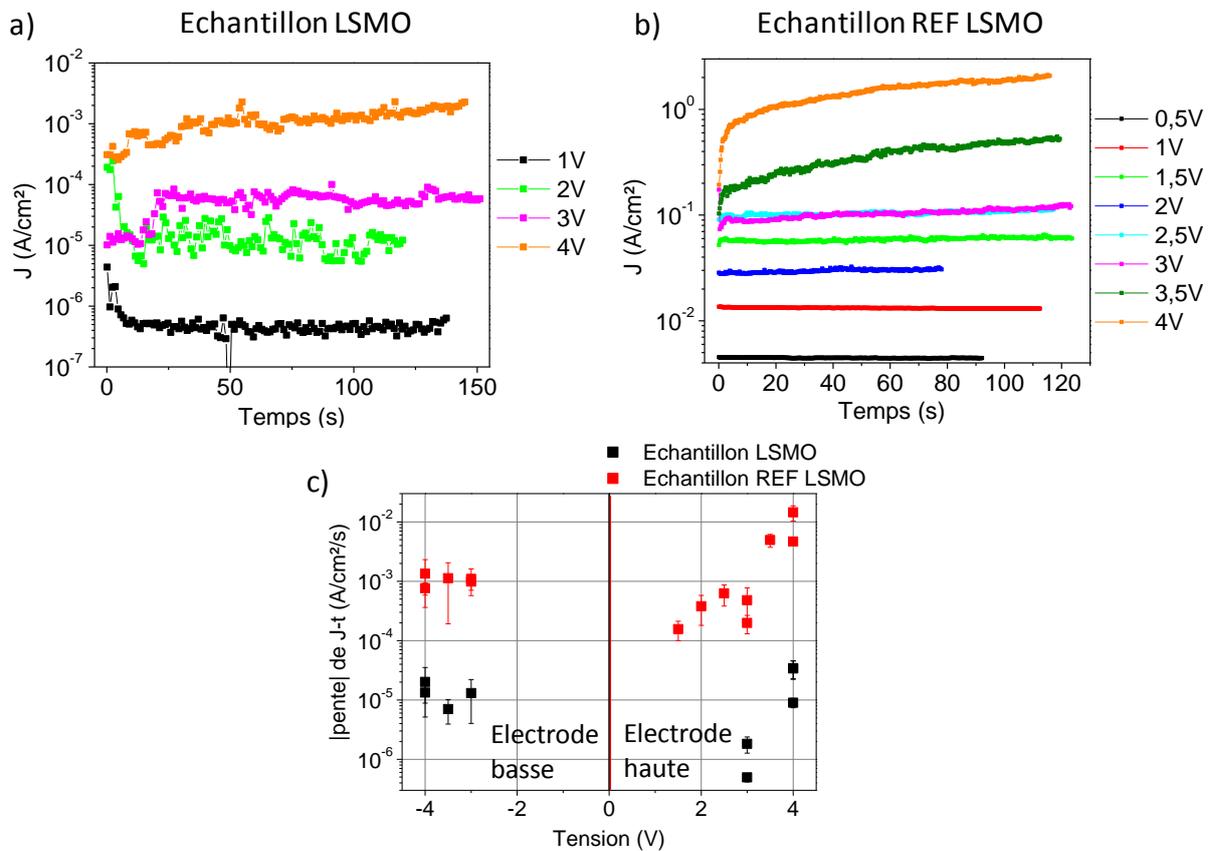


Figure 4.44 : J en fonction du temps pour a) l'échantillon LSMO et b) l'échantillon REF LSMO. c) $|Pente|$ de $J-t$ en fonction de la tension appliquée.

La figure 4.44.c. montre la pente en valeur absolue de la courbe $J-t$ en fonction de la tension appliquée. On remarque que pour les deux polarités, la pente est plus importante pour une même valeur de tension dans le cas de l'échantillon REF LSMO. Ainsi, la vitesse de dégradation est réduite lorsque le LSMO est utilisé en tant qu'électrode basse et haute. On a vu que la migration des lacunes d'oxygène vers la cathode sous l'effet du champ électrique appliqué est une cause probable de la dégradation de la résistance (paragraphe 4.2.3.3). Les électrodes oxyde sont susceptibles d'atténuer l'accumulation des lacunes d'oxygène à l'interface en fournissant de l'oxygène à la couche de PZT. C'est l'argument avancé pour expliquer la réduction du phénomène de fatigue (réduction de la polarisation après avoir retourné la polarisation un grand nombre de fois) par l'utilisation d'électrodes oxyde à la place d'électrodes métalliques [107]. Néanmoins, dans le cas de l'échantillon REF LSMO, l'électrode basse est aussi LSMO/Pt. Or, la pente de la courbe $J-t$ est similaire pour les deux polarités. Ainsi, il ne semble pas que la seule cause du ralentissement de la dégradation soit la réduction du nombre de lacunes d'oxygène aux interfaces. L'utilisation d'électrodes oxydes symétriques peut également modifier l'injection de charges et les défauts à l'interface. Cela est susceptible d'avoir une influence sur le piégeage de charges à l'interface.

4.6.2.2. Les hétérostructures PZT/STO

Lorsque l'on compare le comportement du courant en fonction du temps des hétérostructures PZT/STO, on obtient le même type de comportement (figure 4.45). En effet, les différents régimes du courant sont visibles pour les trois empilements. Comme dans le cas de la structure symétrique, les tensions seuils sont similaires pour les trois structures.

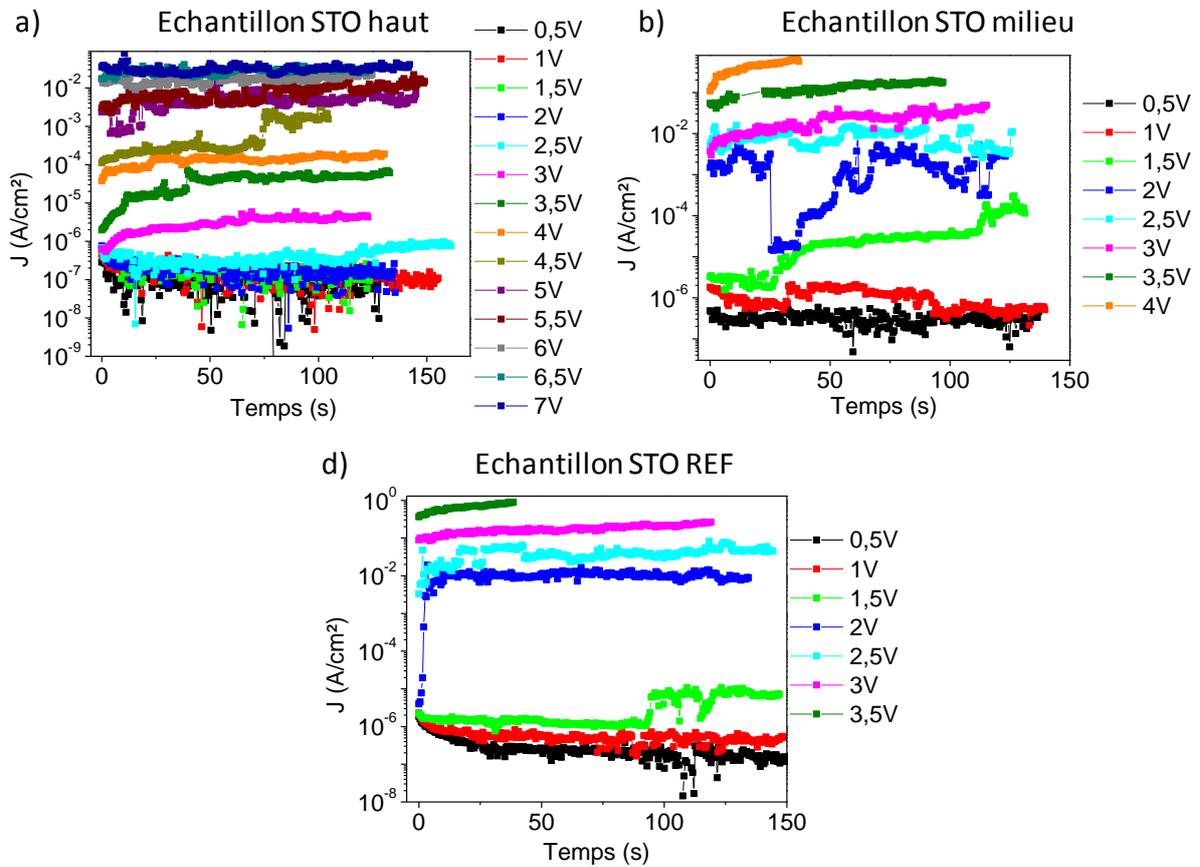


Figure 4.45 : J en fonction du temps à différentes tensions a) pour l'échantillon STO haut, b) pour l'échantillon STO milieu et c) pour l'échantillon STO REF.

Par contre, lorsque l'on s'intéresse à la pente de la courbe J - t , on remarque que les vitesses de dégradation ne sont pas identiques (figure 4.46). En effet, les pentes à tension positive sont plus faibles pour l'échantillon STO haut que pour les deux autres échantillons. La vitesse de dégradation à tension positive semble donc réduite lorsqu'une couche de STO est insérée entre l'électrode haute et le PZT. La même observation a été faite pour le LSMO. Par contre, pour les tensions négatives, les valeurs des pentes sont proches pour les trois échantillons bien que l'échantillon STO haut présente des pentes légèrement plus faibles. En outre, les vitesses de dégradation sont plus faibles pour la polarité négative que pour la polarité positive et ce pour les trois hétérostructures. Insérer une couche oxyde (STO ou LSMO) à l'interface permet de ralentir la dégradation. Comme avancé précédemment, l'ajout d'une couche d'oxyde à l'interface peut avoir un effet sur le taux de lacunes accumulées à l'interface, cause probable de la dégradation de la résistance. Il peut également modifier l'injection des charges, la zone déplétée et les champs à l'interface. Par contre, l'ajout de la couche de STO au milieu du PZT n'a pas d'effet sur la dégradation de la résistance. Ceci peut être dû au fait que le STO est perméable à la migration des lacunes d'oxygène, si l'on considère que cette migration est en cause dans la dégradation. En tous cas, la dégradation est un phénomène d'interface.

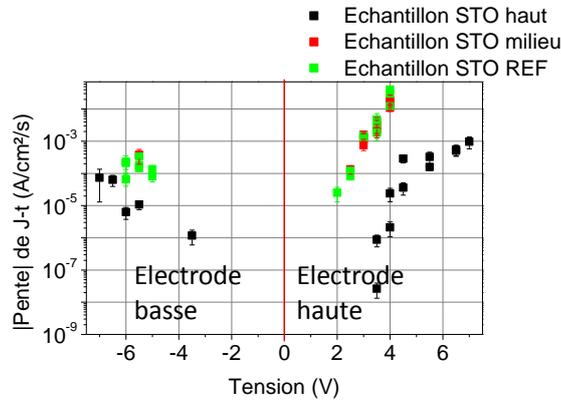


Figure 4.46 : $|Pente|$ de $J-t$ en fonction de la tension appliquée pour les hétérostructures à base de STO et de PZT.

4.6.2.3. Le composite PZT/Pyrochlore

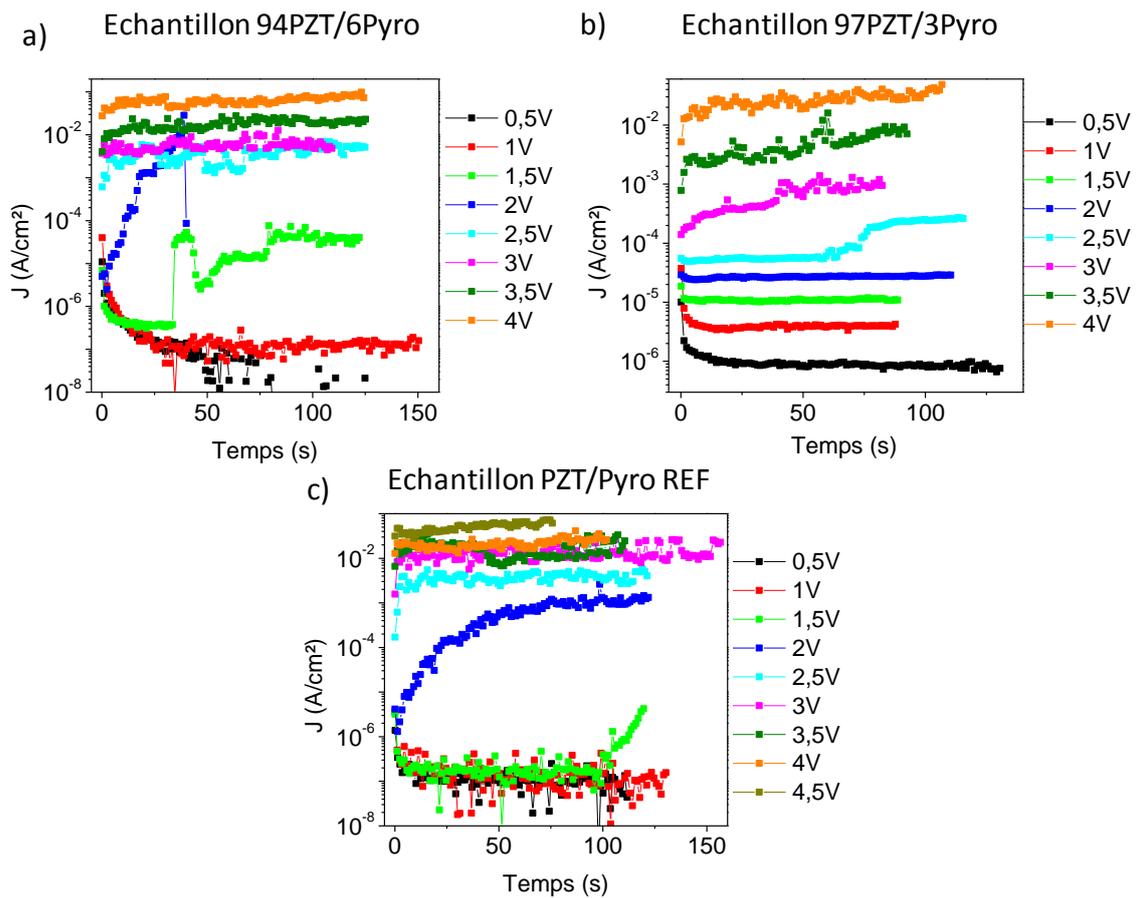


Figure 4.47: J en fonction du temps à différentes tensions a) pour l'échantillon 94PZT/6Pyro, b) pour l'échantillon 97PZT/Pyro3 et c) pour l'échantillon PZT/Pyro REF.

Enfin, le courant dans le composite PZT/Pyrochlore se comporte dans le temps de la même façon que le PZT seul. Les différents régimes de la courbe $I-t$ sont présents pour chacun des échantillons (figure 4.47). La tension seuil est également similaire pour les trois échantillons. De même, la vitesse de dégradation n'est pas modifiée dans le composite (figure 4.48). L'ajout de pyrochlore n'a donc pas d'influence sur le comportement du courant dans le temps et aucun effet n'est visible sur la dégradation comme dans le cas de l'ajout d'une couche de STO au milieu du PZT. Dans les cas précédents, on a vu que lorsque l'interface PZT/électrode est modifiée, la dégradation de la

résistance est modifiée également. Dans le cas des composites, le taux de pyrochlore étant très faible, on peut considérer que les interfaces sont peu influencées par l'ajout de la pyrochlore. Ainsi la dégradation dans le composite est similaire à celle dans le PZT seul. La dégradation de la résistance est donc liée aux interfaces.

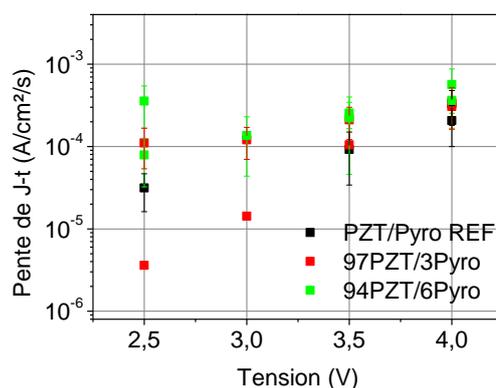


Figure 4.48 : |Pente| de J-t en fonction de la tension des composites PZT/Pyrochlore.

En résumé, la dégradation de la résistance est toujours présente dans les hétérostructures à base de PZT. Par contre, la vitesse de dégradation est diminuée lorsqu'une couche de STO ou de LSMO est ajoutée entre le Pt et le PZT au niveau de l'interface haute. A l'inverse, l'ajout de STO au milieu du PZT ou encore l'ajout de colonnes de pyrochlore n'a pas d'effet sur cette vitesse. La dégradation met donc en jeu principalement les interfaces électrodes/PZT. Dans l'hypothèse que l'accumulation des lacunes d'oxygène aux interfaces est à l'origine de la dégradation, l'ajout d'oxyde à l'interface peut atténuer cette accumulation et donc ralentir la dégradation.

4.6.3. Les courants de fuite dans les hétérostructures à base de PZT

De même que pour la dégradation de la résistance, on s'attend à ce que les courants de fuite soient modifiés dans les hétérostructures à base de PZT car la structure de l'empilement et notamment les interfaces électrode/PZT ont été modifiées.

4.6.3.1. La structure symétrique

Pour contrôler les courants de fuite, l'électrode haute a été remplacée par une électrode Pt/LSMO. L'empilement électrode/PZT/électrode à base d'électrodes oxyde montre en général une meilleure tenue en fatigue que les mêmes empilements à base d'électrodes métalliques [107, 183, 184]. Différents mécanismes ont été utilisés pour justifier la fatigue dans les couches minces de PZT. Un mécanisme possible est l'accumulation de défauts, tels que les lacunes d'oxygène, aux interfaces ou aux joints de grains [107]. Ce mécanisme est aussi mis en cause dans la dégradation de la résistance électrique [156, 172, 176]. C'est dans l'idée de mieux contrôler cette dégradation que l'électrode haute a été remplacée par une électrode oxyde. De plus, l'ajout de LSMO à l'interface Pt/PZT modifie les propriétés de cette interface et a potentiellement un effet sur l'injection des charges, les zones déplétées et les champs électriques aux interfaces. La diminution du courant par l'utilisation d'électrodes oxyde (LaNiO_3) a été observé pour des couches de BiFeO_3 [185]. Néanmoins, une augmentation des courants de fuite a été observée pour une couche de PZT avec des électrodes RuO_2 [186].

Sur la figure 4.49, sont représentées les courbes $|J|$ -V des échantillons LSMO et REF LSMO. Les courants de fuite de l'échantillon LSMO sont bien inférieurs à ceux de l'échantillon REF LSMO. De

plus, l'effet de charge est visible sur la caractéristique $|J|$ -V de l'échantillon LSMO. L'utilisation du LSMO en tant qu'électrode haute permet de réduire les courants de fuite, bien que seule l'interface du PZT avec l'électrode haute soit modifiée pour l'échantillon LSMO. L'injection de charge, la zone déplétée et le champ électrique à l'interface sont susceptibles d'être modifiés par l'ajout de la couche de LSMO. Cela a visiblement un effet sur la conduction dans le PZT.

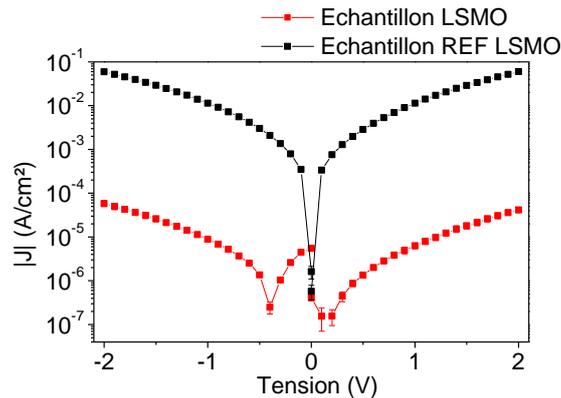


Figure 4.49 : $|J|$ en fonction de la tension de l'échantillon LSMO et de l'échantillon REF LSMO.

4.6.3.2. Les hétérostructures PZT/STO

Afin d'abaisser les courants de fuite, une couche de STO de 20nm a été insérée dans la couche de PZT. L'idée est d'ajouter une couche plus isolante que le PZT qui tiendrait lieu de barrière au passage du courant. Pour ne pas réduire de façon excessive la constante diélectrique de l'empilement, cette couche doit posséder une constante diélectrique relativement élevée. La couche de STO ajoutée est perpendiculaire au courant et est plus isolante que le PZT. Elle possède également une constante diélectrique plutôt élevée, autour de 200 (voir paragraphe 3.3.2). La couche de STO a été ajoutée à l'interface haute Pt/PZT afin de modifier l'injection des charges, la zone déplétée ainsi que les champs électriques à l'interface (échantillon STO haut). Elle a également été ajoutée au milieu du PZT afin de constituer une barrière à la diffusion des charges en volume dans la couche de PZT (échantillon STO milieu).

D'autre part, les courants de fuite mesurés sur un empilement Pt/STO(150nm)/Pt/Saphir sont effectivement beaucoup plus faibles que ceux mesurés sur un empilement Pt/PZT(150nm)/LSMO/Pt/Saphir (figure 4.50.b). De plus, les courants de fuite des empilements comprenant une couche de STO sont bien inférieurs à ceux d'un empilement classique Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir (figure 4.50.a). Par contre, les deux échantillons STO haut et STO milieu ne présentent pas la même amplitude de courant. Les courants de fuites sont plus élevés lorsque la couche de STO est ajoutée au milieu du PZT plutôt qu'au-dessus du PZT. L'abaissement du courant par l'ajout d'une couche de STO peut avoir plusieurs causes. La première est que la couche de STO est en effet plus isolante. Elle diminue le courant car elle augmente la résistance de l'empilement. Son ajout peut avoir un effet sur la diffusion des charges en volume et sur l'injection des charges à l'interface STO/PZT. La deuxième raison est que le champ électrique dans la structure est modifié. Sans prendre en compte les zones d'accumulation ou de déplétion de charges qui peuvent se former aux interfaces, on peut calculer à partir des valeurs des constantes diélectriques que 70% de la tension est appliquée au PZT alors que 30% est appliquée au STO. De ce fait, pour une même tension externe appliquée, le PZT voit une tension plus faible et les courants le traversant sont donc amoindris. L'effet est plus faible pour une couche de STO insérée au milieu du PZT que pour une couche de STO insérée à l'interface. Ceci est sûrement dû au fait qu'une grande partie du champ

électrique chute dans les zones déplétées et que le champ au milieu du PZT est moins fort qu'aux interfaces.

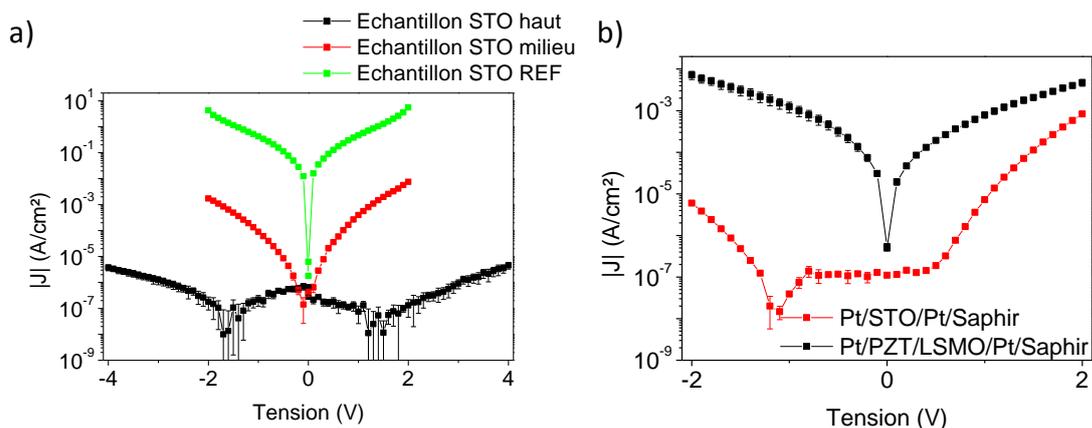


Figure 4.50 : $|J|$ en fonction de la tension a) des échantillons STO 1, STO 2 et STO REF et b) d'un empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir et d'un empilement Pt/STO/Pt/Saphir.

4.6.3.3. Le composite PZT/Pyrochlore

Enfin la dernière solution envisagée pour abaisser les courants de fuite est de faire croître une phase mixte PZT/Pyrochlore. La structure du composite est contrôlée : des piliers de pyrochlore au sein d'une matrice PZT. La pyrochlore s'avère en effet plus isolante que le PZT (figure 4.51.b). L'ajout d'un matériau plus isolant dans le PZT peut avoir pour effet d'abaisser le courant. Contrairement au cas précédent (insertion de couches de STO dans le PZT), la pyrochlore est parallèle au sens du courant et parallèle aux joints de grains du PZT.

On remarque alors que l'ajout de la pyrochlore au sein du PZT diminue les courants de fuite (figure 4.51.a). Plus la pyrochlore est en quantité importante, et plus l'effet est prononcé. La relation entre la quantité de pyrochlore ajoutée et le courant mesuré n'est pas linéaire. Par ailleurs, puisque la résistance de la pyrochlore est très supérieure à celle du PZT, si le système est modélisé par des résistances en parallèle, le courant est largement contrôlé par le courant traversant le PZT. Ainsi, on devrait obtenir des courants similaires pour les trois échantillons [141]. Il apparaît alors que la diminution du courant de fuite dans le composite n'est pas simplement due au caractère très isolant de la pyrochlore. Le courant traversant la phase PZT dans les composites apparaît inférieur à celui qui traverse le PZT seul. La structure du composite étant différente de l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir, le mécanisme de conduction est peut-être modifié. Il a été montré qu'à température ambiante, des chemins de conduction à forte concentration en pièges traversent la couche de PZT. L'ajout de piliers de pyrochlore peut modifier l'agencement de ces chemins de conduction et donc la conduction au sein de la structure composite. De plus, un effet de champ aux bords des piliers de pyrochlore peut exister et modifier le transport de charges dans le PZT.

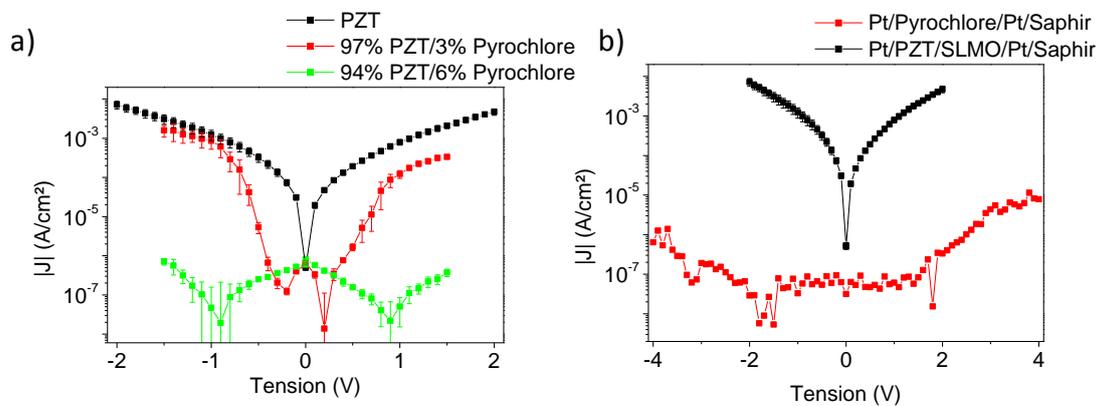


Figure 4.51 : $|J|$ en fonction de la tension a) pour les échantillons 97PZT/3Pyro, 94PZT/6Pyro et un empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir et b) pour un empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir et un empilement Pt/Pyrochlore/Pt/Saphir.

En résumé, l'ensemble des solutions proposées ont pour effet de réduire les courants de fuite dans l'empilement. D'une part, la réduction du courant est liée à une modification de l'interface. L'injection de charge, les zones déplétées et les champs électriques aux interfaces peuvent être modifiés et être la cause d'une telle diminution du courant. D'autre part, la modification de la structure en volume est également efficace pour contrôler le courant. L'ajout d'un matériau plus isolant perpendiculairement ou parallèlement au courant a pour effet de diminuer le courant.

4.7. Résumé

Dans ce chapitre, il a été mis en évidence l'importance du protocole de mesure pour évaluer les courants de fuite. Entre autres, le courant traversant la structure Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir varie dans le temps sous une tension fixe. A faible tension, les premières secondes d'application de la tension sont marquées par la relaxation. Le courant atteint ensuite une valeur stable. A partir d'une certaine tension, le courant augmente avec le temps : c'est la dégradation. Cette dégradation met en jeu un processus activé en température et tension et s'avère réversible. Il semble alors que la dégradation est liée à une diffusion d'espèces chargées. De plus, les interfaces électrode/PZT sont impliquées dans ce processus. En effet, l'ajout d'une couche d'oxyde à l'interface ralentit la dégradation. Les oxydes à l'interface sont susceptibles d'atténuer l'effet de l'accumulation des lacunes d'oxygène et ainsi diminuer l'effet de la dégradation.

En prenant garde d'éviter cette dégradation de la résistance, le mécanisme de conduction dans la structure Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir a été étudié. Une transition en température a été mise en évidence. On passe d'un mécanisme contrôlé par l'injection de charges à l'interface à basse température vers un mécanisme contrôlé par la diffusion des charges en volume à plus haute température, la température de transition se situant autour de 270 K. A basse température, le mécanisme Schottky décrit correctement les données expérimentales. Des hauteurs de barrière différentes ont été extraites pour l'électrode haute et l'électrode basse, ce qui confirme le mécanisme gouverné par les interfaces. La barrière à l'interface est abaissée par effet Schottky. Le champ à l'interface contrôle donc l'injection des charges, d'où l'importance de la zone déplétée. Néanmoins, les valeurs extraites sont particulièrement faibles, ce qui laisse penser que les défauts aux interfaces ainsi que la polarisation ferroélectrique jouent un rôle non négligeable dans la conduction électrique. De plus, la valeur de la constante de Richardson extraite laisse penser que la diffusion des charges en volume, et en particulier dans la zone déplétée, est également à prendre en compte dans le modèle. Autour de la température ambiante, le mécanisme par sauts thermiquement

activé décrit correctement les données expérimentales. Les charges traversent la couche PZT en sautant de piège en piège. L'énergie d'activation d'un saut est de 0,35eV et la valeur extraite est identique pour les deux électrodes. Il existe alors des chemins de conduction à forte concentration en pièges qui traversent l'épaisseur de PZT. Au vu de la structure colonnaire du PZT (voir chapitre 2), les joints de grains perpendiculaires constituent un chemin de conduction possible.

On voit ici que pour contrôler le courant à température ambiante, il faut être capable de contrôler la distribution des défauts au sein du PZT, ce qui est typique pour un isolant. Or, une grande dispersion des courants est observée d'un échantillon à l'autre car il est difficile de contrôler les défauts. La texture cristalline n'a pas d'effet maîtrisé sur les courants de fuite, ainsi que la nature du métal de l'électrode haute. Une solution possible pour contrôler le courant s'avère donc de modifier la structure du PZT en modifiant l'empilement. Premièrement, la modification de l'interface en ajoutant une couche d'oxyde LSMO ou STO a pour effet de diminuer les courants de fuite. Deuxièmement, l'ajout d'une couche isolante de STO perpendiculaire au courant au sein du PZT est également efficace pour diminuer le courant. Enfin, l'ajout de colonnes de pyrochlore parallèles au courant diminue aussi les courants de fuite. Le contrôle du courant peut alors se faire par modification des interfaces ou de la structure en volume.

Maintenant que les courants de fuite dans le PZT ont été compris et que des solutions ont été proposées pour les contrôler, nous pouvons passer à l'étude du comportement diélectrique du PZT à haute fréquence.

Chapitre 5. Le PZT en radiofréquence

Le comportement à basse fréquence et à tension continue étant maintenant établi, nous allons nous intéresser au comportement du PZT à haute fréquence : de 10MHz à 40GHz. Cette étude permettra notamment d'évaluer la possibilité d'utiliser le PZT dans les applications haute fréquence, et en particulier dans les MEMS RF capacitifs. Outre l'aspect applicatif, l'intérêt est également de mesurer et de comprendre les propriétés diélectriques du PZT dans cette gamme de fréquence. Les structures de test utilisées ont donc été conçues de façon à pouvoir évaluer les performances du PZT au sein d'un MEMS RF capacitif. Elles ont pour but premier de modéliser le dispositif lorsque la membrane est à l'état bas. On verra que les structures séries sont intéressantes également pour mesurer la permittivité du PZT à haute fréquence. Du fait de l'application visée, je m'intéresse surtout à la gamme de fréquence 1-20GHz, le PZT étant connu pour ses pertes élevées autour de 40GHz.

Je commencerai par quelques notions de base en radiofréquence qui nous seront utiles par la suite. Je m'intéresserai ensuite à la mesure radiofréquence sur nos dispositifs et à la méthode pour corriger les mesures de la contribution des accès. Enfin, je discuterai des performances RF du PZT dans le cadre de l'application RF visée. Je me demanderai ensuite s'il est possible d'accéder aux propriétés physiques du PZT à haute fréquence lorsque celui-ci est intégré dans une structure capacitive, et notamment à sa permittivité à haute fréquence. Je terminerai par l'évaluation des performances RF des hétérostructures développées dans le cadre du contrôle du courant de fuite.

5.1. Quelques bases en radiofréquence

5.1.1. Propagation le long d'une ligne

Considérons le cas d'une ligne de transmission bifilaire constituée de deux conducteurs. Sur une longueur infinitésimale dx petite devant la longueur d'onde du signal, la ligne de transmission peut être représentée par quatre paramètres électriques : une résistance R en série avec une inductance L et une conductance G en parallèle avec une capacité C (figure 5.1). R et L représentent les pertes actives et réactives dans le conducteur tandis que G et C représentent les pertes actives et réactives dans le diélectrique, respectivement. Ces quatre paramètres sont exprimés par unité de longueur et sont appelés paramètres primaires de la ligne. Ce modèle n'est valable que dans le cas d'ondes transverses électromagnétiques (TEM) pour lesquelles les champs magnétiques et électriques n'ont pas de composantes longitudinales. On peut alors appliquer une analyse quasi-statique permettant de définir les grandeurs précédemment introduites. L'analyse quasi-statique ne prend pas en compte l'effet de la fréquence et est donc valable pour une gamme de fréquence limitée qui dépend des dimensions du système relativement à la longueur d'onde du signal RF. Elle suppose des dérivées par rapport au temps faibles et ne prend en compte que le terme de premier ordre en fréquence.

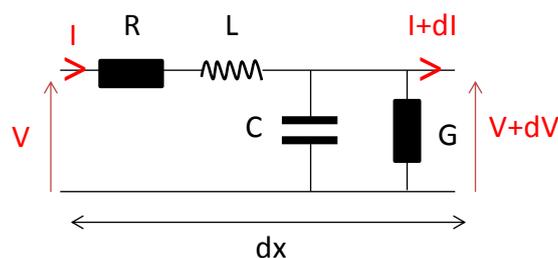


Figure 5.1 : Schéma électrique d'une ligne de transmission de longueur infinitésimale dx .

Sur le tronçon de ligne, la variation de la tension et du courant s'écrit alors :

$$\frac{\partial V}{\partial x} = -\left(RI + L\frac{\partial I}{\partial t}\right) \quad (5.1)$$

et

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -\left(GV + C\frac{\partial V}{\partial t}\right) \quad (5.2)$$

On suppose une dépendance harmonique en fonction du temps de la tension et du courant :

$$V(x, t) = \text{Re}(\tilde{V}(x)e^{-j\omega t}) \quad (5.3)$$

et

$$I(x, t) = \text{Re}(\tilde{I}(x)e^{-j\omega t}) \quad (5.4)$$

Les équations (5.1) et (5.2) peuvent alors s'écrire :

$$\frac{\partial \tilde{V}}{\partial x} = -(R + jL\omega)\tilde{I} \quad (5.5)$$

et

$$\frac{\partial \tilde{I}}{\partial x} = -(G + jC\omega)\tilde{V} \quad (5.6)$$

En combinant (5.5) et (5.6) :

$$\frac{\partial^2 \tilde{V}}{\partial x^2} = \gamma^2 \tilde{V} \quad (5.7)$$

et

$$\frac{\partial^2 \tilde{I}}{\partial x^2} = \gamma^2 \tilde{I} \quad (5.8)$$

où γ est la constante de propagation :

$$\gamma = \sqrt{(R + jL\omega)(G + jC\omega)} = \alpha + j\beta \quad (5.9)$$

La constante de propagation est un paramètre complexe dont la partie réelle α est la constante d'atténuation et la partie imaginaire β la constante de phase. α décrit alors l'atténuation en amplitude de l'onde le long de la ligne, alors que β décrit la rotation de phase le long de la ligne. β permet notamment le calcul de la vitesse de phase v_{phase} :

$$v_{\text{phase}} = \frac{\omega}{\beta} \quad (5.10)$$

Les équations (5.7) et (5.8) représentent les équations de propagation le long de la ligne et sont communément appelées équations du Télégraphe. Elles ont pour solution :

$$\tilde{V}(x) = \tilde{V}^+ e^{-\gamma x} + \tilde{V}^- e^{\gamma x} \quad (5.11)$$

et

$$\tilde{I}(x) = \tilde{I}^+ e^{-\gamma x} + \tilde{I}^- e^{\gamma x} \quad (5.12)$$

avec \tilde{V}^+ , \tilde{V}^- , \tilde{I}^+ , \tilde{I}^- des constantes d'intégration. Le terme $\tilde{V}^+ e^{-\gamma x}$ représente l'onde incidente se propageant dans le sens des x croissants tandis que $\tilde{V}^- e^{\gamma x}$ représente l'onde réfléchie se propageant dans le sens des x décroissants. Les constantes d'intégration sont reliées entre elles par l'impédance caractéristique de la ligne Z_c :

$$Z_c = \frac{\tilde{V}^+}{\tilde{I}^+} = -\frac{\tilde{V}^-}{\tilde{I}^-} = \sqrt{\frac{R + jL\omega}{G + jC\omega}} \quad (5.13)$$

Z_c et γ sont appelés paramètres secondaires de la ligne.

5.1.2. Lignes coplanaires

Parmi toutes les structures de ligne existantes, nous allons plus particulièrement nous intéresser à la structure coplanaire, qui est celle utilisée au cours de la thèse. Il s'agit de trois lignes métalliques disposées sur un substrat diélectrique (figure 5.2). La ligne centrale sert à transporter le signal tandis que les deux autres lignes métalliques constituent les plans de masse. Cette structure a l'avantage d'être facile à fabriquer par rapport à d'autres guides d'onde. En effet, les plans métalliques se situent sur la même face du substrat, contrairement au cas de la ligne microruban par exemple.

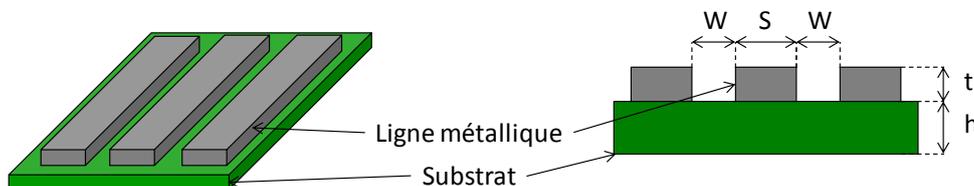


Figure 5.2 : Schéma des lignes coplanaires avec à gauche une vue 3D et à droite une vue avant.

L'onde électromagnétique se propageant entre deux milieux diélectriques (air et substrat), le mode de propagation n'est pas strictement TEM (figure 5.3). Néanmoins, si la fréquence du signal n'est pas trop élevée, l'approximation quasi-TEM est valide. L'onde voit alors une constante diélectrique effective ϵ_{eff} :

$$v_{phase} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_{eff}}} \quad (5.14)$$

Et, d'après (5.10) :

$$\beta = \sqrt{\mu_0 \epsilon_{eff}} * \omega \quad (5.15)$$

avec μ_0 la perméabilité du vide. La constante diélectrique du substrat ϵ_s s'exprime alors :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_0 \frac{\epsilon_s + 1}{2} \quad (5.16)$$

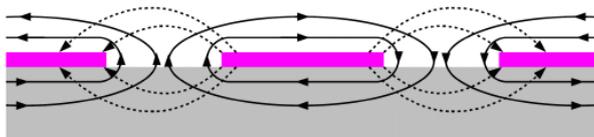


Figure 5.3 : Schéma des lignes de champ dans la structure coplanaire (traits pleins : champ magnétique et traits pointillés : champ électrique) [187].

En utilisant l'approche quasi-statique, l'impédance caractéristique ainsi que la constante diélectrique effective sont décrites analytiquement selon les relations suivantes [188]:

$$Z_c = \frac{30\pi}{\sqrt{\epsilon_{eff}}} \frac{K'(k_e)}{K(k_e)} \quad (5.17)$$

et

$$\epsilon_{eff} = \epsilon'_{eff} - \frac{0,7(\epsilon'_{eff} - 1)t/W}{\frac{K'(k)}{K(k)} + 0,7t/W} \quad (5.18)$$

avec

$$\frac{K'(k)}{K(k)} = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \ln \left(2 \frac{1 + \sqrt{k'}}{1 - \sqrt{k'}} \right) & \text{pour } 0 \leq k \leq 0,7 \\ \left(\frac{1}{\pi} \ln \left(2 \frac{1 + \sqrt{k'}}{1 - \sqrt{k'}} \right) \right)^{-1} & \text{pour } 0,7 \leq k \leq 1 \end{cases} \quad (5.19)$$

$$\varepsilon'_{eff} = \frac{\varepsilon_s + 1}{2} \left(\tan \left(0,775 \ln \left(\frac{h}{W} \right) + 1,75 \right) + \frac{kW}{h} (0,04 - 0,7k + 0,01(1 - 0,1\varepsilon_s)(0,25 + k)) \right) \quad (5.20)$$

$$k_e = \frac{S_e}{S_e + 2W_e} \quad \text{et} \quad k'_e = \sqrt{1 - k_e} \quad (5.21) \text{ et } (5.22)$$

$$k = \frac{S}{S + 2W} \quad \text{et} \quad k' = \sqrt{1 - k} \quad (5.23) \text{ et } (5.24)$$

$$S_e = S + \Delta \quad \text{et} \quad W_e = W - \Delta \quad (5.25) \text{ et } (5.26)$$

$$\Delta = \left(1,25 \frac{t}{\pi} \right) \left(1 + \ln \left(4\pi \frac{S}{t} \right) \right) \quad (5.27)$$

Ces formules analytiques permettent de relier les dimensions des lignes coplanaires et les paramètres importants de la ligne tels que Z_c . Il est entre autres important que la structure sous test soit adaptée en impédance avec l'appareil de mesure. En général, on cherche à avoir des lignes coplanaires adaptées 50Ω , c'est-à-dire que Z_c doit être égale à 50Ω . Ces formules ont notamment été utilisées pour dimensionner les dispositifs RF réalisés.

5.1.3. Les paramètres S

La mesure des courants et des tensions s'avère difficile à haute fréquence. On introduit alors les paramètres S, qui relient les ondes incidentes et réfléchies. Une ligne de transmission constitue un quadripôle, aux bornes duquel une partie de l'onde incidente est réfléchiée et une autre partie transmise (figure 5.4). Les ondes incidente a_i et réfléchiée b_i au port i s'expriment de la manière suivante :

$$a_i = \frac{V_i + Z_{ci}I_i}{2\sqrt{Z_{ci}}} \quad \text{et} \quad b_i = \frac{V_i - Z_{ci}I_i}{2\sqrt{Z_{ci}}} \quad (5.28) \text{ et } (5.29)$$

D'après (5.11) et (5.12) :

$$a_i = \frac{V_i^+}{Z_{ci}} e^{-\gamma x} \quad \text{et} \quad b_i = \frac{V_i^-}{Z_{ci}} e^{-\gamma x} \quad (5.30) \text{ et } (5.31)$$

avec Z_{ci} l'impédance caractéristique de la ligne, V_i la tension et I_i le courant au port i .

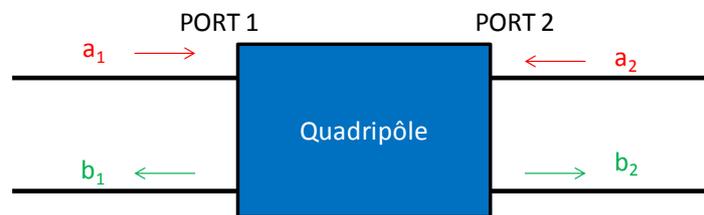


Figure 5.4 : Schéma d'un quadripôle. a_1 est l'onde incidente et b_1 l'onde réfléchiée au port 1 respectivement. a_2 est l'onde incidente et b_2 l'onde réfléchiée au port 2 respectivement.

Dès lors, les paramètres S sont définis par :

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (5.32)$$

avec

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \quad (5.33)$$

où S est appelée matrice S.

Si la condition d'adaptation d'impédance est respectée, S_{11} et S_{22} représentent la réflexion au port 1 et 2, respectivement, alors que S_{12} et S_{21} représentent la transmission du port 2 vers le port 1 et du port 1 vers le port 2, respectivement.

Lorsque le système que l'on cherche à décrire est composé de plusieurs quadripôles en série, il est préférable d'utiliser d'autres matrices qui ont la propriété d'être chaînables. Ainsi, la matrice totale du système sera la multiplication de chacune des matrices des quadripôles en série (figure 5.5). On utilise alors la matrice transmission ou matrice T et la matrice chaîne ou matrice ABCD (voir annexe 5). Les relations entre les différentes matrices précédemment citées ainsi que leur expression pour certains quadripôles usuels sont exprimées en annexe 5.

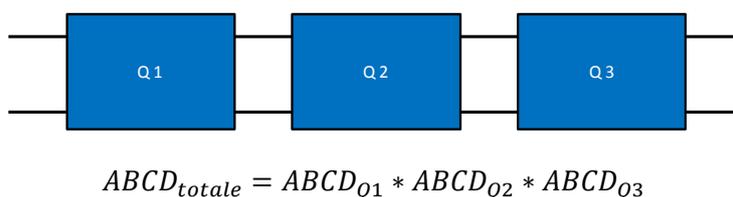


Figure 5.5 : Illustration d'une matrice chaînable dans le cas de trois quadripôles en série.

5.2. La mesure radiofréquence

5.2.1. L'appareil de mesure

Les mesures radiofréquences (RF) se font à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel (VNA) muni de pointes RF qui permettent de connecter l'appareil à des structures coplanaires (figure 5.6). L'instrument envoie un signal incident vers le dispositif à mesurer et reçoit la partie réfléchie et la partie transmise (figure 5.7). Il compare ensuite l'amplitude et la phase de ces trois signaux afin de fournir à l'utilisateur les paramètres S du système sous test. L'analyseur de réseau est le MS4647A de Anritsu et est disponible à l'IEF. La gamme de fréquence accessible va de 40kHz à 40GHz. Les mesures ont été effectuées avec l'aide de Thibaut Devolder.

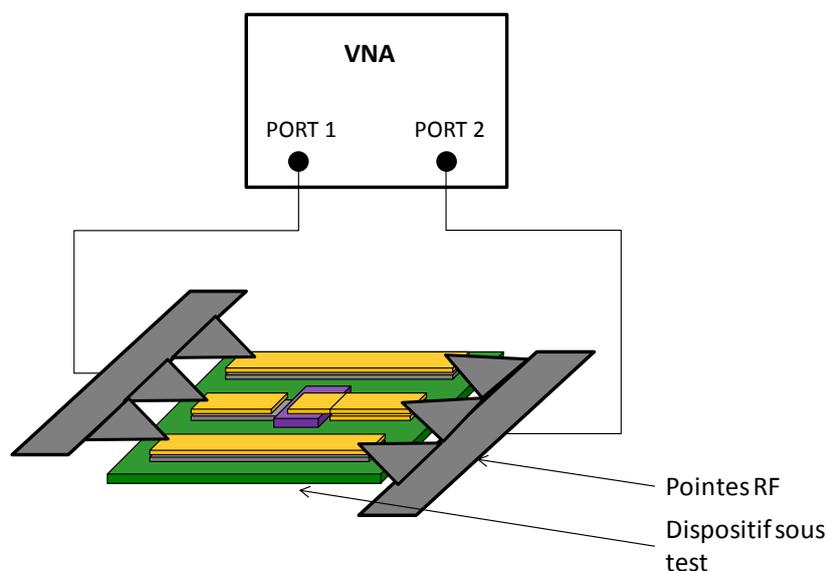


Figure 5.6 : Schéma du dispositif connecté au VNA.

Avant de mesurer le dispositif, il est nécessaire de réaliser une calibration afin de corriger les termes d'erreur. D'une part, ces erreurs proviennent des câbles qui relient le VNA aux pointes RF et de ces mêmes pointes RF. L'atténuation du signal dans les câbles et les discontinuités au contact

pointes/dispositif sont alors corrigées par la calibration. D'autre part, d'autres erreurs sont dues à l'appareil de mesure. En effet, la directivité du signal n'est pas parfaite. Des fuites dans les câbles ainsi que des réflexions aux connexions peuvent survenir. Ces erreurs étant systématiques et considérées invariables dans le temps, elles peuvent être corrigées par une calibration. La calibration s'effectue à l'aide d'un kit de calibration. Ce kit de calibration est constitué de lignes coplanaires 50Ω , de motifs permettant de mettre les deux ports du VNA en court-circuit et de motifs de charge 50Ω . La méthode utilisée est appelée méthode SOLT (Short-Open-Load-Through). On réalise pour chacun des ports du VNA une mesure en court-circuit (Short), en circuit ouvert (Open) et sur la charge 50Ω (Load). Ensuite, les deux ports sont connectés aux lignes coplanaires 50Ω (Through). Cette calibration doit être effectuée pour chaque point en fréquence que l'on utilisera par la suite. Elle est considérée stable sur une journée.

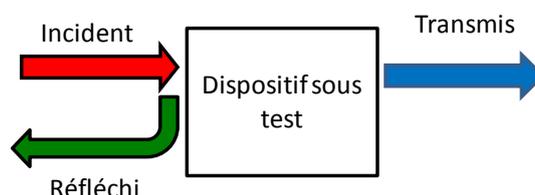


Figure 5.7 : Schéma des ondes incidentes, réfléchies et transmises au niveau du dispositif sous test.

Le VNA utilisé permet également d'appliquer une tension DC soit entre les pointes de masse et la pointe centrale, soit entre les deux ports, pendant l'acquisition des paramètres S. Appliquer une tension DC pendant la mesure peut s'avérer utile dans le cas de matériaux ferroélectriques dont la permittivité varie fortement avec la tension.

La puissance du signal est exprimée en dBm. On utilisera dans ce chapitre deux puissances : -10dBm soit une tension pic à pic de 200mV et -16dBm soit une tension pic à pic de 100mV.

5.2.2. Les structures étudiées

Les structures mesurées en RF sont de type coplanaire et ont été dimensionnées de façon à s'adapter au dispositif de mesure de l'IEF. Comme pour les mesures à tension continue et à basse fréquence, la couche de PZT (ou autre diélectrique) est placée entre deux électrodes métalliques formant ainsi une capacité plane Métal/Isolant/Métal (MIM). Cette géométrie permet d'étudier et d'exploiter les propriétés diélectriques du PZT à haute fréquence. Par analogie avec les dispositifs RF MEMS capacitifs, deux géométries ont été étudiées : une capacité RF MIM parallèle et une capacité RF MIM série (figures 5.8 et 5.9). La capacité RF MIM parallèle relie la ligne centrale à la ligne de masse. Le signal est donc renvoyé vers la masse à travers la capacité. Ce dispositif mime le MEMS RF capacitif parallèle lorsque la membrane est en position basse (signal non transmis). La capacité RF MIM série est quant elle réalisée au sein de la ligne centrale. Le signal est transmis d'un bout à l'autre de la ligne au travers de la capacité. Ce dispositif mime le MEMS RF capacitif série lorsque la membrane est en position basse (signal transmis). On verra qu'il permet également d'extraire la permittivité du PZT en fonction de la fréquence car le signal traverse la couche de PZT pour être transmis.

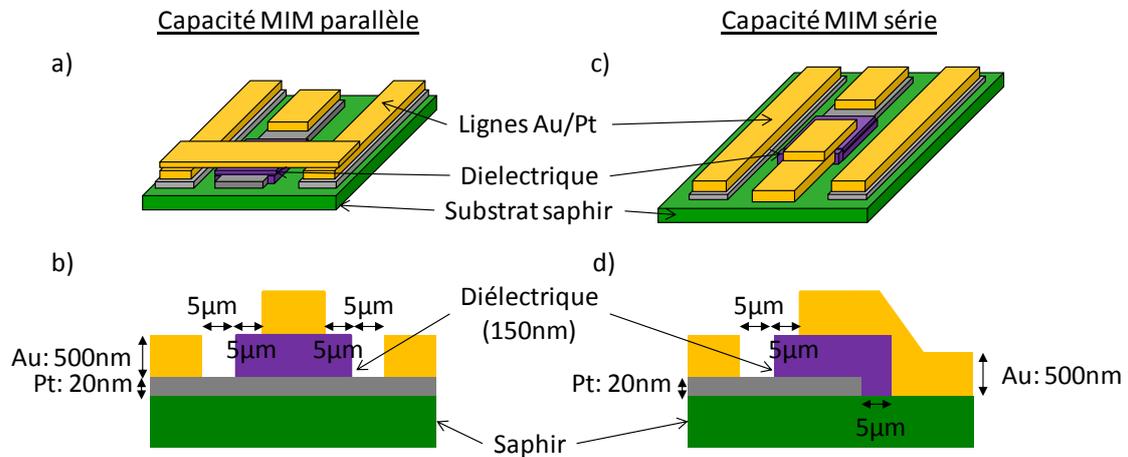


Figure 5.8 : a) Schéma 3D de la capacité MIM parallèle. b) Coupe le long de la ligne centrale de la capacité MIM parallèle. c) Schéma 3D de la capacité MIM série. d) Coupe le long de la ligne centrale de la capacité MIM série.

Pour les deux dispositifs, les lignes coplanaires sont déposées sur un substrat saphir et sont composées d'une couche de 20nm de Pt sur laquelle est disposée une couche de 500nm d' Au. Pour les dispositifs parallèle, le Pt du milieu de la ligne centrale est découvert. A cet endroit est disposé l'empilement à étudier. Dans le cas du PZT, il s'agit du PZT(150nm)/LSMO(20nm). Par-dessus le diélectrique, est déposée une couche d' Au qui relie les deux lignes de masse à la ligne centrale via le diélectrique. Pour éviter de faux contacts entre la masse et la ligne centrale, les bords du diélectrique dépassent de la ligne centrale sur le côté et recouvrent légèrement le saphir. Dans le cas des dispositifs série, le Pt du milieu de la ligne centrale est découvert également. Le diélectrique est disposé à cet endroit. Contrairement au cas précédent, la ligne centrale ne continue pas après la couche diélectrique, qui dépasse légèrement du Pt sur le saphir. Par-dessus le diélectrique, dans la continuité de la ligne centrale, est disposée une couche d' Au.

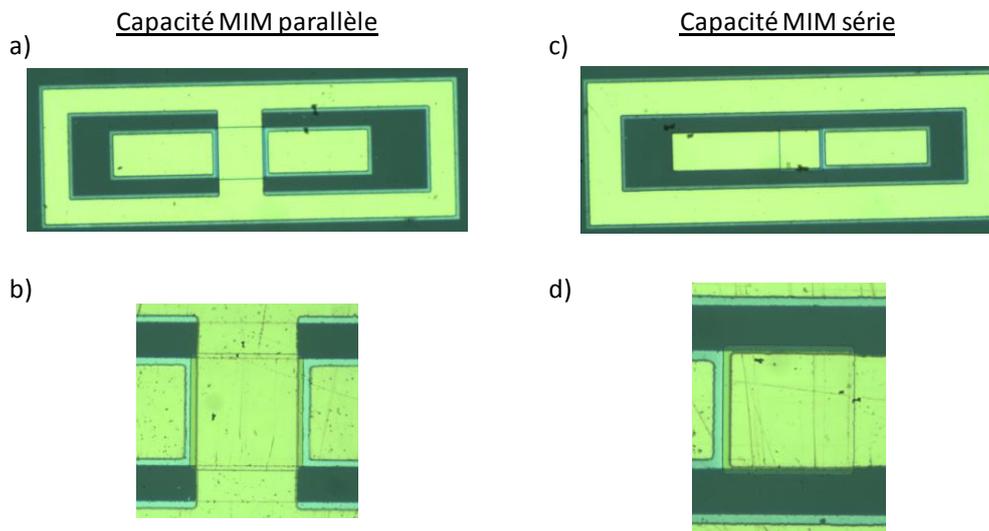


Figure 5.9 : Photos au microscope optique a) et b) de la capacité MIM parallèle et c) et d) de la capacité MIM série.

Pour fabriquer ces dispositifs, le Pt est tout d'abord déposé sur le saphir par MBE (figure 5.10). Après une étape de lithographie UV, les lignes de Pt sont gravées par gravure ionique. Le diélectrique est ensuite déposé sur le substrat gravé par PLD. Dans le cas du PZT, l'empilement PZT/LSMO est déposé

en deux étapes conformément à la procédure mise en place durant l'étude de la croissance (chapitre 2). L'oxyde est ensuite protégé par une résine à l'endroit où se situera la capacité par un processus de lithographie UV. Le reste de l'oxyde non protégé est gravé par gravure ionique. A cette étape, l'échantillon est composé de lignes coplanaires de Pt (complètes dans le cas des dispositifs parallèle et incomplètes dans le cas des dispositifs série). La dernière étape est le dépôt d'Or par un processus de lithographie UV/lift off. Une résine est déposée sur les zones de l'échantillon non recouvertes par les lignes RF. L'Or est ensuite déposé par pulvérisation cathodique. L'Or déposé sur la résine est enlevé par dissolution de la résine dans l'acétone.

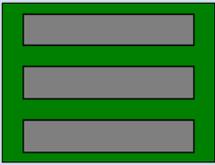
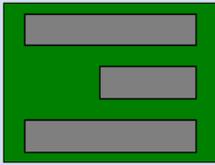
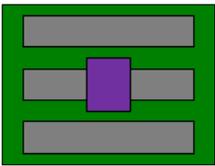
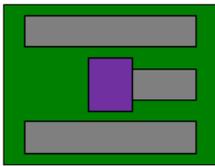
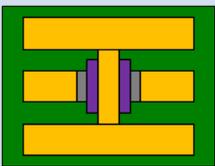
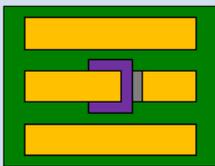
RF MIM parallèle	RF MIM série	Etapes de fabrication
		Le Pt est déposé sur le saphir par MBE et gravé par gravure ionique.
		Le PZT/LSMO (ou autre empilement) est déposé sur l'échantillon par PLD, puis gravé par gravure ionique.
		L'Or des lignes RF est déposé sur l'échantillon par un procédé de lithographie/lift off.

Figure 5.10 : Etapes de fabrication des RF MIM série et parallèle.

5.2.3. Lignes coplanaires simples et dimensionnement

Il est par ailleurs important d'élaborer des dispositifs adaptés 50Ω , pour que le signal envoyé par l'appareil soit bien transmis au dispositif sous test. Pour dimensionner les lignes coplanaires, on utilise les formules analytiques développées dans le cas quasi-statique pour une onde quasi-TEM (équations (5.17) à (5.27)). En prenant en compte la distance entre les pointes de mesure, les dimensions utilisées pour réaliser les dispositifs RF sont données dans le tableau de la figure 5.11. Différentes surfaces sont utilisées pour la capacité afin de faire varier sa valeur à basse fréquence C_{BF} et ainsi voir l'influence de cette valeur sur les propriétés du dispositif. Toutefois en modifiant la surface de contact, on modifie la géométrie et donc d'autres valeurs caractéristiques du dispositif telles que la résistance des électrodes. Il est alors difficile de découpler les effets. Une autre façon de faire varier C_{BF} serait de réaliser des dispositifs avec différentes épaisseurs de diélectrique.

Aire de la capacité (μm^2)	45*45	65*65	90*90	110*105
S (μm)	45	65	90	110
W (μm)	30	33	36	38
Largeur des lignes de masse (μm)	150	125	90	70
Longueur de la ligne centrale (μm)	600	600	600	600

Figure 5.11 : Dimensions des dispositifs RF MIM.

En outre, il est primordial pour l'analyse des données de mesurer les paramètres S de lignes coplanaires simples dont les dimensions sont les mêmes que celles des dispositifs RF MIM. En effet, on peut ainsi calculer la constante de propagation des lignes coplanaires et donc des accès à la

capacité RF MIM. Ainsi, des lignes simples Au(500nm)/Pt(20nm) ont été élaborées sur saphir pour pouvoir corriger la contribution des accès (tronçon de lignes coplanaires) dans la mesure des paramètres S des RF MIM.

5.2.4. Prise en compte de la contribution des accès dans la mesure des paramètres S

Lorsque l'on mesure les paramètres S des dispositifs RF MIM, la mesure comprend la contribution des accès (lignes coplanaires) et de la capacité. Puisque l'on s'intéresse aux propriétés du diélectrique formant la capacité, on cherche à obtenir les paramètres S de la capacité. Une fois obtenus, on pourra essayer d'aller plus loin dans l'analyse des données et d'extraire la permittivité du matériau à haute fréquence.

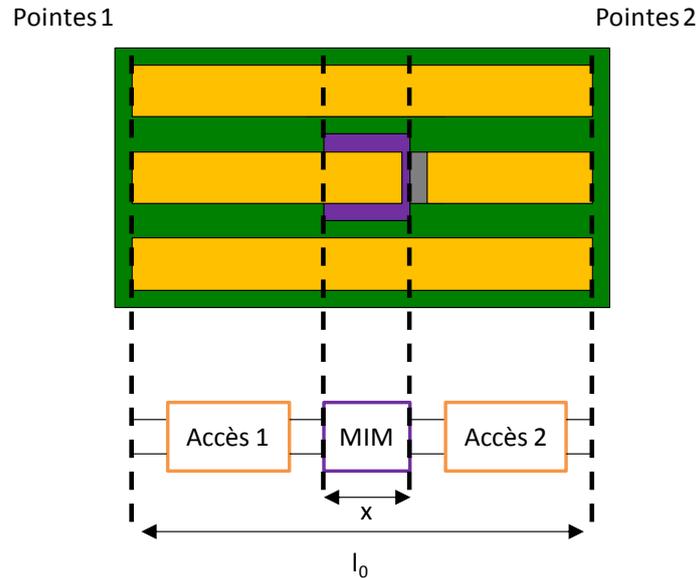


Figure 5.12 : Schéma des différentes contributions dans la mesure des paramètres S d'un dispositif MIM et décomposition en trois quadripôles en série.

Le dispositif RF MIM peut ainsi être décomposé en trois quadripôles mis en série : des lignes coplanaires (accès 1), la capacité MIM et des lignes coplanaires (accès 2) (figure 5.12). Afin d'extraire les paramètres S de la capacité MIM, on utilise la méthode développée par C. Bilzer [187, 189]. On considère alors que nos lignes d'accès sont adaptées 50Ω. Afin de décomposer le système, il faut passer par une matrice chaînable, par exemple la matrice T. Ainsi, d'après les formules de la figure A5.4, la matrice T mesurée s'écrit :

$$T^m = \begin{pmatrix} e^{-\gamma(l_0-x)/2} & 0 \\ 0 & e^{\gamma(l_0-x)/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11}^{MIM} & T_{12}^{MIM} \\ T_{21}^{MIM} & T_{22}^{MIM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-\gamma(l_0-x)/2} & 0 \\ 0 & e^{\gamma(l_0-x)/2} \end{pmatrix} \quad (5.34)$$

avec T^m la matrice T mesurée et T^{MIM} la matrice T de la capacité MIM.

En utilisant les formules de passage de la matrice T à la matrice S (figure A5.3), on peut écrire :

$$S^m = \begin{pmatrix} e^{-\gamma(l_0-x)} S_{11}^{MIM} & e^{-\gamma(l_0-x)} S_{12}^{MIM} \\ e^{-\gamma(l_0-x)} S_{21}^{MIM} & e^{-\gamma(l_0-x)} S_{22}^{MIM} \end{pmatrix} \quad (5.35)$$

avec S^m la matrice S mesurée et S^{MIM} la matrice S de la capacité MIM.

Or, les coefficients S_{12} et S_{21} d'une ligne coplanaire de longueur l_0 s'expriment selon :

$$S_{21}^{CPW} = S_{12}^{CPW} = e^{-\gamma l_0} \quad (5.36)$$

avec S^{CPW} la matrice S de la ligne coplanaire.

Pour corriger la position des pointes qui ne sont pas tout à fait symétriques, on réalise la moyenne des coefficients de transmission de la ligne :

$$\sqrt{S_{21}^{CPW} S_{12}^{CPW}} = e^{-\gamma l_0} \quad (5.37)$$

Alors, pour obtenir les paramètres S de la capacité MIM, il suffit d'appliquer la formule suivante :

$$S_{ij}^{MIM} = \frac{S_{ij}^m}{\sqrt{S_{21}^{CPW} S_{12}^{CPW}}^{(l_0-x)/l_0}} \quad (5.38)$$

On voit donc qu'il est très important de mesurer à la fois les paramètres S du dispositif RF MIM et ceux de lignes coplanaire de mêmes dimensions.

Pour vérifier que la méthode développée est valide, nous allons comparer les paramètres S avec et sans la contribution des accès. Dans l'annexe A6, les paramètres S d'une ligne coplanaire sont décrits. On voit notamment que la partie imaginaire des coefficients de transmission S_{12} et S_{21} augmente avec la fréquence : un déphasage est introduit. Si l'on veut voir l'influence des accès dans la mesure des paramètres S, il faut donc s'intéresser aux paramètres de transmission et que ces derniers ne soient pas proches de 0 à haute fréquence. Ainsi la contribution des accès doit être nettement visible sur les paramètres S_{12} et S_{21} de la capacité RF MIM série. En effet, dans cette structure, le signal traverse la capacité, il est donc en partie transmis à haute fréquence. A l'inverse, dans le cas du dispositif RF MIM parallèle, le signal est renvoyé vers la masse et est donc très peu transmis à haute fréquence. Sur la figure 5.13, les paramètres S avec et sans contribution des accès sont représentés pour une structure MIM série. Sans correction, on voit que la partie imaginaire des coefficients S_{12} et S_{21} augmente à haute fréquence de manière similaire à ceux de la ligne coplanaire. Après correction, ce phénomène n'est plus visible. On a donc éliminé le déphasage introduit par les accès. La méthode développée est alors valide.

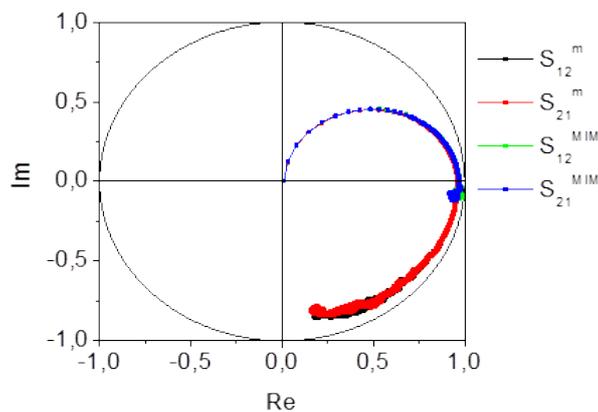


Figure 5.13 : Paramètres S_{12} et S_{21} avec (S^m) et sans (S^{MIM}) contribution des accès pour une structure RF MIM série (empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm) – surface de contact : $65 \times 65 \mu\text{m}^2$). La mesure a été réalisée à -10dBm.

5.3. Exploitation des paramètres S mesurés pour des RF MIM à base de PZT

Nous allons maintenant parler des mesures de paramètres S réalisées sur les structures MIM à base de PZT. La couche de PZT étudiée est déposée sur LSMO et est donc dans sa phase pérovskite, phase qui présente une grande permittivité à basse fréquence. L'épaisseur de PZT est fixée à 150nm et la texture cristalline mesurée par DRX est la suivante : 10% (001) – 10% (110) – 80% (111). La couche de PZT est donc majoritairement orientée (111). La constante diélectrique à 100kHz est de 600 (figure 5.14.a). Les courants de fuite sont plutôt élevés et les parties positive et négative de la caractéristique I-V sont symétriques (figure 5.14.b).

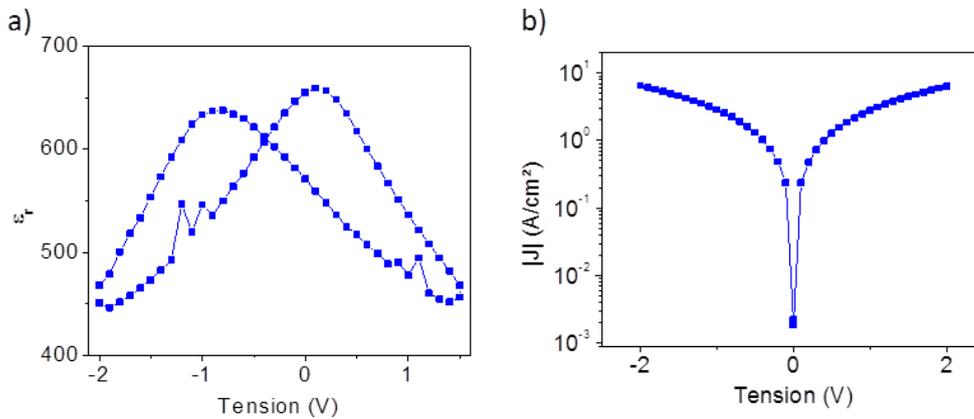


Figure 5.14 : a) Constante diélectrique en fonction de la tension mesurée à 100kHz avec le capacimètre 3532-50 LCR HiTester de Hioki. b) $|J|$ en fonction de la tension. La mesure est réalisée sur un dispositif RF MIM série. Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm). Surface de contact : 65*65 μ m².

Dans un premier temps, nous discuterons des paramètres S des capacités RF MIM série et parallèle d'un point de vue de l'intégration dans les commutateurs MEMS RF capacitifs. Notamment, nous verrons si les isolations et les pertes par insertion obtenues sont celles attendues pour les commutateurs. Dans un deuxième temps, on discutera de la possibilité d'extraire la permittivité du PZT en fonction de la fréquence à partir de la mesure des paramètres S des capacités RF MIM série.

Dans les deux types d'analyse, on s'intéressera à l'effet de la surface de contact et de la tension DC. Modifier la surface de contact a pour effet de modifier la valeur de la capacité du dispositif à basse fréquence. Cette valeur a une influence sur les paramètres S mesurés comme on le verra par la suite. Néanmoins, en changeant la surface de contact, on modifie également la géométrie des lignes et donc d'autres paramètres du circuit tels que la résistance de contact ou encore l'inductance à haute fréquence. Il est alors difficile de découpler les effets provenant de la géométrie de ceux provenant de C_{BF} . Par ailleurs, la permittivité à basse fréquence du PZT dépend fortement de la tension DC appliquée (voir chapitre 3). En effet, la valeur de la permittivité chute avec la tension, la plus grande partie de la chute ayant lieu à basse tension. Or, dans les commutateurs MEMS RF capacitifs, nous sommes amenés à appliquer une tension DC pour qu'il y ait commutation. Il est alors intéressant de voir comment les paramètres S et la permittivité à haute fréquence dans le cas du PZT sont modifiés par l'application de cette tension. Nous nous restreindrons à des faibles tensions bien que les tensions de commutation soient de l'ordre de 30V afin d'éviter la dégradation de la résistance. Puisque la plus grande partie de la chute de la permittivité a lieu aux faibles tensions, on aura tout de même des informations vis-à-vis de l'application visée.

Les mesures présentées dans la suite du chapitre ont été corrigées des lignes d'accès (paragraphe 5.2.4).

5.3.1. Les paramètres S corrigés des RF MIM à base de PZT

5.3.1.1. Les RF MIM série

Sur la figure 5.15, les paramètres S sont représentés dans le plan complexe pour une capacité RF MIM Série. Sur la figure 5.16, le module et l'argument de ces mêmes paramètres S sont représentés en fonction de la fréquence.

Tout d'abord, comme la structure est symétrique, on s'attend à obtenir des paramètres S_{12} et S_{21} égaux ainsi que des paramètres S_{11} et S_{22} égaux. C'est le cas pour les deux paramètres de transmission. Par contre, on voit qu'à haute fréquence, ce n'est pas tout à fait le cas des paramètres de réflexion. Cela peut venir du fait que les pointes ne sont pas placées tout à fait symétriquement au dispositif, ce qui entraîne une asymétrie.

On remarque également que le dispositif se comporte comme une capacité série jusqu'à environ 1,4GHz (annexe 7). A plus haute fréquence, le dispositif semble se comporter comme une inductance série. En effet, $|S_{11}|$ diminue avec la fréquence jusqu'à environ 1,4GHz puis augmente avec la fréquence. C'est le comportement attendu pour un condensateur plan puisque la capacité MIM à haute fréquence est souvent modélisée par une capacité en série avec une inductance [190]. L'inductance provient de la géométrie de la structure et des électrodes. A basse fréquence, c'est le comportement capacitif qui domine alors qu'à plus haute fréquence, c'est l'effet inductif qui domine.

En outre, cette structure mime le comportement d'un commutateur RF MEMS capacitif série lorsque la membrane est en position basse. Dans cette position, le commutateur RF MEMS est à l'état passant [11]. Notre dispositif est bien passant à haute fréquence. A partir de 90MHz, $|S_{21}| > -0,5\text{dB}$, ce qui correspond à plus de 90% du signal transmis. En ce qui concerne le paramètre de réflexion, il est relativement faible entre 80MHz et 18GHz ($< -15\text{dB}$) mais plutôt élevé à plus basse et plus haute fréquence. Il y a donc des pertes par réflexion non négligeables en dessous de 80MHz et au-dessus de 18GHz.

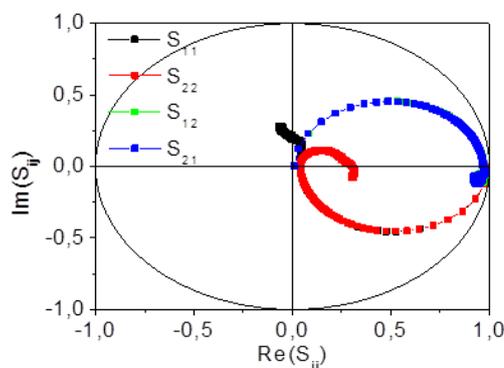


Figure 5.15 : $\text{Im}(S_{ij})$ en fonction de $\text{Re}(S_{ij})$ pour un dispositif RF MIM série avec un empilement PZT(150nm)/LSMO(20nm) et une surface de contact de $65 \times 65 \mu\text{m}^2$. La mesure est réalisée à -10dBm .

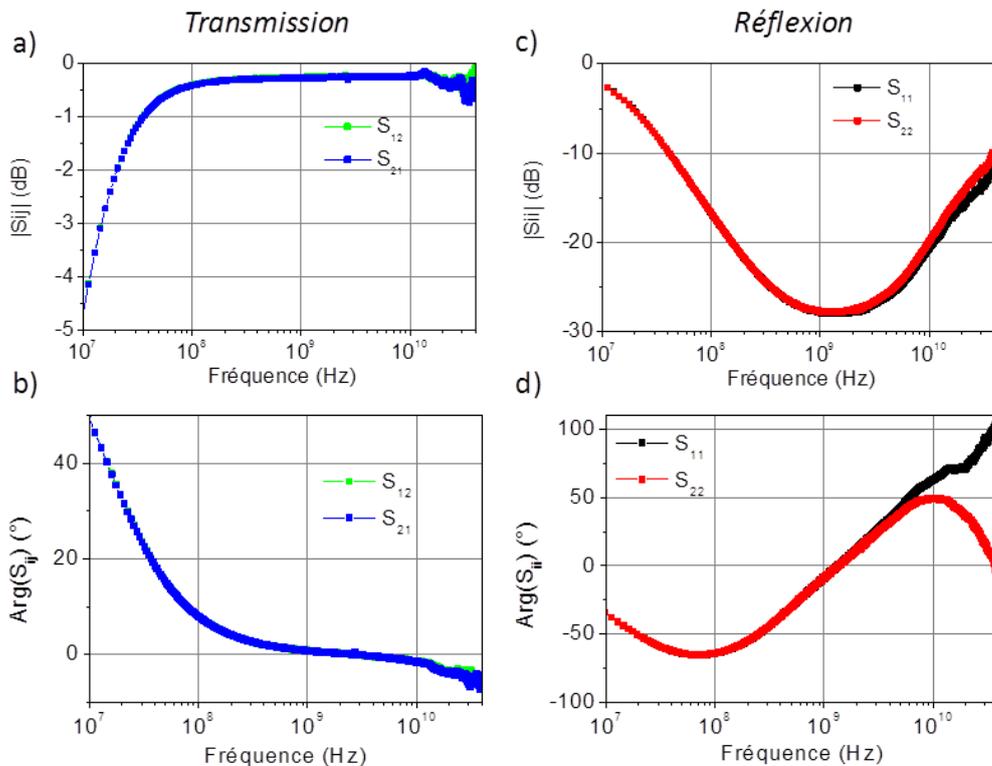


Figure 5.16 : a) Module et b) argument des paramètres S_{12} et S_{21} d'un dispositif RF MIM série en fonction de la fréquence. c) Module et d) argument des paramètres S_{11} et S_{22} d'un dispositif RF MIM série en fonction de la fréquence. La mesure a été réalisée à -10dBm . Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm). Surface de contact : $65*65\mu\text{m}^2$.

D'après la figure 5.17, la surface de contact et donc la capacité à basse fréquence (C_{BF}) a une influence sur le comportement en fréquence du dispositif. Tout d'abord, on remarque que l'effet inductif domine le comportement du dispositif plus tôt en fréquence lorsque la surface de contact est augmentée : le minimum de $|S_{11}|$ et de $|S_{22}|$ est déplacé vers les basses fréquences (figure 5.17.d). Cela peut être dû au fait que la valeur de C_{BF} est plus élevée. Toutefois la valeur de l'inductance à haute fréquence est également susceptible de changer avec la surface de contact. Ensuite, on voit que la transmission du signal RF à basse fréquence est moins bonne lorsque la surface de contact est faible (figure 5.17.b). La fréquence à partir de laquelle $|S_{12}|$ devient supérieur à $-0,5\text{dB}$ (bonne transmission) est déplacée vers les hautes fréquences lorsque la surface de contact diminue. De même, les pertes par réflexion sont plus importantes lorsque la surface de contact est diminuée puisque $|S_{11}|$ diminue en dB (figure 5.17.d). Il apparaît alors que plus la surface de contact est importante et plus le dispositif est performant étant donné que les pertes sont réduites et que la transmission est augmentée.

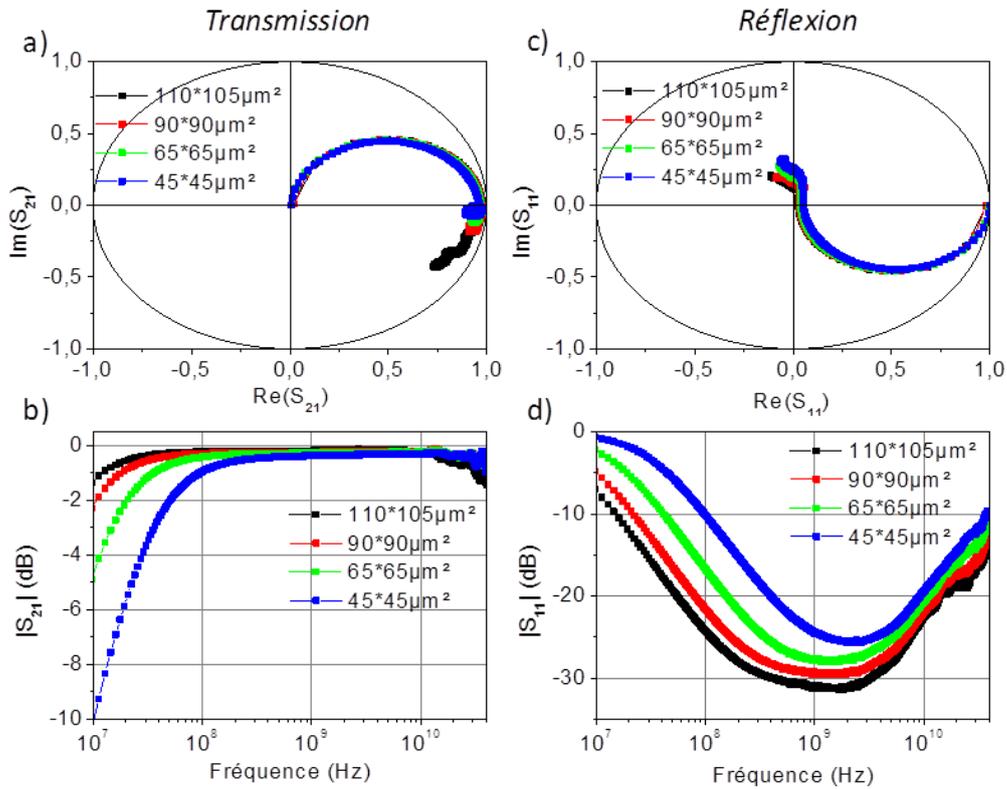


Figure 5.17 : a) $Im(S_{21})$ en fonction de $Re(S_{21})$ et b) module de S_{21} en fonction de la fréquence d'un dispositif RF MIM série pour différentes surfaces de contact. c) $Im(S_{11})$ en fonction de $Re(S_{11})$ et d) module de S_{11} en fonction de la fréquence d'un dispositif RF MIM série pour différentes surfaces de contact. La mesure a été réalisée à -10dBm . Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm).

De plus, pour étudier l'effet de la tension DC sur les paramètres S du système, une tension DC est appliquée entre les deux extrémités du dispositif. La tension est augmentée pas à pas de -2V à 2V (aller) et ensuite diminuée de 2V à -2V (retour). On reproduit ainsi la boucle C-V obtenue à basse fréquence (figure 5.14.a) : C_{BF} varie avec la tension DC. Les paramètres S sont très peu modifiés par la tension DC (figure 5.18), excepté à basse fréquence ($f < 1\text{GHz}$). On a vu qu'à basse fréquence, le comportement du dispositif était dominé par la capacité ce qui explique en partie pourquoi les paramètres S sont surtout modifiés à basse fréquence. De plus, on verra plus loin que la permittivité du PZT varie peu avec la tension DC à haute fréquence ($f > 1\text{GHz}$).

Les résultats obtenus avec le PZT sont donc prometteurs. En effet, la capacité RF MIM montre une bonne transmission du signal à haute fréquence et peu de pertes.

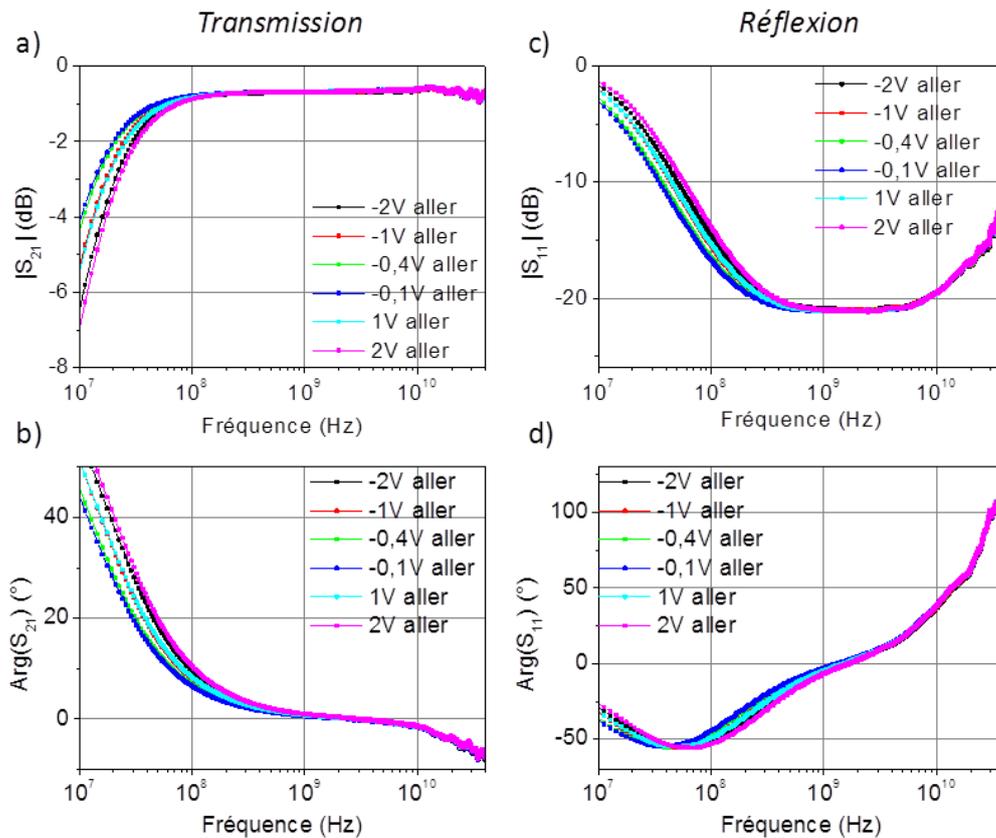


Figure 5.18 : a) Module et b) argument des paramètres S_{12} et S_{21} d'un dispositif RF MIM série en fonction de la fréquence pour différentes tensions DC (tension ascendante). c) Module et d) argument des paramètres S_{11} et S_{22} d'un dispositif RF MIM série en fonction de la fréquence pour différentes tensions DC (tension ascendante). La mesure a été réalisée à -16dBm . Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm). Surface de contact : $65*65\mu\text{m}^2$.

5.3.1.2. Les RF MIM parallèle

Sur la figure 5.19, les paramètres S sont représentés dans le plan complexe pour une capacité RF MIM parallèle. Sur la figure 5.20, le module et l'argument de ces mêmes paramètres S sont représentés en fonction de la fréquence.

De même que dans le cas de la capacité RF MIM série, on observe l'égalité des paramètres de transmission (S_{12} et S_{21}) et de réflexion (S_{11} et S_{22}), avec une légère asymétrie des paramètres de réflexion à haute fréquence.

La capacité RF MIM parallèle se comporte comme une capacité parallèle en dessous de 6GHz et comme une inductance parallèle au-dessus (annexe 7). Ce type de comportement a été observé avec la capacité RF MIM série et s'explique par le fait que le dispositif peut être modélisé par une capacité en série avec une inductance.

Par ailleurs, la structure RF MIM parallèle mime le comportement d'un commutateur RF MEMS capacitif parallèle à l'état non passant, c'est-à-dire lorsque la membrane est abaissée [11]. On remarque qu'en dessous de 140MHz, $|S_{21}| > -10\text{dB}$, ce qui correspond à plus de 30% du signal transmis. Par contre au-dessus de 480MHz, $|S_{21}| < -20\text{dB}$, ce qui correspond à moins de 10% du signal transmis. A haute fréquence, la transmission du signal RF est donc très faible. Un pic d'isolation est visible à environ 6GHz et se situe autour de -45dB . Etant donné que le signal RF est renvoyé vers la masse, les pertes par réflexion sont importantes avec $|S_{11}| > -2\text{dB}$ au-dessus de 110MHz. Le

comportement du RF MIM parallèle est donc conforme à celui du commutateur RF MEMS capacitif parallèle à l'état non passant.

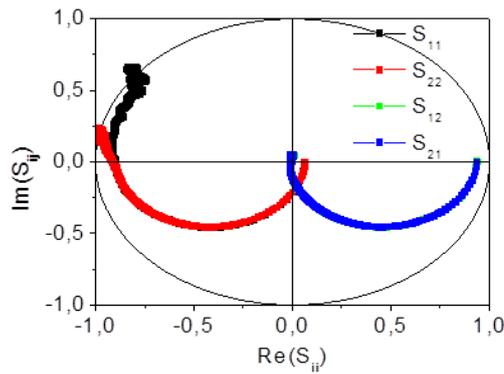


Figure 5.19 : $Im(S_{ij})$ en fonction de $Re(S_{ij})$ pour un dispositif RF MIM parallèle avec un empilement PZT(150nm)/LSMO(20nm) et une surface de contact de $65*65\mu m^2$. La mesure est réalisée à -10dBm.

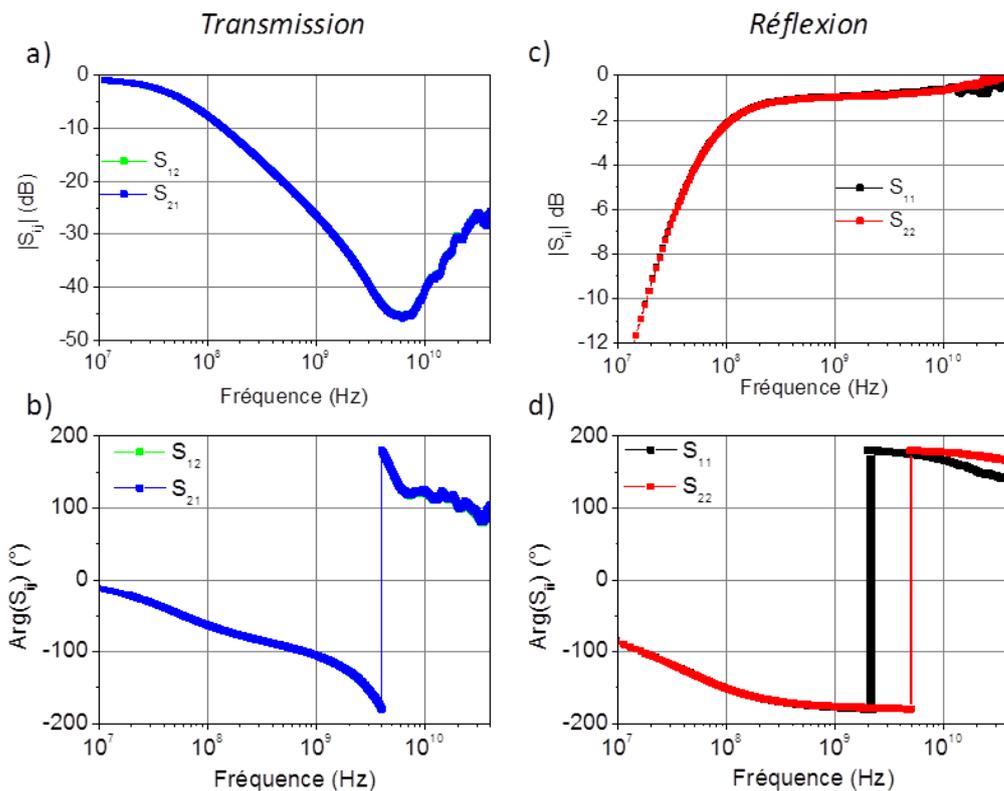


Figure 5.20: a) Module et b) argument des paramètres S_{12} et S_{21} d'un dispositif RF MIM parallèle en fonction de la fréquence. c) Module et d) argument des paramètres S_{11} et S_{22} d'un dispositif RF MIM parallèle en fonction de la fréquence. La mesure a été réalisée à -10dBm. Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm). Surface de contact : $65*65\mu m^2$.

Lorsque l'on fait varier la surface de contact et donc la valeur de C_{BF} , les paramètres S sont modifiés (figure 5.21). En particulier, la fréquence de passage d'un comportement capacitif vers un comportement inductif est déplacée vers les hautes fréquences lorsque la surface de contact diminue, comme dans le cas des capacités RF MIM série. Le minimum de $|S_{12}|$ et de $|S_{21}|$ est déplacé vers les hautes fréquences. De plus, l'isolation est moins forte lorsque la surface de contact diminue. En effet, pour des fréquences identiques, $|S_{21}|$ diminue en dB lorsque la surface de contact diminue

en particulier à basse fréquence (figure 5.21.b). Le système est alors d'autant plus performant en termes d'isolation que la surface de contact est élevée. Par contre, les pertes par réflexion sont plus importantes en particulier à basse fréquence (figure 5.21.d).

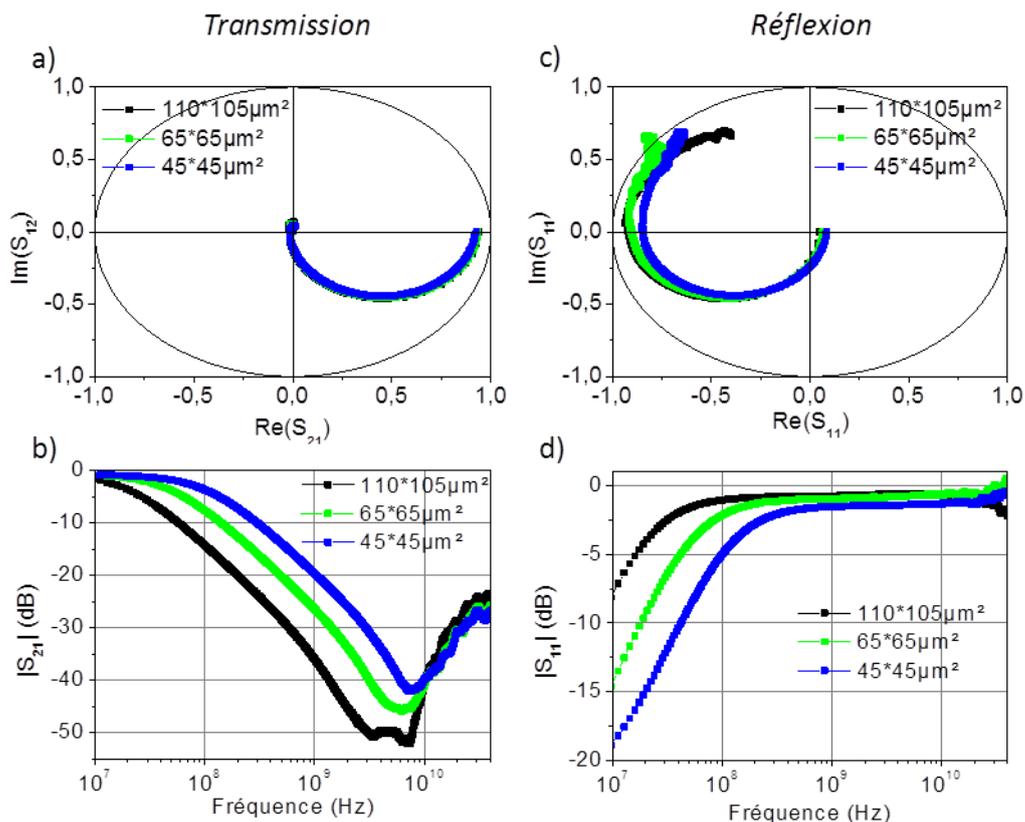


Figure 5.21 : a) $\text{Im}(S_{12})$ en fonction de $\text{Re}(S_{12})$ et b) module de S_{12} en fonction de la fréquence d'un dispositif RF MIM parallèle pour différentes surfaces de contact. c) $\text{Im}(S_{11})$ en fonction de $\text{Re}(S_{11})$ et d) module de S_{11} en fonction de la fréquence d'un dispositif RF MIM parallèle pour différentes surfaces de contact. La mesure a été réalisée à -10dBm . Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm).

On applique le même protocole que dans le cas des capacités RF MIM série pour appliquer la tension DC. Cette fois-ci, la tension est appliquée entre la masse et la ligne centrale. On voit que les paramètres S sont très peu modifiés lorsque l'on applique une tension DC entre les deux électrodes (figure 5.22), excepté à basse fréquence. Encore une fois, le même effet a été observé dans le cas des RF MIM série. Ici, néanmoins, la fréquence de résonance est légèrement déplacée lorsque la tension est appliquée.

Le PZT est donc un candidat prometteur pour les commutateurs MEMS RF capacitifs parallèle. En effet, l'isolation à haute fréquence obtenue est bonne.

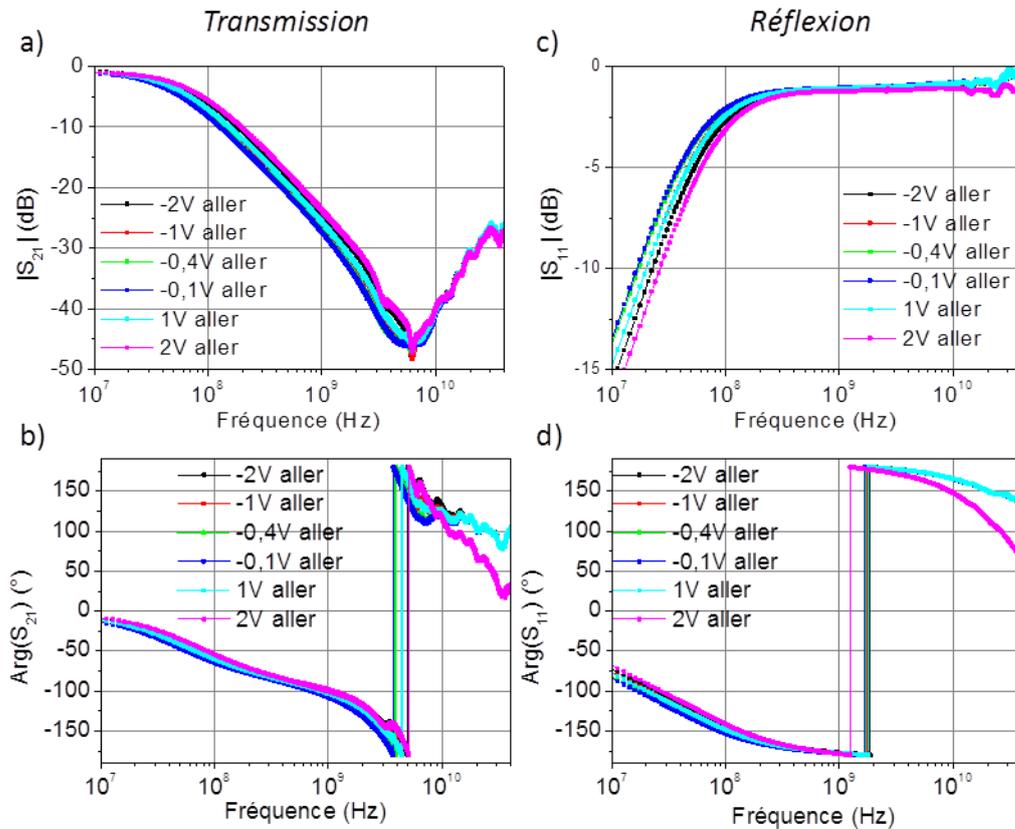


Figure 5.22 : a) Module et b) argument des paramètres S_{12} et S_{21} d'un dispositif RF MIM parallèle en fonction de la fréquence pour différentes tensions DC (tension ascendante). c) Module et d) argument des paramètres S_{11} et S_{22} d'un dispositif RF MIM parallèle en fonction de la fréquence pour différentes tensions DC (tension ascendante). La mesure a été réalisée à -16dBm . Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm). Surface de contact : $65*65\mu\text{m}^2$.

5.3.2. Exploitation des propriétés du PZT à haute fréquence

Les résultats précédents sont prometteurs en ce qui concerne l'intégration du PZT dans les commutateurs RF MEMS capacitifs. Il est maintenant intéressant d'aller plus loin et de se demander si les propriétés physiques du PZT sont accessibles à haute fréquence lorsque celui-ci est intégré dans une structure capacitive. En effet, c'est dans ce type de géométrie que l'on retrouve la couche de PZT dans de nombreux dispositifs. Pour répondre à cette question, il est nécessaire de mesurer un signal RF non nul en sortie du système. C'est pourquoi nous nous limiterons à l'étude du dispositif RF MIM série.

Il faut dès lors être capable d'extraire des mesures RF, c'est-à-dire des paramètres S, la grandeur physique qui nous intéresse. Pour cela, il est nécessaire d'associer un schéma électrique au dispositif RF MIM série. Nous allons prendre comme exemple la permittivité du PZT, étant donné que c'est cette grandeur qui est exploitée dans les commutateurs RF MEMS capacitifs.

Tout d'abord, il faut se demander si le système peut être décomposé en impédances localisées. Pour cela, la longueur d'onde du signal doit être petite devant les dimensions du dispositif. La longueur d'onde du signal s'exprime selon :

$$\lambda = \frac{c}{f\sqrt{\epsilon_r}} \quad (5.39)$$

avec c la célérité de la lumière, f la fréquence du signal et ϵ_r la constante diélectrique vue par le signal. Si l'on choisit $\epsilon_r=500$, soit environ la valeur de la constante diélectrique du PZT à basse fréquence, l'hypothèse des impédances localisées est valide jusqu'à environ 20GHz pour une surface de contact de $65 \times 65 \mu\text{m}^2$. L'hypothèse des impédances localisées est donc valide.

Dans un premier temps, la capacité RF MIM série peut être modélisée par une impédance Z série (figure 5.23.a). On peut alors exprimer l'impédance Z à partir des paramètres S (figure A5.4):

$$Z = \frac{Z_c}{1 - S_{11}} \quad (5.40)$$

et

$$Z = 2Z_c \frac{1 - S_{12}}{S_{12}} \quad (5.41)$$

De même, la capacité RF MIM parallèle peut être modélisée par une impédance Z parallèle (figure 5.23.b). Dans ce cas, on a (figure A5.4):

$$Z = \frac{-Z_c(1 + S_{11})}{2S_{11}} \quad (5.42)$$

et

$$Z = \frac{Z_c S_{12}}{2(1 - S_{12})} \quad (5.43)$$

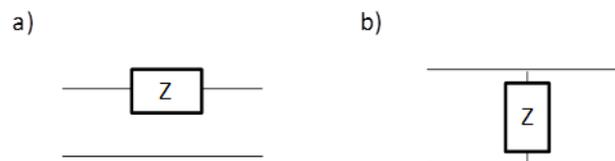


Figure 5.23 : a) Modèle électrique de la capacité RF MIM série. b) Modèle électrique de la capacité RF MIM parallèle.

Dans les paragraphes 5.3.2.1 et 5.3.2.2, on cherchera à exprimer l'impédance Z . On verra que l'on doit complexifier le modèle en intégrant des éléments parasites afin d'être en mesure d'extraire la permittivité du PZT en fonction de la fréquence.

5.3.2.1. Le modèle de la capacité et reproduction des C-V

Dans un premier temps, les capacités MIM peuvent être considérées simplement comme des capacités sans autre élément parasite (figure 5.24), bien que l'on ait vu qu'à haute fréquence une inductance parasite entraine en jeu. On s'attend à ce que ce modèle fonctionne à basse fréquence puisqu'il est similaire à celui utilisée pour les mesures à l'aide de l'impédancemètre (voir chapitre 3). A l'inverse, à haute fréquence, on rencontrera sûrement des problèmes car l'inductance n'a pas été prise en compte. Ainsi, l'impédance Z s'exprime selon :

$$Z = \frac{1}{jC\omega} \quad (5.44)$$

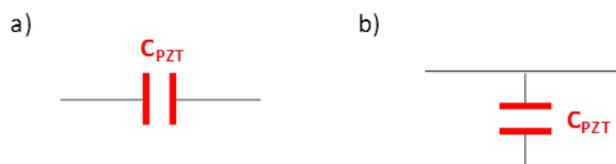


Figure 5.24 : Modèle simple a) d'une capacité RF MIM série et b) d'une capacité RF MIM parallèle.

Capacité RF MIM série

Sur la figure 5.25, est tracée la partie imaginaire de l'inverse de l'impédance mesurée en fonction de la fréquence pour une capacité RF MIM série. Cette impédance a été calculée à l'aide des formules (5.40) et (5.41). Tout d'abord, on voit que l'impédance mesurée à partir des paramètres S_{12} et S_{21} est similaire du fait de la symétrie du système. Le léger désaccord obtenu entre les paramètres S_{11} et S_{22} peut être corrigé si l'on réalise une moyenne des deux paramètres de réflexion. En outre, les paramètres de transmission et de réflexion ne sont en accord que sur une petite gamme de fréquence : de 40kHz à 40MHz. Au-delà de 40MHz, ils sont en désaccord. Cela démontre la non-validité du modèle de la capacité série simple au-delà de 40MHz. Au-delà de cette fréquence, la capacité RF MIM série ne peut plus être simplement modélisée par une impédance série. Des éléments parasites parallèles sont à intégrer au modèle (voir paragraphe 5.3.2.3).

Comme attendu d'après (5.44) sous 40MHz, $\text{Im}(1/Z)$ en fonction de la fréquence est une droite, dont la pente est reliée à la capacité et donc à la permittivité du PZT (expression (3.6)). L'obtention de cette droite montre donc que sous 40MHz, la permittivité du PZT varie peu avec la fréquence. A partir des mesures réalisées en appliquant une tension DC (paragraphe 5.3.1.1), la constante diélectrique en fonction de la tension peut alors être obtenue pour une fréquence inférieure à 40MHz. D'après la figure 5.26.a, l'allure de la courbe est celle attendue pour une couche ferroélectrique, ce qui montre que le PZT est ferroélectrique jusqu'à 40MHz. La constante diélectrique à champ nul est 430. Une mesure de la capacité à 100kHz à l'aide d'un impédancemètre a également été effectuée sur le dispositif (figure 5.26.b). On remarque que les valeurs de constante diélectrique obtenues par la méthode classique à 100kHz sont supérieures à celles obtenues par mesure avec le VNA. Cette différence peut être due au fait que pour la mesure classique, la contribution des accès et des câbles de mesure n'est pas corrigée. De plus, la constante diélectrique a en général tendance à diminuer avec la fréquence ce qui peut expliquer une plus faible valeur obtenue avec le VNA.

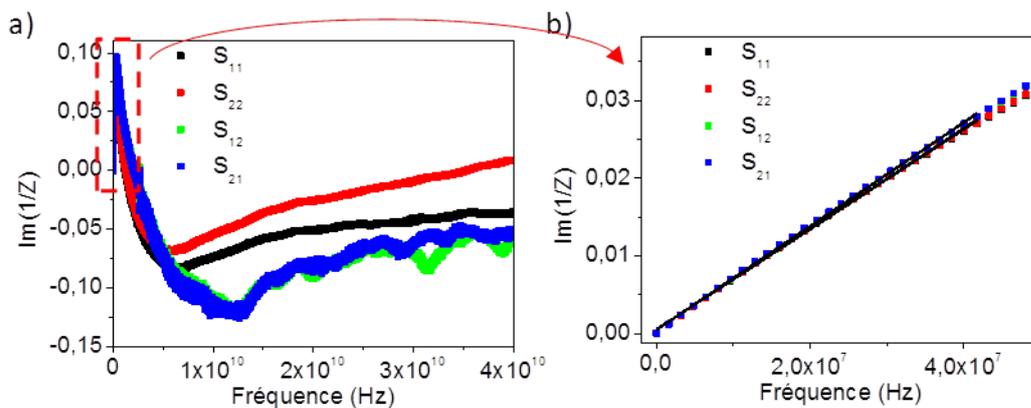


Figure 5.25 : $Im(1/Z)$ en fonction de la fréquence d'une capacité RF MIM série a) de 40kHz à 40GHz et b) zoom de 40kHz à 50MHz. L'impédance a été calculée à l'aide des expressions (5.40) et (5.41). Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm). Surface de contact : $65*65\mu m^2$. La mesure a été réalisée à -16dBm.

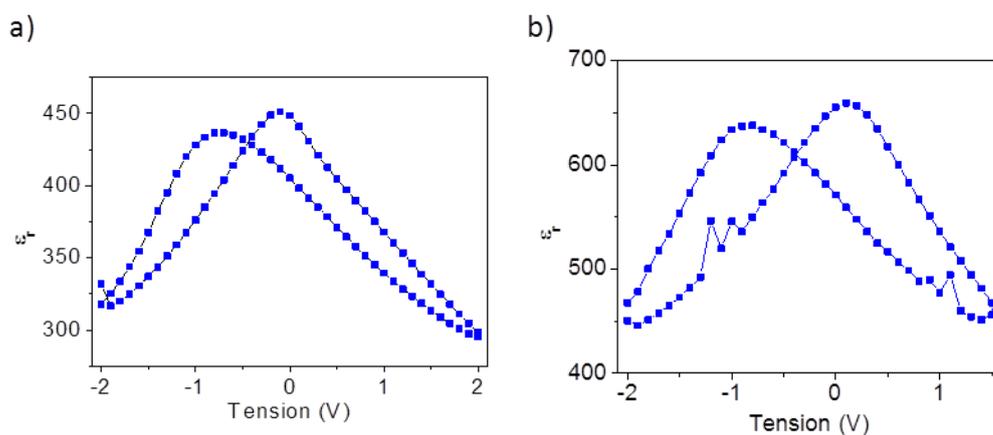


Figure 5.26 : Constante diélectrique du PZT en fonction de la tension appliquée a) mesurée par le VNA (40kHz-40MHz) et b) mesurée à l'aide du capacimètre 3532-50 LCR HiTester de Hioki (100kHz). La mesure est réalisée sur un dispositif RF MIM série. Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm). Surface de contact : $65*65\mu m^2$.

Capacité RF MIM parallèle

On peut essayer d'appliquer le même genre de raisonnement à la mesure des paramètres S dans le cas des capacités RF MIM parallèle en se référant au modèle de la figure 5.24.b

Sur la figure 5.27, est tracée la partie imaginaire de l'inverse de l'impédance mesurée en fonction de la fréquence pour une capacité RF MIM parallèle. Cette impédance a été calculée à l'aide des formules (5.42) et (5.43). Contrairement au cas précédent, les impédances issues des paramètres de réflexion et celles issues des paramètres de transmission sont en désaccord sur toute la gamme de mesure. Cela démontre que les modèles des figures 5.24.b et 5.23.b ne sont pas applicables au dispositif RF MIM parallèle bien que les paramètres S des deux systèmes série et parallèle montrent les mêmes tendances (voir paragraphes 5.3.1.1 et 5.3.1.2). La géométrie particulière de la capacité RF MIM parallèle est sûrement en cause. Des éléments parasites non parallèles doivent être intégrés au modèle. De plus, dans le cas du dispositif série, le signal traverse la couche de PZT sur toute la surface de l'électrode, alors que dans le cas du dispositif parallèle, il est possible qu'il ne traverse pas

la couche de PZT sur toute la surface de l'électrode avant de retourner à la masse. On ne pourra donc pas tracer la constante diélectrique à basse fréquence en fonction de la tension à partir des mesures avec le VNA. Les mesures à l'aide de l'impédancemètre révèlent le comportement attendu pour le PZT (figure 5.28). Les valeurs de constante diélectrique obtenues sont similaires à celles obtenues sur un dispositif RF MIM série réalisé sur le même échantillon (figure 5.26.b).

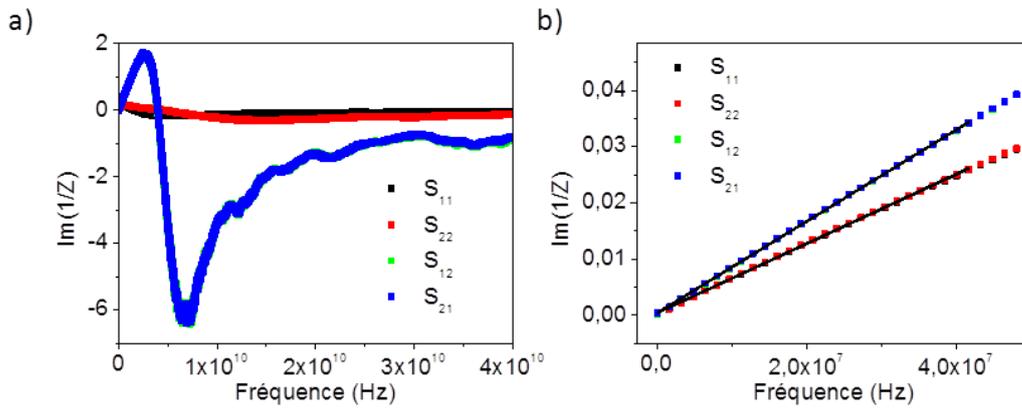


Figure 5.27 : $Im(1/Z)$ en fonction de la fréquence d'une capacité RF MIM parallèle a) de 40kHz à 40GHz et b) zoom de 40kHz à 50MHz. L'impédance a été calculée à l'aide des expressions (5.43) et (5.44). Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm). Surface de contact : $65 \times 65 \mu\text{m}^2$. La mesure a été réalisée à -16dBm.

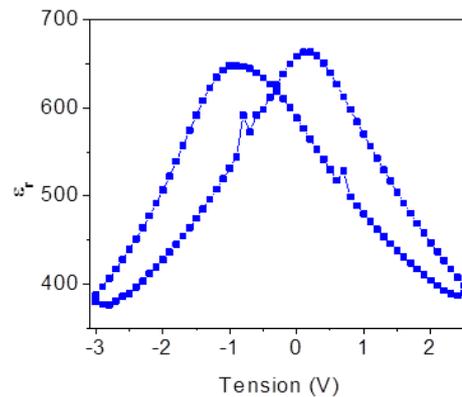


Figure 5.28 : Constante diélectrique du PZT en fonction de la tension appliquée mesurée à l'aide du capacimètre 3532-50 LCR HiTester de Hioki (100kHz). La mesure est réalisée sur un dispositif RF MIM parallèle. Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm). Surface de contact : $65 \times 65 \mu\text{m}^2$.

5.3.2.2. Le modèle RLC

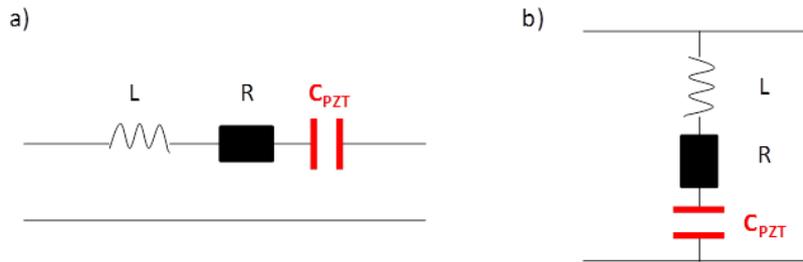


Figure 5.29 : Modèle RLC a) d'une capacité MIM série et b) d'une capacité MIM parallèle.

Les capacités à haute fréquence peuvent également être modélisées par une capacité en série avec une résistance et une inductance (figure 5.29). Cela nous permet de prendre en compte le caractère inductif du dispositif observé à haute fréquence (voir paragraphes 5.3.1.1 et 5.3.1.2). La résistance représente les pertes dans les électrodes tandis que l'inductance provient de la géométrie de la structure et des électrodes [190]. C'est d'ailleurs le modèle utilisé pour expliquer le fonctionnement des RF MEMS [11]. Les épaisseurs des électrodes (Pt et LSMO) étant faibles devant l'épaisseur de peau, la résistance des électrodes ne varie pas avec la fréquence. De même, l'inductance étant d'origine géométrique, elle ne varie pas avec la fréquence. Dans une première approche, nous allons supposer la capacité constante avec la fréquence, cette hypothèse étant également faite dans le cas du modèle utilisé pour les RF MEMS [11]. Ce modèle ne nous permettra pas d'obtenir la variation de la permittivité avec la fréquence. Nous utiliserons la valeur de la capacité obtenue à basse fréquence. Dans ce cas, l'impédance du système s'écrit :

$$Z = R + jL\omega + \frac{1}{jC\omega} \quad (5.45)$$

Capacité RF MIM série

Sur la figure 5.30, on peut voir le module et l'argument des paramètres S mesurés pour une capacité RF MIM série et les courbes calculées dans le cadre du modèle de la figure 5.29.a (expression (5.45) et figure A5.4). Globalement, les courbes calculées et mesurées sont en bon accord. Seule l'évolution de la phase est mal reproduite à haute fréquence. Les paramètres du modèle utilisés sont : $R=4\Omega$, $L=120\text{pH}$ et $\epsilon_r=430$. La valeur de ϵ_r est choisie d'après les mesures de capacité à l'aide du VNA à basse fréquence (voir paragraphe 5.3.2.1). Les valeurs de R et de L sont choisies de façon à avoir la meilleure concordance entre les courbes mesurées et les courbes calculées. L'inductance obtenue est de l'ordre de grandeur attendu [11]. La résistance est un peu élevée, sûrement du fait de la faible épaisseur de Pt sous l'empilement PZT/LSMO.

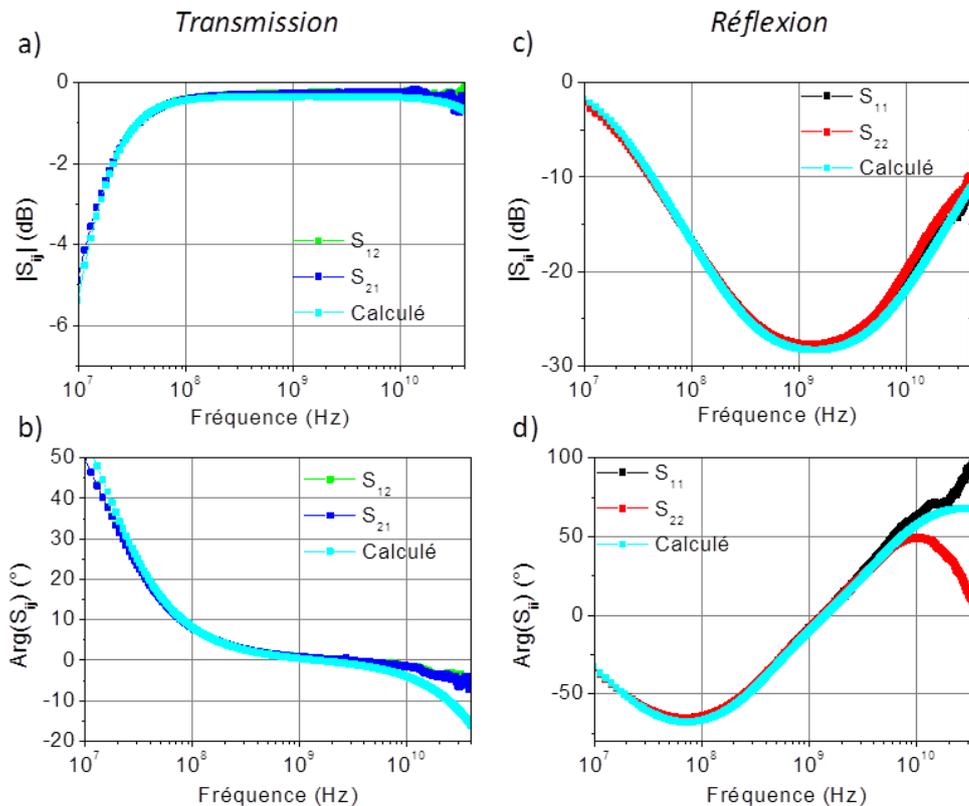


Figure 5.30 : a) Module et b) argument des paramètres S_{12} et S_{21} mesurés pour une capacité RF MIM série (courbes verte et bleue) et calculés dans le cas d'un modèle RLC série (courbe bleu clair). c) Module et d) argument des paramètres S_{11} et S_{22} mesurés pour une capacité RF MIM série (courbes rouge et noire) et calculés dans le cas d'un modèle RLC série (courbe bleu clair). Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm). Surface de contact : $65 \times 65 \mu\text{m}^2$. $R=4\Omega - L=120\text{pH} - \epsilon_r=430$. La mesure a été réalisée à -10dBm .

Capacité RF MIM parallèle

Sur la figure 5.31, on peut voir le module et l'argument des paramètres S mesurés pour une capacité RF MIM parallèle et les courbes calculées dans le cadre du modèle de la figure 5.29.b (expression (5.45) et figure A5.4). L'accord entre les valeurs mesurées et celles calculées est correct dans le cas des modules bien qu'il existe un petit désaccord dans le cas de $|S_{11}|$. Par contre, contrairement au cas de la capacité RF MIM série, les arguments sont mal reproduits par le modèle, en particulier autour de la fréquence de résonance (pic de $|S_{21}|$). Les paramètres du modèle utilisés sont : $R=0,13\Omega$, $L=7\text{pH}$ et $\epsilon_r=430$. La valeur de ϵ_r est choisie d'après les mesures de capacité à l'aide du VNA. L'inductance et la résistance sont choisies de la même façon que dans le cas de la capacité RF MIM série. On s'attend à obtenir des valeurs d'inductance et de résistance différentes dans les capacités RF MIM série et parallèle car la géométrie n'est pas tout à fait identique. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de grandeur attendu [11].

On en conclut que le modèle RLC fonctionne plutôt bien pour la capacité RF MIM série et un peu moins bien pour la capacité RF MIM parallèle. Comme dans le cas du modèle simple de la capacité (paragraphe 5.3.2.1), la capacité RF MIM parallèle semble ne pas pouvoir être modélisée simplement par une impédance parallèle et des éléments parasites non parallèles sont à intégrer au modèle.

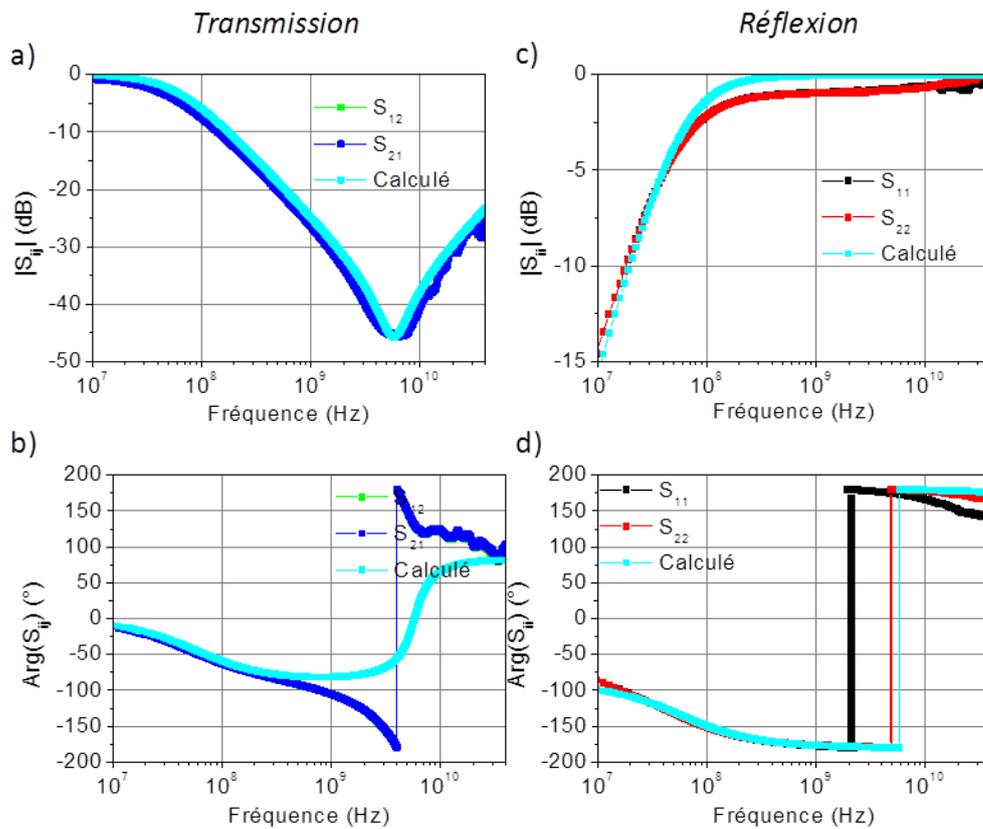


Figure 5.31 : a) Module et b) argument des paramètres S_{12} et S_{21} mesurés pour une capacité RF MIM parallèle (courbes verte et bleue) et calculés dans le cas d'un modèle RLC parallèle (courbe bleu clair). c) Module et d) argument des paramètres S_{11} et S_{22} mesurés pour une capacité RF MIM parallèle (courbes rouge et noire) et calculés dans le cas d'un modèle RLC parallèle (courbe bleu clair). Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm). Surface de contact : $65 \times 65 \mu\text{m}^2$. $R=0,13\Omega - L=7\text{pH} - \epsilon_r=430$. La mesure a été réalisée à -10dBm .

5.3.2.3. Le modèle des capacités distribuées

Mise en place du modèle

Bien que le modèle RLC décrive correctement les données expérimentales, on a vu que le modèle de l'impédance série appliqué à la capacité RF MIM série ne fonctionnait pas sur toute la gamme de fréquence (voir paragraphe 5.3.1.1). En effet, l'impédance calculée à partir des paramètres de transmission n'est pas identique à celle calculée à partir des paramètres de réflexion (figure 5.25.a). Il est alors nécessaire d'intégrer au modèle des éléments parasites parallèles de façon à pouvoir extraire la permittivité en fonction de la fréquence.

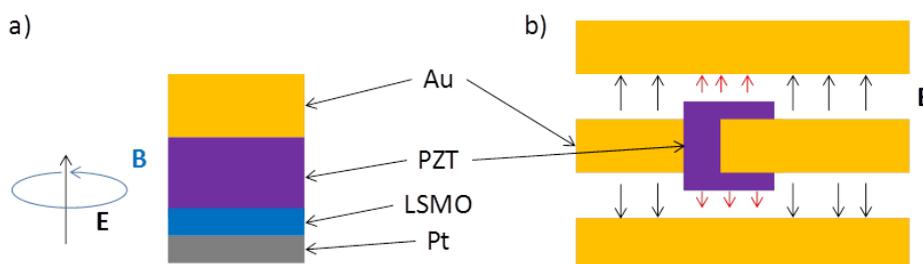


Figure 5.32 : Schéma expliquant l'origine des éléments parasites à prendre en compte dans le modèle électrique de la capacité RF MIM série : a) l'inductance série et b) la capacité parallèle.

L'accord des données avec le modèle RLC série ainsi que le comportement de type inductif observé à haute fréquence montre qu'il est nécessaire d'inclure dans le modèle une inductance en série avec la capacité. Cette inductance provient de la géométrie du système. Entre les deux électrodes, le champ électrique est principalement perpendiculaire à la surface des électrodes et donc à la ligne coplanaire. Il induit un champ magnétique tournant d'où l'apparition d'une inductance (figure 5.32.a). Quant aux éléments parasites parallèles, ils proviennent certainement eux aussi de la géométrie de la structure. En effet, au niveau de la capacité, le carré de PZT dépasse de la ligne. Ainsi, le champ électrique entre la ligne centrale et la ligne de masse voit une constante diélectrique différente lorsqu'il arrive au niveau de la capacité (figure 5.32.b). Il est alors modifié. Les éléments parasites parallèles pourraient donc être des capacités. On arrive alors au modèle représenté sur la figure 5.33.

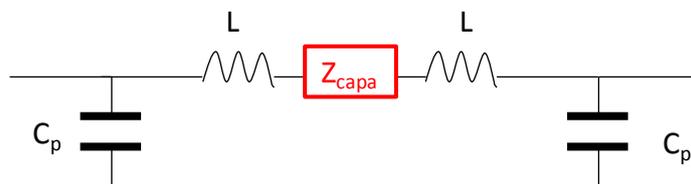


Figure 5.33 : Modèle électrique de la capacité RF MIM série en prenant en compte la capacité parasite parallèle et l'inductance parasite série.

Il faut maintenant exprimer l'impédance Z_{capa} qui comprend la capacité formée par la couche de PZT. On pourrait simplement exprimer cette impédance comme celle d'une capacité simple. Or, dans notre système, le PZT est compris entre deux électrodes d'accès, l'électrode d'or, qui, du fait de son épaisseur de 500nm, présente une résistance plutôt faible, et l'électrode de Pt, qui, quant à elle, présente une faible épaisseur et donc une résistance plutôt élevée. Lorsque le signal RF arrive sur l'électrode de Pt, il peut soit traverser la couche de PZT pour atteindre l'électrode d'or, soit pénétrer plus profondément dans l'électrode de Pt. Au fur et à mesure que la fréquence augmente, l'impédance capacitive du PZT diminue et devient comparable à celle de l'électrode de Pt. A partir d'une certaine fréquence, le signal RF passe alors préférentiellement dans la couche de PZT pour atteindre l'électrode d'or, d'impédance plus faible comparée à celle de l'électrode de Pt. Ceci a pour effet de réduire l'aire effective de la capacité et donc d'entraîner la chute de la capacité effective du système. Sans prendre en compte cet effet et en considérant Z_{capa} comme étant l'impédance d'une capacité simple, on observerait une chute de la permittivité réelle déduite des mesures. Pour prendre en compte cet effet, la capacité formée par le PZT est modélisée par une ligne de transmission capacitive de longueur égale à celle de la capacité. Cette ligne est constituée d'une résistance linéique série r , d'une inductance linéique série q et d'une capacité linéique parallèle c (figure 5.34).

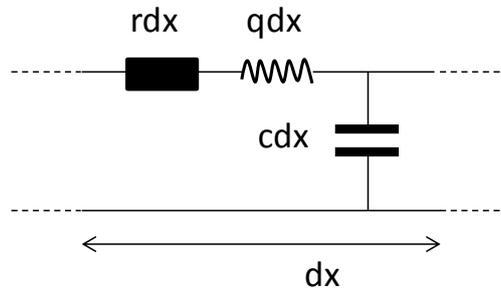


Figure 5.34 : Schéma électrique d'une ligne de transmission capacitive constituée d'une résistance linéique série r , d'une inductance linéique série q et d'une capacité linéique parallèle c .

Ces grandeurs linéiques s'expriment selon :

$$r = \frac{\rho_{Pt}}{L_w d_{Pt}} \quad (5.46)$$

$$c = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{L_w}{d_{PZT}} \quad (5.47)$$

$$q = \frac{\mu_0 d_{PZT}}{l} \quad (5.48)$$

où ρ_{Pt} est la résistivité de l'électrode de Pt, W est la largeur de la capacité, d_{Pt} l'épaisseur de l'électrode de Pt, ε_r la permittivité du PZT, d_{PZT} l'épaisseur de la couche de PZT et μ_0 la perméabilité du vide (figure 5.35.a).

On peut dès lors exprimer les fréquences caractéristiques de cette ligne de transmission capacitive en combinant deux à deux les résistance, capacité et inductance :

- En combinant c et q , on exprime la fréquence f_{LC} :

$$f_{LC} = \frac{1}{2\pi \sqrt{qc} L_{ctl}^2} \quad (5.49)$$

soit
$$f_{LC} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{L_{ctl} \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0}} \quad (5.50)$$

où L_{ctl} est la longueur de la capacité.

- En combinant q et r , on exprime la fréquence f_{LR} :

$$f_{LR} = \frac{1}{2\pi} \frac{r}{q} \quad (5.51)$$

soit
$$f_{LR} = \frac{1}{2\pi} \frac{\rho_{Pt}}{\mu_0 d_{Pt} d_{PZT}} \quad (5.52)$$

- En combinant r et c , on exprime la fréquence f_{RC} :

$$f_{RC} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{rc L_{ctl}^2} \quad (5.53)$$

soit
$$f_{RC} = \frac{1}{2\pi} \frac{d_{PZT} d_{Pt}}{\rho_{Pt} \varepsilon_0 \varepsilon_r L_{ctl}^2} \quad (5.54)$$

Dans notre configuration, on obtient :

$$f_{RC} \approx 160\text{MHz} \ll f_{LC} \approx 32\text{GHz} \ll f_{LR} \approx 6,7\text{THz} \quad (5.55)$$

en prenant $\epsilon_r=500$ (valeur à basse fréquence) et $\rho_{Pt}=1,6 \cdot 10^{-7}\Omega \cdot m$ (valeur mesurée sur une couche de Pt de 20nm déposée sur saphir).

D'après l'inégalité (5.55), on peut négliger l'inductance de la ligne de transmission capacitive. Ainsi, l'impédance Z_{capa} du modèle présenté sur la figure 5.32 est modélisée par le modèle de la figure 5.35.b.

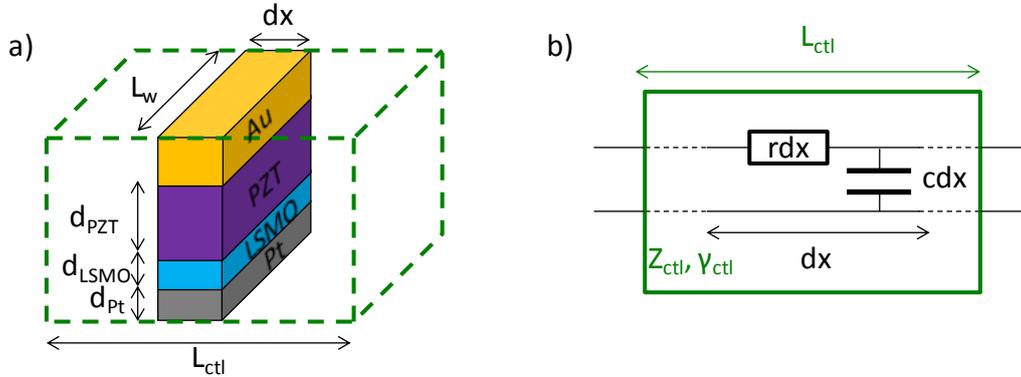


Figure 5.35 : a) Schéma de la capacité RF MIM série considérée comme une ligne de transmission capacitive de longueur L_{ctl} et b) son modèle électrique équivalent.

Pour exprimer Z_{capa} , il nous suffit dès lors d'exprimer l'impédance d'entrée d'une ligne de transmission capacitive ouverte :

$$Z_{capa} = Z_{ctl} \coth(\gamma_{ctl} L_{ctl}) \quad (5.56)$$

avec

$$Z_{ctl} = \sqrt{\frac{1}{j\omega} * \frac{1}{L_w} \sqrt{\frac{d_{PZT}}{d_{Pt}}} \sqrt{\frac{\rho_{Pt}}{\epsilon_r \epsilon_0}}} \quad (5.57)$$

et

$$\gamma_{ctl} = \sqrt{j\omega} * \sqrt{\frac{1}{d_{PZT} d_{Pt}}} \sqrt{\rho_{Pt} \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5.58)$$

où Z_{ctl} est l'impédance caractéristique et γ_{ctl} la constante de propagation de la ligne de transmission capacitive.

Evaluation de l'inductance parasite

Dans un premier temps, l'inductance parasite série doit être évaluée afin d'isoler l'impédance Z_{capa} . Pour cela, nous passons des paramètres S à la matrice ABCD à l'aide des relations de passage entre les deux matrices (annexe A5). Notre modèle électrique (figure 5.33) est un réseau π donc le paramètre B de la matrice ABCD s'écrit (figure A5.4) :

$$B = 2jL\omega + Z_{capa} \quad (5.59)$$

D'après la figure 5.36.a, la partie imaginaire du paramètre B présente un comportement hyperbolique de type capacitif à basse fréquence et un comportement linéaire de type inductif à plus haute fréquence. La fréquence de passage de l'un à l'autre se situe à environ 1,7GHz, comme mentionné dans le paragraphe 5.3.1. Par régression linéaire à haute fréquence, on obtient la valeur de l'inductance : $2L=101\text{pH}$. Elle est supposée constante avec la fréquence du fait de son origine

géométrique. En retirant l'inductance à $\text{Im}(B)$, on obtient un comportement hyperbolique en fonction de la fréquence jusqu'à un peu moins de 20GHz : le comportement est donc purement capacitif (figure 5.36.b). D'autre part, les valeurs de la capacité parasite parallèle C_p ont été extraites des données. C_p diminuent de 100fF à 1fF avec la fréquence. La variation de C_p avec la fréquence laisse penser que l'élément parasite parallèle n'est pas simplement une capacité.

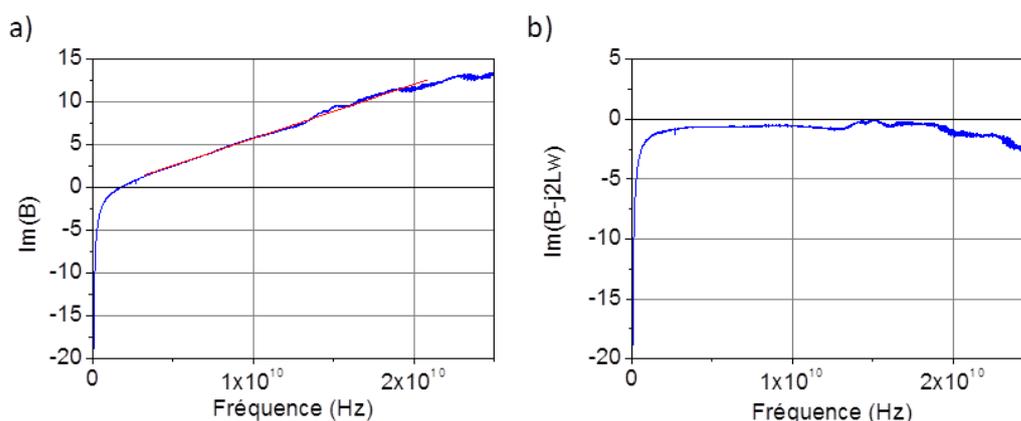


Figure 5.36 : a) $\text{Im}(B)$ en fonction de la fréquence et b) $\text{Im}(B-2jLw)$ en fonction de la fréquence.

L'inductance a été évaluée grâce à la partie linéaire de $\text{Im}(B)-f$ à haute fréquence. Empilement : PZT(150nm)/LSMO(20nm). Surface de contact : $65*65\mu\text{m}^2$. La mesure des paramètres S a été réalisée à -10dBm.

5.3.2.4. Le cas particulier de la capacité courte

Afin d'accéder aux propriétés du PZT à haute fréquence, il faut éviter la diminution de l'aire effective de la capacité avec la fréquence. En effet, cette réduction revient à restreindre la part de PZT dont on est susceptible d'exploiter les propriétés. Il apparaît alors utile d'établir une limite en fréquence à partir de laquelle la diminution de l'aire effective de la capacité est visible et doit être prise en compte. Chercher cette limite revient en fait à se demander pour quelles fréquences sommes-nous dans le cas de la ligne capacitive courte, c'est-à-dire pour quelles fréquences la capacité voit l'ensemble du signal RF. Le critère à respecter afin d'être dans l'approximation des lignes courtes est le suivant :

$$|\gamma_{ctl}L_{ctl}| \ll 1 \quad (5.60)$$

soit

$$f \ll f_0 = \frac{1}{2\pi} \frac{d_{PZT}d_{Pt}}{\rho_{Pt}\epsilon_0\epsilon_r L_{ctl}^2} \quad (5.61)$$

Pour éviter d'être sujet à la diminution de l'aire effective traversée par le signal RF, il faut donc rester en dessous de f_0 , qui correspond en fait à f_{RC} (5.54). Dans la configuration actuelle, on calcule $f_0=160\text{MHz}$ avec $\rho_{Pt}=1,6.10^{-7}\Omega.m$ et $\epsilon_r=500$. La structure actuelle ne permet donc pas d'accéder simplement aux propriétés du PZT pour des fréquences autour du GHz. Afin d'augmenter f_0 , on peut diminuer la résistance d'accès en augmentant l'épaisseur de Pt ou encore diminuer la capacité soit en augmentant l'épaisseur de PZT, soit en diminuant la longueur de la capacité. Pour $L_{ctl}=10\mu\text{m}$ et $t_{Pt}=100\text{nm}$, on repousse la limite f_0 à environ 30GHz. Ainsi, en modifiant les dimensions de la structure RF MIM série, il apparaît possible d'exploiter les propriétés du PZT sur l'ensemble de la surface de la capacité.

En ce qui concerne l'extraction de la permittivité du PZT à partir des paramètres S, elle est simplifiée dans le cas de la capacité courte et ne nécessite pas l'inversion numérique de l'expression (5.56). En

effet, l'expression de Z_{capa} peut être simplifiée en considérant le développement de Taylor de l'expression (5.56) à l'ordre 2. Z_{capa} s'exprime alors comme la somme d'un terme purement capacitif, provenant de la présence de la couche de PZT entre les deux électrodes, et d'un terme purement résistif, provenant du caractère résistif de l'électrode de Pt :

$$Z_{\text{capa}} = \frac{1}{j\omega} \left(\frac{d_{\text{PZT}}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r L_w L_{\text{ctl}}} \right) + \frac{1}{3} \frac{\rho_{\text{Pt}} L_{\text{ctl}}}{d_{\text{Pt}} L_w} \quad (5.62)$$

D'après (5.62), en considérant que la permittivité à basse fréquence du PZT est essentiellement réelle, on peut estimer ρ_{Pt} à l'aide de la partie réelle de B.

En résumé, il paraît possible d'exploiter les propriétés du PZT à haute fréquence, et notamment d'extraire analytiquement de la mesure des paramètres S la permittivité du PZT en fonction de la fréquence, lorsque celui-ci est intégré dans une structure capacitive. Néanmoins, la géométrie actuelle de la capacité RF MIM série n'est pas adaptée car au-dessus de quelques centaines de MHz, nous sommes confrontés à une réduction de l'aire effective de la capacité ce qui entraîne la chute de la capacité mesurée. Pour aller plus loin, il est alors nécessaire soit de modifier la résistance d'accès en augmentant l'épaisseur de Pt, soit de diminuer la capacité en diminuant sa longueur ou en augmentant l'épaisseur de PZT. L'utilisation d'une électrode supérieure identique à l'électrode inférieure de Pt éviterait également cet effet de capacités distribuées. Nos calculs montrent qu'il est ainsi possible de s'affranchir de la réduction de la capacité effective jusque plusieurs dizaines de GHz.

5.4. Les paramètres S des hétérostructures

Dans le cadre du contrôle des courants de fuite, on a élaboré des hétérostructures à base de PZT spécifiques. Nous allons voir maintenant comment se comportent les paramètres S des capacités RF MIM réalisées avec ces hétérostructures notamment en termes d'isolation et de pertes par insertion de façon à juger leur possible intégration dans les commutateurs MEMS RF capacitifs.

Nous rappelons que la capacité RF MIM série mime le comportement du commutateur RF MEMS capacitif série lorsqu'il est en position passante. Donc on recherche une bonne transmission du signal (faibles pertes par insertion). La capacité RF MIM parallèle, quant à elle, mime le comportement du commutateur RF MEMS capacitif parallèle lorsqu'il est en position bloquante. On recherche alors une forte isolation (peu de transmission).

5.4.1. Les électrodes LSMO

Intéressons-nous tout d'abord aux électrodes symétriques : LSMO(20nm)/PZT(150nm)/LSMO(20nm). Sur la figure 5.37, les paramètres S de LSMO/PZT/LSMO et de PZT/LSMO sont comparés pour un dispositif RF MIM série. On voit que la transmission du signal est meilleure à basse fréquence lorsque les électrodes sont symétriques : $|S_{21}| > -0,5\text{dB}$ à partir de 60MHz au lieu de 90MHz pour le PZT/LSMO (figure 5.37.a). De même, les pertes par réflexion sont moins importantes lorsque les électrodes sont symétriques : $|S_{11}| < -15\text{dB}$ entre 60MHz et 21GHz pour les électrodes symétriques et entre 80MHz et 18GHz pour PZT/LSMO (figure 5.37.c). En outre, la valeur atteinte autour du GHz est plus faible. Ainsi, le signal est mieux transmis et les pertes par réflexion sont plus faibles pour LSMO/PZT/LSMO.

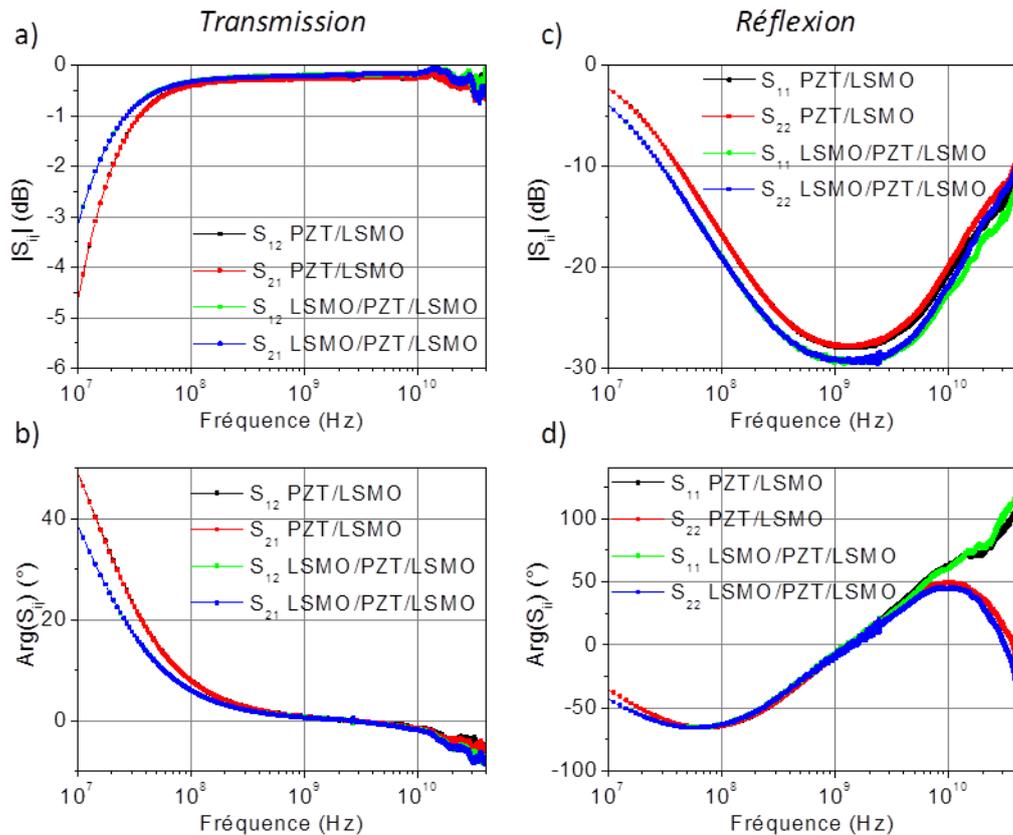


Figure 5.37 : a) Module et b) argument des paramètres S_{12} et S_{21} d'un dispositif RF MIM série en fonction de la fréquence. c) Module et d) argument des paramètres S_{11} et S_{22} d'un dispositif RF MIM série en fonction de la fréquence. La mesure a été réalisée à -10dBm . Empilements : PZT(150nm)/LSMO(20nm) (courbes noire et rouge) – LSMO(20nm)/PZT(150nm)/LSMO(20nm) (courbes verte et bleue). Surface de contact : $65 \times 65 \mu\text{m}^2$.

Sur la figure 5.38, les paramètres S de LSMO/PZT/LSMO et de PZT/LSMO sont comparés pour un dispositif RF MIM parallèle. On voit que l'isolation du signal est meilleure lorsque les électrodes sont symétriques (figure 5.38.a). Sur toute la gamme de fréquence testée, $|S_{21}| < -12\text{dB}$, ce qui correspond à moins de 25% du signal transmis. A partir de 340MHz au lieu de 480MHz pour le PZT/LSMO, $|S_{21}| < -20\text{dB}$, ce qui correspond à moins de 10% du signal transmis. Le pic de $|S_{21}|$ est légèrement déplacé vers les basses fréquences : 5GHz (-47dB) au lieu de 6GHz (-45dB). Par contre, les pertes par réflexion sont plus importantes pour LSMO/PZT/LSMO : $|S_{11}| > -5\text{dB}$ sur toute la gamme de fréquence testée. L'utilisation de LSMO/PZT/LSMO permet d'atteindre de meilleures performances en termes d'isolation mais les pertes par réflexion sont accrues.

L'empilement LSMO/PZT/LSMO ne peut pas être intégré dans les commutateurs MEMS RF capacitifs car le LSMO est conducteur. On aurait donc une électrode flottante au-dessus du PZT. La physique de la commutation serait alors complètement différente. Néanmoins, l'empilement LSMO/PZT/LSMO montre une meilleure isolation pour les capacités RF MIM parallèle et une meilleure transmission pour les capacités RF MIM série. Ceci est peut-être lié au fait que les courants de fuite sont plus faibles dans le LSMO/PZT/LSMO ou encore que la capacité à basse fréquence de LSMO/PZT/LSMO est plus élevée.

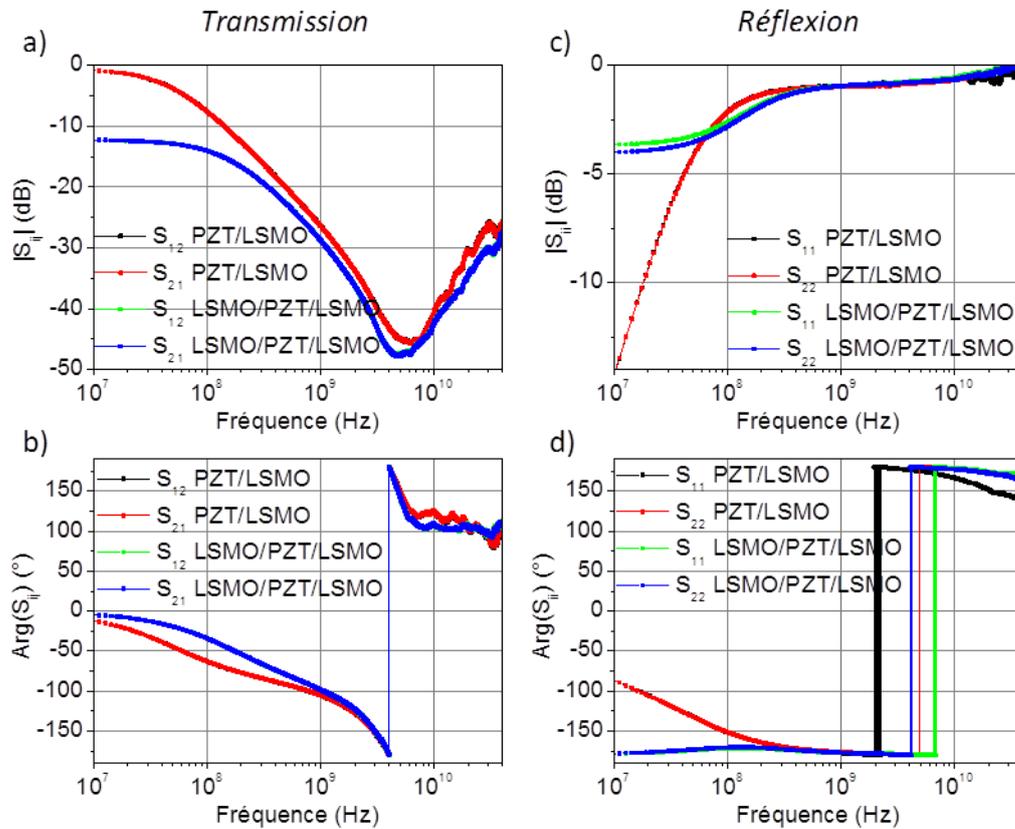


Figure 5.38 : a) Module et b) argument des paramètres S_{12} et S_{21} d'un dispositif RF MIM parallèle en fonction de la fréquence. c) Module et d) argument des paramètres S_{11} et S_{22} d'un dispositif RF MIM parallèle en fonction de la fréquence. La mesure a été réalisée à -10dBm . Empilements : PZT(150nm)/LSMO(20nm) (courbes noire et rouge) – LSMO(20nm)/PZT(150nm)/LSMO(20nm) (courbes verte et bleue). Surface de contact : $65*65\mu\text{m}^2$.

5.4.2. Les hétérostructures PZT/STO

Intéressons-nous maintenant aux hétérostructures PZT/STO qui, quant à elles, sont intégrables dans les commutateurs MEMS RF.

Sur la figure 5.39, les paramètres S de PZT/STO/PZT/LSMO (STO milieu), de STO/PZT/LSMO (STO haut) et de PZT/LSMO sont comparés pour un dispositif RF MIM série. On voit que les deux matériaux présentent des paramètres S très similaires avec une transmission supérieure à 90% à partir de 90MHz (figure 5.39.a) et des pertes par réflexion faibles entre 80MHz et 18GHz (figure 5.39.c). Les pertes par réflexion sont légèrement supérieures dans les autour de 1GHz pour l'hétérostructure PZT/STO/PZT/LSMO. Elles sont plus faibles à haute fréquence pour l'hétérostructure STO/PZT/LSMO. L'insertion de STO au sein du PZT a donc peu d'effet sur les performances du dispositif en termes de transmission et de pertes par réflexion.

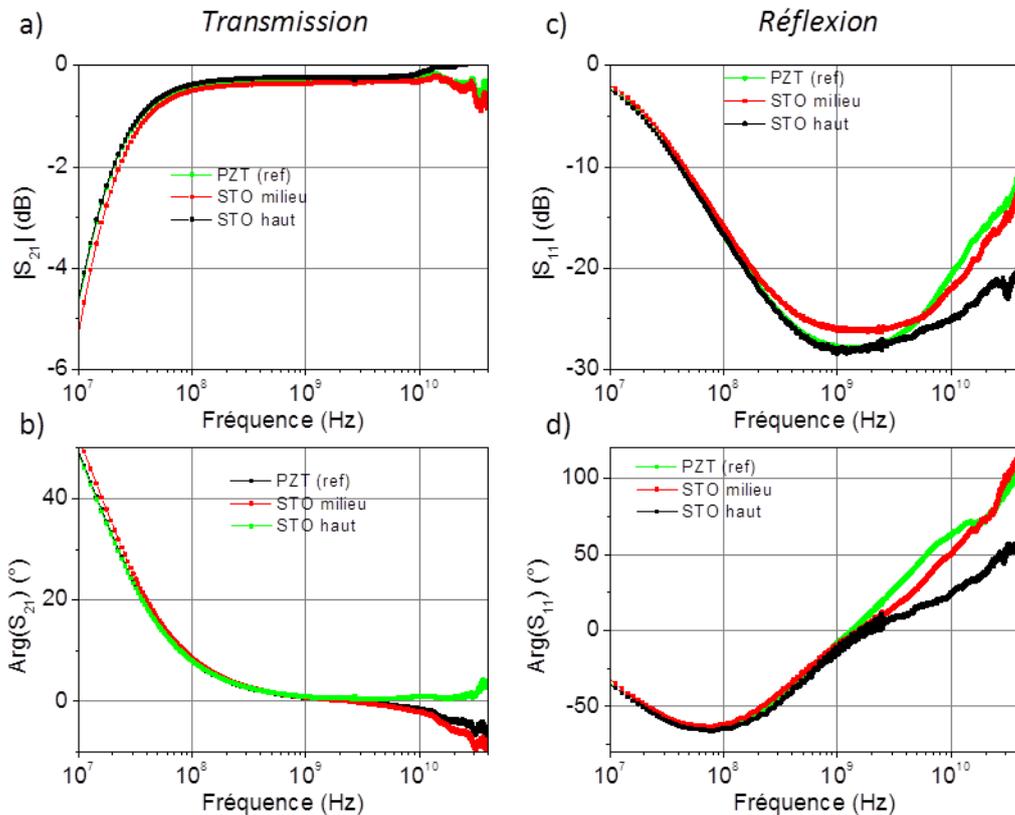


Figure 5.39 : a) Module et b) argument des paramètres S_{21} d'un dispositif RF MIM série en fonction de la fréquence. c) Module et d) argument des paramètres S_{11} d'un dispositif RF MIM série en fonction de la fréquence. La mesure a été réalisée à -10dBm. Empilements : PZT(150nm)/LSMO(20nm) (vert) – PZT(75nm)/STO(20nm)/PZT(75nm)/LSMO(20nm) (rouge) – STO(20nm)/PZT(150nm)/LSMO(20nm) (noir). Surface de contact : $65 \times 65 \mu\text{m}^2$.

Sur la figure 5.40, les paramètres S des trois empilements sont comparés pour un dispositif RF MIM parallèle. Comme dans le cas de la capacité RF MIM série, les trois empilements donnent lieu à des paramètres S similaires. L'isolation du signal est correcte à partir de 480MHz pour les trois empilements (figure 5.40.a). Les pertes par réflexion sont importantes pour les trois empilements (figure 5.40.c). Les performances du dispositif en termes d'isolation et de pertes par réflexion sont donc semblables pour les deux structures.

Ainsi d'un point de vue commutateur MEMS RF, les hétérostructures STO/PZT donnent de bons résultats. On obtient une transmission similaire au PZT dans le cas de la capacité série. De même, l'isolation atteinte dans le cas de la capacité parallèle est identique à celle atteinte dans le cas du PZT seul. Il est donc possible de réduire les courants de fuite sans détériorer les performances RF du dispositif.

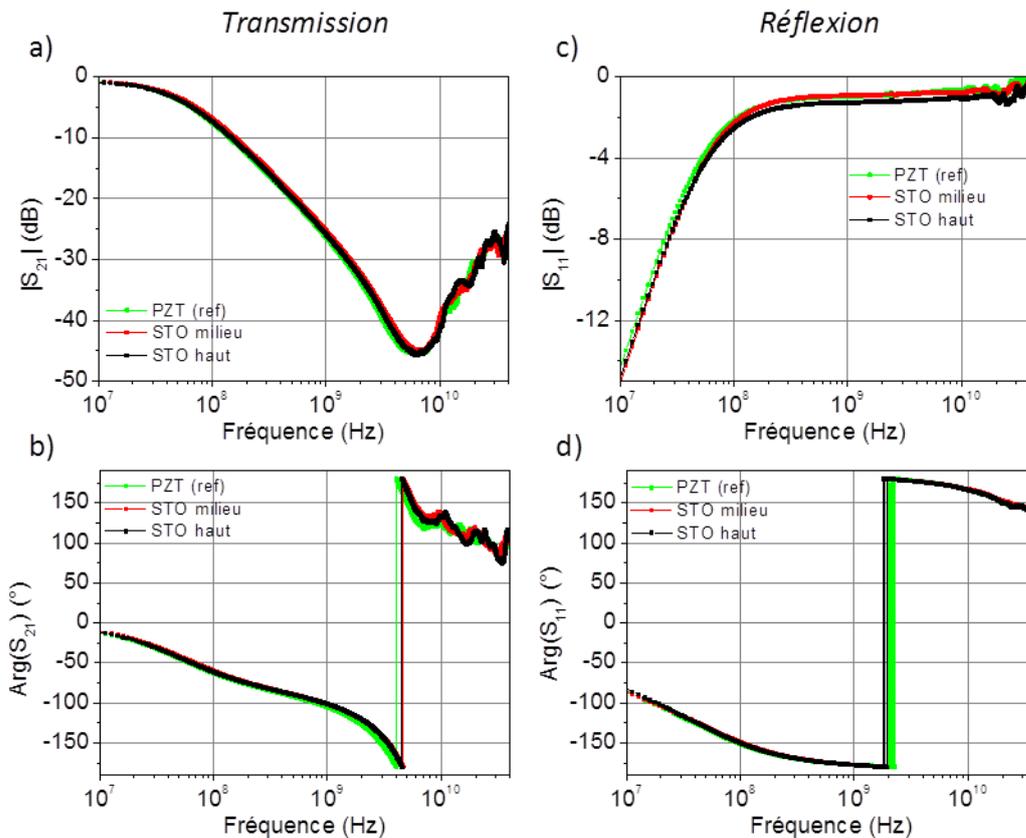


Figure 5.40 : a) Module et b) argument des paramètres S_{21} d'un dispositif RF MIM parallèle en fonction de la fréquence. c) Module et d) argument des paramètres S_{11} d'un dispositif RF MIM parallèle en fonction de la fréquence. La mesure a été réalisée à -10dBm . Empilements : PZT(150nm)/LSMO(20nm) (vert) – PZT(75nm)/STO(20nm)/PZT(75nm)/LSMO(20nm) (rouge) – STO(20nm)/PZT(150nm)/LSMO(20nm) (noir). Surface de contact : $65*65\mu\text{m}^2$.

5.5. Les matériaux non ferroélectriques

Les mesures des paramètres S ont également été réalisées sur des matériaux non ferroélectriques : le STO et la pyrochlore, ce qui permet de comparer du point de vue du dispositif MEMS RF, plusieurs matériaux présentant des constantes diélectriques très différentes à basse fréquence. En outre, ces mesures sont utiles pour valider les modèles électriques équivalents développés pour la structure RF MIM série dans l'idée d'exploiter les propriétés physiques du PZT à haute fréquence.

Sur la figure 5.41, les paramètres S du STO, de la pyrochlore et du PZT/LSMO sont comparés pour un dispositif RF MIM série. On voit que le minimum de $|S_{11}|$ est déplacé vers les hautes fréquences lorsque la permittivité à basse fréquence du matériau diminue, ce qui entraîne une augmentation des pertes à basse fréquence (figure 5.41.c). La même observation a été faite lorsque la surface de contact a été diminuée pour le PZT (paragraphe 5.3.1.1). La permittivité à basse fréquence a donc une influence sur la position du minimum de $|S_{11}|$ et donc sur la fréquence de passage d'un comportement capacitif vers un comportement inductif. De plus, la fréquence à partir de laquelle le paramètre de transmission devient supérieur $-0,5\text{dB}$ est déplacée vers les hautes fréquences lorsque la permittivité du matériau diminue à basse fréquence (figure 5.41.a). La gamme de fréquence pour laquelle les performances en termes de transmission sont similaires d'un matériau à l'autre dépend donc de la permittivité à basse fréquence. Plus cette permittivité est faible et plus la gamme de fonctionnement du dispositif est déplacée vers les hautes fréquences.

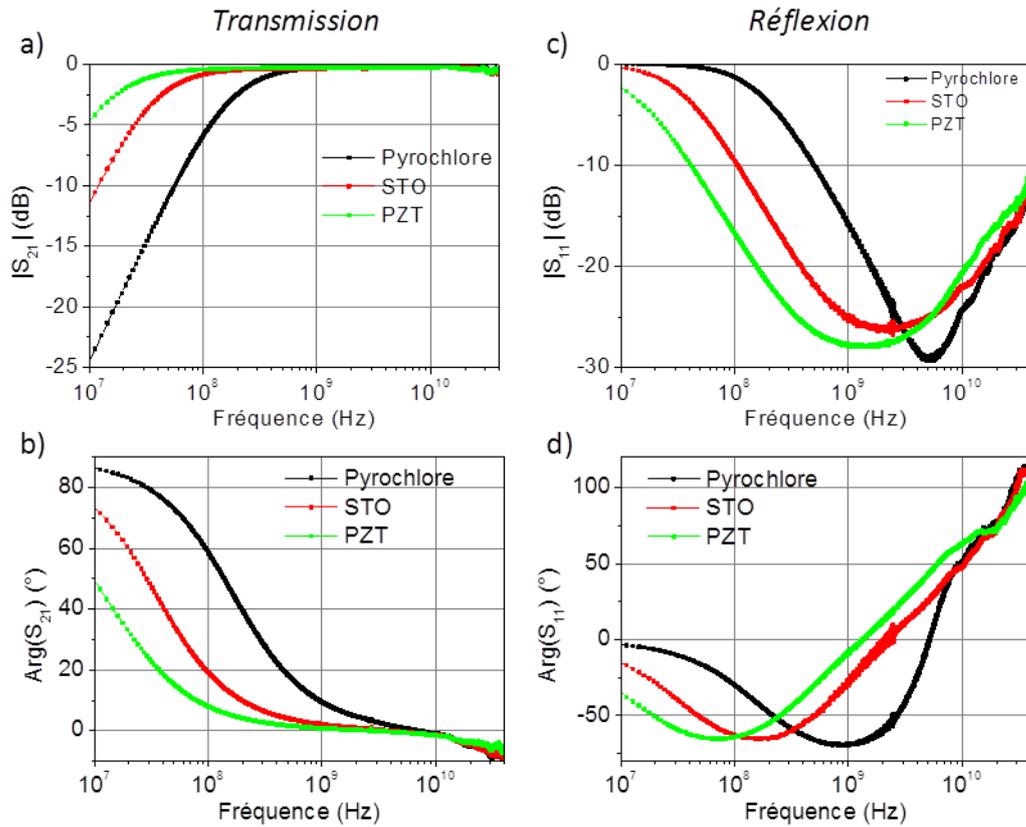


Figure 5.41 : a) Module et b) argument des paramètres S_{21} d'un dispositif RF MIM série en fonction de la fréquence. c) Module et d) argument des paramètres S_{11} d'un dispositif RF MIM série en fonction de la fréquence. La mesure a été réalisée à -10dBm . Empilements: PZT(150nm)/LSMO(20nm) (vert) – STO(150nm) (rouge) – Pyrochlore(150nm) (noir). Surface de contact : $65 \times 65 \mu\text{m}^2$.

Sur la figure 5.42, les paramètres S du STO, de la pyrochlore et du PZT/LSMO sont comparés pour un dispositif RF MIM parallèle. Le minimum de $|S_{21}|$ est déplacé vers les hautes fréquences lorsque la permittivité à basse fréquence du matériau diminue (figure 5.42.a). Encore une fois, une tendance similaire a été observée avec la surface de contact des électrodes (paragraphe 5.3.1.2). Par contre, la valeur atteinte au minimum augmente de la façon suivante : PZT(-45dB)<STO(-38dB)<pyrochlore(-30dB). L'isolation est donc meilleure dans le cas du PZT bien qu'elle soit correcte dans les deux autres cas. Plus la permittivité à basse fréquence est grande et meilleure est l'isolation. Quant aux pertes par réflexion, elles sont plus faibles à basse fréquence lorsque la permittivité à basse fréquence du matériau diminue (figure 5.42.c). Comme dans le cas de la capacité RF MIM série, la gamme de fréquence pour laquelle les trois matériaux présentent des performances équivalentes en termes de pertes par réflexion et d'isolation n'est pas la même : elle est déplacée vers les hautes fréquences lorsque la permittivité à basse fréquence diminue.

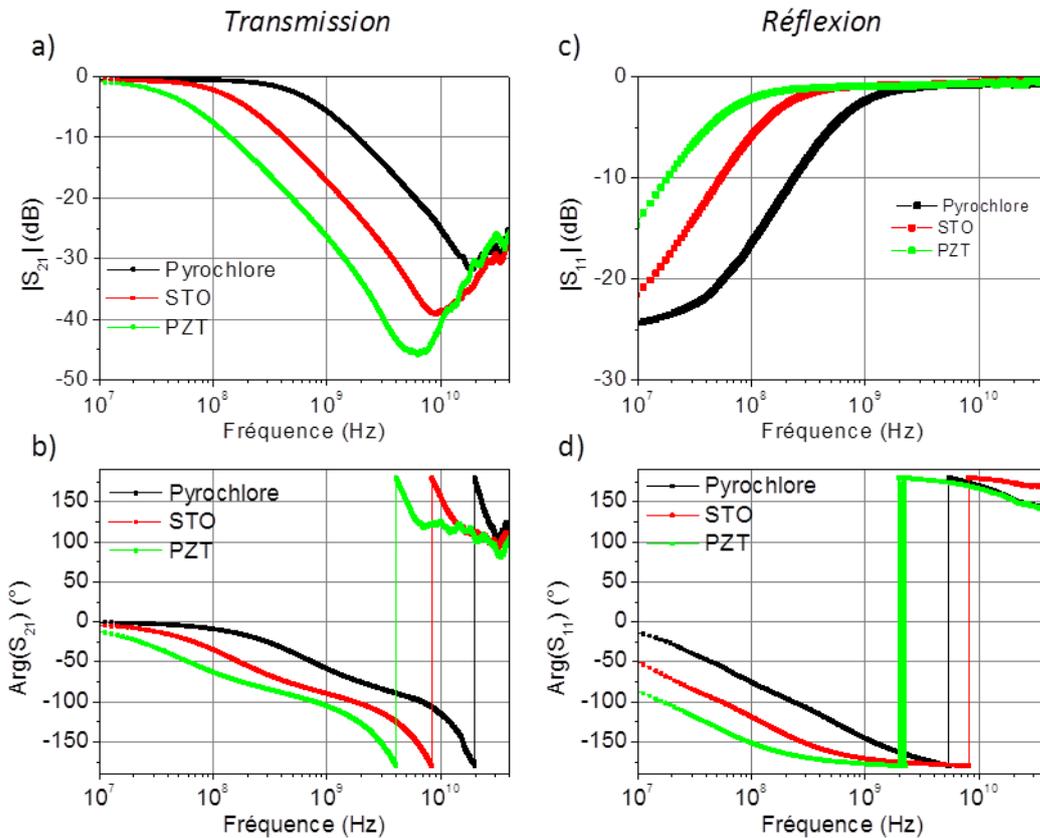


Figure 5.42 : a) Module et b) argument des paramètres S_{21} d'un dispositif RF MIM parallèle en fonction de la fréquence. c) Module et d) argument des paramètres S_{11} d'un dispositif RF MIM parallèle en fonction de la fréquence. La mesure a été réalisée à -10dBm . Empilements: PZT(150nm)/LSMO(20nm) (vert) – STO(150nm) (rouge) – Pyrochlore(150nm) (noir). Surface de contact : $65*65\mu\text{m}^2$. Surface de contact : $65*65\mu\text{m}^2$.

5.6. Résumé

Du point de vue de l'intégration dans les commutateurs MEMS RF capacitifs, le PZT est prometteur. En effet, les paramètres S des capacités RF MIM série et parallèle montrent des performances intéressantes. La capacité RF MIM série, modèle du commutateur RF MIM capacitif série à l'état passant, transmet correctement le signal RF à partir de 100MHz ($|S_{21}| > -0,5\text{dB}$) et présente de faibles pertes par réflexion de 80MHz à 18GHz pour une surface de contact de $65*65\mu\text{m}^2$. Quant à la capacité RF MIM parallèle, modèle du commutateur RF MIM capacitif parallèle à l'état bloquant, l'isolation est importante à partir de 480MHz ($|S_{21}| < -20\text{dB}$) avec un pic d'isolation de -45dB à 6GHz pour une surface de contact de $65*65\mu\text{m}^2$. Par contre, les pertes par réflexion sont relativement importantes dès 110MHz ($|S_{11}| > -2\text{dB}$). Plus la surface de contact de la capacité est importante et meilleures sont les performances du système en termes d'isolation ou de pertes par insertion. L'application d'une tension continue pendant la mesure modifie très peu les paramètres S de la capacité, notamment à haute fréquence. Les hétérostructures élaborées dans le cadre du contrôle des courants de fuite montrent des performances en termes d'isolation ou de pertes par insertion similaires au PZT seul. Le remplacement du PZT par du STO ou de la pyrochlore déplace la gamme de fonctionnement du dispositif. De plus, les performances sont dégradées, en particulier pour la pyrochlore.

En outre, la structure capacitive RF MIM série pourrait permettre d'accéder aux propriétés physiques du PZT à haute fréquence. Notamment, il serait possible d'extraire analytiquement des paramètres S

la permittivité du PZT en fonction de la fréquence. Néanmoins, pour cela, il est nécessaire de modifier les dimensions de notre structure capacitive, en particulier sa longueur. En effet, à partir d'une certaine fréquence, nous sommes sujets à une réduction de l'aire effective de la capacité qui implique la chute de la capacité effective du système. Cette fréquence est de quelques centaines de MHz pour les dimensions actuelles. Il faut donc la repousser vers les hautes fréquences.

Conclusions et perspectives

Au cours de cette thèse, la croissance du $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) par ablation laser (PLD) a été étudiée sur des substrats Pt. Deux substrats ont été utilisés pour cette étude : Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si et Pt/Saphir. Le silicium (haute résistivité) et le saphir sont des substrats compatibles avec l'application RF visée. Le premier a l'avantage de représenter une filière mature de la microélectronique et est en particulier utilisé par Thales Research & Technology, collaborateur du projet NANOCOM, pour réaliser les commutateurs MEMS RF. Toutefois, les pertes RF sont plus élevées dans le silicium que dans le saphir. De plus, du fait de la mauvaise tenue en température de l'or, nous avons été amenés à travailler sur Pt, compatible à la fois avec l'or et les conditions de dépôt du PZT. Le saphir a alors l'avantage de permettre l'épitaxie du Pt (111) et donc l'obtention d'une électrode modèle, de bonne qualité cristalline mais surtout reproductible. Dans ce cadre, nous avons mis en évidence la nécessité d'utiliser une couche tampon de $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (LSMO) afin d'éviter la croissance de la phase pyrochlore non ferroélectrique. Sur le substrat Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si, les paramètres de dépôt n'ont pas d'effet sur la texture cristalline du LSMO et du PZT, qui est entièrement déterminée par la rugosité de l'électrode. Ainsi, aucun contrôle de la texture n'est possible avec ce substrat. A l'inverse, la texture du LSMO peut être contrôlée par les paramètres de dépôt dans le cas du Pt/Saphir. Dans ce cas, la texture du PZT est fixée par celle du LSMO. On obtient une couche de PZT polycristalline avec une structure colonnaire avec épitaxie des grains de PZT sur ceux du LSMO. Un effort a été fait pour tenter d'obtenir une unique orientation cristalline sur Pt/Saphir, notamment grâce à l'utilisation d'une couche tampon de SrRuO_3 (SRO) dont l'orientation (111) est plus facile à obtenir sur Pt (111) que dans le cas du LSMO. Néanmoins, cette solution a été abandonnée du fait de la présence de trous dans la couche de SRO dont la profondeur faisait toute l'épaisseur de la couche, favorisant ainsi la croissance de pyrochlore. Ces différents résultats m'ont poussée à travailler par la suite avec l'empilement PZT/LSMO/Pt/Saphir dont la structure est contrôlable et reproductible. L'étude sur Pt/Au/Pt/Ta/SiO₂/Si m'a permis d'élaborer des échantillons en collaboration avec Thales Research & Technology afin de réaliser des essais MEMS. Pour étudier les propriétés physiques du PZT, j'ai étudié la structure de type capacité plane Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir.

Tout d'abord, parce que les propriétés ferroélectriques et diélectriques sont intimement liées aux propriétés de conduction, j'ai étudié les propriétés ferroélectriques et diélectriques de l'empilement. Le PZT de l'empilement s'est révélé ferroélectrique comme attendu et sa polarisation rémanente se situe autour de $25\mu\text{C}/\text{cm}^2$, ce qui est tout à fait correct pour la composition étudiée. L'existence de deux populations de domaines ferroélectriques a été mise en évidence. La contribution relative de chaque population à la polarisation totale dépend de la température, alors que la polarisation totale ne semble pas affectée par les variations de température de 220K à 330K. L'asymétrie des cycles d'hystérésis et des cycles C-V a également montré l'existence de champs électriques internes dont la présence s'explique par les charges piégées dans le PZT. Les mesures de courant ont confirmé la présence de ces pièges. La constante diélectrique mesurée à 100KHz pour une couche de PZT de 150nm est de 600, ce qui est de l'ordre de grandeur attendu. La valeur de la constante diélectrique varie avec l'épaisseur de PZT du fait de la présence d'une zone déplétée en porteurs de charge aux interfaces électrode/PZT. La permittivité mesurée sur l'empilement complet est donc une valeur effective et dépend à la fois de l'interface électrode/PZT et du PZT en volume. Au dessus de 100nm, la couche de PZT doit être considérée comme partiellement déplétée. De plus, la constante diélectrique dépend de la température et de la structure du PZT d'où l'intérêt de travailler avec un substrat Pt/Saphir reproductible.

Connaissant les caractéristiques ferroélectriques et diélectriques de l'empilement, je me suis alors penchée sur les courants de fuite dans l'empilement Pt/PZT/LSMO/Pt/Saphir. Notamment, le protocole de mesure s'est avéré primordial du fait de la variation du courant dans le temps à tension fixe. Ainsi, il est important de mesurer la caractéristique courant-temps avant toute étude des courants en fonction de la tension, de façon à évaluer les zones stables de courant. La dégradation systématique de la résistance au-dessus d'une tension seuil m'a poussée à me restreindre à l'étude I-V pour des tensions faibles, typiquement inférieures à 2,5V. De plus, afin d'éviter la contribution du retournement de la polarisation, une étape de prépolarisation à la tension maximale est obligatoire. A l'aide de ce protocole, j'ai pu déterminer les mécanismes de conduction dans le PZT. Une transition d'un mécanisme contrôlé par la diffusion des charges en volume à température ambiante vers un mécanisme contrôlé par l'injection des charges à l'interface électrode/PZT à basse température a été mise en évidence. A partir de 280K, un mécanisme par sauts a été identifié en cohérence avec la structure colonnaire du PZT. Le rôle majeur tenu par les défauts dans le processus de conduction rend difficile le contrôle des courants de fuite. Cela explique notamment la dispersion en courant observée sur les différents échantillons.

De ce fait, dans le but de contrôler les courants de fuite, j'ai mis en place une stratégie de structuration artificielle. Une des solutions envisagée est de modifier l'interface de façon à agir sur l'injection des charges. Pour cela, nous avons inséré une couche d'oxyde LSMO ou STO à l'interface électrode/PZT. Les courants de fuite ont ainsi été réduits de plusieurs ordres de grandeur. Dans le cas du SrTiO₃ (STO), la réduction des courants de fuite est également liée au fait que le STO est plus isolant que le PZT. Ainsi la résistance totale de l'empilement est augmentée. Une autre solution est de structurer le PZT en volume. D'une part, j'ai ajouté une couche de STO au milieu de la couche de PZT de façon à insérer une barrière qui s'oppose au passage du courant. Les courants de fuite ont ainsi été réduits de manière efficace. D'autre part, en réalisant des ouvertures par lithographie électronique dans la couche de LSMO, j'ai élaboré une couche composite PZT pérovskite/pyrochlore colonnaire qui s'est également montrée efficace pour réduire les courants de fuite. La densité de courant mesurée peut être modulée par la densité des piliers de pyrochlore. Bien que la pyrochlore soit plus isolante que la pérovskite, l'augmentation de la résistance de l'empilement ne peut pas expliquer la diminution de courant observée car les piliers de pyrochlore sont parallèles aux chemins conducteurs dans le PZT. La réduction du courant de fuite dans ce cas peut éventuellement être liée à un effet de champ à l'interface PZT/pyrochlore. Le désavantage d'insérer une couche de STO dans la structure est de diminuer la polarisation ferroélectrique ainsi que la constante diélectrique de l'empilement, ce qui n'est pas observé dans le cas de l'ajout du LSMO ou encore dans le cas du composite PZT/pyrochlore.

Une étude plus approfondie de la variation de courant dans le temps a montré que la dégradation de la résistance était sensible à la température. En effet, la tension seuil à partir de laquelle la dégradation de la résistance est systématique diminue lorsque la température augmente. La dégradation est donc à la fois activée thermiquement et électriquement. Il semble alors probable qu'elle mette en jeu un processus de diffusion d'espèces chargées telles que les lacunes d'oxygène. De plus, cette dégradation est fortement atténuée lorsqu'une couche d'oxyde, LSMO ou STO, est insérée à l'interface haute électrode/PZT alors que l'insertion de STO au milieu de la couche de PZT n'a aucun effet. L'interface électrode/PZT joue donc un rôle essentiel dans le processus de dégradation.

Enfin, le PZT ainsi que les hétérostructures à base de PZT ont été insérés dans des capacités RF Métal-Isolant-Métal (MIM) de structure coplanaire. Deux configurations ont été utilisées, série et

parallèle, par analogie avec les commutateurs MEMS RF. Elles miment le comportement du dispositif lorsque la membrane est en position basse, donc à l'état passant pour la structure série et à l'état bloquant pour la structure parallèle. Le PZT et les hétérostructures ont montré de bonnes performances en termes d'isolation pour la structure parallèle et en termes de pertes par insertion pour la structure série. Ainsi ils constituent des diélectriques prometteurs pour ce type d'application.

Je suis également allée plus loin dans l'analyse de la capacité RF MIM série. J'ai notamment cherché à savoir si cette structure permettait d'accéder aux propriétés physiques du PZT à haute fréquence. Pour cela, il a fallu mettre en place un modèle électrique décrivant cette capacité RF MIM série. Il a été vu que l'on ne pouvait pas simplement la considérer comme une capacité série simple. D'une part des éléments parasites séries et parallèles sont à prendre en compte. D'autre part, le système est sujet à un effet de capacités distribuées : à partir d'une certaine fréquence, l'aire effective de la capacité traversée par le signal RF diminue, entraînant la chute de la capacité mesurée. Dans la configuration actuelle, on a montré que cet effet était non négligeable à partir de quelques centaines de MHz. Pour s'en affranchir, les pistes possibles sont, d'une part, la diminution de la résistance d'accès par l'électrode de Pt et, d'autre part, la réduction de la capacité en diminuant la longueur de la capacité par exemple.

Pour continuer le travail entrepris, plusieurs points restent à approfondir. Le premier serait de comprendre l'origine des trous présents dans la couche de SRO. Trouver un moyen d'obtenir une couche continue permettrait d'obtenir une épitaxie complète sur Pt (111). Pour cela, il faut parvenir à maîtriser la structure des marches atomiques sur l'électrode de Pt. Le deuxième serait de continuer l'étude sur la dégradation de la résistance afin de déterminer son origine. Il serait par exemple intéressant de pouvoir associer une énergie d'activation à ce phénomène et de la comparer à celle nécessaire à la diffusion des lacunes d'oxygène. Le troisième point à développer est la structuration artificielle du PZT dans le cadre du contrôle des courants de fuite. On a vu que les solutions proposées fonctionnaient. Il serait intéressant de tester d'autres structures multicouches et de les implanter dans des systèmes pour lesquels les courants de fuite sont critiques. Enfin, l'origine de la réduction du courant dans le cas du composite PZT/pyrochlore est encore mal comprise. Modifier la taille et la densité des piliers pourrait permettre de mieux comprendre le phénomène. De plus, une analyse structurale plus approfondie est nécessaire notamment par microscopie électronique en transmission. Enfin, pour exploiter les propriétés du PZT dans une structure capacitive à haute fréquence, et notamment extraire la permittivité en fonction de la fréquence de manière analytique, il est nécessaire de modifier la géométrie actuelle de la capacité RF MIM série. D'une part, l'épaisseur de l'électrode de Pt peut être augmentée afin de diminuer la résistance d'accès. D'autre part, la capacité peut être réduite en augmentant l'épaisseur de PZT ou en diminuant la longueur de la capacité.

Néanmoins, la maîtrise des courants de fuite et leur diminution ouvre des possibilités pour l'insertion du PZT dans de nombreux systèmes utilisant une capacité et pour lesquels l'utilisation d'une tension dégrade les propriétés à long terme.

Annexe 1 : Lien entre structures cristallines

A1.1. Les systèmes cristallins

Structure triclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Structure monoclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta \neq 90^\circ$
Structure rhomboédrique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Structure hexagonale	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$
Structure quadratique	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Structure orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Structure cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Figure A1.1 : Les sept systèmes cristallins.

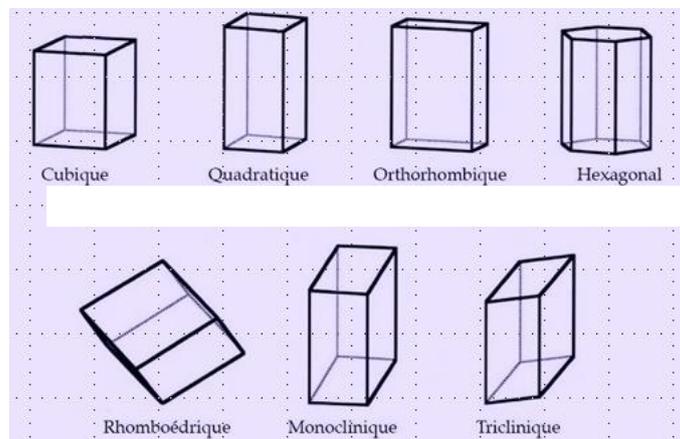


Figure A1.2 : Schéma des sept systèmes cristallins.

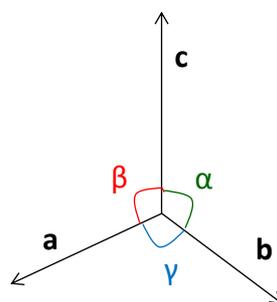


Figure A1.3 : Convention des vecteurs a , b et c et des angles α , β et γ décrivant la maille cristalline.

A1.2. Lien entre la structure rhomboédrique et la structure hexagonale

Les indices de Miller des structures rhomboédriques sont généralement indexés dans une structure hexagonale. En effet, la maille rhomboédrique s'inscrit dans une maille multiple hexagonale (figure A1.4).

La matrice de passage de la maille hexagonale vers la maille rhomboédrique s'écrit :

$$\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & -2 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A1.1})$$

La matrice de passage de la maille rhomboédrique vers la maille hexagonale s'écrit :

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A1.2})$$

Les paramètres de maille s'expriment alors selon :

$$a_R = \frac{\sqrt{3a_H^2 + c_H^2}}{3} \quad \text{et} \quad \sin\left(\frac{\alpha_R}{2}\right) = \frac{3a_H}{2\sqrt{3a_H^2 + c_H^2}} \quad (\text{A1.3}) \text{ et } (\text{A1.4})$$

$$a_H = 2 \sin\left(\frac{\alpha_R}{2}\right) \quad \text{et} \quad c_H = a_R \sqrt{3 + 6 \cos(\alpha_R)} \quad (\text{A1.5}) \text{ et } (\text{A1.6})$$

où l'indice R renvoie à la structure rhomboédrique, l'indice H renvoie à la structure hexagonale et α est l'angle entre les vecteurs \mathbf{b} et \mathbf{c} .

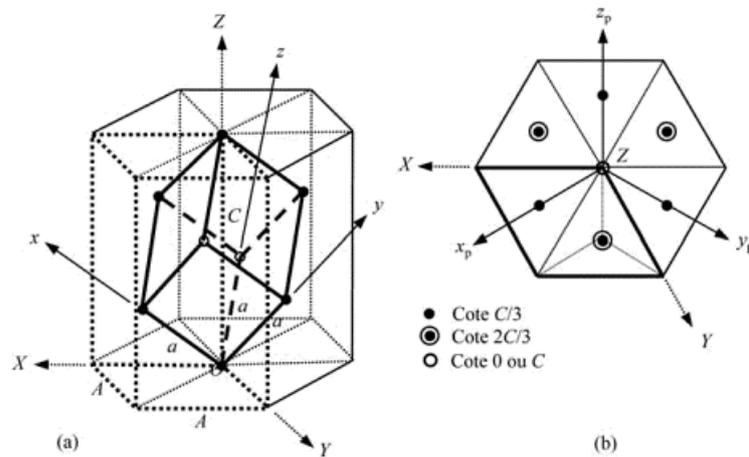


Figure A1.4: Maille rhomboédrique dans une maille multiple hexagonale [205]. Reproduction interdite. Tous droits réservés.

A1.3. La maille pseudo-cubique dans le système rhomboédrique

Bien que la maille rhomboédrique ne puisse pas s'inscrire dans une maille multiple cubique, les structures rhomboédriques sont parfois décrites à l'aide d'indices pseudo-cubiques (figure A1.5). C'est le cas par exemple de LSMO.

La matrice de passage de la maille rhomboédrique vers la maille pseudo-cubique s'écrit :

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A1.7})$$

La matrice de passage de la maille pseudo-cubique vers la maille rhomboédrique s'écrit :

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A1.8})$$

Les relations entre les paramètres de maille sont donc :

$$a_R = 2a_{pc} \cos\left(\frac{\alpha_{pc}}{2}\right) \quad (\text{A1.9})$$

et

$$\alpha_R = 180 - 2 \arccos\left(\frac{1}{2} \tan\left(\frac{\alpha_{pc}}{2}\right)\right) \quad (\text{A1.10})$$

où l'indice pc renvoie à la structure pseudo-cubique.

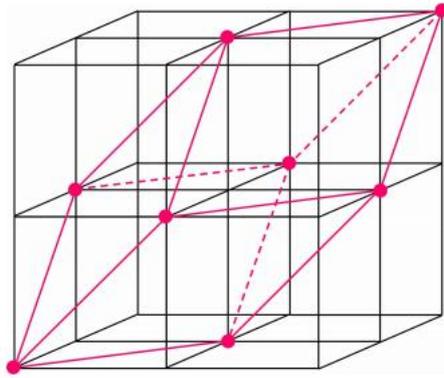


Figure A1.5 : Maille rhomboédrique (rose) dans huit mailles pseudo-cubiques (noir) [206].

A1.4. La maille pseudo-cubique dans la structure hexagonale

La maille rhomboédrique étant équivalente à une maille multiple hexagonale, on peut également décrire une structure hexagonale à l'aide d'indices pseudo-cubiques. Dans ce cas, la matrice de passage de la maille hexagonale vers la maille pseudo-cubique s'exprime selon:

$$\frac{1}{3} \begin{pmatrix} -2 & -1 & \frac{1}{2} \\ 1 & -1 & \frac{1}{2} \\ 1 & 2 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A1.11})$$

La matrice de passage de la maille pseudo-cubique vers la maille hexagonale s'écrit :

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix} \quad (\text{A1.12})$$

Les relations entre les paramètres de maille sont donc :

$$a_H = 2a_{pc} \cos\left(\frac{\alpha_{pc}}{2}\right) \quad (\text{A1.13})$$

et

$$c_H = 6a_{pc} \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2\left(\frac{\alpha_{pc}}{2}\right)} \quad (\text{A1.14})$$

A1.5. La maille pseudo-cubique dans la structure orthorhombique Pnma

La structure orthorhombique de type Pnma peut également être indexée à l'aide d'indices pseudo-cubiques. C'est le cas par exemple du SRO. Sur la figure A1.6, la maille orthorhombique du SRO est dessinée. Elle peut contenir deux mailles pseudo-cubiques.

Les relations entre les paramètres de maille s'expriment :

$$a_O \approx b_O \approx \sqrt{2}a_{pc} \quad (\text{A1.15})$$

et

$$c_O \approx 2a_{pc} \quad (\text{A1.16})$$

où l'indice O renvoie à la structure orthorhombique.

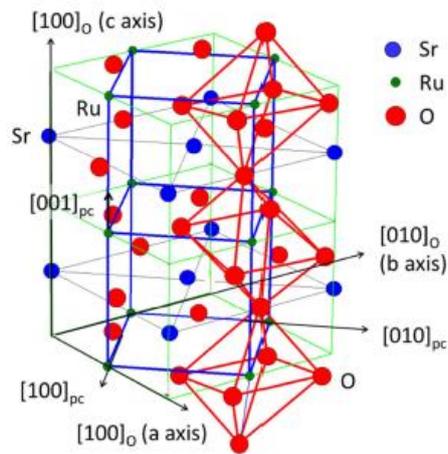


Figure A1.6 : Maille orthorhombique du SRO avec distorsion des octaèdres RuO_6 (vert). En bleu, sont représentées les deux mailles pseudo-cubiques correspondantes [207].

Annexe 2 : Estimation de la texture cristalline

Afin d'évaluer la texture cristalline des couches minces, je me suis servie des aires sous les pics de diffraction. Etant donné que je travaille avec un faisceau X quasi-parallèle, cette méthode n'est pas complètement rigoureuse. Pour cela, je devrais être en configuration Bragg Brentano. Toutefois, cela permet d'avoir une idée de la texture de la couche mince élaborée.

Les diagrammes DRX utilisés sont les diagrammes hors du plan obtenus avec le diffractomètre X'Pert Pro de PANalytical.

Pour calculer l'aire sous les pics de diffraction, j'ai utilisé le logiciel Eva de Bruker. La fonction utilisée pour simuler la forme du pic est une fonction Pseudo Voigt (figure A2.1). Il s'agit d'une combinaison linéaire d'une fonction lorentzienne et d'une fonction gaussienne définies pour la même position angulaire et la même aire. Ainsi, l'intensité du pic est de la forme :

$$I = I_{hkl}(\eta * L + (1 - \eta) * G) \quad (A2.1)$$

avec η le facteur de Lorentz (la fraction représentée par la fonction lorentzienne), L la fonction lorentzienne et G la fonction gaussienne.

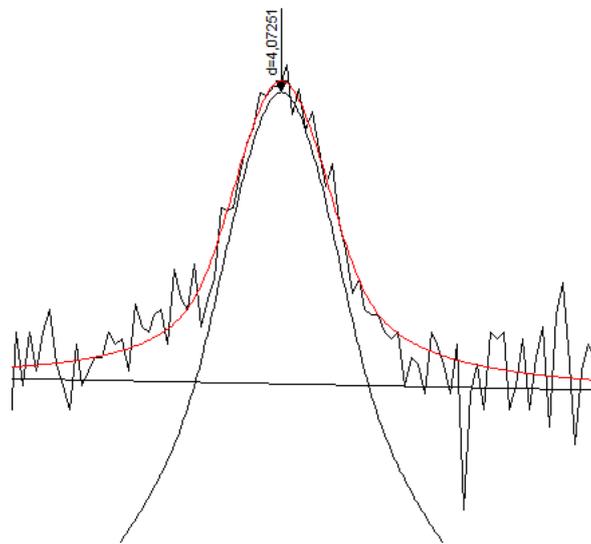


Figure A2.1 : Simulation de la forme d'un pic de diffraction par une fonction Pseudo Voigt avec le logiciel Eva de Bruker. En rouge : courbe simulée. En noir : courbe expérimentale.

Une fois l'aire du pic évaluée, je l'ai normalisée par l'aire théorique obtenue dans le cas d'un matériau sous forme de poudre, c'est-à-dire l'aire indiquée dans la fiche PDF. Enfin, le degré de texture de l'orientation (hkl) est calculé en divisant l'aire normalisée (hkl) par la somme des aires normalisées de chacune des familles de plans du matériau considéré présentes sur le diagramme DRX :

$$T_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^{PDF}}{\sum_{i=1}^N I_{hkl_i}/I_{hkl_i}^{PDF}} \quad (A2.2)$$

avec T_{hkl} le degré de texture de l'orientation (hkl), I_{hkl} l'intensité mesurée pour l'orientation (hkl), I_{hkl}^{PDF} l'intensité de la fiche PDF pour l'orientation (hkl), N le nombre de familles de plans présentes sur le diagramme DRX.

Annexe 3 : Mesure d'épaisseur par ellipsométrie spectroscopique

A3.1. Méthode

L'ellipsométrie spectroscopique a été exploitée dans le but d'estimer les épaisseurs des couches déposées par PLD. Elle a été couplée à d'autres techniques telles que la réflectométrie X lorsque les épaisseurs et les rugosités des couches le permettaient.

La mesure de l'épaisseur par ellipsométrie est une mesure indirecte. En effet, on mesure le module $\tan\Psi$ et la phase Δ du rapport des coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire (paragraphe 2.1.4). Ces deux grandeurs dépendent de la permittivité et de l'épaisseur de la couche. Pour obtenir l'épaisseur, il est alors nécessaire de faire une hypothèse sur la fonction décrivant les permittivités réelle et imaginaire ou sur les indices optiques. Ces derniers sont reliés à la fonction diélectrique par la relation suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \tilde{n}^2 = (n + ik)^2 \quad (\text{A3.1})$$

avec ε la fonction diélectrique complexe, ε' sa partie réelle et ε'' sa partie imaginaire, \tilde{n} l'indice optique complexe, n sa partie réelle (indice de réfraction) et k sa partie imaginaire (coefficient d'extinction). En outre, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont reliées par les relations de Kramers-Kronig. Une fois le modèle optique choisi, les paramètres du modèle ainsi que l'épaisseur et la rugosité de la couche sont reproduites de façon à s'approcher au plus des données expérimentales. Les simulations sont réalisées à l'aide du logiciel CompleteEase fourni par Woollam. Le programme cherche à minimiser l'erreur quadratique moyenne entre le modèle utilisé et les mesures expérimentales. On obtient ainsi à la fois les indices optiques et l'épaisseur de la couche.

Au cours de la thèse, j'ai mesuré l'épaisseur de monocouches ainsi que d'empilements. Avant toute chose, il faut mesurer le substrat seul, à savoir le saphir. Ensuite, on mesure le Pt/Saphir, en sachant que l'épaisseur de Pt est connue grâce aux mesures de réflectométrie X et DRX. On connaît alors la fonction diélectrique du substrat Pt/Saphir. Ainsi, lors de la mesure de monocouche sur Pt/Saphir, le nombre de paramètres inconnus sera restreint à ceux de la monocouche. Cette méthodologie est appliquée aux monocouches de LSMO, pyrochlore, STO et SRO.

Pour les empilements, la méthode appliquée est sensiblement la même. Les empilements mesurés sont des empilements PZT/LSMO/Pt/Saphir et PZT/SRO/Pt/Saphir. Le dépôt étant réalisé en deux étapes avec ouverture de la chambre entre le dépôt de la couche tampon et celui de la couche de PZT, une mesure ellipsométrique est réalisée sur LSMO/Pt/Saphir (ou SRO/Pt/Saphir) avant et après dépôt de PZT. On a ainsi la fonction diélectrique et l'épaisseur du LSMO ou du SRO avant le dépôt de PZT. Des mesures par réflectométrie X sont généralement réalisées afin de confirmer les épaisseurs obtenues. Ainsi, lors de la mesure de l'empilement complet, moins de paramètres inconnus sont à prendre en compte pour obtenir l'épaisseur de la couche de PZT sur LSMO(ou SRO)/Pt/Saphir.

Afin de mieux évaluer l'épaisseur mesurée par ellipsométrie, les mesures sont réalisées pour quatre angles d'incidence différents : 60°, 65°, 70° et 75°. Cela permet d'avoir plus d'équations pour le même nombre d'inconnues.

A3.2. Les différents modèles optiques utilisés

Pour choisir les modèles optiques associés aux différents matériaux étudiés, je me suis appuyée entre autres sur les données de la littérature. Le caractère transparent, semi-transparent ou opaque

ainsi que le caractère isolant ou conducteur du matériau guident également quant au choix du modèle.

Le modèle de Cauchy décrit en général les fonctions diélectriques des matériaux isolants ou semi-conducteurs pour des longueurs d'onde supérieures à la valeur de la bande interdite. Il sert donc à décrire les matériaux dans leur zone de transparence optique. L'indice de réfraction dépend des paramètres A, B et C (expression (A3.2)) alors que le coefficient d'extinction est nul (pas d'absorption). Pour étendre ce modèle au-delà de la zone purement transparente, on utilise le modèle de Cauchy-Urbach, dans lequel le coefficient d'extinction est décrit par une queue d'Urbach pour des valeurs en énergie supérieures à la bande interdite.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (\text{A3.2})$$

$$k(\lambda) = k_{amp} e^{\exp(E - E_{band\ edge})} \quad (\text{A3.3})$$

avec k_{amp} l'amplitude de k, exp une constante et $E_{band\ edge}$ la valeur au dessus de laquelle il y a absorption. Le modèle de Cauchy-Urbach a été utilisé pour le substrat saphir et pour les couches de PZT.

Pour décrire la fonction diélectrique à la fois dans les zones d'absorption et de transparence, une série d'oscillateurs est utilisée. Chaque oscillateur décrit une zone d'absorption particulière. Il est caractérisé par son amplitude A, sa largeur B_r et son énergie E_n (figure A3.1). Plusieurs types d'oscillateurs sont possibles : gaussien, lorentzien, Tauc-Lorentz, ... Ici, j'ai utilisé des oscillateurs de Lorentz :

$$\varepsilon(E) = \frac{AB_r E_n}{E_n^2 - E^2 - iEB_r} \quad (\text{A3.4})$$

La fonction diélectrique s'écrit alors :

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^N \frac{A_i B_{ri} E_{ni}}{E_{ni}^2 - E^2 - jEB_{ri}} \quad (\text{A3.5})$$

avec ε_∞ la permittivité à haute fréquence et N le nombre d'oscillateurs.

Ce modèle à plusieurs oscillateurs a été utilisé pour les couches opaques telles que le Pt mais aussi pour les couches d'oxyde métallique SRO et LSMO. Il est également utilisé pour le STO et le PZT.

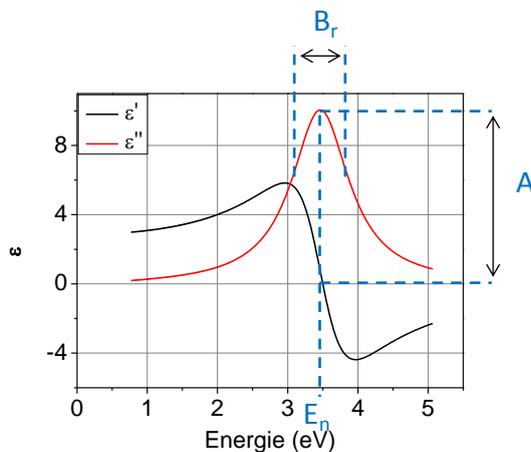


Figure A3.1 : Oscillateur de Lorentz d'amplitude A, de largeur B_r , et d'énergie E_n .

Les couches minces étudiées ici étant semi-transparentes, excepté la couche de Pt, des oscillations sont présentes sur les courbes de Ψ et Δ en fonction de l'énergie incidente. Leur nombre dans la fenêtre considérée permet d'obtenir une valeur approchée de l'épaisseur.

A3.3. Les mesures

A3.3.1. Exemple d'une mesure de monocouche : LSMO/Pt/Saphir

Le modèle utilisé dans le cas du LSMO est une série de 4 oscillateurs de Lorentz. Les oscillateurs traduisent des transitions énergétiques entre les différentes orbitales du LSMO, à savoir les orbitales O 2p, Mn t_{2g} et Mn e_g , les deux dernières étant séparées en deux du fait de l'effet Jahn Teller. Dans la littérature 3 ou 4 oscillateurs de Lorentz sont utilisés pour décrire la fonction diélectrique dans la fenêtre 0,5eV-8eV [208–212]. Les différents auteurs s'accordent sur la présence d'une transition à 4eV dont l'origine est la transition entre O 2p et Mn t_{2g} ↑ [210–212]. Une autre transition est visible en dessous de 1eV et pourrait être due à une transition Mn e_g – Mn e_g [211] ou O 2p – Mn e_g ↑ [212]. Une autre transition est visible entre 1eV et 4eV dont l'origine pourrait être la transition Mn t_{2g} ↑ – Mn e_g ↑ (1,8eV) [212] ou Mn e_g – Mn e_g antiparallèle (3eV) [211]. Enfin, une transition peut être présente à 5,8eV et correspondre à une transition O 2p – Mn e_g ↓ [212].

J'ai donc choisi de considérer 4 oscillateurs de Lorentz avec les contraintes suivantes sur les énergies : $E_{n1} < 1,1\text{eV}$, $1,5\text{eV} < E_{n2} < 3,5\text{eV}$, $3,5\text{eV} < E_{n3} < 4,5\text{eV}$ et $5\text{eV} < E_{n4} < 15\text{eV}$. La correspondance entre le modèle et les données expérimentales est correcte lorsque la rugosité de la couche de LSMO est prise en compte. La rugosité mesurée par AFM permet de donner une limite à ce paramètre. Un exemple est donné sur la figure A3.2. On voit que le modèle reproduit bien les mesures. En outre, la forme de la fonction diélectrique obtenue est bien celle attendue [208–212]. L'épaisseur de LSMO obtenue est de 20nm.

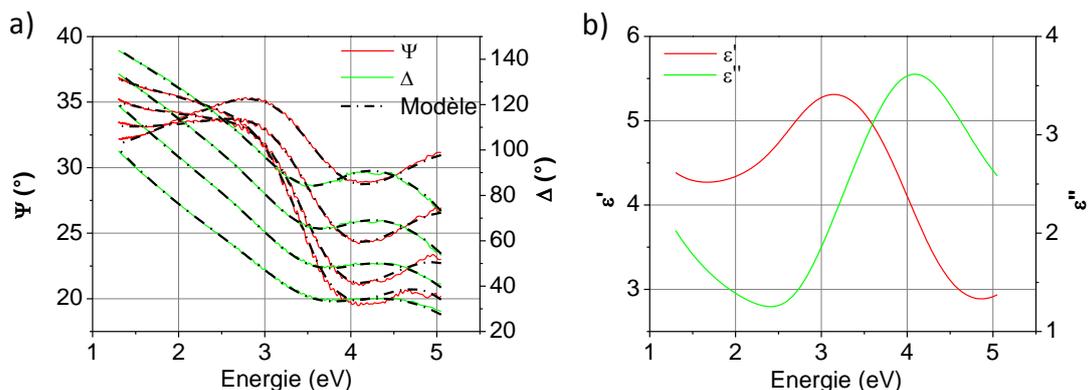


Figure A3.2 : a) Ψ (rouge) et Δ (vert) en fonction de l'énergie incidente pour différents angles d'incidence (60°, 65°, 70°, 75°). Le modèle optique est représenté en pointillé (4 oscillateurs de Lorentz). b) Fonction diélectrique simulée à l'aide du modèle optique en fonction de l'énergie (partie réelle en rouge et partie imaginaire en vert). Echantillon : LSMO(20nm)/Pt(20nm)/Saphir.

A3.3.2. Exemple d'une mesure de multicouche : PZT/LSMO/Pt/Saphir

Pour reproduire les mesures ellipsométriques réalisées sur PZT/LSMO/Pt/Saphir, on procède en deux étapes. Tout d'abord, l'échantillon LSMO/Pt/Saphir est mesuré avant dépôt de PZT afin de déterminer l'épaisseur de LSMO et sa fonction diélectrique. Le modèle utilisé est celui décrit précédemment (paragraphe 3.1). Les paramètres obtenus après simulation seront utilisés pour la simulation de l'ensemble de l'empilement.

Deux types de modèles sont généralement utilisés pour décrire la fonction diélectrique du PZT dans la littérature. D'une part, certains auteurs utilisent le modèle de Cauchy-Urbach du fait du caractère semi-transparent du PZT [213–216]. En dessous de 3,1-3,2eV, on est dans la zone de transparence, tandis qu'au-dessus une absorption est visible. D'autre part, un modèle à trois oscillateurs est également largement utilisé pour décrire les données ellispométriques (modèle paramétrique, Lorentz) [149, 214, 217, 218]. Les énergies associées sont : $3,5\text{eV} < E_{n1} < 4,5\text{eV}$, $3,8\text{eV} < E_{n2} < 5\text{eV}$ et $6\text{eV} < E_{n3} < 7\text{eV}$. Pour obtenir l'épaisseur de PZT, nous utilisons alors à la fois le modèle de Cauchy-Urbach et un modèle à trois oscillateurs de Lorentz (les énergies utilisées sont celles citées précédemment). Comme dans le cas de la monocouche de LSMO, la rugosité est prise en compte. Les épaisseurs obtenues pour les deux modèles sont ensuite comparées.

Un exemple est donné sur les figures A3.3 et A3.4. Tout d'abord, le modèle de Cauchy-Urbach décrit correctement les données expérimentales (figure A3.3). Un désaccord plus important est obtenu à haute énergie, c'est-à-dire dans la zone où l'absorption ne peut plus être négligée. La fonction diélectrique obtenue correspond à celle de la littérature [213–216]. Deuxièmement, le modèle à 3 oscillateurs de Lorentz donne également de bons résultats avec un meilleur accord à haute énergie (figure A3.4). La fonction diélectrique obtenue est cohérente avec celle trouvée dans la littérature. Les épaisseurs de PZT obtenues sont similaires dans les deux cas : 132nm pour le modèle Cauchy-Urbach et 135nm pour le modèle à 3 oscillateurs.

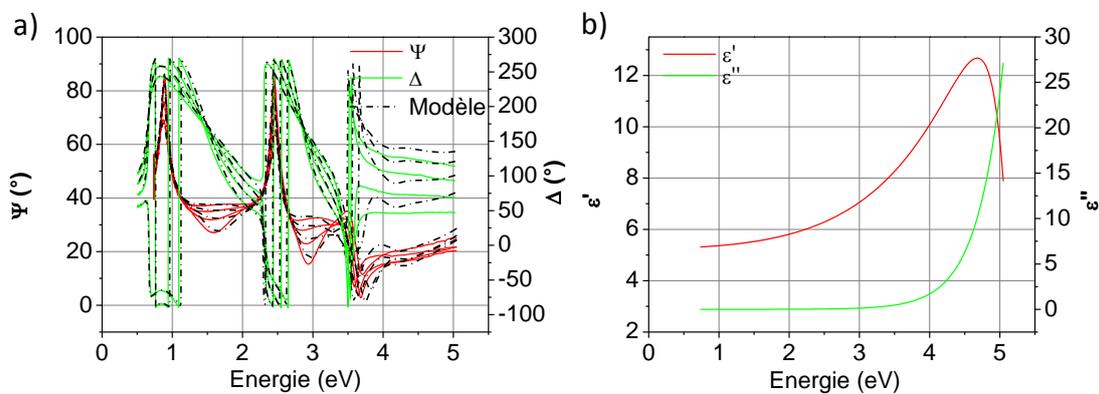


Figure A3.3 : a) Ψ (rouge) et Δ (vert) en fonction de l'énergie incidente pour différents angles d'incidence (60°, 65°, 70°, 75°). Le modèle optique est représenté en pointillé (Cauchy-Urbach). B) Fonction diélectrique simulée à l'aide du modèle optique en fonction de l'énergie (partie réelle en rouge et partie imaginaire en vert). Echantillon : PZT(130nm)/LSMO(20nm)/Pt(20nm)/Saphir.

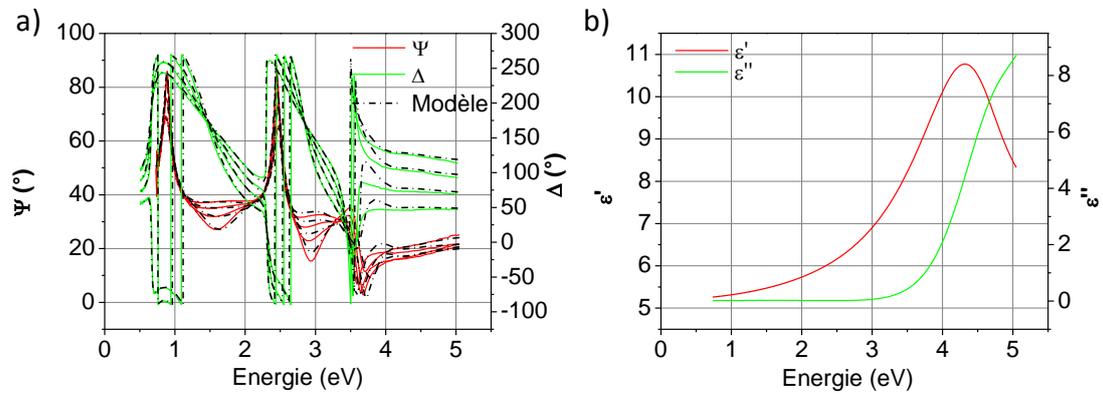


Figure A3.4 : a) Ψ (rouge) et Δ (vert) en fonction de l'énergie incidente pour différents angles d'incidence (60°, 65°, 70°, 75°). Le modèle optique est représenté en pointillé (3 oscillateurs de Lorentz). B) Fonction diélectrique simulée à l'aide du modèle optique en fonction de l'énergie (partie réelle en rouge et partie imaginaire en vert). Echantillon : PZT(130nm)/LSMO(20nm)/Pt(20nm)/Saphir.

Annexe 4 : Dépôt des contacts métalliques supérieurs sur PZT

Pour déposer le contact supérieur sur la couche de PZT, le procédé utilisé est la photolithographie/lift-off (figure A4.1). Dans un premier temps, une résine (AZ5214) est déposée sur la surface de l'échantillon par centrifugation avant d'être recuite à 110°C pendant 1min30s. Dans ces conditions, la résine est positive. Elle est ensuite soumise à un rayonnement UV pendant 4s au travers d'un masque sur lequel sont imprimés des contacts rectangulaires de dimensions voulues. Pour ce faire, la machine de lithographie UV utilisée est la MJB4 de SUSS MicroTech. Afin de passer la résine en mode négatif, l'échantillon est recuit 2min à 120°C et resoumis à un rayonnement UV pendant 40s. L'échantillon est ensuite plongé pendant 15 à 20s dans une solution basique d'AZ400K deloveloper (1 (AZ400K) :4 (H₂O)). Ainsi, les parties de résine non exposées au rayonnement UV pendant la première insolation sont dissoutes alors que le reste non. Une couche de Pt est alors déposée par pulvérisation cathodique sur la résine. L'échantillon est ensuite placé dans l'acétone afin de dissoudre le restant de résine. Seules les surfaces métalliques directement déposées sur l'échantillon et non sur la résine restent à la surface.

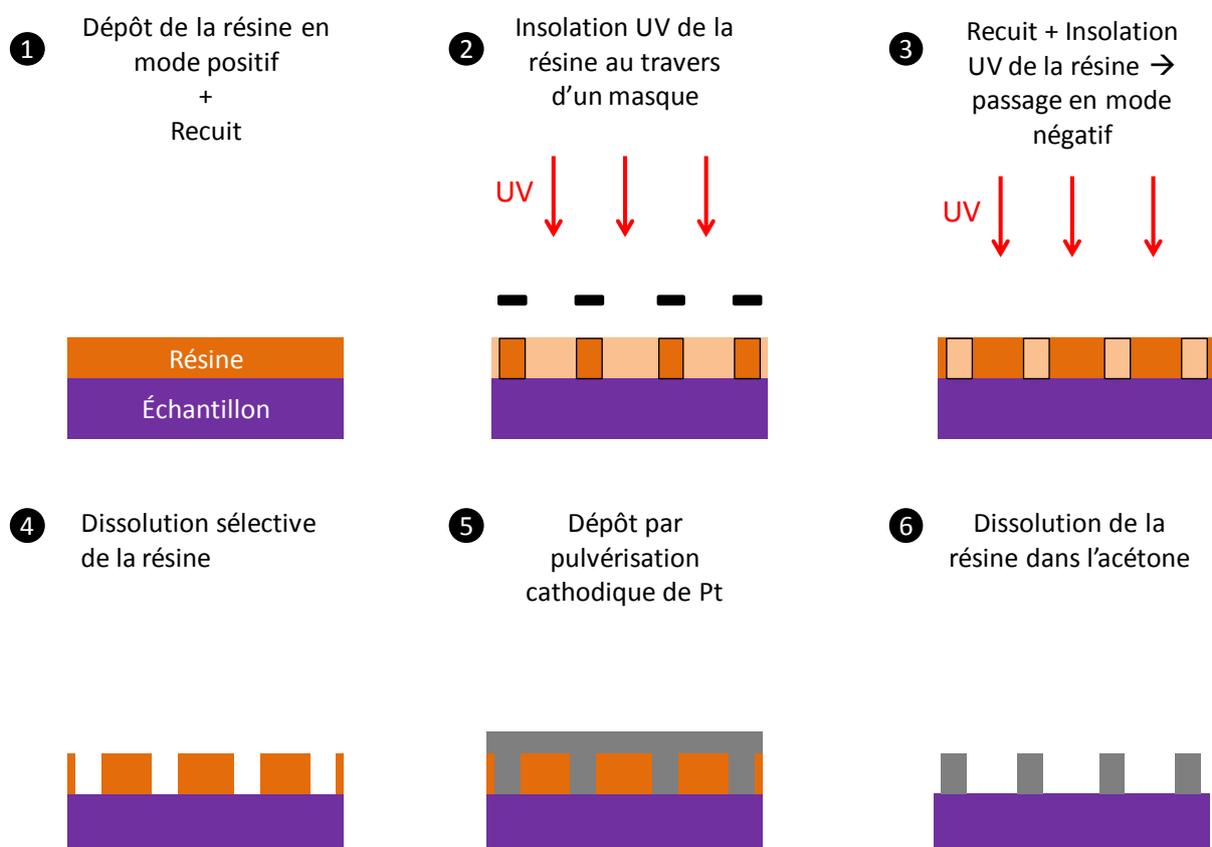


Figure A4.1 : Procédé de dépôt des contacts métalliques supérieurs.

Annexe 5 : Relation entre matrices S, T et ABCD et circuits usuels

A5.1. Définition des matrices T et ABCD

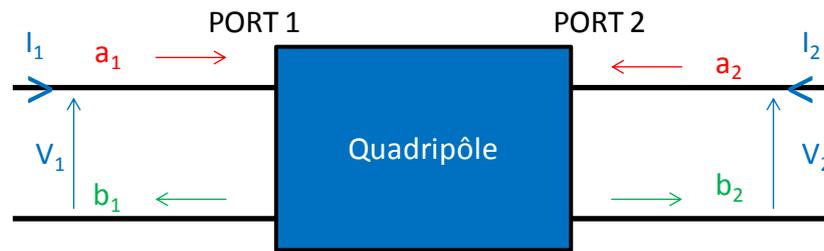


Figure A5.1 : Schéma d'un quadripôle avec les conventions en tension et en courant. a_1 est l'onde incidente et b_1 l'onde réfléchie au port 1 respectivement. a_2 est l'onde incidente et b_2 l'onde réfléchie au port 2 respectivement.

La matrice chaîne ABCD est définie comme :

$$ABCD = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \quad (\text{A5.1})$$

et

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ I_1 \end{pmatrix} = ABCD \begin{pmatrix} V_2 \\ -I_2 \end{pmatrix} \quad (\text{A5.2})$$

La matrice de transmission T est définie comme :

$$T = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{A5.3})$$

et

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ a_1 \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} b_2 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (\text{A5.4})$$

A5.2. Relations entre les matrices S, T et ABCD

La mesure radiofréquence à l'aide de l'analyseur de réseau permet d'accéder aux paramètres S. Il est parfois utile de passer par d'autres matrices pour effectuer les calculs.

La figure A5.2 donne les relations entre la matrice S et la matrice ABCD. La figure A5.3 donne les relations entre la matrice S et la matrice T [187, 219].

	S	ABCD
S₁₁	S_{11}	$\frac{A + \frac{B}{Z_c} - CZ_c - D}{A + \frac{B}{Z_c} + CZ_c + D}$
S₁₂	S_{12}	$\frac{2(AD - BC)}{A + \frac{B}{Z_c} + CZ_c + D}$
S₂₁	S_{21}	$\frac{2}{A + \frac{B}{Z_c} + CZ_c + D}$
S₂₂	S_{22}	$\frac{-A + \frac{B}{Z_c} - CZ_c + D}{A + \frac{B}{Z_c} + CZ_c + D}$
A	$\frac{(1 + S_{11})(1 - S_{22}) + S_{12}S_{21}}{2S_{21}}$	A
B	$Z_c \frac{(1 + S_{11})(1 + S_{22}) - S_{12}S_{21}}{2S_{21}}$	B
C	$\frac{1}{Z_c} \frac{(1 - S_{11})(1 - S_{22}) - S_{12}S_{21}}{2S_{21}}$	C
D	$\frac{(1 - S_{11})(1 + S_{22}) + S_{12}S_{21}}{2S_{21}}$	D

Figure A5.2 : Tableau de conversion entre la matrice S et la matrice ABCD dans le cas d'un quadripôle.

	S	T
S₁₁	S_{11}	$\frac{T_{12}}{T_{22}}$
S₁₂	S_{12}	$\frac{T_{11}T_{22} - T_{12}T_{21}}{T_{22}}$
S₂₁	S_{21}	$\frac{1}{T_{22}}$
S₂₂	S_{22}	$-\frac{T_{12}}{T_{22}}$
T₁₁	$\frac{S_{12}S_{21} - S_{11}S_{22}}{S_{21}}$	T_{11}
T₁₂	$\frac{S_{11}}{S_{21}}$	T_{12}
T₂₁	$-\frac{S_{22}}{S_{21}}$	T_{21}
T₂₂	$\frac{1}{S_{21}}$	T_{22}

Figure A5.3 : Tableau de conversion entre la matrice S et la matrice T dans le cas d'un quadripôle.

A5.3. Matrices de circuits usuels

Dans le tableau de la figure A5.4, les matrices S, T et ABCD de circuits usuels sont données [187, 219–221].

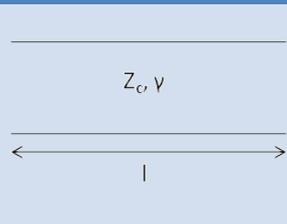
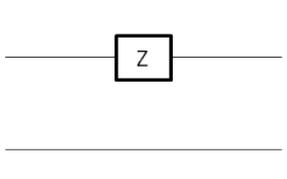
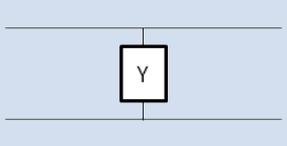
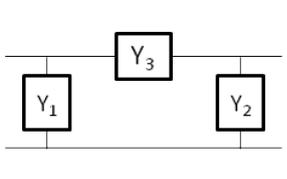
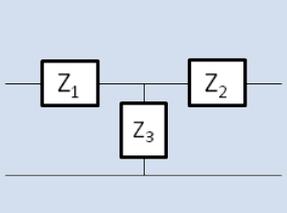
	S	T	ABCD
	$\begin{pmatrix} 0 & e^{-\gamma l} \\ e^{-\gamma l} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} e^{-\gamma l} & 0 \\ 0 & e^{\gamma l} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \text{ch}(\gamma l) & Z_c \text{sh}(\gamma l) \\ \frac{\text{sh}(\gamma l)}{Z_c} & \text{ch}(\gamma l) \end{pmatrix}$
	$\begin{pmatrix} \frac{Z}{Z + 2Z_c} & \frac{2Z_c}{Z + 2Z_c} \\ \frac{2Z_c}{Z + 2Z_c} & \frac{Z}{Z + 2Z_c} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{2Z_c - Z}{2Z_c} & \frac{Z}{2Z_c} \\ \frac{Z}{2Z_c} & \frac{2Z_c + Z}{2Z_c} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & Z \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$\begin{pmatrix} -Y & 2Y_c \\ Y + 2Y_c & Y + 2Y_c \\ 2Y_c & -Y \\ Y + 2Y_c & Y + 2Y_c \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ Y & 1 \end{pmatrix}$
	S^π		$\begin{pmatrix} 1 + \frac{Y_2}{Y_3} & \frac{1}{Y_3} \\ Y_1 + Y_2 + \frac{Y_1 Y_2}{Y_3} & 1 + \frac{Y_1}{Y_3} \end{pmatrix}$
	S^T		$\begin{pmatrix} 1 + \frac{Z_1}{Z_3} & Z_1 + Z_2 + \frac{Z_1 Z_2}{Z_3} \\ \frac{1}{Z_3} & 1 + \frac{Z_2}{Z_3} \end{pmatrix}$

Figure A5.4 : Matrices S, T et ABCD de circuits usuels.

Les paramètres S d'un réseau π sont :

$$S_{11}^\pi = -\frac{Z_0^2(Y_2 Y_3 + Y_2 Y_1 + Y_1 Y_3) + Z_0(Y_1 - Y_2) - 1}{Z_0^2(Y_2 Y_3 + Y_2 Y_1 + Y_1 Y_3) + Z_0(2Y_3 + Y_1 + Y_2) + 1}$$

$$S_{12}^\pi = S_{21}^\pi = \frac{2Y_3 Z_0}{Z_0^2(Y_2 Y_3 + Y_2 Y_1 + Y_1 Y_3) + Z_0(2Y_3 + Y_1 + Y_2) + 1}$$

$$S_{22}^\pi = -\frac{Z_0^2(Y_2 Y_3 + Y_2 Y_1 + Y_1 Y_3) + Z_0(Y_2 - Y_1) - 1}{Z_0^2(Y_2 Y_3 + Y_2 Y_1 + Y_1 Y_3) + Z_0(2Y_3 + Y_1 + Y_2) + 1}$$

Les paramètres S d'un réseau T sont :

$$S_{11}^T = \frac{Z_2 Z_3 + Z_2 Z_1 + Z_1 Z_3 + Z_0(Z_1 - Z_2) - Z_0^2}{Z_2 Z_3 + Z_2 Z_1 + Z_1 Z_3 + Z_0(2Z_3 + Z_1 + Z_2) + Z_0^2}$$

$$S^T_{12} = S^T_{21} = \frac{2Z_0Z_3}{Z_2Z_3 + Z_2Z_1 + Z_1Z_3 + Z_0(2Z_3 + Z_1 + Z_2) + Z_0^2}$$

$$S^T_{22} = \frac{Z_2Z_3 + Z_2Z_1 + Z_1Z_3 + Z_0(Z_2 - Z_1) - Z_0^2}{Z_2Z_3 + Z_2Z_1 + Z_1Z_3 + Z_0(2Z_3 + Z_1 + Z_2) + Z_0^2}$$

Annexe 6 : Mesure des paramètres S d'une ligne coplanaire

Les lignes coplanaire simples ont été mesurées de façon à pouvoir retirer la contribution des accès dans la mesure des paramètres S des dispositifs RF MIM. Cette annexe montre plus en détail les mesures réalisées sur ces lignes Au(500nm)/Pt(20nm) sur saphir (figure A6.1).

Sur la figure A6.2, sont représentés les paramètres S d'une ligne coplanaire. Les paramètres de réflexions S_{ii} sont faibles et proches de 0 en module alors que les paramètres de transmission S_{ij} sont proches de 1 en module, ce qui traduit une faible réflexion et une forte transmission du signal. On remarque également que la partie imaginaire des paramètres S_{ij} augmente lorsque la fréquence augmente. Les lignes introduisent donc un déphasage. On voit alors qu'il est important de prendre en compte leur contribution dans la mesure des dispositifs RF MIM. En outre, les lignes étant symétriques, on s'attend à obtenir l'égalité entre les coefficients S_{11} et S_{22} et entre les coefficients S_{12} et S_{21} . C'est plus ou moins le cas pour les paramètres de transmission. Par contre, les paramètres de réflexion ne sont pas égaux. Cette différence peut être due au fait que les pointes ne sont pas tout à fait posées de la même manière sur la ligne coplanaire.

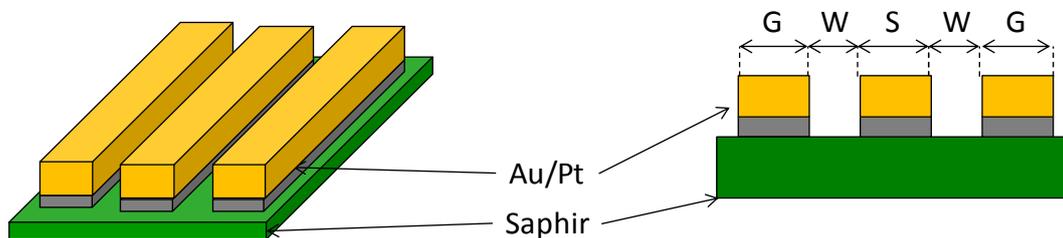


Figure A6.1 : Schéma des lignes coplanaire Au(500nm)/Pt(20nm) sur saphir.

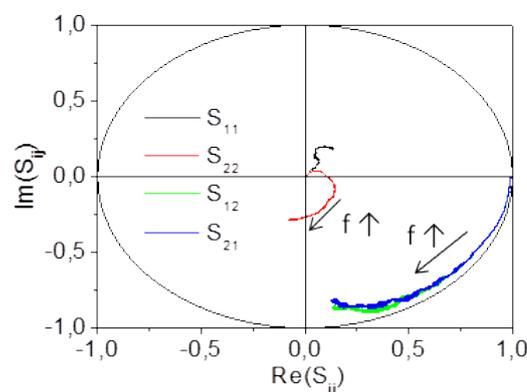


Figure A6.2 : Paramètres S d'une ligne coplanaire Au(500nm)/Pt(20nm) sur saphir. Dimensions : $S=65\mu\text{m}$, $W=33\mu\text{m}$, $G=120\mu\text{m}$, longueur de la ligne centrale= $600\mu\text{m}$.

D'après la formule de la matrice S pour des lignes de transmission d'impédance caractéristiques 50Ω (figure A5.4), la constante de propagation γ peut être calculée à partir de S_{12} et de S_{21} . D'après la formule (5.9) et en faisant la moyenne de S_{12} et S_{21} , la constante d'atténuation α et la constante de phase β s'expriment de la manière suivante :

$$\alpha = -\frac{\frac{1}{2}\ln(|S_{12}S_{21}|)}{l_0} \quad (\text{A6.1})$$

et

$$\beta = -\frac{\frac{1}{2}(\arg(S_{12}) + \arg(S_{21}))}{l_0} \quad (\text{A6.2})$$

avec l_0 la longueur de la ligne centrale.

D'après les formules (5.14) et (5.15), β augmente linéairement avec la fréquence avec une pente qui dépend de la constante effective ϵ_{eff} et donc de la constante diélectrique du substrat ϵ_s . On voit sur la figure A6.3 que c'est effectivement le cas. En réalisant cette courbe pour chacune des lignes fabriquées, les valeurs de constante diélectrique obtenues sont les suivantes :

- $\epsilon_{\text{eff}}/\epsilon_0 = 6,17 \pm 0,47$.
- $\epsilon_s = 11,34 \pm 0,93$.

Le saphir est un matériau anisotrope. Sa constante diélectrique est comprise entre 9,3 (perpendiculairement à l'axe cristallographique c) et 11,5 (parallèlement à l'axe cristallographique c). La valeur obtenue est donc correcte.

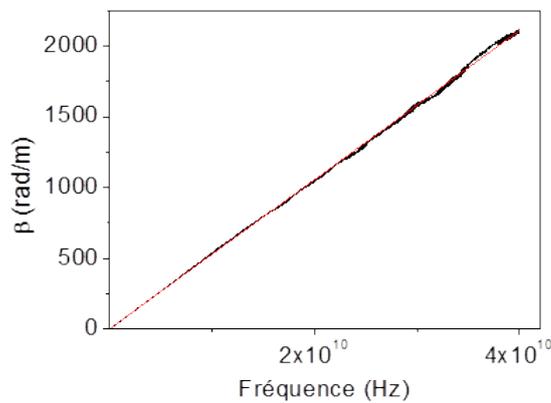


Figure A6.3 : Constante de phase β en fonction de la fréquence.

Annexe 7 : Paramètres S d'une capacité et d'une inductance série et parallèle

D'après les expressions des paramètres S des circuits usuels (figure A1.3), on peut tracer l'allure des paramètres S dans le cas d'un effet capacitif série ou parallèle et dans le cas d'un effet inductif série ou parallèle. Dans les quatre cas, les dispositifs sont symétriques d'où l'égalité entre S_{11} et S_{22} et entre S_{12} et S_{21} .

A7.1. L'effet capacitif série :

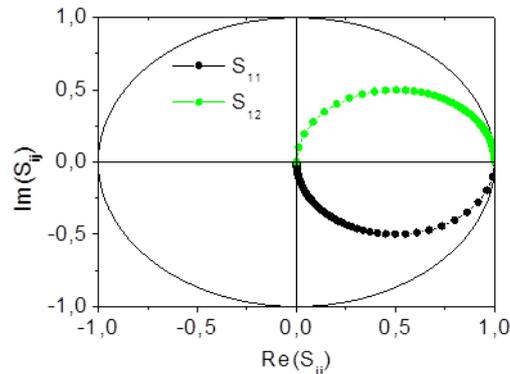


Figure A7.1 : $Im(S_{ij})$ en fonction de $Re(S_{ij})$ pour une capacité série de 100pF ($Z_c=50\Omega$).

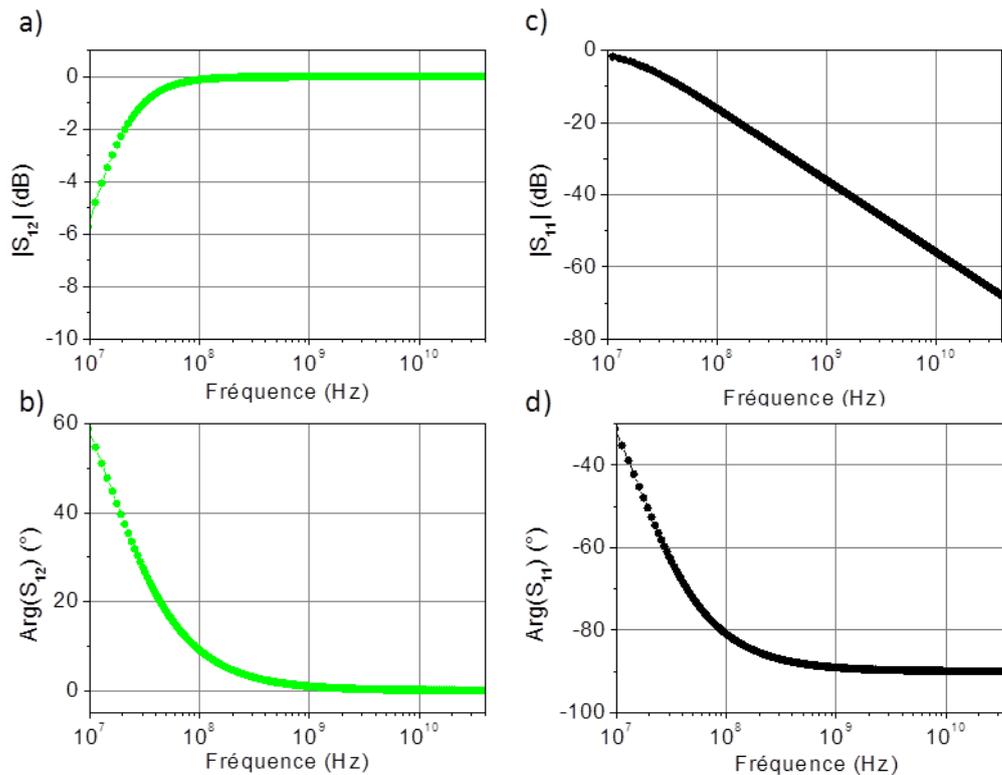


Figure A7.2 : a) Module et b) argument du paramètre S_{12} d'une capacité série 100pF. c) Module et d) argument du paramètre S_{11} d'une capacité série 100pF ($Z_c=50\Omega$).

A7.2. L'effet inductif série

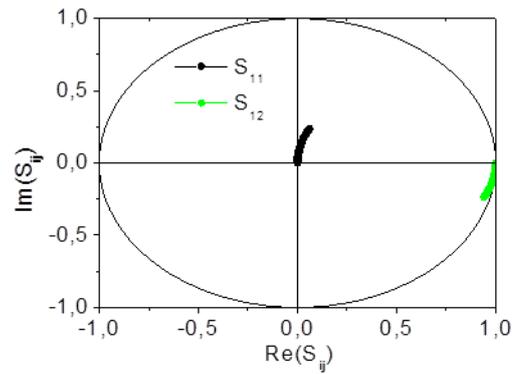


Figure A7.3 : $\text{Im}(S_{ij})$ en fonction de $\text{Re}(S_{ij})$ pour une inductance série de 100pH ($Z_c=50\Omega$).

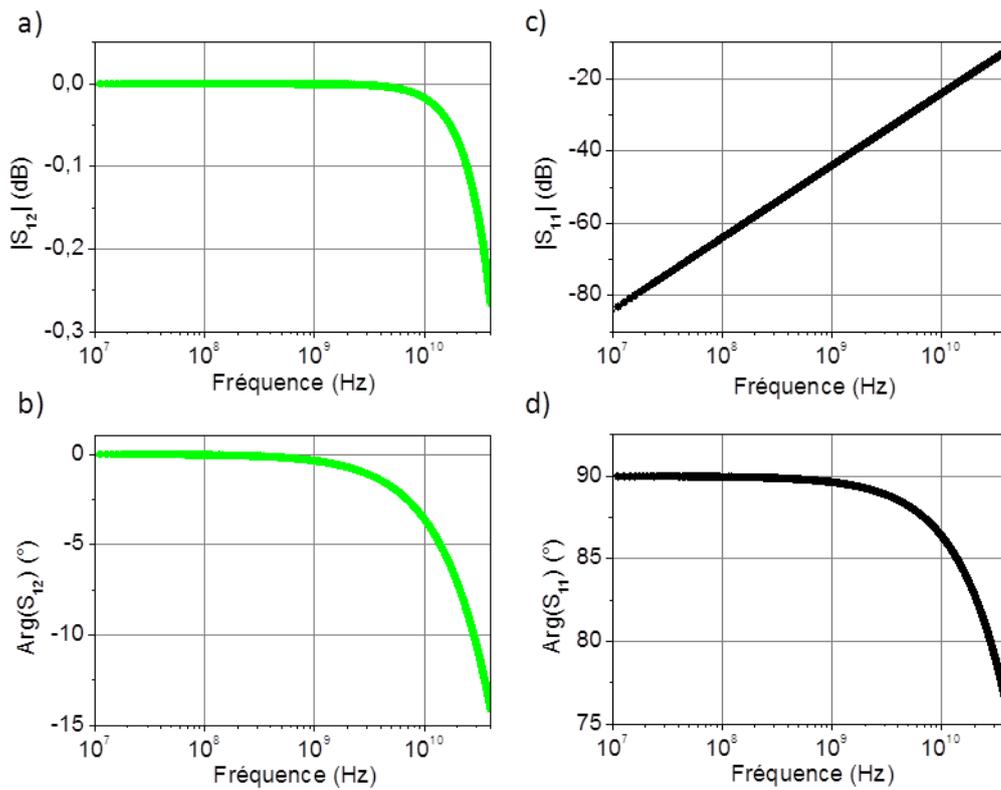


Figure A7.4 : a) Module et b) argument du paramètre S_{12} d'une inductance série 100pH. c) Module et d) argument du paramètre S_{11} d'une inductance série 100pH ($Z_c=50\Omega$).

A7.3. L'effet capacitif parallèle

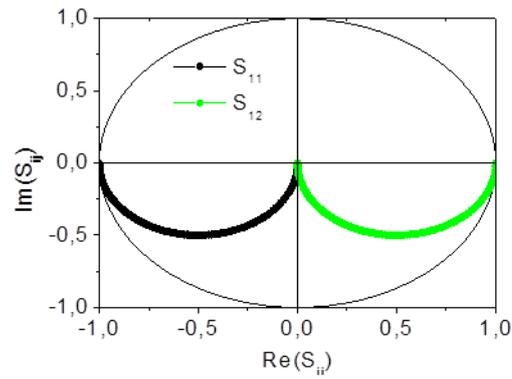


Figure A7.5 : $Im(S_{ij})$ en fonction de $Re(S_{ij})$ pour une capacité parallèle de 100pF ($Z_c=50\Omega$).

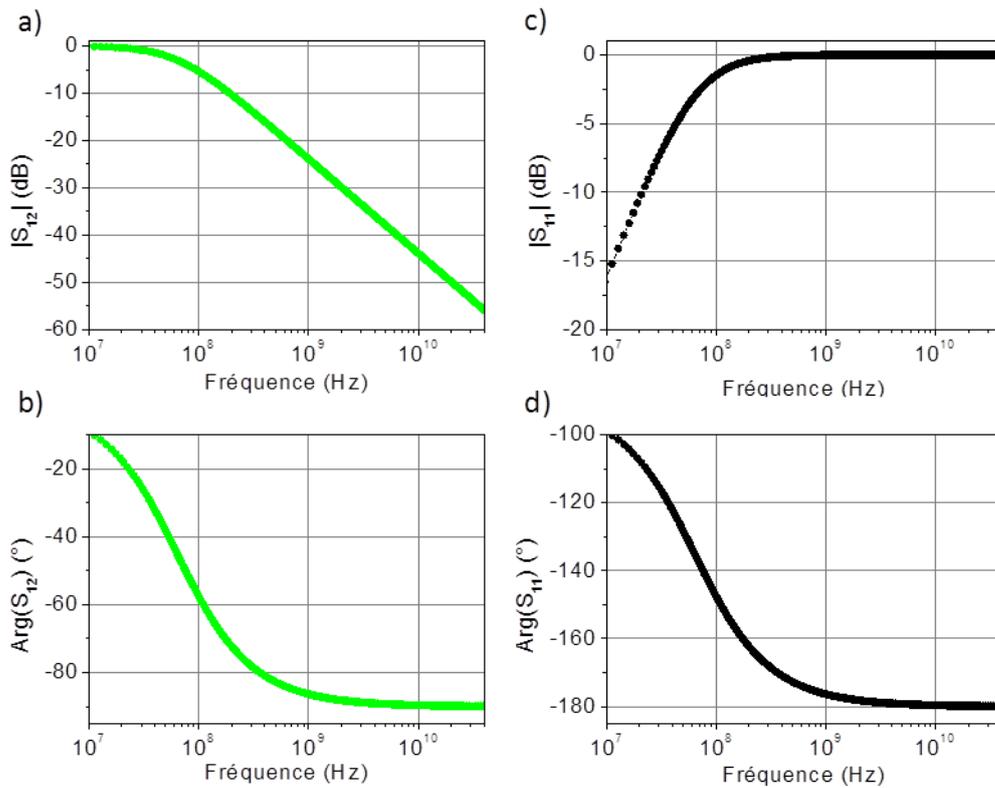


Figure A7.6 : a) Module et b) argument du paramètre S_{12} d'une capacité parallèle de 100pF. c) Module et d) argument du paramètre S_{11} d'une capacité parallèle de 100pF ($Z_c=50\Omega$).

A7.4. L'effet inductif parallèle

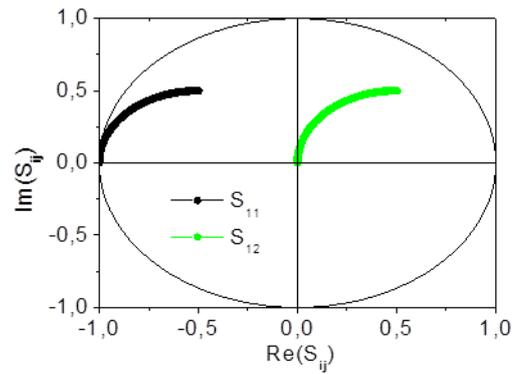


Figure A7.7 : $\text{Im}(S_{ij})$ en fonction de $\text{Re}(S_{ij})$ pour une inductance parallèle de 100pH ($Z_c=50\Omega$).

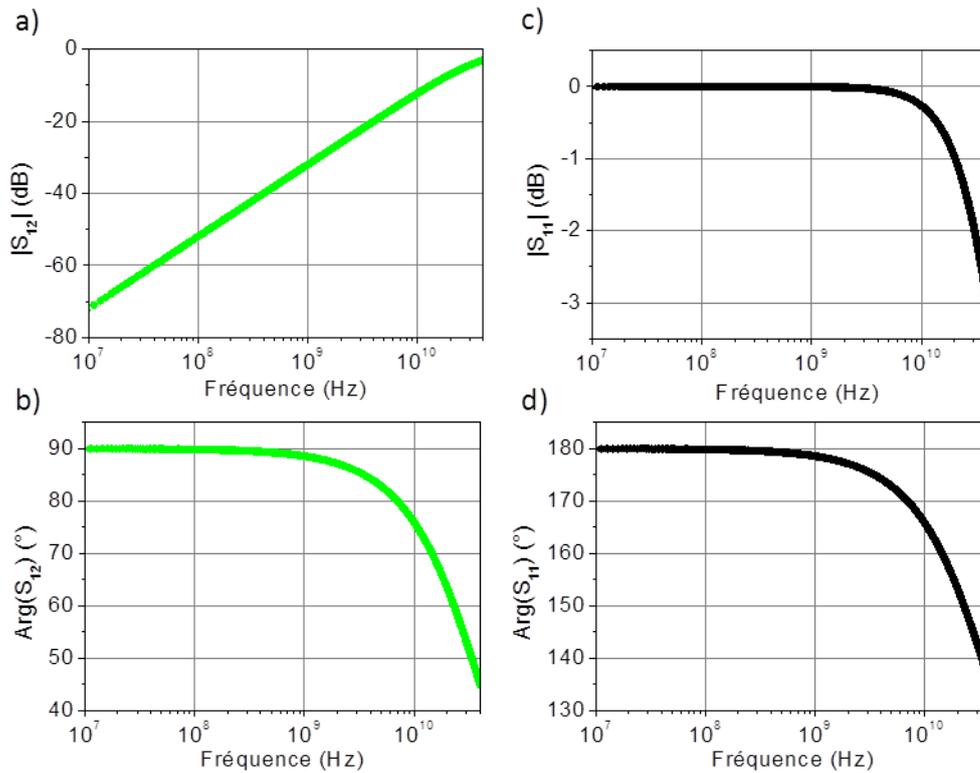


Figure A7.8: a) Module et b) argument du paramètre S_{12} d'une inductance parallèle de 100pH. c) Module et d) argument du paramètre S_{11} d'une inductance parallèle de 100pH ($Z_c=50\Omega$).

Références

- [1] Muralt P., J. Micromechanics Microengineering, 10, **2000**, 136–146.
- [2] Tadigadapa S., Mateti K., Meas. Sci. Technol., 20, **2009**, 0922001.
- [3] Trolier-McKinstry S., Muralt P., J. Electroceramics, 12, **2004**, 7–17.
- [4] Smith G.L., Pulskamp J.S., Sanchez L.M., Potrepka D.M., et al., J. Am. Ceram. Soc., 95, **2012**, 1777–1792.
- [5] Scott J.F., *Ferroelectric Memories*, Springer-Verlag **2000**.
- [6] Ma J., Hu J., Li Z., Nan C., Adv. Mater., 23, **2011**, 1062–1087.
- [7] Molegraaf H.J.A., Hoffman J., Vaz C.A.F., Gariglio S., et al., Adv. Mater., 21, **2009**, 3470–3474.
- [8] Dörr K., Thiele C., Phys. Status Solidi b, 243, **2006**, 21 – 28.
- [9] Yao J.J., J. Micromechanics Microengineering, 10, **2000**, R9.
- [10] Tilmans H.A.C., De Raedt W., Beyne E., J. Micromechanics Microengineering, 13, **2003**, S139–S163.
- [11] Rebeiz G.M., *RF MEMS Theory, Design, and Technology*, John Wiley & Sons, Inc. **2003**.
- [12] Lucyszyn S., IEE Proc. - Sci. Meas. Technol., 151, **2004**, 93.
- [13] Grant P.D., Mansour R.R., Denhoff M.W., Can. J. Electr. Comput. Eng., 27, **2002**, 33–39.
- [14] Witvrouw A., Tilmans H.A.C., De Wolf I., Microelectron. Eng., 76, **2004**, 245–257.
- [15] Zhang Y., Onodera K., Maeda R., Jpn. J. Appl. Phys., 45, **2006**, 300–304.
- [16] Shea H.R., Gasparyan A., Chan H.B., Arney S., et al., Trans. Device Mater. Reliab., 4, **2004**, 198–207.
- [17] Tsaour J., Onodera K., Kobayashi T., Wang Z.-J., et al., Sensors Actuators A Phys., 121, **2005**, 275–281.
- [18] Luo J.K., Lin M., Fu Y.Q., Wang L., et al., Sensors Actuators A Phys., 132, **2006**, 139–146.
- [19] Park J.Y., Kim G.H., Chung K.W., Bu J.U., Sensors Actuators A Phys., 89, **2001**, 88–94.
- [20] Ziaei A., Dean T., Mancuso Y., France T., Corbeville D. De, IEEE Eur. Microw. Conf., 3, **2005**.

- [21] Noheda B., Gonzalo J.A., Cross L.E., Guo R., et al., *Phys. Rev. B*, 61, **2000**, 8687.
- [22] Mabud S.A., *J. Appl. Crystallogr.*, 13, **1980**, 211–216.
- [23] Rossetti Jr. G.A., Zhang W., Khachatryan A.G., *Appl. Phys. Lett.*, 88, **2006**, 072912.
- [24] Kim T., *Lead Zirconate Titanate (PZT) Based Thin Film Capacitors for Embedded Passive Applications*, Graduate Faculty of North Carolina State University **2003** .
- [25] Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gonzalo J. a., et al., *Appl. Phys. Lett.*, 74, **1999**, 2059.
- [26] Takayama R., Tomita Y., *J. Appl. Phys.*, 65, **1989**, 1666.
- [27] Mao D., Gnade B.E., Quevedo-lopez M.A., *Ferroelectrics - Physical Effects Chap 4. Ferroelectric Properties and Polarization Switching Kinetic of Poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer*, Lallart M (Ed.), InTech **2011**.
- [28] Brugère A., *Cinétique de formation et stabilité des domaines ferroélectriques créés par un Microscope à Force Atomique : Etude de films minces monocristallins de LiTaO3 en vue d'applications mémoires*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon **2011** .
- [29] Rabe K., Ahn C.H., Triscone J.-M., *Physics of ferroelectrics : A modern perspective*, Springer-Verlag **2007**.
- [30] Steenwelle R., *Strain and composition effects in epitaxial PZT thin films*, University of Twente **2012** .
- [31] Burkovsky R.G., Bronwald Y. a., Filimonov a. V., Rudskoy a. I., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 109, **2012**, 097603.
- [32] Guiffard B., *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluorure*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon **1999** .
- [33] Aggarwal S., Ramesh R., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 28, **1998**, 463–499.
- [34] Nagaraj B., Aggarwal S., Song T., Sawhney T., Ramesh R., *Phys. Rev. B*, 59, **1999**, 16022–16027.
- [35] Raymond M. V, Smyth D.M., *J. Phys. Chem. Solids*, 57, **1996**, 1507–1511.
- [36] Zhao S., Zhang S.J., Liu W., Donnelly N.J., *J. Appl. Phys.*, 105, **2009**, 053705.
- [37] Pintilie L., Lisca M., Alexe M., *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 8, **2006**, 7 – 12.
- [38] Scott J.F., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, **1999**, 2272–2274.
- [39] SOITEC, Appl. note, v1.1, **2011**, 1–7.
- [40] Reyes A.C., El-Ghazaly S.M., Dorn S., Dydyk M., Schroder D.K., *IEEE MTT-S Int. Microw. Symp. Dig.*, 3, **1994**, 1759–1762.

- [41] Ponchak G.E., Jordan J.L., Scardelletti M.C., IEEE Trans. Adv. Packag., 32, **2009**, 146–151.
- [42] TOPSIL, Appl. note, v1.1, **2014**, 1–6.
- [43] Johnson R.A., Chang C.E., Asbeck P.M., Wood M.E., et al., IEEE Microw. Guid. Wave Lett., 6, **1996**, 323–325.
- [44] Verardi P., Dinescu M., Craciun F., Perrone A., Appl. Surf. Sci., 127-129, **1998**, 457–461.
- [45] Vargas R., Goto T., Zhang W., Hirai T., Appl. Phys. Lett., 65, **1994**, 1094.
- [46] Zhou H., Wochner P., Schöps A., Wagner T., J. Cryst. Growth, 234, **2002**, 561–568.
- [47] Chen H., Tsaur S., Lee J.Y., Jpn. J. Appl. Phys., 37, **1998**, 4056.
- [48] Pintilie L., Vrejoiu I., Hesse D., Lerhun G., Alexe M., Phys. Rev. B, 75, **2007**, 104103.
- [49] Pintilie I., Teodorescu C.M., Ghica C., Chirila C., et al., Appl. Mater. Interfaces, 6, **2014**, 2929–2939.
- [50] Pintilie L., Vrejoiu I., Hesse D., Alexe M., J. Appl. Phys., 104, **2008**, 114101.
- [51] Zubko P., Jung D.J., Scott J.F., J. Appl. Phys., 100, **2006**, 114113.
- [52] Guyonnet J., Gaponenko I., Gariglio S., Paruch P., Adv. Mater., 23, **2011**, 5377–5382.
- [53] Rault J.E., Agnus G., Maroutian T., Pillard V., et al., Phys. Rev. B, 87, **2013**, 155146.
- [54] Huang B.C., Chen Y.T., Chiu Y.P., Huang Y.C., et al., Appl. Phys. Lett., 100, **2012**, 122903.
- [55] Bastani Y., Schmitz-Kempen T., Roelofs A., Bassiri-Gharb N., J. Appl. Phys., 109, **2011**, 014115.
- [56] Chentir M., Bouyssou E., Ventura L., Anceau C., J. Appl. Phys., 061605, **2011**.
- [57] Zhou Y., Chan H.K., Lam C.H., Shin F.G., J. Appl. Phys., 98, **2005**, 024111.
- [58] Elissalde C., Ravez J., J. Mater. Chem., 11, **2001**, 1957–1967.
- [59] Pintilie L., Vrejoiu I., Hesse D., LeRhun G., Alexe M., Phys. Rev. B, 75, **2007**, 224113.
- [60] Du X., Zheng J., Belegundu U., Uchino K., Appl. Phys. Lett., 72, **1998**, 2421.
- [61] Kalpat S., Uchino K., J. Appl. Phys., 90, **2001**, 2703.
- [62] Kobayashi T., Ichiki M., Tsaur J., Maeda R., Thin Solid Films, 489, **2005**, 74–78.

- [63] Taylor D. V., Damjanovic D., Appl. Phys. Lett., 76, **2000**, 1615.
- [64] Oikawa T., Aratani M., Funakubo H., Saito K., Mizuhira M., J. Appl. Phys., 95, **2004**, 3111.
- [65] Trolier-McKinstry S., Murali P., J. Electroceramics, 12, **2004**, 7–17.
- [66] Cha S.Y., Jang B., Lee H.C., Jpn. J. Appl. Phys., 38, **1999**, L49–L51.
- [67] PANalytical, *X'Pert Pro User's Guide*, **n.d.**
- [68] Bernoux F., Piel J.-P., Castellon B., Defranoux C., et al., Tech. l'Ingénieur, R6490, **2003**, 1–11.
- [69] Esteve D., *Développement d'une technique de caractérisation optique appliquée au suivi in situ de la croissance d'oxydes fonctionnels par ablation laser pulsé*, Université Paris Sud 11 **2010**.
- [70] Chrisey D.B., Hubler G.K., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Inc. **1994**.
- [71] Schmidt S., Ok Y., Klenov D.O., Lu J., Keane S.P., J. Mater. Res., 20, **2005**, 2261–2265.
- [72] Schmidt S., Klenov D.O., Keane S.P., Lu J., et al., Appl. Phys. Lett., 88, **2006**, 131914.
- [73] Panomsuwan G., Takai O., Saito N., J. Phys. D Appl. Phys., 45, **2012**, 494003.
- [74] Murali P., Maeder T., Sagalowicz L., Hiboux S., et al., J. Appl. Phys., 83, **1998**, 3835.
- [75] Klenov D.O., Taylor T.R., Stemmer S., J. Mater. Res., 19, **2004**, 1477–1486.
- [76] Schwarzkopf J., Fornari R., Prog. Cryst. Growth Charact. Mater., 52, **2006**, 159–212.
- [77] Fiche PDF n°27-1402.
- [78] Fiche PDF n°00-004-0802.
- [79] Fiche PDF n°00-004-0784.
- [80] Fiche PDF n°46-1212.
- [81] Lima E.C., Araújo E.B., Adv. Mater. Phys. Chem., 2, **2012**, 178–184.
- [82] Hamedi L., Guilloux-Viry M., Perrin A., Li Z.Z., Raffy H., J. Solid State Chem., 158, **2001**, 40–48.
- [83] Fiche PDF n°00-026-0142.
- [84] Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G. V, Prog. Solid State Chem., 15, **1983**, 55–143.

- [85] Norga G.J., Fé L., Vasiliu F., Fompeyrine J., et al., J. Eur. Ceram. Soc., 24, **2004**, 969–974.
- [86] Hiboux S., Muralt P., J. Eur. Ceram. Soc., 24, **2004**, 1593–1596.
- [87] Gong W., Li J.-F., Chu X., Gui Z., Li L., J. Appl. Phys., 96, **2004**, 590.
- [88] Muralt P., Maeder T., Sagalowicz L., Hiboux S., et al., J. Appl. Phys., 83, **1998**, 3835.
- [89] Muralt P., J. Appl. Phys., 100, **2006**, 051605.
- [90] Okamoto S., Yokoyama S., Honda Y., Asano G., Funakubo H., Jpn. J. Appl. Phys., 43, **2004**, 6567–6570.
- [91] Pan H.-C., Chou C.-C., Tsai H.-L., Appl. Phys. Lett., 83, **2003**, 3156.
- [92] Yin J., Liu Z.G., Wu Z.C., Appl. Phys. Lett., 75, **1999**, 3396.
- [93] Fiche PDF n°00-050-0308.
- [94] Panomsuwan G., Takai O., Saito N., Solid State Commun., 158, **2013**, 65–69.
- [95] Fiche PDF n°00-043-0472.
- [96] Lee H.N., Christen H.M., Chisholm M.F., Rouleau C.M., Lowndes D.H., Appl. Phys. Lett., 84, **2004**, 4107.
- [97] Rubi D., Vlooswijk A.H.G., Noheda B., Thin Solid Films, 517, **2009**, 1904–1907.
- [98] Sumi A., Kim Y.K., Oshima N., Akiyama K., et al., Thin Solid Films, 486, **2005**, 182 – 185.
- [99] Yoo Y.Z., Chmaissem O., Kolesnik S., Dabrowski B., et al., J. Appl. Phys., 97, **2005**, 103525.
- [100] Fiche PDF n°00-050-0346.
- [101] Fu D., Suzuki H., Ogawa T., Ishikawa K., Appl. Phys. Lett., 80, **2002**, 3572.
- [102] Gong W., Li J.-F., Chu X., Gui Z., Li L., Acta Mater., 52, **2004**, 2787–2793.
- [103] AIXACT, *User Manual of TF analyser 2000 AixAct*, n.d.
- [104] Hosseini M., Zhu G., Peter Y.-A., Analog. Integr. Circ. Sig. Process, 53, **2007**, 119–128.
- [105] Defaÿ E., *Diélectriques ferroélectriques intégrés sur silicium*, Hermès/Lavoisier **2011**.
- [106] Thomas R., Mochizuki S., Mihara T., Ishida T., Thin Solid Films, 413, **2002**, 65–75.
- [107] Chen M.-S., Wu T.-B., Wu J.-M., Appl. Phys. Lett., 68, **1996**, 1430.

- [108] Cho S.M., Jeon D.Y., Thin Solid Films, 338, **1999**, 149–154.
- [109] Udayakumar K.R., Schuele P.J., Chen J., Krupanidhi S.B., Cross L.E., J. Appl. Phys., 77, **1995**, 3981.
- [110] Bouregba R., Rhun G. Le, Poullain G., Leclerc G., J. Appl. Phys., 99, **2006**, 034102.
- [111] Desfeux R., Da Costa A., Flambard A., Legrand C., et al., Appl. Surf. Sci., 228, **2004**, 34–39.
- [112] Grossmann M., Lohse O., Bolten D., Boettger U., et al., J. Appl. Phys., 92, **2002**, 2680.
- [113] Grossmann M., Lohse O., Bolten D., Boettger U., Waser R., J. Appl. Phys., 92, **2002**, 2688.
- [114] Setter N., Damjanovic D., Eng L., Fox G., Gevorgian S., J. Appl. Phys., 100, **2006**, 051606.
- [115] Jenkins I.G., Song T.K., Madhukar S., Prakash A.S., et al., Appl. Phys. Lett., 72, **1998**, 3300.
- [116] Benedetto J.M., Moore R.A., McLean F.B., J. Appl. Phys., 75, **1994**, 460.
- [117] Kamel T.M., de With G., J. Appl. Phys., 102, **2007**, 044118.
- [118] Liu M., Hsia K.J., Sardela M.R., J. Am. Ceram. Soc., 88, **2004**, 210–215.
- [119] Sun C., Achuthan A., J. Am. Ceram. Soc., 87, **2004**, 395–400.
- [120] Kim D.-J., Maria J.-P., Kingon A.I., Streiffer S.K., J. Appl. Phys., 93, **2003**, 5568.
- [121] Black C.T., Welser J.J., IEEE Trans. Electron Devices, 46, **1999**, 776–780.
- [122] Chentir M.-T., Bouyssou E., Ventura L., Anceau C., J. Appl. Phys., 105, **2009**, 061605.
- [123] Pertsev N. a., Dittmann R., Plonka R., Waser R., J. Appl. Phys., 101, **2007**, 074102.
- [124] Streiffer S.K., Basceri C., Parker C.B., Lash S.E., Kingon A.I., J. Appl. Phys., 86, **1999**, 4565.
- [125] Zhou C., Newns D.M., J. Appl. Phys., 82, **1997**, 3081.
- [126] Sze S.M., *Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, Inc. **1981**.
- [127] Dawber M., Rabe K.M., Scott J.F., Rev. Mod. Phys., 77, **2005**, 1083–1130.
- [128] Habouti S., Lahmar A., Dietze M., Solterbeck C., et al., Acta Mater., 57, **2009**, 2328–2338.
- [129] Damjanovic D., Rep. Prog. Phys., 61, **1998**, 1267–1324.

- [130] Hong X., Posadas a., Ahn C.H., Appl. Phys. Lett., 86, **2005**, 142501.
- [131] Jiang A.Q., Lin Y.Y., Tang T.A., J. Appl. Phys., 102, **2007**, 074109.
- [132] Li H.-C., Si W., West A.D., Xi X.X., Appl. Phys. Lett., 73, **1998**, 464.
- [133] Yamamichi S., Sakuma T., Takemura K., Miyasaka Y., Jpn. J. Appl. Phys., 30, **1991**, 2193–2196.
- [134] Lou X.J., J. Phys. Condens. matter, 21, **2009**, 012207.
- [135] Shur V.Y., J. Mater. Sci., 41, **2006**, 199–210.
- [136] Lee J.K., Shin G.Y., Song K., Choi W.S., et al., Acta Mater., 61, **2013**, 6765–6777.
- [137] Pontes F.M., Lee E.J.H., Leite E.R., Longo E., Varela J.A., J. Mater. Sci., 35, **2000**, 4783 – 4787.
- [138] James A.R., Xi X.X., J. Appl. Phys., 92, **2002**, 6149.
- [139] Sherman V.O., Tagantsev A.K., Setter N., Iddles D., Price T., J. Appl. Phys., 99, **2006**, 074104.
- [140] Yamada T., Sherman V.O., Nöth A., Muralt P., et al., Appl. Phys. Lett., 89, **2006**, 032905.
- [141] Yang H., Wang H., Yoon J., Wang Y., et al., Adv. Mater., 21, **2009**, 3794–3798.
- [142] Masuda Y., Nosaka T., Jpn. J. Appl. Phys., 43, **2004**, 6576–6580.
- [143] Pintilie L., *Ferroelectrics - Physical Effect. Chap 5 : Charge Transport in Ferroelectric Thin Films*, Lallart M (Ed.), InTech **2009**.
- [144] Pintilie L., J. Optoelectron. Adv. Mater., 11, **2009**, 215 – 228.
- [145] De Jong M.P., Dediu V. a., Taliani C., Salaneck W.R., J. Appl. Phys., 94, **2003**, 7292.
- [146] Kudo T., Tachiki M., Kashiwai T., Kobayashi T., Jpn. J. Appl. Phys., 37, **1998**, L999–L1001.
- [147] Baude P.F., Ye C., Polla D.L., Appl. Phys. Lett., 64, **1994**, 2670.
- [148] Boerasu I., Pintilie L., Pereira M., Vasilevskiy M.I., Gomes M.J.M., J. Appl. Phys., 93, **2003**, 4776.
- [149] Lee H., Kang Y.S., Cho S., Xiao B., et al., J. Appl. Phys., 98, **2005**, 094108.
- [150] Lin H., Wu N.J., Geiger F., Xie K., Ignatiev A., Appl. Phys. Lett., 66, **1995**, 1172.
- [151] Gaillard N., Pinzelli L., Gros-Jean M., Bsiesy A., Appl. Phys. Lett., 89, **2006**, 133506.

- [152] Pintilie L., Alexe M., J. Appl. Phys., 98, **2005**, 124103.
- [153] Pintilie L., Boerasu I., Gomes M.J., Zhao T., et al., J. Appl. Phys., 98, **2005**, 124105.
- [154] Simmons J.G., Phys. Rev. Lett., 15, **1965**, 967.
- [155] Boni A.G., Pintilie I., Pintilie L., Preziosi D., et al., J. Appl. Phys., 113, **2013**, 224103.
- [156] Yang H., Jain M., Suvorova N. a., Zhou H., et al., Appl. Phys. Lett., 91, **2007**, 072911.
- [157] Scott J.F., Araujo C.A., Melnick B.M., Mcmillan L.D., Zuleeg R., J. Appl. Phys., 70, **1991**, 382.
- [158] Nagaraj B., Aggarwal S., Song T.K., Sawhney T., Ramesh R., Phys. Rev. B, 59, **1999**, 22–27.
- [159] Harrell W.R., Frey J., Thin Solid Films, 352, **1999**, 195–204.
- [160] Moazzami R., Hu C., Shepherd W.H., IEEE Trans. Electron Devices, 39, **1992**, 2044–2049.
- [161] Shan Q., Gene, **n.d.**, 1–4.
- [162] Ambegaokar V., Halperin B.I., Langer J.S., Phys. Rev. B, 4, **1971**, 2612.
- [163] Mott N.F., Philos. Mag., 19, **1969**, 835–852.
- [164] Phong P.T., Manh D.H., Dang N. V, Hong L. V, Lee I.J., Phys. B, 407, **2012**, 3774–3780.
- [165] Sze S.M., J. Appl. Phys., 38, **1967**, 2951.
- [166] Chen H., Lan J., Chen J., Lee J.Y., Appl. Phys. Lett., 69, **1996**, 1713.
- [167] Bouyssou E., Anceau C., Mater. Sci. Eng. B, 118, **2005**, 28–33.
- [168] Chen H., Lee J.Y., J. Appl. Phys., 82, **1997**, 3478.
- [169] Jonscher A.K., J. Phys. D. Appl. Phys., 32, **1999**, R57–R90.
- [170] Auciello O., editor., *Science and Technology of Electroceramic Thin Films*, Kluwer Academic Publishers **1994**.
- [171] Kang H.D., Thin Solid Films, 516, **2008**, 2014 – 2016.
- [172] Lipscomb I.P., Weaver P.M., Swingler J., McBride J.W., Sensors Actuators A Phys., 151, **2009**, 179–186.
- [173] Zheng D., Swingler J., Weaver P., Sensors Actuators A Phys., 158, **2010**, 106–111.

- [174] Levasseur D., Bouyssou E., Paolis R. De, Rousseau A., et al., J. Phys. Condens. Matter, 25, **2013**, 495901.
- [175] Andrejs L., Fleig J., J. Eur. Ceram. Soc., 33, **2013**, 779–794.
- [176] Yang G.Y., Lian G.D., Dickey E.C., Randall C.A., et al., J. Appl. Phys., 96, **2004**, 7500.
- [177] Taylor D.J., Geerse J., Larsen P.K., Thin Solid Films, 263, **1995**, 221–230.
- [178] Völkl E., Hillebrand P., Fleig J., J. Electroceramics, 27, **2011**, 66–77.
- [179] Jeong D.S., Schroeder H., Breuer U., Waser R., 123716, **2008**.
- [180] Shaw T.M., Trolrier-McKinstry S., McIntyre P.C., Annu. Rev. Mater. Sci., 30, **2000**, 263.
- [181] Gao P., Nelson C.T., Jokisaari J.R., Baek S.-H., et al., Nat. Commun., 2, **2011**, 591.
- [182] Shih W., Juan P., Lee J.Y., J. Appl. Phys., 103, **2008**, 094110.
- [183] Lou X.J., 105, **2009**, 024101.
- [184] Tagantsev A.K., Stolichnov I., Colla E.L., Setter N., J. Appl. Phys., 90, **2001**, 1387.
- [185] Lee Y.-H., Wu J.-M., Chueh Y.-L., Chou L.-J., Appl. Phys. Lett., 87, **2005**, 172901.
- [186] Al-Shareef H.N., Auciello O., Kingon a. I., J. Appl. Phys., 77, **1995**, 2146.
- [187] Bilzer C., *Susceptibilité micro-ondes de couches minces ferromagnétiques : métrologie et analyse dynamique de l'aimantation*, Université Paris Sud 11 **2007** .
- [188] Hélier M., Ney M., Pichot C., Tech. l'Ingénieur, e1170, **2003**.
- [189] Bilzer C., Devolder T., Crozat P., Chappert C., et al., J. Appl. Phys., 101, **2007**, 074505.
- [190] Fragkiadakis C., Lüker A., Wright R. V, Floyd L., Kirby P.B., J. Appl. Phys., 105, **2009**, 061635.
- [191] Wei Y.-Z., Sridhar S., J. Phys. Chem., 99, **1993**, 3119–3124.
- [192] Defaÿ E., Lacrevez T., Vo T.T., Sbrugnera V., et al., Appl. Phys. Lett., 94, **2009**, 052901.
- [193] Hassan H., Maglione M., Fontana M.D., Handerek J., J. Phys. Condens. Matter, 7, **1995**, 8647.
- [194] Li S., Sheen J., Jang S.-L., Bhalla A.S., et al., Jpn. J. Appl. Phys., 33, **1994**, 3617.
- [195] Delmonte N., Watts B.E., Chiorboli G., Cova P., Menozzi R., Microelectron. Reliab., 47, **2007**, 682–685.

- [196] Min D., Hoivik N., Jensen G.U., Tyholdt F., Hanke U., J. Phys. D Appl. Phys. Appl. Phys., 44, **2011**, 255404.
- [197] Han S.K., Lee S.J., Kim J., Kang K.-Y., J. Korean Phys. Soc., 32, **1998**, S364–S366.
- [198] Iwazaki Y., Ohta K., Suzuki T., J. Eur. Ceram. Soc., 26, **2006**, 1841–1844.
- [199] Kužel P., Kadlec F., Němec H., Ott R., et al., Appl. Phys. Lett., 88, **2006**, 102901.
- [200] Petzelt J., Ostapchuk T., Pashkin a, Rychetský I., J. Eur. Ceram. Soc., 23, **2003**, 2627–2632.
- [201] Tiggelman M.P.J., Reimann K., Liu J., Klee M., et al., IEEE Conf. Microelectron. Test Struct., **2008**, 190–195.
- [202] Dube D.C., Baborowski J., Murali P., Setter N., Appl. Phys. Lett., 74, **1999**, 3546.
- [203] Barrionuevo D., Ortega N., Kumar a., Chatterjee R., et al., J. Appl. Phys., 114, **2013**, 234103.
- [204] Dussan S., Kumar A., Scott J.F., Katiyar R.S., Appl. Phys. Lett., 96, **2010**, 072904.
- [205] Esnouf C., *Caractérisation microstructurale des matériaux - Analyse par les rayonnements X et électronique*, Presses polytechniques et universitaires romandes **2011**.
- [206] Dorcet V., *Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BiFeO}_3$* , Université de Limoges **2008** .
- [207] Solognac A., *Réalisation et étude d'hétérostructures à base du manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ pour des capteurs magnétiques oxydes ultrasensibles*, Université Pierre et Marie Curie **2012** .
- [208] Veis M., Visnovsky S., Lecoeur P., Haghiri-Gosnet A.-M., et al., J. Phys. D. Appl. Phys., 42, **2009**, 195002.
- [209] Rauer R., Neuber G., Kunze J., Bäckström J., et al., J. Magn. Magn. Mater., 290-291, **2005**, 948–951.
- [210] Mistrik J., Yamaguchi T., Veis M., Liskova E., et al., J. Appl. Phys., 99, **2006**, 08Q317.
- [211] Quijada M., Simpson J.R., Drew H.D., Ahn K.H., et al., Phys. Rev. B, 58, **1998**, 93–102.
- [212] Takenaka K., Sawaki Y., Shiozaki R., Sugai S., Phys. Rev. B, 62, **2000**, 864–867.
- [213] Tang X.G., Liu Q.X., Jiang L.L., Ding A.L., Thin Film., 103, **2007**, 329–333.
- [214] Suchaneck G., Chvostová D., Kousal J., Železný V., et al., Thin Solid Films, 519, **2011**, 2885–2888.

- [215] Jiang Y.P., Tang X.G., Liu Q.X., Li Q., Ding A.L., *Mater. Sci. Eng. B*, 137, **2007**, 304–309.
- [216] Chvostova D., Pajasova L., Zelezny V., *Phys. Status Solidi c*, 5, **2008**, 1362– 1365.
- [217] Lee H., Kang Y.S., Cho S.-J., Xiao B., et al., *Appl. Phys. Lett.*, 86, **2005**, 262902.
- [218] Izyumskaya N., Alivov Y.-I., Cho S.-J., Morkoç H., et al., *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 32, **2007**, 111–202.
- [219] Pozar D.M., *Microwave Engineering, 3rd Ed*, John Wiley & Sons, Inc. **2005**.
- [220] Coleman C., *An Introduction to Radio Frequency Engineering*, Cambridge University Press **2004**.
- [221] Eisenstadt W.R., Eo Y., *IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.*, 15, **1992**, 483–490.