



**HAL**  
open science

# Développement de couches minces ferroélectriques sans plomb et intégration dans des antennes miniatures reconfigurables

Barthélémy Aspe

► **To cite this version:**

Barthélémy Aspe. Développement de couches minces ferroélectriques sans plomb et intégration dans des antennes miniatures reconfigurables. Matériaux. Université de Rennes, 2019. Français. NNT : 2019REN1S037 . tel-02381614

**HAL Id: tel-02381614**

**<https://theses.hal.science/tel-02381614>**

Submitted on 26 Nov 2019

**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.

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1  
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596  
*Matière, Molécules, Matériaux*  
Spécialité : *Sciences des matériaux*

Par

**Barthélemy ASPE**

## **Développement de couches minces ferroélectriques sans plomb et intégration dans des antennes miniatures reconfigurables**

Thèse présentée et soutenue à l'Institut des Sciences Chimique de Rennes, le 08 Octobre 2019  
Unité de recherche : ISCR – UMR CNRS 6226

### **Composition du Jury :**

- Présidente :** **Rose-Noëlle VANNIER** - Professeure des Universités - UCCS Lille
- Rapporteurs :** **Aurelian CRUNTEANU** - Directeur de Recherche CNRS - XLIM Limoges  
**Wilfrid PRELLIER** - Directeur de Recherche CNRS - CRISMAT Caen
- Examineurs :** **Valérie DEMANGE** - Chargée de Recherche CNRS - ISCR Rennes  
**Quentin SIMON** - Maître de Conférences - GREMAN Blois
- Directrice de thèse :** **Maryline GUILLOUX-VIRY** - Professeure des Universités - ISCR Rennes
- Co-dir. de thèse :** **Xavier CASTEL** - Professeur des Universités - IETR Saint-Brieuc  
**Ronan SAULEAU** - Professeur des Universités - IETR Rennes
- Invitée :** **Rose-Marie SAUVAGE** - Responsable innovation - domaine Nanotechnologies, Capteurs et Composants - Agence de l'innovation de Défense



# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1  
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596  
*Matière, Molécules, Matériaux*  
Spécialité : *Sciences des matériaux*

Par

**Barthélemy ASPE**

## **Développement de couches minces ferroélectriques sans plomb et intégration dans des antennes miniatures reconfigurables**

Thèse présentée et soutenue à l'Institut des Sciences Chimique de Rennes, le 08 Octobre 2019

Unité de recherche : ISCR – UMR CNRS 6226

### **Composition du Jury :**

**Rose-Noëlle VANNIER** - Professeure des Universités - UCCS Lille / *Présidente du jury*

**Aurelian CRUNTEANU** - Directeur de Recherche CNRS - XLIM Limoges / *Rapporteur*

**Wilfrid PRELLIER** - Directeur de Recherche CNRS - CRISMAT Caen / *Rapporteur*

**Valérie DEMANGE** - Chargée de Recherche CNRS - ISCR Rennes / *Examinatrice*

**Quentin SIMON** - Maître de Conférences - GREMAN Blois / *Examineur*

**Maryline GUILLOUX-VIRY** - Professeure des Universités - ISCR Rennes / *Directrice de thèse*

**Xavier CASTEL** - Professeur des Universités - IETR Saint-Brieuc / *Co-directeur de thèse*

**Ronan SAULEAU** - Professeur des Universités - IETR Rennes / *Co-directeur de thèse*

**Rose-Marie SAUVAGE** - Responsable innovation - domaine Nanotechnologies, Capteurs et Composants - Agence de l'innovation de Défense / *Invitée*





Ce travail a été réalisé en collaboration entre l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR – UMR CNRS 6226) et l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes (IETR – UMR CNRS 6164) sur les pôles de Rennes et de Saint-Brieuc. Ainsi je remercie Monsieur Marc Fourmigué, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur de l'ISCR, Monsieur Jacques Berthoux, Directeur de l'IUT de Saint-Brieuc, et Monsieur Ronan Sauleau, Professeur des Universités et Directeur de l'IETR, pour m'avoir accueilli dans leurs établissements respectifs.

Je tiens à remercier Madame Rose-Noëlle Vannier, Professeure des Universités et Directrice l'ENSC Lille, d'avoir présidé le jury de thèse, Monsieur Aurelian Crunteanu, Directeur de Recherche CNRS au laboratoire XLIM de Limoges et Monsieur Wilfrid Prellier, Directeur de Recherche CNRS et Directeur du laboratoire CRISMAT de Caen, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de cette thèse. J'adresse également toute ma gratitude à Monsieur Quentin Simon, Maître de Conférences au GREMAN (Blois), et à Madame Valérie Demange, Chargée de Recherche CNRS à l'ISCR (Rennes) pour avoir examiné mon travail. J'adresse encore ma gratitude à Madame Rose-Marie Sauvage, Responsable innovation - domaine Nanotechnologies, Capteurs et Composants de l'Agence de l'innovation de Défense pour avoir fait partie de mon jury mais également pour les différents échanges que nous avons pu avoir durant ces trois ans dans le cadre de ces travaux cofinancés par la Direction Générale de l'Armement.

Je remercie sincèrement Madame Maryline Guilloux-Viry, Professeure des Universités (ISCR) et Directrice de cette thèse, dont l'encadrement d'une qualité aussi scientifique et professionnelle qu'humaine m'a beaucoup appris et fut un atout majeur dans le bon déroulement de ces trois années. J'exprime également toute ma reconnaissance à mes co-directeurs de thèse, Monsieur Xavier Castel, Professeur des Universités (IETR – Saint-Brieuc), dont l'investissement et la disponibilité ont toujours été sans faille et Monsieur Ronan Sauleau, Professeur des Universités (IETR – Rennes), pour ses nombreux conseils et la patience dont il a fait preuve à mon égard, notamment pour expliquer l'électromagnétisme à un chimiste. Avoir eu l'opportunité de travailler sous la direction de ces trois encadrants, qui furent pour moi à la fois collègues et mentors et dont la compétence scientifique est toujours accompagnée d'une grande gentillesse, est une chance incroyable que je souhaite à de nombreux futurs doctorants.

J'adresse un grand merci à tous les membres du groupe « couches minces ». Je remercie particulièrement Sophie Ollivier pour son aide quotidienne dans les manips et pour fortement contribuer au fait que les salles de manips « couches minces » soient des plus propres, organisées et qu'il soit toujours agréable d'y travailler. Je remercie sincèrement Valérie Demange pour avoir, dès le premier jour, activement participé à mon encadrement, et dont l'aide et la rigueur scientifique sur les aspects structuraux des matériaux m'ont été très précieuses. J'adresse également mes remerciements à Stéphanie Députier et Valérie Bouquet, toujours prêtes à m'aider quand un problème se présentait et pour leurs nombreux conseils. Un grand merci à elles quatre, pour leur aide durant ces trois années et leur bonne humeur quotidienne. Merci à Florent, doctorant en couches minces, pour avoir partagé mon bureau pendant près de la moitié de ma thèse et pour les nombreuses discussions. Merci également à José, Arnayra, Malo, Léo, Morgan, Kevin et Maxime pour les bons moments passés dans le bureau. De plus, je remercie Frédéric Azé, mon premier stagiaire, pour son aide et pour les bons souvenirs.

J'exprime ma reconnaissance à tous les membres de l'équipe Chimie du Solide et des Matériaux de l'ISCR (ou du couloir), particulièrement à ceux qui m'ont directement apporté leur aide, Valérie, Nathalie, Véronique, Mathieu, Thierry, Christophe, Thibault, Francis, Loïc, ... mais également à ceux avec qui j'ai pu simplement échanger, lors de grandes discussions autour du café matinal, ou simplement des bonjours et des sourires, faisant du laboratoire un endroit agréable pour travailler. J'adresse ma gratitude aux collègues de l'équipe CSM avec qui j'ai eu l'honneur de pouvoir créer une amitié au cours de ces trois années, pour tous les moments inoubliables que l'on a vécus ensemble, au laboratoire et en dehors ; Pierric, pour ses conseils et nos pauses (dont une grande partie à discuter de cristallographie) qui tombaient toujours au bon moment, Sam, dont la capacité à s'entendre avec tout le monde est l'une des raisons pour lesquelles nous avons tous été soudés, Maxence, pour toujours être un ami quand on en a besoin, Clément, pour les infos du jour, les mots croisés et les discussions de bureau, Soumaya, pour les interruptions qui me faisaient toujours rire, Sylvain, avec qui j'ai commencé et terminé la thèse, pour qui j'ai un profond respect en tant que scientifique et personne, Laura, pour avoir été la meilleure « work-best-friend » qu'on puisse vouloir, ainsi qu'aux stagiaires Pol, Zelia, Corentin, Nathan et Hugo pour s'être intégrés avec les doctorants autant au laboratoire qu'en dehors.

Je remercie les membres de l'équipe SGM de l'IUT de Saint-Brieuc, pour les repas toujours animés et amusants, les mots fléchés et les bons moments qui auraient en eux-mêmes justifié les réveils quotidiens à 5h30 et le train de 7h. Je remercie particulièrement Fatou Cissé et Alexis Martin pour leurs explications sur l'électromagnétisme et les simulations, et leurs conseils pour la réalisation des dispositifs, Ratiba Benzerga pour son aide et sa disponibilité avec la gravure laser, Laurent Le Gendre pour m'avoir encadré pendant les deux années d'enseignement à l'IUT, et Maël Visdeloup pour m'avoir aidé avec la préparation des TPs. J'adresse ma gratitude et mon amitié aux doctorants et stagiaires avec qui j'ai pu échanger, Quentin, pour m'avoir prêté son canapé plus d'un jeudi soir lorsque je voulais rester à Saint-Brieuc, Chloé et Florent, pour ces bons moments passés, notamment en conférence, Erwan, avec qui j'ai pu avoir des discussions aussi inattendues qu'intéressantes et à qui je souhaite le meilleur pour la suite, Maëlle et Mohammad pour les occasions partagées et à tous les autres, Hanadi, Valentin, Hugo, Quentin... Enfin j'adresse un merci général aux élèves des promotions 2019 et 2020 du département SGM de l'IUT de Saint-Brieuc, pour avoir fait de mes premières heures d'enseignement un vrai plaisir.

Je remercie également les doctorants avec lesquels nous avons fondé l'ACiD, Maxence, Enora, Jessica, Nicolas et particulièrement Thomas et Mehdi pour leur investissement et pour avoir contribué à rendre chaque événement agréable. J'adresse mes remerciements aux doctorants qui ont brillamment pris le relais, Lucie, Quentin, Nicolas, Vincent, Simon, Youenn, Tim et Julie, non seulement pour l'investissement qu'ils ont montré dans l'association, mais également pour tous les événements, scientifiques comme sociaux, durant lesquels j'ai appris à les connaître et à sincèrement les apprécier. Merci également aux autres doctorants que j'ai pu côtoyer durant ces trois années, Marcello, Marie, Antoine, Pacôme, Kevin, Praveen, Anne-Gaëlle, Erwan...

Enfin, j'adresse mes remerciements à mes parents, mes frères et sœurs Pierre, Marion, Noémie et Gaspard, et à mes amis à Tours, pour leur soutien inébranlable, leur patience quand je ne rentrais pas pendant de longues périodes, et leurs appels toujours réguliers.



# SOMMAIRE

<i>INTRODUCTION GENERALE</i> .....	1
<i>CHAPITRE I : Etat de l'art</i> .....	7
<b>Introduction</b> .....	<b>9</b>
<b>I. Matériaux piézoélectriques et ferroélectriques : généralités</b> .....	<b>9</b>
I.1 Piézoélectricité et ferroélectricité .....	9
I.2 Polarisation et constante diélectrique .....	11
I.3 Température de Curie et permittivité d'un ferroélectrique.....	13
I.3.a Ordre de transition.....	14
I.3.b Propriétés de polarisation.....	15
I.3.c Ferroélectrique relaxeur .....	16
I.4 Agilité .....	16
I.5 Pertes diélectriques .....	17
I.5.a Pertes extrinsèques .....	17
I.5.b Pertes intrinsèques .....	18
<b>II. Les matériaux ferroélectriques</b> .....	<b>19</b>
II. 1 Historique .....	19
II.2 Structure perovskite.....	19
II.2.a Aspect cristallographique .....	19
II.2.b Transition ferro-paraélectrique .....	21
II.3 La structure de type bronze de tungstène quadratique ou « TTB ».....	23
II.3.a Aspect cristallographique .....	23
II.3.b Propriétés de la phase TTB.....	24
II.4 Intérêts et propriétés des couches minces .....	25
II.5 Applications des matériaux ferroélectriques .....	27
II.6 Exemples de matériaux ferroélectriques .....	28
<b>III. Matériaux agiles et dispositifs accordables en hyperfréquences</b> .....	<b>30</b>
III.1 Généralités sur les dispositifs agiles en hyperfréquences .....	30
III.1.a Contexte et motivations .....	30
III.1.b Différents types de technologies .....	31
III.1.c Objectifs et choix des matériaux ferroélectriques .....	35
III.2 Matériaux ferroélectriques pour les dispositifs accordables .....	36
III.2.a Exemples et propriétés de matériaux .....	37
III.2.b Système K-Na-Nb-O (KNN).....	40
III.3 Antennes accordables intégrant un matériau ferroélectrique.....	45
<b>Conclusions</b> .....	<b>51</b>
<i>CHAPITRE II : Méthodes de dépôt et de caractérisation</i> .....	53
<b>Introduction</b> .....	<b>55</b>

<b>I. Dépôt de couches minces .....</b>	<b>55</b>
I.1 Méthodes de dépôt .....	55
I.1.a Principe du dépôt par ablation laser .....	55
I.1.b Principe du dépôt par pulvérisation cathodique .....	59
I.1.c Autres techniques de dépôt .....	62
I.2 Préparation des cibles .....	63
I.2.a Synthèse et frittage classique .....	63
I.2.b Frittage SPS .....	64
I.3 Préparation des substrats .....	67
<b>II. Caractérisations physico-chimiques des couches minces .....</b>	<b>68</b>
II.1 Caractérisation par diffraction des rayons X .....	68
II.1.a Diffraction type « poudre » .....	69
II.1.b Diffraction 4-Cercles de texture .....	70
II.2 Caractérisation de la morphologie et de la composition .....	73
II.2.a Microscopie électronique à balayage .....	73
II.2.b Autres analyses .....	73
<b>III. Caractérisations diélectriques .....</b>	<b>74</b>
III.1 Réalisation des dispositifs .....	74
III.1.a Topologie des dispositifs .....	75
III.1.b Etapes de fabrication des dispositifs .....	77
III.2 Mesures des dispositifs et extraction des caractéristiques diélectriques .....	80
III.2.a Mesures des dispositifs .....	80
III.2.b Extraction des valeurs de permittivité et de pertes diélectriques .....	82
<i>CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de couches minces de KNN en phase perovskite .....</i>	<i>85</i>
<b>Introduction .....</b>	<b>87</b>
<b>I. Etude de la composition .....</b>	<b>88</b>
I.1 Introduction .....	88
I.2 Caractérisations chimiques et structurales des couches .....	89
I.3 Caractérisations diélectriques en hyperfréquences .....	92
I.4 Caractérisations diélectriques à basses fréquences .....	96
<b>II. Influence du substrat de MgO .....</b>	<b>99</b>
II.1 Influence des propriétés structurales .....	99
II.1.a Introduction .....	99
II.1.b Caractérisations chimiques et structurales .....	102
II.1.c Caractérisations diélectriques en hyperfréquences .....	104
II.2 Effet du dopage avec MgO .....	107
II.2.a Introduction .....	107
II.2.b Caractérisations chimiques et structurales .....	108
II.2.c Caractérisations diélectriques en hyperfréquences .....	110
<b>III. Influence de la température sur les propriétés diélectriques .....</b>	<b>112</b>

III.1 Introduction.....	112
III.2 Caractérisations diélectriques de KNN50/50 en température.....	113
III.3 Influence du substrat de MgO sur les propriétés diélectriques de KNN en température.....	116
III.4 Comparaison des propriétés diélectriques en température avec KTN.....	120
III.4.a Introduction.....	120
III.4.b Caractérisations chimiques et structurales.....	121
III.4.c Caractérisations diélectriques en hyperfréquences.....	122
III.4.d Comparaison des propriétés diélectriques entre 20°C et 65°C.....	125
<b>IV. Perspectives sur les dépôts par pulvérisation cathodique RF.....</b>	<b>127</b>
<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>133</b>
<i>CHAPITRE IV : Synthèse et caractérisation de couches minces de la phase KNN TTB.....</i>	<i>135</i>
<b>Introduction.....</b>	<b>137</b>
<b>I. Etude des conditions de dépôt des couches minces par ablation laser et caractérisations physicochimiques.....</b>	<b>138</b>
I.1. Introduction.....	138
I.2. Influence de la cible et de son mode de frittage (SPS ou classique).....	140
I.3. Influence de la température de dépôt.....	143
I.3.a Dépôts à partir de la cible _SPS_1.....	143
I.3.b Dépôts à partir de la cible _SPS_2.....	144
I.4. Influence de la distance cible-substrat.....	146
I.5. Dépôt des couches sur substrats de SrTiO <sub>3</sub> .....	148
<b>II. Caractérisations des propriétés de la phase TTB.....</b>	<b>151</b>
II.1. Caractérisation en hyperfréquences.....	151
II.1. Caractérisation à basses fréquences.....	154
<b>III. Dépôts par pulvérisation cathodique RF.....</b>	<b>158</b>
III.1. Synthèse et caractérisation des couches minces.....	158
III.2. Caractérisations en hyperfréquences.....	160
<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>163</b>
<i>CHAPITRE V : Modélisation, réalisation et mesures d'une antenne boucle à fente reconfigurable imprimée sur une couche mince ferroélectrique de K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub>.....</i>	<i>165</i>
<b>Introduction.....</b>	<b>167</b>
<b>I. Modélisation de l'antenne.....</b>	<b>168</b>
I.1 Choix de la géométrie de l'antenne agile imprimée sur couches minces de KNN et contraintes technologiques.....	168



I.2 Géométrie et performances initiales de l'antenne .....	170
I.2.a Géométrie initiale de l'antenne .....	170
I.2.b Performances initiales de l'antenne .....	172
I.3 Optimisation de la géométrie.....	174
I.3.a Optimisation des positions, dimensions et nombres de condensateurs .....	174
I.3.b Etudes de sensibilité de la structure antennaire .....	180
I.3.c Modification de la structure pour faciliter sa fabrication et les mesures .....	183
I.4 Résultats des simulations.....	184
Conclusion .....	187
<b>II. Fabrication de l'antenne.....</b>	<b>188</b>
II.1 Dépôt et caractérisation des couches minces de KNN .....	188
II.2 Procédé de microgravure laser .....	189
II.3 Photolithographie et gravure chimique .....	192
II.4 Support de mesure .....	192
<b>III. Mesure de l'antenne .....</b>	<b>194</b>
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>197</b>
<i>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</i>	<i>199</i>
<i>ANNEXES.....</i>	<i>207</i>
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</i>	<i>229</i>

# **INTRODUCTION GENERALE**



Les matériaux ferroélectriques sont, depuis la seconde guerre mondiale, étudiés pour leur grande variété de propriétés (piézoélectricité directe et inverse, pyroélectricité, permittivité élevée, effet d'hystérèse de la polarisation avec l'application d'un champ électrique...). En effet, ces matériaux multifonctionnels, dans de nombreux cas de structure perovskite ou dérivée, montrent un intérêt pour des applications dans des domaines très variés, dont la microélectronique. Un axe important de recherche pour l'émergence de nouvelles technologies concerne la miniaturisation des systèmes. Elle a rendu possible l'industrialisation de dispositifs multi-usages, notamment en télécommunications, tels que les téléphones portables proposant de plus en plus de fonctionnalités (téléphonie, connexion internet 4G, wifi, GPS,...). Les oxydes ferroélectriques apportent une solution permettant d'allier miniaturisation et reconfigurabilité dans les dispositifs pour les télécommunications [1], [2] pouvant permettre de continuer ces avancées technologiques. D'une part, leur forte permittivité et le contrôle de leur préparation en couches minces, sont en soi des facteurs de miniaturisation. D'autre part, la possibilité de faire varier leurs propriétés diélectriques par l'application d'un champ électrique permet de diminuer le nombre de dispositifs dans un système en les remplaçant par des dispositifs reconfigurables, entraînant ainsi une miniaturisation d'autant plus importante.

Aujourd'hui encore, le matériau ferroélectrique le plus utilisé est le  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT) pour un très grand nombre d'applications [3]. Si ses excellentes propriétés piézoélectriques en font sa bonne réputation, le matériau comporte malheureusement du plomb dans sa composition. L'utilisation de cet élément hautement toxique se voit aujourd'hui de plus en plus régulée, notamment par des directives comme la directive européenne RoHS (Restriction of Hazardous Substances) [4]. Ainsi, des efforts sont faits dans la communauté scientifique pour trouver une alternative sans plomb à ce matériau. Parmi les solutions proposées, le matériau  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  (KNN) se présente comme un excellent candidat [5], [6]. Il démontre en effet des propriétés piézoélectriques intéressantes [7] et à l'instar du PZT, une température de Curie élevée [8].

Bénéficiant d'une étroite collaboration, établie depuis plusieurs années, entre l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR – UMR 6226) et l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes (IETR – UMR 6164), le travail présenté dans ce manuscrit porte sur le matériau ferroélectrique KNN et sa croissance en couches minces, pour des applications en télécommunications. Ces travaux sont menés afin de répondre aux demandes actuelles de miniaturisation et de sécurisation, dans le secteur civil autant que militaire

comme le démontre l'intérêt de la Direction Générale de l'Armement (DGA) et de la Région Bretagne, financeurs de ces travaux de thèse.

L'objectif de ces travaux de thèse est l'élaboration de couches minces de  $K_xNa_{1-x}NbO_3$  (KNN), en phase perovskite et bronze de tungstène quadratique, et leur intégration dans des antennes miniatures et reconfigurables.

La pluridisciplinarité de cette thématique est couverte par la maîtrise (i) de la chimie des matériaux, notamment de leur croissance en couches minces associée à leurs caractérisations, offerte par l'ISCR et (ii) de la conception, la réalisation et la mesure de dispositifs dédiés à la caractérisation diélectrique de ces matériaux, ainsi que d'antennes, fonctionnant en hyperfréquences, accessibles à l'IETR sur les pôles de Saint-Brieuc et de Rennes.

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres. Le premier chapitre présentera les différentes notions, ainsi que l'état de l'art, relatif à ces travaux, afin de placer ces recherches dans leur contexte. Tout d'abord, les notions générales sur la piézoélectricité, la ferroélectricité et les propriétés diélectriques seront rappelées. La partie suivante s'intéressera plus en détails aux matériaux ferroélectriques, retraçant brièvement leur historique, leurs structures, leurs applications, ainsi que quelques exemples des matériaux ferroélectriques les plus notoires. Enfin ce chapitre se terminera par une troisième partie focalisée sur les matériaux et dispositifs agiles en hyperfréquences, objet principal de ce manuscrit. Un bilan de l'état de l'art sera dressé sur le matériau  $K_xNa_{1-x}NbO_3$  (KNN) et sur les différentes antennes miniatures et reconfigurables réalisées à base de matériaux ferroélectriques.

Le chapitre II sera consacré à l'exposé des protocoles expérimentaux et différentes techniques utilisés dans ce travail, pour la synthèse de matériaux ainsi que leurs caractérisations. Divisé en trois parties, ce chapitre commencera par décrire les techniques et conditions permettant le dépôt de couches minces. Cette partie relatera des techniques utilisées dans ce travail (ablation laser (PLD) et pulvérisation cathodique RF) et de la préparation des cibles et des substrats nécessaires aux dépôts. Les techniques de caractérisations structurales des couches minces seront présentées par la suite, avant une dernière partie qui décrira la réalisation des dispositifs dédiés à la caractérisation en hyperfréquences des matériaux ainsi que les conditions de mesure.

Le troisième chapitre, organisé en quatre parties, développera les différentes études du matériau KNN en phase perovskite préparé en couches minces pour des applications en

hyperfréquences. Une première partie s'intéressera aux propriétés diélectriques du matériau déposé par PLD, en fonction de la composition. L'influence du substrat (MgO vs saphir R) sur les propriétés structurales des couches, corrélées aux propriétés diélectriques, sera commentée dans une deuxième partie. La température de Curie élevée du KNN pouvant être un atout pour les dispositifs électroniques, une étude sur les propriétés diélectriques en fonction de la température des couches de KNN sera décrite dans une troisième partie. Elle comportera notamment une comparaison des propriétés avec une couche mince de  $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ , matériau ayant été étudié dans le cadre de la collaboration entre l'ISCR et l'IETR pour ce type d'applications et ayant mené à la fabrication d'une antenne agile en hyperfréquences [9]. Enfin, une quatrième partie abordera les résultats d'une pré-étude sur le dépôt de couches minces de KNN par pulvérisation cathodique, ainsi que les perspectives associées.

Le matériau KNN est généralement étudié dans sa phase perovskite. Néanmoins, dans le système K-Na-Nb-O d'autres phases existent, l'une d'elles, au moins, pouvant montrer de potentielles propriétés ferroélectriques : la phase bronze de tungstène quadratique (TTB). Le chapitre IV présentera ainsi le travail réalisé sur la phase TTB dans le système KNN. Une première partie développera les conditions permettant sa croissance en couches minces par ablation laser. Une deuxième partie s'intéressera à la caractérisation de ses différentes propriétés physiques. Enfin ce chapitre s'achèvera par les résultats obtenus sur les couches minces de KNN TTB réalisées par pulvérisation cathodique radiofréquence.

L'ultime chapitre de ce manuscrit, le chapitre V, se focalisera sur l'aspect appliqué du matériau à travers la conception, la réalisation et les mesures d'une antenne intégrant du KNN, ces trois points formant le plan de ce chapitre. Une première partie résumera le cahier des charges pour la conception et la réalisation de l'antenne, avant de retracer les étapes de conception et d'optimisation de la géométrie. Une deuxième partie, sur la réalisation de l'antenne, renseignera sur les étapes qui diffèrent de celle des dispositifs de caractérisation qui auront déjà été présentées dans le chapitre II. Enfin la dernière partie fera l'objet des résultats des mesures des antennes préparées sur substrat de saphir et de MgO.

Ce manuscrit se terminera par une conclusion générale sur ces travaux et sur les différentes perspectives qui s'en dégagent.



# **CHAPITRE I :**

## **Etat de l'art**





## Introduction

Dans ce premier chapitre seront présentés les différentes définitions et l’état de l’art des éléments abordés dans ce manuscrit. Dans un premier temps, les notions générales sur la piézoélectricité et la ferroélectricité ainsi que sur les propriétés diélectriques seront rappelées. Dans un second temps, nous retracerons les principaux aspects des matériaux ferroélectriques, leur historique, leurs structures et leurs applications avant de donner quelques exemples des matériaux les plus connus. Enfin, une dernière partie se focalisera sur l’état de l’art et les propriétés qui nous intéressent, particulièrement en lien direct avec ces travaux de thèse : les matériaux et dispositifs agiles en hyperfréquences. Nous nous attacherons en particulier à la présentation du matériau ferroélectrique  $K_xNa_{1-x}NbO_3$  (KNN), principal objet de ce manuscrit, et des différentes antennes miniatures et reconfigurables réalisées à base de matériaux ferroélectriques.

## I. Matériaux piézoélectriques et ferroélectriques : généralités

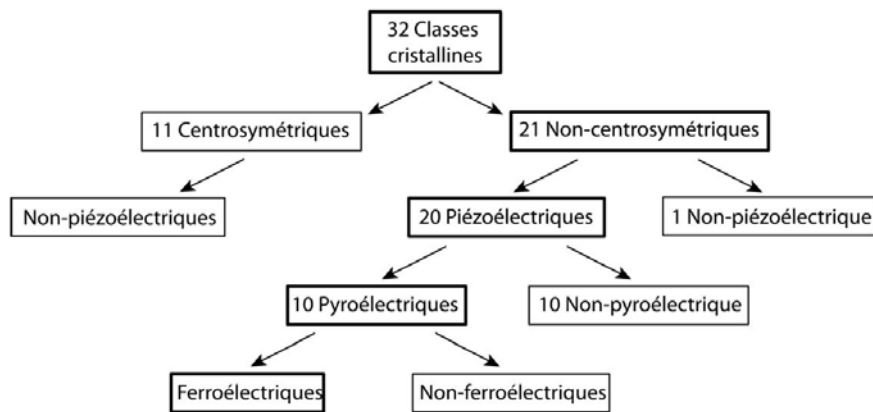
### I.1 Piézoélectricité et ferroélectricité

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains matériaux de se polariser sous l’action d’une contrainte mécanique externe (piézoélectricité directe) ou de se déformer sous l’action d’un champ électrique externe (piézoélectricité inverse). Ces deux propriétés permettent un grand nombre d’applications, autant pour des utilisations spécialisées que pour des usages grands publics dont quelques exemples sont reportés dans le Tableau I.1.

*Tableau I.1 : Exemples d’applications de matériaux piézoélectriques [10],[11]*

Piézoélectricité directe	Piézoélectricité inverse	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Capteurs de pression</li> <li>- Générateurs d’impulsions haute tension</li> <li>- Actionneur d’explosifs</li> <li>- Allumage des gaz (briquets)</li> <li>- Capteurs : microphones, hydrophones, télécommandes, accéléromètres, jauges de dureté</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transducteurs ultra-sonores de faible puissance</li> <li>- Diagnostic médical,</li> <li>- Lignes à retard</li> <li>- Filtres électromécaniques</li> <li>- Capteurs sonar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transducteurs ultra-sonores de haute puissance</li> <li>- Perçage et soudage par ultrasons</li> <li>- Projecteurs sonar</li> <li>- Moteurs piézoélectriques</li> <li>- Imprimantes jet d’encre</li> <li>- Dispositifs de positionnement : contrôle de déplacements nano- ou micrométriques (AFM et STM), micro-actionneurs</li> </ul>

Parmi les 32 classes cristallines utilisées pour répartir les matériaux, 21 ne présentent pas de centre de symétrie et sont dites non-centrosymétriques. Cette caractéristique est indispensable pour qu’un matériau puisse présenter des propriétés piézoélectriques. En effet, à l’échelle de la maille, l’action d’une commande extérieure peut entraîner la séparation du centre de gravité des charges positives et négatives entraînant un moment dipolaire et donc une polarisation. Pour les matériaux présentant un moment dipolaire permanent désordonné, cette contrainte entrainera une mise en ordre des moments et donc aussi une polarisation. Parmi les 21 classes non-centrosymétriques, 20 regroupent les matériaux piézoélectriques (Figure I.1).



*Figure I.1 : Classes cristallines associées à différentes propriétés*

Pour quantifier la piézoélectricité d’un matériau, sont généralement utilisés des coefficients piézoélectriques, ou les tenseurs correspondants, dépendant de la direction de polarisation  $i$  ou de la déformation  $j$ . Les coefficients les plus communément utilisés sont :

- $d_{ij}$  : une constante de charge qui s’exprime en C/N ou m/V
- $g_{ij}$  : une constante de tension qui s’exprime en Vm/N ou m<sup>2</sup>/C
- $e_{ij}$  : une constante piézoélectrique qui s’exprime en C/m<sup>2</sup> ou N/Vm
- $h_{ij}$  : une constante piézoélectrique qui s’exprime en C/m<sup>2</sup> ou N/Vm

S’il existe 13 modes différents de déformation dans les matériaux piézoélectriques, cinq sont usuellement utilisés pour caractériser ces matériaux, le mode longitudinal ou mode 33 ( $d_{33}$ ,  $g_{33}$ ,...), le mode transversal ou mode 31 ( $d_{31}$ ,  $g_{31}$ ,...), le mode de cisaillement ou mode 15 ( $d_{15}$ ,  $g_{15}$ ,...), le mode radial utilisé pour les disques et le mode épaisseur.

Certains matériaux piézoélectriques ont la propriété de se polariser sous l’action de la température. Ils sont appelés pyroélectriques. Parmi eux certains présentent une polarisation spontanée en l’absence de champ électrique extérieur. Ils sont appelés ferroélectriques et se caractérisent par une polarisation dont le signe est inversé par renversement du champ électrique, comme on peut le voir sur le cycle d’hystérésis (Figure I.6).

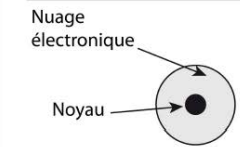
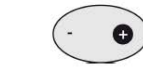
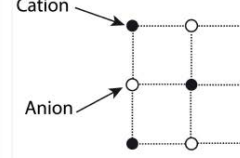
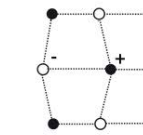
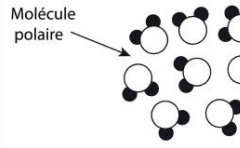
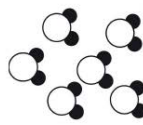
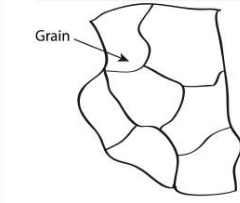
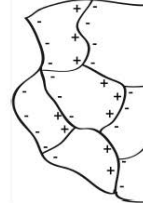
Un matériau ferroélectrique sera aussi caractérisé par sa température de Curie, en dessous de laquelle le matériau sera ferroélectrique et au-dessus de laquelle il perdra ses propriétés de ferroélectricité et sera dit paraélectrique. Nous développerons par la suite ce comportement.

Les matériaux antiferroélectriques sont des matériaux qui présentent des moments dipolaires antiparallèles. Ils sont non-ferroélectriques sous champ faible mais le deviennent lorsqu’ils sont soumis à un champ électrique important, ceci en raison de la présence de dipôles électriques alignés dans des sens opposés dans la structure. Ils trouvent une application dans la fabrication de condensateurs, et aussi aujourd’hui dans la récupération d’énergie. Néanmoins, ils possèdent généralement une permittivité diélectrique plus faible que celle des matériaux ferroélectriques et ne permettent pas d’obtenir une polarisation rémanente.

## **I.2 Polarisation et constante diélectrique**

Les milieux diélectriques ne permettent pas la conduction, ils présentent une capacité à se polariser sous l’action d’un champ électrique externe. Cette définition regroupe un grand nombre de composés, gazeux, liquides et solides, et notamment les oxydes ferroélectriques auxquels nous nous intéressons dans ce manuscrit. La polarisation obtenue avec l’application d’un champ électrique peut être provoquée par la somme de plusieurs phénomènes, tels que présentés Figure I.2 et Tableau I.2 [12].

Tableau I.2 : Description des différents types de polarisabilité au sein d'un matériau diélectrique [12]

Type de polarisation	Schéma de la polarisation		Temps de réponse	Description
	En l'absence de champ (E = 0)	Sous champ électronique (E ≠ 0)		
Electronique			10 <sup>-16</sup> à 10 <sup>-14</sup> sec	Déformations du nuage électronique autour de l'atome.
Ionique ou atomique			10 <sup>-13</sup> à 10 <sup>-10</sup> sec	Déplacements relatif d'ions de charges opposées.
Dipolaire			10 <sup>-3</sup> à 10 <sup>-19</sup> sec	Déplacements de dipôles permanents, orientations de molécules polaires.
Charge d'espace ou dite interfaciale			10 <sup>-5</sup> à 10 <sup>3</sup> sec	Déplacements de porteurs de charges libres aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains ...

La permittivité relative ou constante diélectrique  $\epsilon_r$  d'un matériau est définie comme la capacité d'un matériau à accumuler des charges par rapport au vide. Elle s'exprime selon la relation suivante :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{Eq. I.1}$$

où  $\epsilon$  est la permittivité diélectrique et  $\epsilon_0$  la constante diélectrique du vide ( $8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ). Sans précision complémentaire, dans ce manuscrit le terme « permittivité » se réfère à la permittivité relative.

Si le champ électrique est sinusoïdal, la polarisation induite dans le matériau s'établit avec un déphasage  $\delta$ . La permittivité diélectrique est alors considérée comme une grandeur complexe dépendant de la fréquence  $\omega$  du champ. Elle s'écrit donc :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_r(\omega = 0) \times e^{i\delta} \quad \text{Eq. I.2}$$

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i \epsilon''(\omega) \quad \text{Eq. I.3}$$

Avec  $\epsilon'(\omega) = \epsilon_r(\omega = 0) \times \cos(\delta)$  et  $\epsilon''(\omega) = \epsilon_r(\omega = 0) \times \sin(\delta)$  Eq. I.4

Les différents phénomènes de polarisabilité agissent à différentes échelles fréquentielles et spatiales sur les différentes contributions de la permittivité [13] en raison de l'inertie des différents types de polarisabilité.

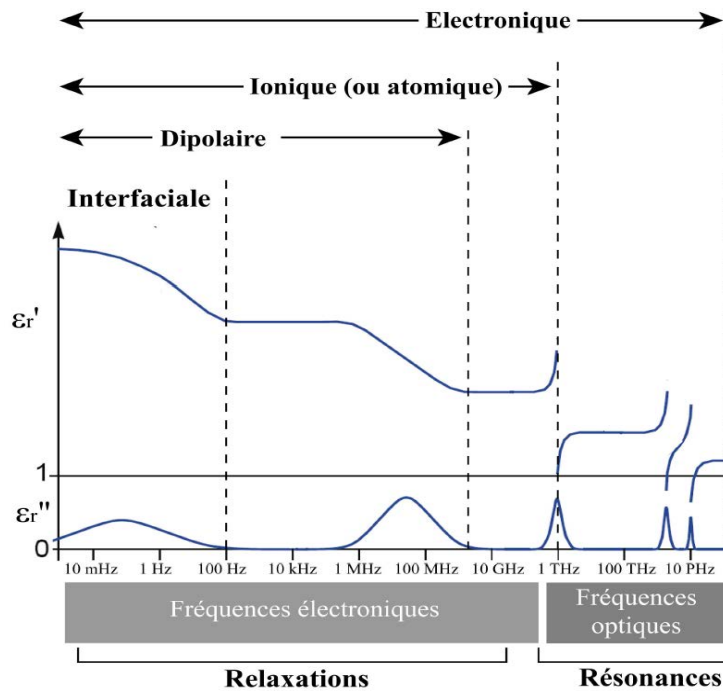


Figure I.2 : Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence associée aux différents types de polarisabilité [13]

### I.3 Température de Curie et permittivité d'un ferroélectrique

Les matériaux ferroélectriques présentent généralement une permittivité diélectrique élevée par rapport aux autres matériaux diélectriques. De plus, une permittivité diélectrique maximale est atteinte à la température de Curie  $T_c$ , liée au changement de structure lors du passage de l'état paraélectrique à l'état ferroélectrique (Figure I.3). Il existe différents types de transition (ordre-désordre ou displacive). Les phénomènes liés à cette température de transition de phase seront abordés plus en détails dans la partie II de ce chapitre, corrélés aux aspects cristallographiques des matériaux.

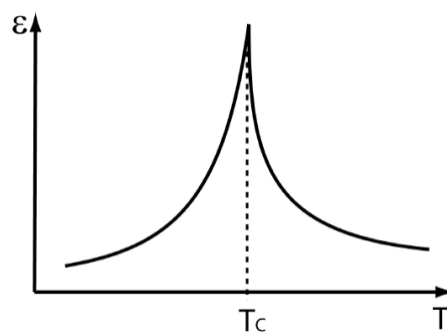


Figure I.3 : Evolution de la valeur de la constante diélectrique en fonction de la température

Au-dessus de la température de Curie ( $T > T_c$ ), la permittivité diélectrique du matériau suit une loi de type Curie-Weiss :

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{Eq. I.5}$$

### I.3.a Ordre de transition

Le comportement d’un matériau ferroélectrique à sa température de Curie va permettre de le classer parmi deux catégories. Certains matériaux ferroélectriques présentent une discontinuité de la polarisation à saturation à la température de Curie, ainsi qu’une discontinuité de l’évolution de l’inverse de la permittivité diélectrique pour une température de transition supérieure à la température  $T_0$  prédite par la loi de Curie-Weiss. Ils sont regroupés dans une première catégorie où les matériaux ferroélectriques possèdent une transition du 1<sup>er</sup> ordre. A la température de Curie, ces matériaux peuvent exister et être stables dans les deux phases et donc états : ferroélectrique et paraélectrique.

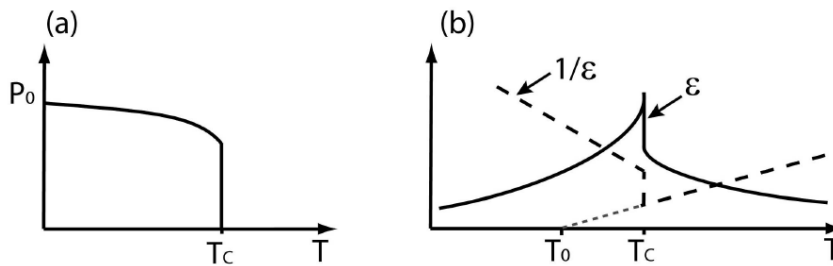


Figure I.4 : (a) Variation de la polarisation (b) Variation de la permittivité et de l’inverse de la permittivité en fonction de la température pour une transition du 1<sup>er</sup> ordre

Dans la seconde catégorie, les matériaux possédant une transition du 2<sup>nd</sup> ordre, la discontinuité dans l’évolution de ces grandeurs physiques n’est pas observée. La polarisation en fonction de la température est continue et la température déterminée par l’inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température correspond à la température  $T_0$  prédite par la loi de Curie-Weiss.

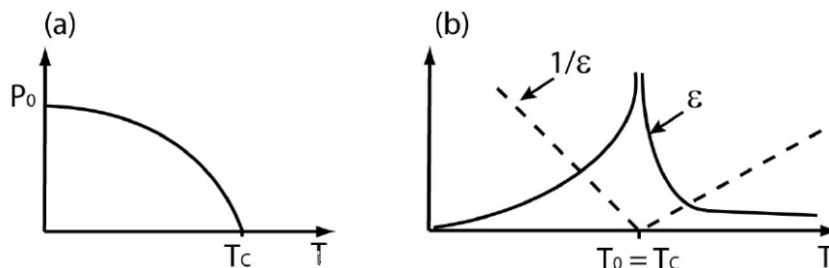
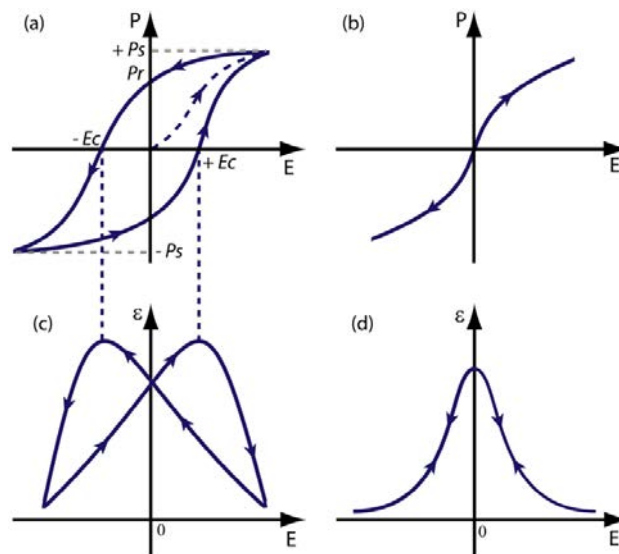


Figure I.5 : (a) Variation de la polarisation (b) Variation de la permittivité et de l’inverse de la permittivité en fonction de la température pour une transition du 2<sup>nd</sup> ordre

### I.3.b Propriétés de polarisation

Macroscopiquement, les matériaux ferroélectriques sont notamment identifiés par la présence d'un cycle d'hystérésis (Figure I.6). Les matériaux ferroélectriques sont composés de différents domaines, zones ou régions où la direction de polarisation est homogène. Lorsque le matériau ferroélectrique est soumis à l'action d'un champ électrique externe, les domaines de polarisation s'orienteront jusqu'à atteindre la polarisation à saturation ( $P_s$ ). Une polarisation rémanente ( $P_r$ ) restera malgré la suppression du champ électrique où une partie des domaines gardera l'orientation induite par le champ électrique précédemment appliqué. Pour retourner à une polarisation nulle ( $P_0$ ), l'application d'un champ électrique opposé sera nécessaire, la valeur de ce champ sera appelée champ coercitif ( $E_c$ ). La polarisation étant corrélée à la permittivité diélectrique, un cycle ouvert en « ailes de papillon » sera caractéristique de l'évolution de la permittivité en fonction du champ. Cette propriété est appelée non-linéarité de la permittivité diélectrique. Dans l'état paraélectrique, le matériau montrera une réversibilité totale de sa polarisation.



*Figure I.6 : (a) et (c) Cycle de polarisation et évolution de la permittivité diélectrique d'un matériau dans l'état ferroélectrique en fonction du champ appliqué ; (b) et (d) Cycle de polarisation et évolution de la permittivité diélectrique d'un matériau dans l'état paraélectrique en fonction du champ appliqué*

D'un point de vue macroscopique, plus on s'approche de la température de Curie, plus les propriétés généralement recherchées d'un matériau piézoélectrique/ferroélectrique seront exaltées. Les matériaux ferroélectriques avec une température de Curie proche de la température ambiante sont donc attractifs pour certains applications grand public car ils présenteront une permittivité et une agilité plus élevées. Il faut néanmoins noter que plus le matériau possède une température de Curie proche de la température ambiante, plus ses



propriétés seront sensibles aux variations de température autour de l’ambiante, entraînant un risque de désadaptation de certains types de dispositifs aux températures d’utilisation étendues.

### I.3.c Ferroélectrique relaxeur

En fonction de la fréquence appliquée, les matériaux ferroélectriques peuvent présenter deux types de comportement. Les matériaux ferroélectriques dits « classiques » montrent une variation de la permittivité diélectrique abrupte et dont le maximum se situe à une température indépendante de la fréquence, là où un matériau ferroélectrique dit « relaxeur » montre une variation moins abrupte et un décalage de la température de Curie  $T_c$  en fonction de la fréquence [14], comme présenté Figure I.7. Ceci est expliqué par différents phénomènes physiques [15], notamment dans le cas des matériaux ferroélectriques de structure perovskite [16], [17].

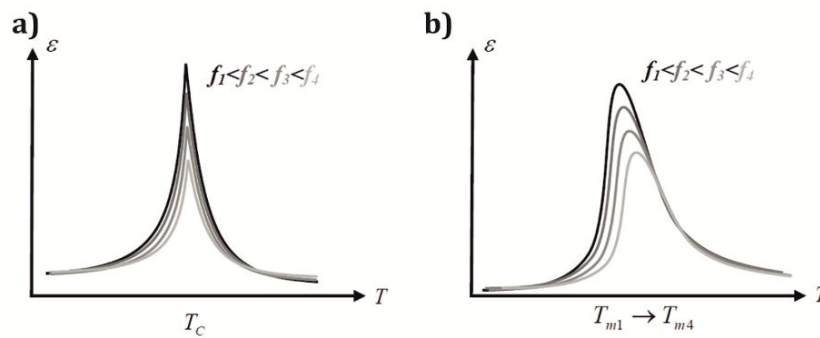


Figure I.7 : Evolution de la valeur de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences pour un matériau ferroélectrique a) classique b) relaxeur

## I.4 Agilité

En fonction du champ externe  $E_{bias}$  (exprimé généralement en V/cm ou kV/cm) appliqué au matériau diélectrique, une variation de la permittivité peut être observée. On peut donc définir une agilité (ou accordabilité) en permittivité du matériau, s’exprimant comme :

$$Agilité(\%) = \frac{\varepsilon_{0V/cm} - \varepsilon_{Emax}}{\varepsilon_{0V/cm}} \times 100 \quad \text{Eq. I.6}$$

Les propriétés des dispositifs en hyperfréquences, comme la bande de fréquence d’utilisation, découlent de la permittivité relative du matériau et de celle du substrat utilisé pour leur élaboration. Ainsi, une agilité de la permittivité du matériau permet d’obtenir une

agilité en fréquence, définie de manière analogue. Par exemple, dans le cas d’un résonateur de fréquence de résonance  $Freq$ , on a :

$$Agilité(\%) = \frac{Freq_{0V/cm} - Freq_{Emax}}{Freq_{0V/cm}} \times 100 \quad \text{Eq. I.7}$$

Bien que très fortement corrélées, les valeurs d’agilités en permittivité et en fréquence ne sont pas nécessairement similaires. Dans le cas d’un résonateur à stub, tel que développé dans ce travail, la relation entre la fréquence de résonance et la permittivité est définie selon :

$$Freq = \frac{c}{4L_r \sqrt{\epsilon_{eff}}} \quad \text{Eq. I.8}$$

avec  $c$  la célérité,  $L_r$  la longueur de résonateur à stub et  $\epsilon_{eff}$  la permittivité effective du dispositif.

## **I.5 Pertes diélectriques**

Les pertes diélectriques (ou  $\tan\delta$ ) du matériau, définies comme étant l’énergie dissipée par le matériau, correspondent au rapport des parties imaginaire et réelle de la permittivité diélectrique complexe :

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad \text{Eq. I.9}$$

Les pertes dans les matériaux ferroélectriques constituent l’un des problèmes majeurs à leur utilisation dans un grand nombre d’applications. Si des recherches sont toujours menées pour déterminer l’origine de ces pertes (afin de les limiter), il existe encore des zones d’ombre sur l’origine de ces pertes. Les pertes sont classées en deux types : les pertes extrinsèques et les pertes intrinsèques [1], [2].

### **I.5.a Pertes extrinsèques**

Les pertes d’origine extrinsèque sont les pertes liées aux interfaces, à la géométrie du matériau et à ses défauts. Elles diffèrent généralement beaucoup d’un échantillon à l’autre. Entre un monocristal et un échantillon polycristallin, en couche mince ou massique, ces pertes peuvent grandement différer [2], [18]. Des études les établissent un ordre de grandeur supérieur dans le cas des couches minces à celles des monocristaux. En couche mince donc, une grande partie des pertes peut généralement être directement associée aux pertes

extrinsèques. Si l’interface entre le dispositif de mesure et la couche mince, ou bien entre la couche mince ferroélectrique et le film métallique joue un rôle important, les défauts présents dans le film tels que les impuretés, les lacunes, les joints de grain et défauts d’empilement sont aussi responsables de ces pertes. C’est la raison pour laquelle l’optimisation de la préparation des couches minces, de leur microstructure et de la composition est essentielle en vue d’une application.

L’effet Schottky est un mécanisme de conduction utilisé pour expliquer les pertes induites par un champ électrique, principalement à haute température, au niveau de l’interface entre le matériau et le film métallique utilisé comme électrode. Il permet notamment de montrer l’importance du choix de l’électrode pour optimiser le dispositif.

L’effet Poole-Frenkel corrélé aux défauts dans la structure évoqués précédemment (lacunes, impuretés, microstructure, ...) considère la création de niveaux donneurs et accepteurs d’électrons pouvant se déplacer lors de l’application d’un champ électrique et créer un courant, comme cela a pu être démontré pour des matériaux ferroélectriques tels que le  $\text{BaSrTiO}_{3-x}$  [19].

#### I.5.b Pertes intrinsèques

Si, comme nous venons de le voir, les pertes extrinsèques peuvent être réduites en optimisant le matériau, une partie des pertes est attribuée à la nature même du matériau. Ces pertes appelées pertes intrinsèques correspondent aux pertes diélectriques que l’on peut mesurer sur un monocristal « parfait » du matériau. Les facteurs influençant ces pertes sont les interactions et transferts d’énergie entre l’onde électromagnétique et les déplacements au sein du réseau cristallin. Plusieurs mécanismes d’amortissement sont évoqués pour expliquer les pertes observées aux fréquences élevées : mode mou, résonance, transfert d’énergie. Ainsi les pertes diélectriques sont généralement plus importantes aux fréquences plus élevées. De manière générale, ces pertes intrinsèques sont proportionnelles à la fréquence et à la température à laquelle elles sont mesurées [2], [20].

## **II. Les matériaux ferroélectriques**

### **II. 1 Historique**

En 1880, les frères Jacques et Pierre Curie ont découvert le phénomène de piézoélectricité directe à partir des cristaux de blende, chlorate de soude, boracite, tourmaline, quartz, calamine, topaze, acide tartrique, sucre, et sel de Seignette (ou sel de Rochelle)  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$  [21]. Le principe de la piézoélectricité inverse fut découvert par la suite, ayant été suggéré par Lippmann en 1881 [22].

Il a fallu ensuite attendre la conférence de l’American Physical Society de Washington de 1920 pour que le phénomène de ferroélectricité soit présenté par l’existence d’une polarisation spontanée dans le Sel de Seignette par Joseph Valasek dont la version complète fut publiée en janvier 1921 dans le journal *Physical Review* [23]. Le terme ferroélectricité, choisi par analogie avec le ferromagnétisme, fut lui introduit entre 1935 et 1940 par Hans Muller à travers une étude phénoménologique théorique complète de la ferroélectricité dans le sel de Seignette [24]–[27].

Si aujourd’hui de nombreux matériaux sont étudiés pour leurs propriétés ferroélectriques, ce fut la seconde guerre mondiale et le manque d’approvisionnement en mica, très largement utilisé dans les technologies militaires, qui incita les études sur le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  [28]. La découverte de ses propriétés captiva la communauté scientifique dans le monde entier [29]–[32], créant un essor de la recherche sur les matériaux ferroélectriques [33], et notamment les matériaux ferroélectriques de structure perovskite.

### **II.2 Structure perovskite**

#### **II.2.a Aspect cristallographique**

Les matériaux à structure perovskite ont montré un grand nombre de possibilités d’utilisations découlant de leurs propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques. La structure perovskite, idéalement cubique (groupe d’espace  $Pm3m$  et  $a_c \approx 4$  Å) a pour formule  $\text{ABO}_3$  où A est un cation de grande taille et peu chargé ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , ...) pouvant occuper des sites cuboctaédriques de coordinence 12, et B un cation ( $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , ...) occupant des sites octaédriques de coordinence 6. Les octaèdres  $\text{BO}_6$

forment un réseau tridimensionnel liés par leurs sommets. Les ions  $A^{x+}$  occupent les sommets,  $B^{y+}$  le centre, et  $O^{2-}$  les centres de chaque face du cube, respectivement (Figure I.8).

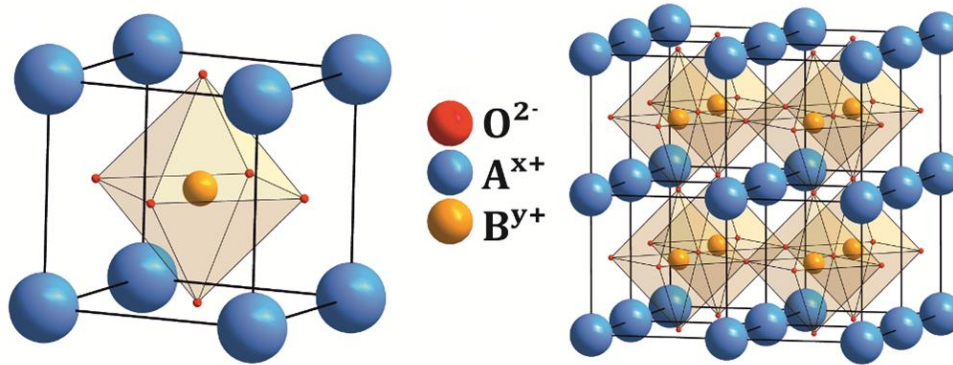


Figure I.8 : Représentation de la structure perovskite (maille cubique)

En raison de la différence d'électronégativité des cations ( $A^{x+}$  et  $B^{y+}$ ) et des anions ( $O^{2-}$ ) et des rayons ioniques, des déformations de la structure idéalement cubique peuvent être observées. Plus le caractère ionique  $\bar{\chi}$  de la liaison entre les cations et l'oxygène sera fort, plus la structure sera stable. Ce caractère est décrit par la formule suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad \text{Eq. I.10}$$

où  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B, et les atomes d'oxygène.

Le facteur de Goldschmidt, ou facteur de tolérance  $t$ , permet d'étudier la stabilité de la structure en fonction des rayons ioniques. Il se définit selon la formule suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Eq. I.11}$$

où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont les rayons ioniques des ions A, B et oxygène.

La structure perovskite est généralement stable pour un facteur  $t$  compris entre 0,88 et 1,09 environ. Dans le cas où le facteur  $t$  est égal à 1, la structure est cubique. Autrement, pour conserver les liaisons cation-oxygène, les octaèdres vont subir des rotations et distorsions.

Il existe un grand nombre de composés à structure perovskite, de composition différente mais remplissant ces conditions de stabilité. Lorsque le cation B est assez gros pour occuper intégralement les sites octaédriques alors que le cation A est plus petit que le site cuboctaédrique dans lequel il est situé, la structure va se déformer par une rotation des

octaèdres et le cation A va pouvoir se déplacer hors de son site. Cela permet de réduire les distances A-O et ainsi d'abaisser la coordinence du cation A. Dans ce cas, un facteur  $t$  inférieur à 1 est obtenu. Un exemple de ce phénomène peut être représenté par le matériau  $\text{BiFeO}_3$  où les octaèdres tournent selon un axe d'ordre 3 et les cations A et B se déplacent suivant cet axe [34].

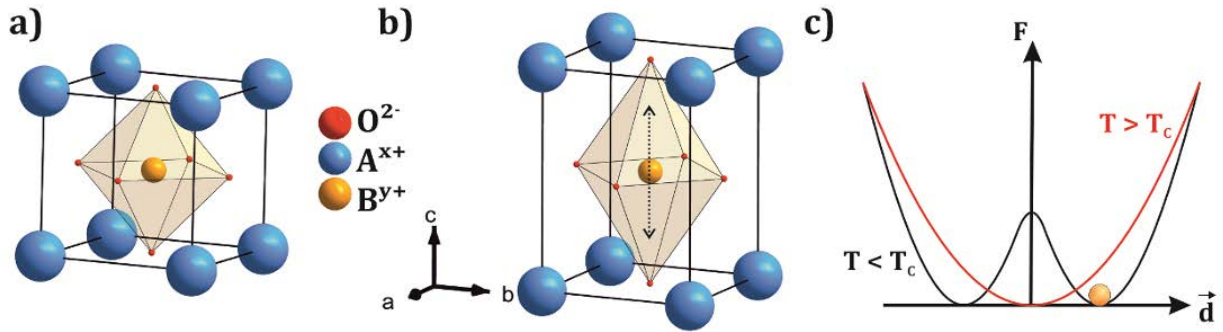
Dans le cas maintenant où le cation A va totalement occuper le site cuboctaédrique, alors le cation B sera cette fois plus petit que son site octaédrique. Il aura donc la possibilité de se déplacer le long des axes de symétrie principaux. Cela permet de diminuer des distances B-O et donc sa coordinence. Dans ce cas, un facteur  $t$  supérieur à 1 est obtenu. C'est le cas par exemple des composés  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$ . Cette situation est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique.

### II.2.b Transition ferro-paraélectrique

La structure de type perovskite est rencontrée dans de nombreux matériaux ferroélectriques. La majorité des matériaux à structure perovskite présentent une transition structurale ferroélectrique-paraélectrique de type displacive à la température de Curie  $T_c$ . La diminution de la température entraîne un abaissement de la symétrie cristalline. Passant d'une maille de haute symétrie (symétrie cubique) dans son état paraélectrique, à une maille de plus basse symétrie et pouvant être non-centrosymétrique, cela peut entraîner une polarisation spontanée  $P_s$  suivant un axe cristallographique.

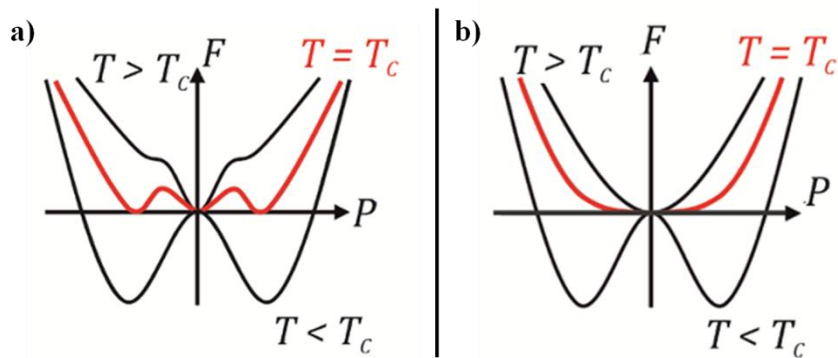
Thermodynamiquement, l'énergie libre du système en fonction de la polarisation de cette transition est expliquée par la théorie de Landau, complétée par la suite par Devonshire [35], [36]. L'évolution de l'énergie libre en fonction de la polarisation liée à la position de l'atome central dans le cas d'une transition ferroélectrique-paraélectrique displacive dans une maille perovskite est présentée Figure I.9. Pour différents types de transition, il est possible de trouver des explications détaillées de cette théorie dans la littérature [37].

A haute température, dans l'état paraélectrique donc, l'énergie libre de la structure est minimale pour l'atome B positionné au centre de l'octaèdre régulier d'atomes d'oxygène. A plus basse température, lorsque le matériau est dans son état ferroélectrique, l'atome B possède deux positions stables dans l'octaèdre suivant un axe particulier (axe dépendant de la structure). Ces positions stables correspondent à des puits de potentiel où l'énergie libre est minimale.



*Figure I.9 : (a) Représentation de la structure dans sa phase paraélectrique (cubique) ; (b) représentation de la structure dans sa phase ferroélectrique (ici quadratique) ; (c) variation de l'énergie libre en fonction de la polarisation dans la phase ferroélectrique (noir) et paraélectrique (rouge)[37]*

Lors de la transition de phase, les matériaux présentant une transition d'ordre 1 sont, comme décrit précédemment, stables dans leur état paraélectrique et ferroélectrique à la température de Curie. D'un point de vue énergétique, on observera alors à  $T_c$  trois puits de potentiels. Pour une transition du 2<sup>nd</sup> ordre, la transition étant continue, l'évolution du passage d'un puits de potentiel à deux se fera elle aussi de manière continue, comme représenté dans la Figure I.10.



*Figure I.10 : Variation de l'énergie libre en fonction de la polarisation à différentes températures pour une transition a) du 1<sup>er</sup> ordre b) du 2<sup>nd</sup> ordre [38]*

Il existe aussi pour les matériaux ferroélectriques un autre type de transition, appelé transition ordre-désordre, correspondant à une mise en ordre des moments dipolaires initialement présents dans la maille. Cette mise en ordre ne s'accompagne pas d'un changement structural. Néanmoins, d'un point de vue macroscopique, elle donne lieu à une polarisation comme présentée précédemment.

## **II.3 La structure de type bronze de tungstène quadratique ou « TTB »**

### II.3.a Aspect cristallographique

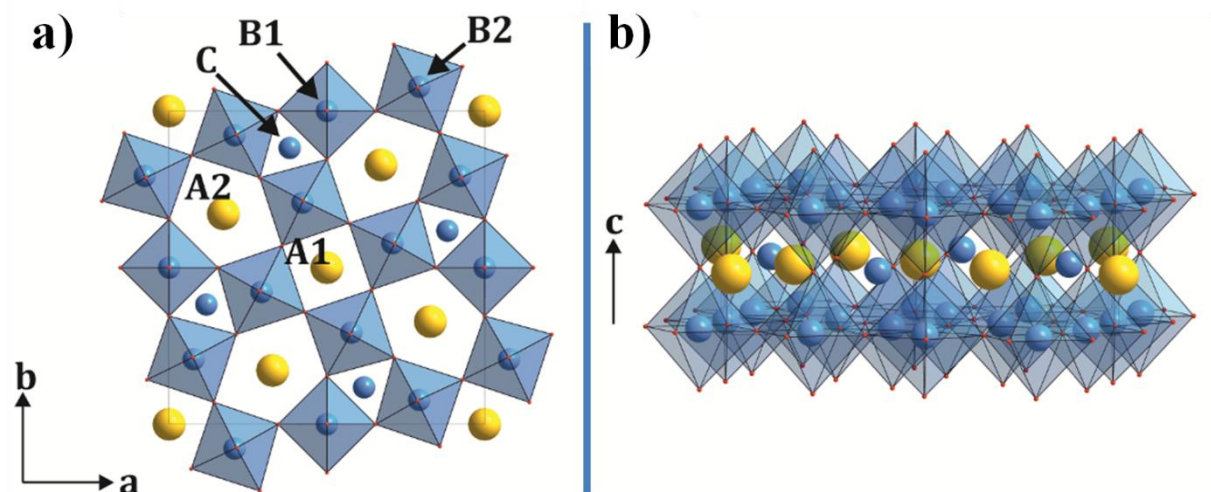
Les « bronzes de tungstène » sont les composés d’une large famille de tungstates, vanadates, molybdates, titanates et niobates d’éléments alcalins (K, Na, Cs) et alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) ainsi que des oxyfluorures et fluorures. Le terme trouve son origine dans le composé  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $x \approx 0,1$ ) présentant une couleur métallique (d’où le terme bronze) qui fut obtenu en 1823 par F. Wöhler par la réduction d’un mélange de  $\text{Na}_2\text{WO}_3$  et  $\text{WO}_3$  [39]. Ces composés cristallisent en 3 structures-types [40] :

- La structure bronze de tungstène perovskite lacunaire dont le réseau d’octaèdres forme des tunnels de section carrée
- La structure bronze de tungstène quadratique à laquelle nous nous intéressons particulièrement dans ce manuscrit (nommée en anglais tetragonal tungsten bronze ou TTB). Elle fut déterminée pour la première fois à partir de monocristaux de  $\text{K}_{0,57}\text{WO}_3$  et  $\text{Na}_{0,57}\text{WO}_3$  par A. Magnéli [41].
- La structure bronze de tungstène hexagonale formant des tunnels de section triangulaire et hexagonale

La formule générale de la structure TTB peut s’écrire  $(\text{A}1)(\text{A}2)_2\text{C}_2(\text{B}1)(\text{B}2)_4\text{O}_{15}$ .

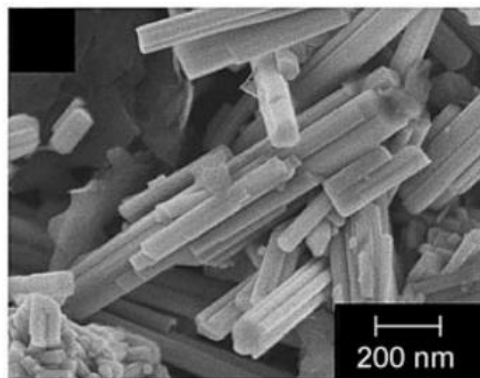
Elle est formée d’une ossature d’octaèdres  $\text{B}1\text{O}_6$  et  $\text{B}2\text{O}_6$  (avec B1 et B2 des ions de valence 4+, 5+, 6+, de rayon ionique compris entre 0,50 et 0,80 Å, généralement des métaux de transition de type Nb, Ta, W...) joints entre eux par les sommets. Ces octaèdres permettent de définir trois types de sites ou tunnels de section carrée (sites cristallographiques A1), pentagonale (sites cristallographiques A2) et triangulaire (sites cristallographiques C). Le site A1 est un site cuboctaédrique de coordinence 12, allongé suivant l’axe  $c$ , et le site A2 forme une bipyramide à base pentagonale tronquée au sommet de coordinence 15. Ces deux sites peuvent accueillir des cations de grande taille monovalents ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , ...), divalents ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , ...) ou encore trivalents ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , ...). Une étude de J. Ravez *et al.* publiée en 1972 a montré que les rayons ioniques des alcalino-terreux insérés dans ces sites A1 et A2 de niobates avaient une forte influence sur la température de Curie des matériaux à structure TTB [42]. Enfin le site C, un prisme trigonal tricappé de coordinence 9 ne peut accueillir des cations de petite taille tels que  $\text{Li}^+$ . Ils se retrouveront aussi facilement inoccupés.





*Figure I.11 : Vues a) dans le plan (001) et b) le long de l'axe c de la structure quadratique des bronzes de tungstène [10]*

Comme il est possible de l'observer sur la Figure I.11, le paramètre de maille  $c$  correspond à la hauteur d'un octaèdre, soit proche de 4 Å. Les paramètres  $a$  et  $b$  se situent autour de 12,5 Å [43]. La différence entre le paramètre de maille  $c$  et les paramètres de maille  $a$  et  $b$  implique une forte anisotropie de la structure, qui macroscopiquement se répercute dans la forme des cristaux obtenus (Figure I.12), et ainsi généralement, une forte anisotropie des propriétés.



*Figure I.12 : Micrographie de cristaux de TTB observés par microscopie électronique à balayage [44]*

### II.3.b Propriétés de la phase TTB

Souvent moins étudiée que la phase perovskite, notamment en raison de la complexité de sa structure, la phase TTB n'en est pas pour autant moins intéressante au niveau de ses propriétés. M. H. Francombe et B. Lewis ont établi un lien entre les distorsions du réseau cristallin de cette structure et ses propriétés ferroélectriques [45] mises en évidence par G. Goodman en 1953 [46]. Dans le système K-Li-Nb-O (KLN) par exemple, une étude sur

monocristal de structure TTB a montré un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  élevé, égal à 52 pC/N tout comme la polarisation de 25-30  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  [47]. Dans ce même système, de récents travaux ont permis l’obtention d’une permittivité diélectrique de 400 à 1 KHz pour une couche mince de TTB préparée par la technique d’ablation laser [48]. Des matériaux de structure TTB présentent aussi d’autres caractéristiques comme des propriétés photocatalytiques ou encore des propriétés optiques particulières. Ces propriétés optiques ont par exemple été étudiées pour des applications LEDs avec une structure KLN dopée avec des éléments de type terre-rare [49], [50].

## **II.4 Intérêts et propriétés des couches minces**

Pour de nombreuses applications, pouvoir réaliser des dispositifs de petites dimensions et de faible masse est un enjeu important. Dans cette optique, l’utilisation de matériaux déposés en couche mince est une solution actuellement largement déployée dans une vaste gamme de domaines. Le terme « couche mince » désigne un matériau solide sous forme de film recouvrant un support appelé substrat. Si le terme couche mince est parfois employé pour des couches de quelques micromètres, on parlera généralement dans ce cas de couche épaisse afin de réserver le terme « couche mince » aux films dont l’épaisseur est comprise entre quelques dizaines de nanomètres et 1  $\mu\text{m}$  environ. En deçà de la dizaine de nanomètres, le terme « couche ultramince » sera généralement utilisé.

Du fait de leur faible épaisseur, de manière analogue aux nanoparticules [51], [52], la mise en forme en couches minces peut entraîner une modification des propriétés des matériaux par rapport aux mêmes matériaux à l’état massif. Pour les matériaux ferroélectriques, la température de Curie peut par exemple différer d’une centaine de degrés [53], [54]. La valeur permittivité relative est également affectée par l’épaisseur de la couche comme cela a pu être présenté par H.-C. Li *et al.* avec  $\text{SrTiO}_3$  (Figure I.13 [55]). En raison du caractère quasi bidimensionnel, certains effets d’interface notamment avec le substrat peuvent devenir prépondérants, l’effet des contraintes en particulier [56], [57].

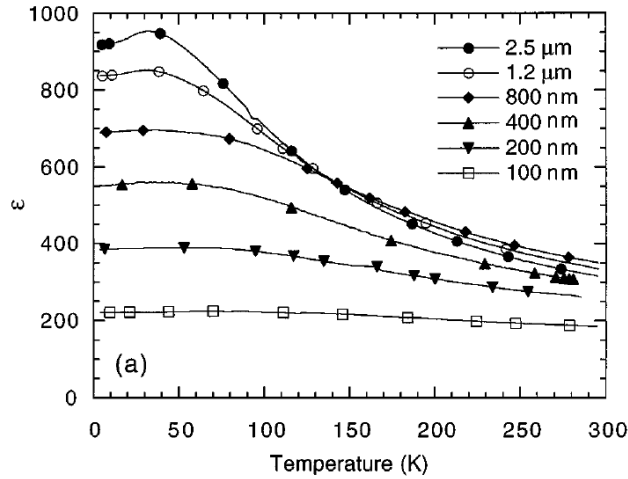


Figure I.13 : Permittivité relative hors plan de couches minces de différentes épaisseurs de  $\text{SrTiO}_3$  déposées sur  $\text{SrRuO}_3/\text{LaAlO}_3$  [55]

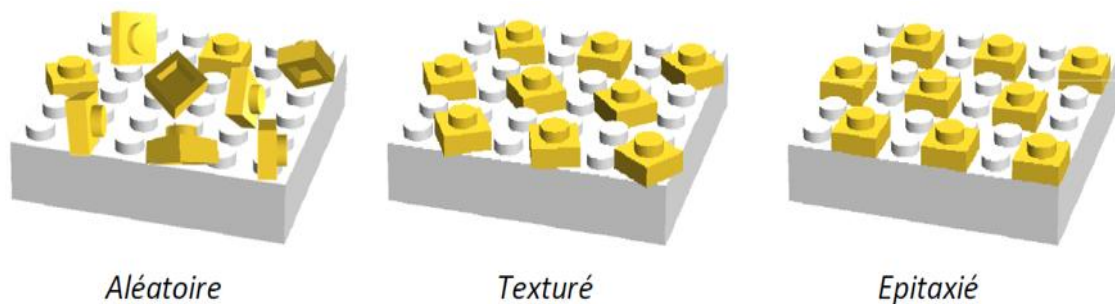
Il existe une grande variété de substrats pouvant être utilisés et ils seront généralement sélectionnés en fonction de l'application souhaitée, de par leurs propriétés électriques (forte permittivité, bonne conductivité), optiques (transparence), mécaniques (souples, durs, résistants, avec un faible coefficient de dilation thermique), chimiques (chimiquement stable ou au contraire facilement attaquant) et pour leur coût. Le substrat aura aussi une influence sur les propriétés mécaniques (effets de contraintes) et la composition (effets d'interdiffusion) de la couche elle-même. Enfin, dans le cas des matériaux ferroélectriques, comme nous l'avons présenté précédemment, les propriétés du matériau sont anisotropes et l'orientation des grains peut donc avoir une influence majeure sur ses propriétés. Le choix du substrat selon sa structure cristalline sera donc, dans de nombreux cas, de première importance, étant l'un des facteurs principaux permettant d'obtenir une organisation des grains et une orientation préférentielle.

On peut définir un désaccord de paramètres de maille entre le substrat et le matériau déposé, généralement exprimé par le désaccord ou mismatch  $\Delta a$ , calculé de la manière suivante :

$$\Delta a(\%) = \frac{a_f - a_s}{a_s} \times 100 \quad \text{Eq. I.12}$$

avec  $a_f$  le paramètre de maille du matériau constituant le film et  $a_s$  celui du substrat. Plus le désaccord sera faible, plus la couche pourra présenter une croissance épitaxiale, terme défini ci-après. De plus, si  $a_f < a_s$  le substrat exercera sur la couche mince des contraintes extensives. A l'inverse, lorsque  $a_f > a_s$  il exercera des contraintes compressives.

Lorsque l’on obtient une croissance avec une orientation aléatoire des grains du matériau déposé sur le substrat, on qualifiera généralement la couche comme étant de qualité polycristalline. Néanmoins, une croissance polycristalline peut déjà montrer l’apparition d’une ou plusieurs orientations préférentielles (croissance majoritairement selon l’un des axes cristallographiques). Lorsque la croissance des grains est réalisée suivant un axe bien précis, on obtiendra alors une couche appelée texturée. Enfin lorsque les grains s’orienteront tous selon trois axes, organisés selon les axes du substrat, une croissance épitaxiale sera obtenue. Dans un cas de croissance épitaxiale « idéale », le matériau en couche mince pourra présenter des propriétés proches de celles obtenues sur un monocristal. Les différents types de croissance sont illustrés ci-dessous (Figure I.14).



*Figure I.14 : Représentation schématique des différents types de croissance des couches minces [38]*

Il existe de nombreuses méthodes de dépôts de couches minces présentant différents avantages et inconvénients. Des méthodes physiques telles que la pulvérisation cathodique et l’ablation laser sur lesquelles nous reviendrons dans le chapitre suivant, mais aussi des voies chimiques, sol-gel, que ce soit par dip-coating, par spin-coating, ou par des méthodes moins utilisées en chimie du solide telle que la technique de Langmuir-Blodgett, pour obtenir des monocouches.

## **II.5 Applications des matériaux ferroélectriques**

Grâce à leurs nombreuses propriétés (piézoélectriques, pyroélectriques, diélectriques à forte permittivité) et la commandabilité de celles-ci, les matériaux ferroélectriques sont considérés dans de nombreuses applications. La possibilité de les préparer en couches minces, par voie céramique ou sous forme de monocristal leur confère un avantage certain suivant l’application visée. Le Tableau I.3 regroupe des applications des matériaux ferroélectriques en précisant la propriété visée pour l’application.

*Tableau I.3 : Exemples d’applications des matériaux ferroélectriques suivant les propriétés utilisées [10], [58]*

<b>Commandes extérieures</b>	<b>Caractéristiques et propriétés physiques recherchées</b>	<b>Applications</b>
	Grande permittivité	Condensateurs à fortes capacités et ou couches minces
Contrainte mécanique	Piézoélectricité directe	Capteurs de mouvement
Champ électrique	Piézoélectricité inverse	Micromoteurs
Température	Pyroélectricité et sensibilité aux températures	Thermomètres DéTECTEURS infrarouges Microélectronique
	Absorption des ondes électromagnétiques, pertes diélectriques importantes sur une large gamme fréquentielle	Filtres Revêtements antiradars Peinture absorbante (four micro-onde)
	Emission et réception d'ondes	Antennes (satellites, wifi, téléphones portables)
	Réflexion d'ondes	Déphaseurs Lignes de propagation
Champ électrique	Ferroélectricité : cycle d'hystérésis et polarisation rémanente	Mémoires (FeRAM© : Ferroelectric Random Access Memory[59])
Champ électrique	Accordabilité de la permittivité	Condensateurs accordables, filtres et résonateurs en hyperfréquences

Nous reviendrons plus en détails sur les dispositifs agiles en fréquence qui font l’objet de cette thèse.

## **II.6 Exemples de matériaux ferroélectriques**

Il existe une grande variété de matériaux ferroélectriques que nous illustrerons par quelques exemples associés à leurs propriétés. Nous nous intéresserons aux matériaux de type oxydes céramiques. Bien que des matériaux organiques tels que le polyvinylidène fluoride (PVDF) puissent présenter de forts intérêts pour des applications en électronique [60], tels que les dispositifs à mémoires non-volatiles [61], [62], ou les cellules photovoltaïques organiques [63], leur tenue en température reste souvent un facteur limitant et leur permittivité généralement inférieure à celle des matériaux ferroélectriques inorganiques, raisons pour lesquelles ils ne sont pas considérés comme de bons candidats pour les applications en hyperfréquences [64].

Le matériau  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (PZT) est lui principalement connu pour être depuis longtemps le matériau piézoélectrique le plus utilisé [65] et conserve encore ce titre par son intérêt dans de nombreuses applications dans l’industrie, les sciences, la médecine, le

transport et la communication, et ce malgré la présence de plomb dans sa composition [3], [66]. Sa réputation est notamment due à un coefficient piézoélectrique important pouvant aller jusqu’à des valeurs de 779 pm/V pour un matériau PZT dopé [67] et une faible dépendance aux variations de température [68].

Si le matériau PZT est souvent considéré comme une famille en soi de par ses propriétés particulièrement intéressantes et le grand nombre de compositions associées, il fait partie d’une famille encore plus grande : les titanates. Parmi les grands représentants de cette famille, citons les matériaux BaTiO<sub>3</sub> (BTO), SrTiO<sub>3</sub> (STO) (paraélectrique à température ambiante) et leurs dérivés comme Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BST). BaTiO<sub>3</sub> est, comme mentionné précédemment, l’un des premiers matériaux ferroélectriques qui a attiré l’attention de la communauté scientifique sur les propriétés ferroélectriques et de nombreuses études se sont intéressées à ses potentielles propriétés de ferroélectrique relaxeur [69]. S’il a pu en partie être délaissé pendant un temps, c’est depuis les travaux de Liu et Ren en 2009 [70] que le matériau a trouvé un regain d’intérêt avec la composition (1-x)Ba(Ti<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>)O<sub>3</sub>-x(Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>)TiO<sub>3</sub> permettant d’obtenir un fort coefficient piézoélectrique d<sub>33</sub> = 620 pC/N. Suite à ces travaux, de nombreuses études ont été menées sur ce matériau [28], [71], aujourd’hui considéré comme un candidat potentiel au remplacement du matériau PZT [5]. Un composé voisin, Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BST), est lui notamment connu pour l’évolution de sa température de Curie quasiment linéaire en fonction du ratio Ba/Sr [72], [73], et ses caractéristiques diélectriques en hyperfréquences [74], [75] sur lesquelles nous reviendrons plus en détail dans la partie III.

La famille des niobates est une autre grande famille de matériaux ferroélectriques. Cette famille contient notamment les matériaux ferroélectriques LiNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub> (anti-ferroélectrique), KNbO<sub>3</sub> et leurs dérivés. Le système KNbO<sub>3</sub> a été étudié au laboratoire [10] mais pour les applications en hyperfréquences, son dérivé, KTa<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (KTN) a fait l’objet de plusieurs thèses dans le cadre de la collaboration entre l’Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR UMR - 6226) et l’Institut d’Electronique et de Télécommunication de Rennes (IETR UMR - 6164) [9], [38], [58], [76]–[78], grâce à la possibilité de moduler sa température de Curie en modifiant sa composition. Enfin dans ce manuscrit, le matériau auquel nous nous intéresserons plus spécifiquement est le niobate K<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> (KNN), dont la structure cristallographique et les propriétés seront décrites dans ce chapitre.

Ces matériaux ne sont qu’une illustration du grand nombre de matériaux ferroélectriques que l’on peut étudier. Ne considérant que le modèle de la structure perovskite, de nombreuses compositions contenant différents alcalins (Li, Na, K, ...), alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba, ...) et métaux (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Sn, Pb, ...) permettent d’obtenir la

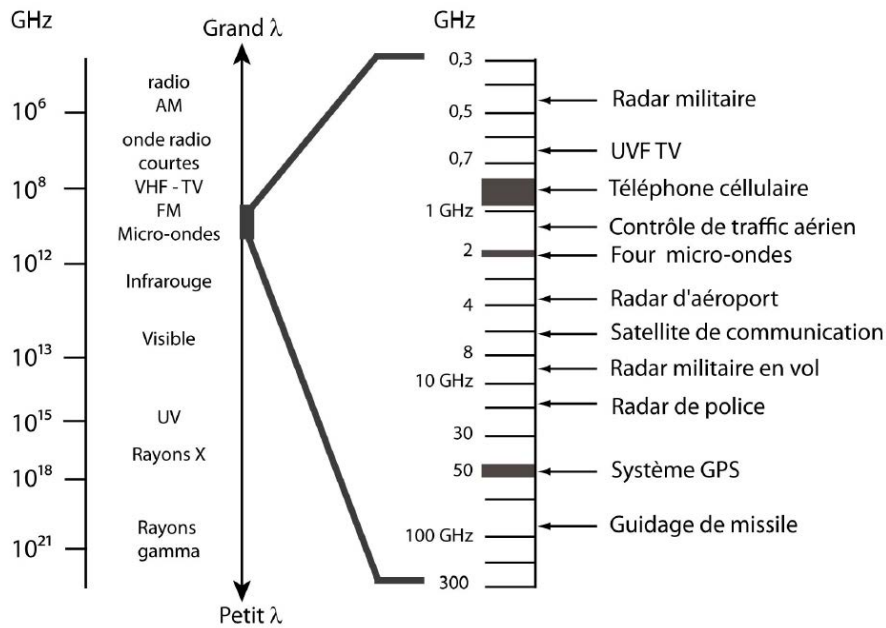
ferroélectricité. Dans ce manuscrit néanmoins et au regard des applications visées, notre intérêt se portera sur les matériaux ferroélectriques permettant la réalisation de dispositifs accordables en hyperfréquences et à température ambiante.

### **III. Matériaux agiles et dispositifs accordables en hyperfréquences**

#### **III.1 Généralités sur les dispositifs agiles en hyperfréquences**

##### III.1.a Contexte et motivations

De nombreuses innovations rendant les technologies actuelles toujours plus performantes voient le jour constamment et la diminution des dimensions des composants est en grande partie liée à ces améliorations. Les ordinateurs, tablettes, téléphones portables, appareils photos sont quelques exemples de technologies utilisées quotidiennement par le grand public. Elles ont fait d’importants progrès dans leurs performances tout en conservant ou réduisant leurs tailles et leurs coûts. L’utilisation de matériaux en couches minces, nanotubes ou nano-objets sont des exemples de technologies qui ont permis ces améliorations, néanmoins la demande pour une miniaturisation toujours plus poussée impose de renouveler les solutions développées. Dans le domaine des télécommunications, où les systèmes doivent présenter de multiples fonctionnalités (Figure I.15), l’utilisation de dispositifs associant les propriétés remarquables de matériaux est importante. Une voie d’intérêt est l’intégration de dispositifs « agiles » ou « reconfigurables ». Par exemple, là où un système nécessite une multitude d’antennes afin de travailler à différentes fréquences et donc de remplir les différentes fonctionnalités associées (téléphonie, Bluetooth, GPS, Wifi, Internet, IoT...), l’utilisation d’antennes agiles capables de travailler à différentes fréquences permettrait de fortement diminuer le nombre d’antennes et par conséquent la taille du système [79].



*Figure I.15 : Exemples d'applications micro-ondes rapportés sur l'échelle de fréquences du spectre électromagnétique [80]*

Il existe actuellement différents types de technologies agiles : d'une part les dispositifs basés sur les composants localisés accordables tels que les diodes PIN (Positive Intrinsic Negative), les diodes varicaps, les transistors FET (Field Effect Transistor) et les MEMS ou NEMS (Micro ou Nano-Electro-Mechanical System) ; et d'autre part les dispositifs intégrant des matériaux agiles tels que les matériaux ferromagnétiques, les plasmas, les cristaux liquides et ceux auxquels ce manuscrit s'intéressera particulièrement : les matériaux ferroélectriques.

### III.1.b Différents types de technologies

Les diodes PIN (Figure I.16) sont des composants semi-conducteurs (généralement basés sur la technologie du silicium) dont une partie dopée *p* et une partie dopée *n* sont séparées par une partie non dopée (partie intrinsèque) qui assurent les fonctions d'interrupteur (en polarisation directe le courant passe et en polarisation inverse le courant est absent) ou d'atténuateur (le courant diminue lorsque la tension appliquée diminue en polarisation directe). Leur faible coût de fabrication, la faible tension de commande nécessaire à leur utilisation (de l'ordre du volt) et leur faible encombrement sont les principaux avantages de cette technologie.



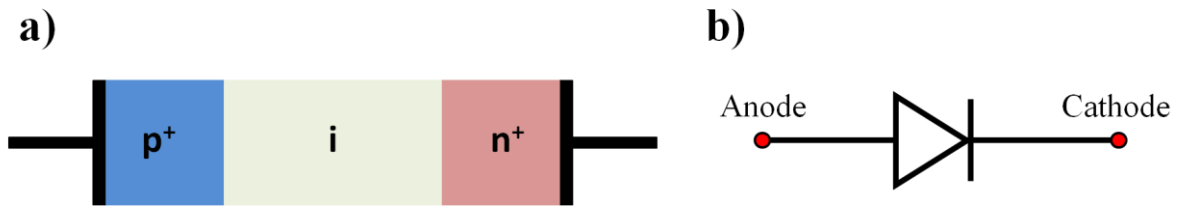


Figure I.16 : a) Structure et b) symbolisme d'une diode PIN

Les diodes varicap ou varactors (Figure I.17) sont elles-aussi constituées de matériaux semi-conducteurs (silicium ou arséniure de gallium GaAs) dopés  $n$  et dopés  $p$ . Mais à la différence des diodes PIN, elles présentent une jonction entre ces deux zones. Au niveau de cette jonction, une zone de déplétion de charges se crée lorsqu'elles sont polarisées en inverse, plus on augmente la tension de polarisation plus cette zone s'élargit. On obtient donc un condensateur variable dont la capacité diminue avec l'augmentation de la polarisation inverse. Les diodes varicap présentent les mêmes avantages que les diodes PIN, à savoir un faible coût et une tension de commande faible.

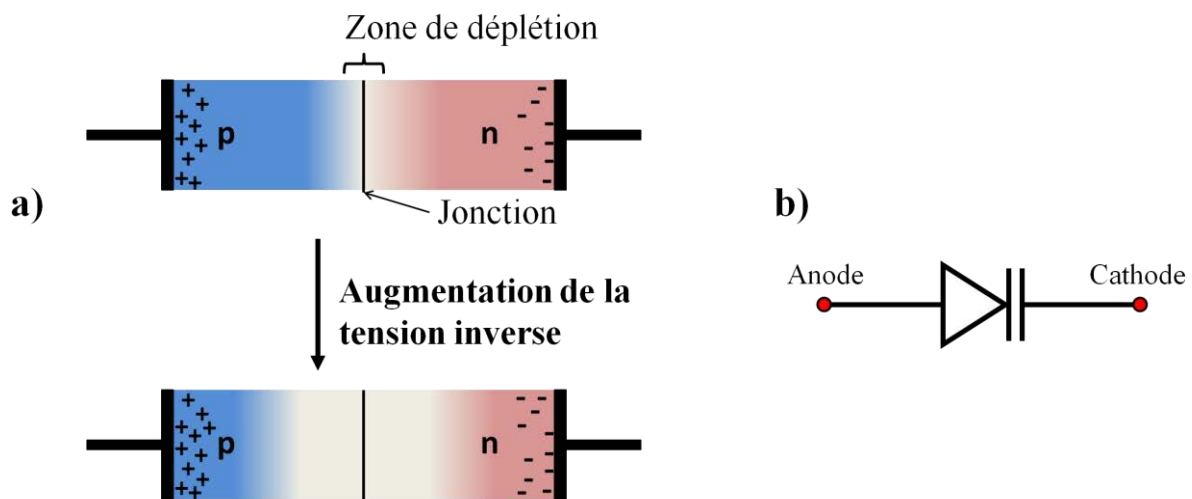


Figure I.17 : a) Structure et b) symbolisme d'une diode varicap

Les transistors FET (Figure I.18), également à base de matériaux semi-conducteurs (silicium, arséniure de gallium ou phosphore d'indium) où la tension appliquée par le biais de la grille permet de contrôler la conduction et donc l'intensité du courant entre la source et le drain peuvent être utilisés comme interrupteurs en hyperfréquences. Leur intérêt tient notamment dans un temps de réponse très court, de l'ordre de la nanoseconde, et la faible tension de commande nécessaire (3 à 5 V environ).

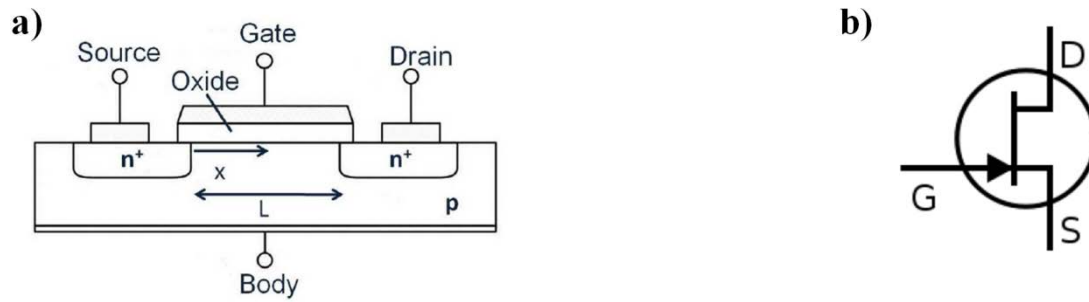


Figure I.18 : a) Structure et b) symbolisme d'un transistor FET [9]

Les MEMS (Micro-Electro-Mechanical System) et NEMS (Nano-Electro-Mechanical System) sont des microsystèmes fonctionnant de manière similaire, mais à des échelles différentes (entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  pour les MEMS, et en dessous de 1  $\mu\text{m}$  pour les NEMS). Il s'agit de systèmes électromécaniques dont une partie mécaniquement déformable peut être actionnée par une commande électrique, thermique ou encore optique. Ils sont généralement utilisés en tant qu'interrupteurs, actionneurs ou capteurs. Parmi les différentes familles de MEMS (MEMS optique, BioMEMS, RF-MEMS, ...), les RF-MEMS sont principalement utilisés en hyperfréquences pour assurer la reconfigurabilité des dispositifs suivant deux structure différentes : type cantilever et type poutre (Figure I.19). Une commande électrique permet d'abaisser l'électrode supérieure et donc d'accroître la capacité du système. Les avantages principaux tiennent dans les tensions de commande faibles (inférieures à 50 V) et une valeur agilité/perces importante. Si les MEMS présentent l'inconvénient d'avoir des temps de réponse relativement long ( $>10 \mu\text{s}$ ), les NEMS eux permettent de corriger ce problème en présentant des temps de réponse réduits ( $<50 \text{ ns}$ ). Cela, additionné à leurs dimensions nanométriques, explique qu'ils tendent à remplacer les MEMS pour un grand nombre d'applications. Néanmoins, ces deux types de dispositifs restent plus complexes à la réalisation entraînant un coût de production élevé.

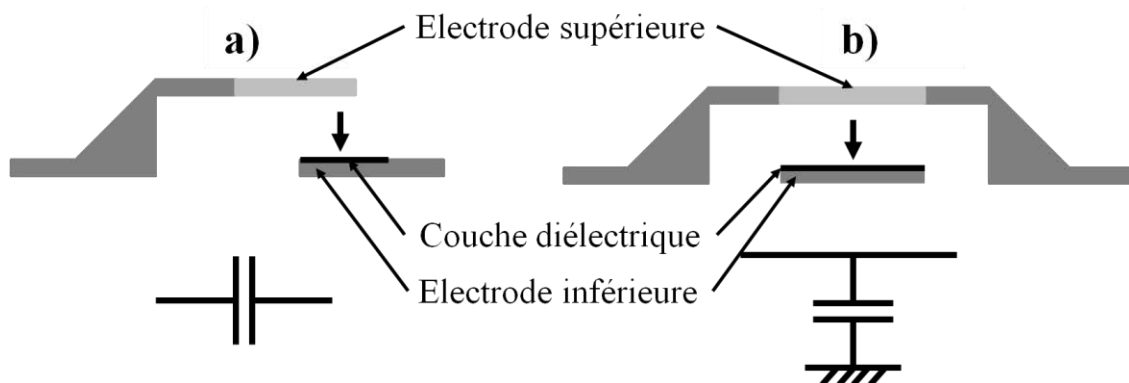


Figure I.19 : Structure et symbolisme d'un MEMS de types a) cantilever b) poutre

Une approche alternative consiste à intégrer dans le dispositif, au niveau du « substrat », un matériau dont les propriétés varient sous l’action d’une commande externe (matériaux adaptatifs ou encore dits « agiles »), modifiant ainsi la réponse du dispositif lui-même.

L’utilisation de matériaux ferromagnétiques est une alternative basée non plus sur des éléments localisés mais sur des matériaux eux-mêmes agiles. Les matériaux ferromagnétiques présentent une perméabilité magnétique variable sous l’action d’un champ magnétique externe. Pour des applications en hyperfréquences, les matériaux à base de ferrites sont encore les plus étudiés des ferromagnétiques : ils permettent d’obtenir des valeurs d’agilité intéressantes et des pertes relativement faibles. L. Tan *et al.* ont par exemple publié en 2013 une antenne permettant de faire varier la fréquence de fonctionnement de 9,95 GHz à 11,06 GHz sous l’application d’un champ magnétique de 0,335 T [81]. Néanmoins, la difficulté à intégrer la commande magnétique nécessaire à l’agilité du matériau est encore importante, basée sur des bobines de dimensions trop encombrantes [82].

La permittivité diélectrique des plasmas peut être contrôlée en modifiant des paramètres tels que la nature du gaz, la pression ou encore la puissance radiofréquence utilisée pour la formation du plasma. Si cela a permis d’envisager leur intégration dans des dispositifs reconfigurables [83] la difficulté du contrôle de la pression et de la composition du gaz reste un obstacle majeur à leur industrialisation.

Les cristaux liquides sont des matériaux se présentant dans une phase intermédiaire entre la phase cristalline et la phase liquide. Pour les applications en hyperfréquences, les cristaux liquides sont utilisés dans la phase nématique : les molécules sont en moyenne orientées dans une direction (sans pour autant être figées comme dans un solide) et il en découle une anisotropie des propriétés du matériau dont la permittivité diélectrique. En soumettant les cristaux liquides à un champ électrique, il est possible de contrôler l’orientation des molécules et donc de faire varier la permittivité. Ils sont actuellement utilisés dans des dispositifs d’affichage. Malgré une bonne agilité associée à une tension de commande faible, leur utilisation en hyperfréquences reste limitée par les pertes relativement élevées, les difficultés de fabrication et d’intégration (notamment au niveau de l’étanchéité) et leur temps de réponse particulièrement long (environ 10 ms).

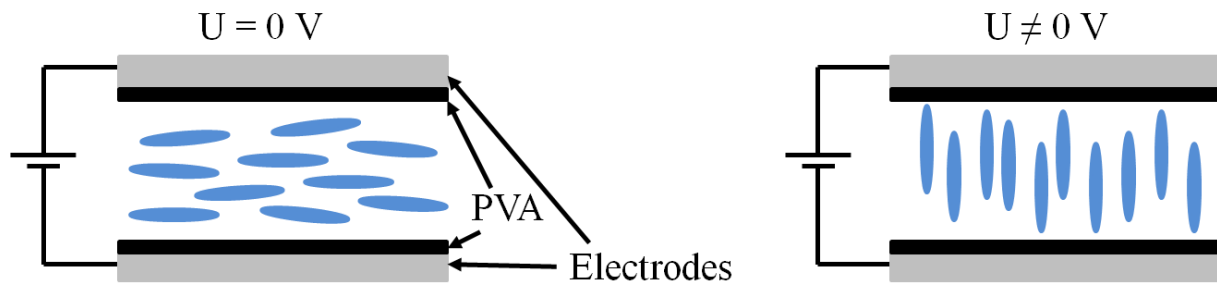


Figure I.20 : Schémas d'un condensateur à capacité variable à base de cristaux liquides sous champ nul (gauche) et sous champ externe (droite)

Enfin les matériaux ferroélectriques ont, comme expliqué dans la partie précédente, la propriété de se polariser sous l'action d'un champ électrique externe. La variation de leur permittivité diélectrique permet d'obtenir une agilité élevée. Les matériaux ferroélectriques présentent une intégration aisée, notamment par la possibilité de les déposer en couche mince, accompagnée d'un coût modéré. Ils ont un temps de réponse court à la sollicitation (1 ns à 1 pcs) et une consommation en puissance relativement faible, dans la mesure où seul un champ électrique est appliqué, sans courant de commande. Le principal inconvénient des matériaux ferroélectriques reste les pertes encore aujourd'hui élevées (et leur limitation en fréquence).

### III.1.c Objectifs et choix des matériaux ferroélectriques

Ces travaux de thèse ont pour finalité la réalisation d'une antenne miniature et reconfigurable pour des applications autant civiles que militaires, telles que pour des capteurs autonomes par exemple. Ce type d'application nécessite notamment des dimensions de dispositif les plus faibles possibles, ainsi qu'une consommation réduite en énergie. Le Tableau I.4 regroupe les principaux avantages et inconvénients des différentes technologies accessibles aux dispositifs reconfigurables. Les matériaux ferroélectriques ont de plus l'avantage de présenter une permittivité élevée, participant à la réduction de la dimension des dispositifs en hyperfréquences. Dans le cadre de ce travail, le choix s'est donc porté sur les matériaux ferroélectriques.

Néanmoins, des caractéristiques ou limitations sont à prendre en considération pour notre application. Il est généralement souhaité pour les dispositifs reconfigurables d'être associés à des matériaux présentant une agilité en permittivité d'au moins 10% et des pertes  $\tan\delta$  les plus faibles possibles (généralement avec un objectif d'être inférieures à 0,01, voire 0,005). Si différents matériaux ferroélectriques peuvent présenter ces caractéristiques, la directive RoHS de l'Union Européenne sur la protection de l'environnement demande une

forte réduction, allant jusqu’à l’interdiction, de l’utilisation de certains éléments chimiques tels que le mercure ou le plomb [4]. Enfin, comme pour de nombreux composants électroniques, il est souhaité d’avoir une bonne stabilité thermique, chimique et mécanique, un faible vieillissement et un faible coût de réalisation.

*Tableau I.4 : Comparaison de différentes solutions technologiques permettant d’obtenir l’agilité*

Technologies	Consommation en puissance	Tension	Temps de réponse	Facteur de qualité Q	Encombrement
<b>Diodes PIN</b>	< 0,1 mW	< 10 V	-	-	Faible
<b>Diodes Varicap</b>	< 1 mW	< 20 V	1 ns	200	Faible
<b>Transistors FET</b>	-	< 5 V	1 ns	< 100	Faible
<b>MEMS / NEMS</b>	Négligeable	< 50 V	> 10 $\mu$ s	> 200	Faible
<b>Matériaux ferromagnétiques</b>	Elevée	-	< 5ms	-	Elevé
<b>Plasma</b>	-	200 V – 1000 V	1 ns – 1 ms	-	Modéré
<b>Cristaux liquides</b>	Négligeable	< 40 V	< 10 ms	< 20	Faible
<b>Matériaux ferroélectriques</b>	Négligeable	30 V – 15 kV	1 ns – 1 $\mu$ s	100 - 500	Faible

### **III.2 Matériaux ferroélectriques pour les dispositifs accordables**

La famille des matériaux ferroélectriques est très étendue et les applications variées. Si d’autres ferroélectriques sont étudiés pour des dispositifs agiles en hyperfréquences, tels que  $\text{AgTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  [84],  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  [85],  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  [86] ou  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  [87], ici nous choisissons de présenter trois matériaux ferroélectriques dont la comparaison avec le matériau KNN auquel nous nous intéressons nous semble la plus pertinente :  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BST), actuellement le matériau ferroélectrique le plus étudié pour ses applications en hyperfréquences,  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT) dont le KNN est souvent présenté comme l’alternative sans plomb la plus prometteuse, et enfin  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN), matériau chimiquement proche du KNN, ayant été étudié au laboratoire dans le cadre de la collaboration entre l’Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) et l’Institut d’Electronique et de Télécommunications de Rennes (IETR) et qui a permis en 2017 la réalisation d’une antenne agile [9].

Du fait des nombreuses voies de préparation des matériaux ferroélectriques (monocristal, céramiques, couches minces polycristallines, couches minces orientées,...), de nombreuses valeurs de caractéristiques peuvent être trouvées dans la littérature et avec une forte variation d’une publication à une autre. Dans la partie suivante, nous nous efforçons de

fournir des ordres de grandeur et des exemples afin d'obtenir une base de comparaison entre ces matériaux pour des applications en hyperfréquences.

### III.2.a Exemples et propriétés de matériaux

#### Le matériau $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST)

Il est tout d'abord important de présenter le matériau  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (BST) pour les dispositifs reconfigurables en hyperfréquences et déjà commercialiser dans des dispositifs par l'entreprise *STMicroelectronics*. En effet, ce matériau est depuis longtemps et encore actuellement le plus étudié pour ce type d'applications. En fonction de sa composition, BST peut se trouver à température ambiante dans son état ferroélectrique ou paraélectrique, faisant notamment grandement varier ses caractéristiques diélectriques (Figure I.21)[72], [73].

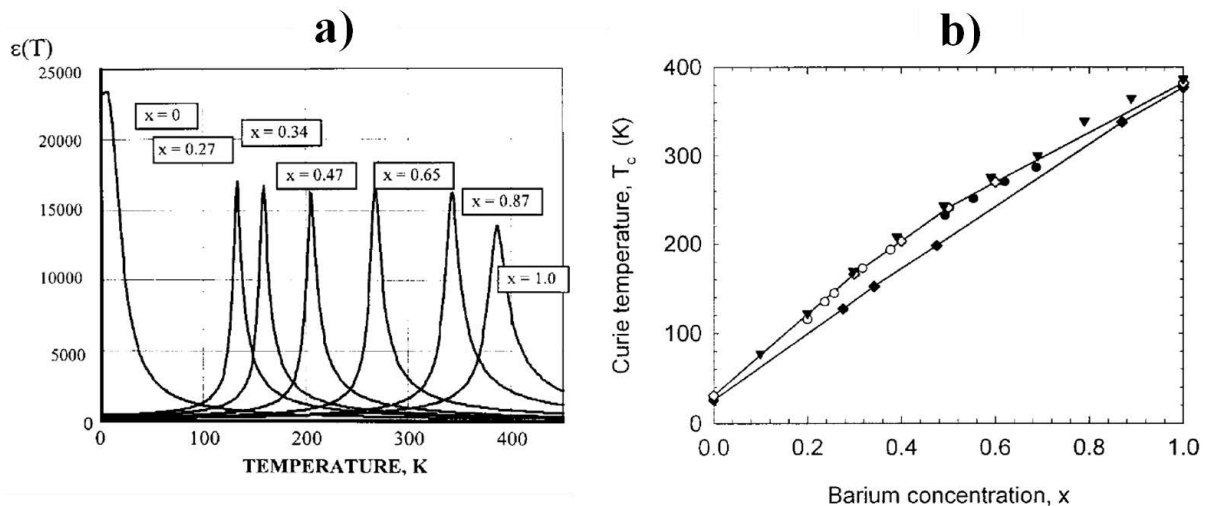


Figure I.21 : a) Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température de  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  suivant différentes valeurs de  $x$  ; b) Variation de la température de Curie de céramiques de  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  en fonction de la composition à travers diverses études [72], [73]

BST est généralement utilisé pour ce type d'applications avec des rapports Ba/Sr égaux à 50/50 et 60/40. A ces compositions, le matériau est dans son état paraélectrique à température ambiante avec des températures de Curie en dessous de  $0^\circ\text{C}$ . La littérature regorge de valeurs de permittivité diélectrique, de pertes et d'agilité pour le matériau BST en fonction de la composition, de la fréquence de mesure et de la mise en œuvre du matériau [88]–[92]. En 2009, Varanasi *et al.* ont montré une variation de la permittivité allant de 630 à 150 à champ nul et sous un champ appliqué de 400 kV/cm, respectivement, et des pertes de 0,03 à 20 GHz sur des couches minces [93]. Plus récemment T. Pečnik *et al.* ont présenté une très forte valeur de permittivité de 1310 à 10 GHz pour une couche mince de composition 50/50 [94]. De manière générale, il est considéré que le BST présente une permittivité élevée,

autour de 700 à 10 GHz, et l’avantage, qui lui vaut d’être autant étudié, d’assez faibles pertes diélectriques. A titre d’exemple de dispositifs utilisant du BST comme matériaux ferroélectriques, J Papapolymerou *et al.* ont publié en 2006 un filtre passe-bande fonctionnant en hyperfréquences et dont la fréquence d’utilisation varie de 11,5 GHz à 14 GHz sous un champ électrique appliqué aux condensateurs intégrés à capacité variable de BST de 25 kV/cm (Figure I.22) [95], [96].

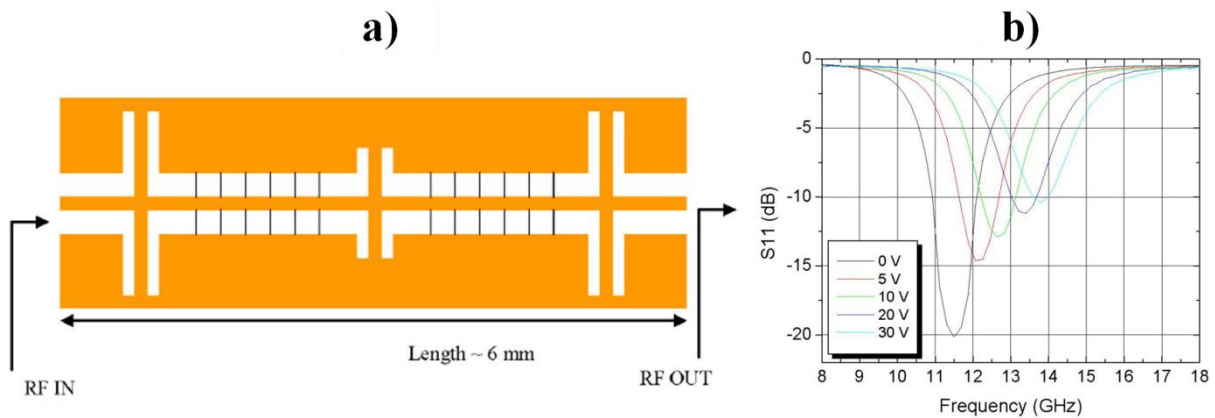
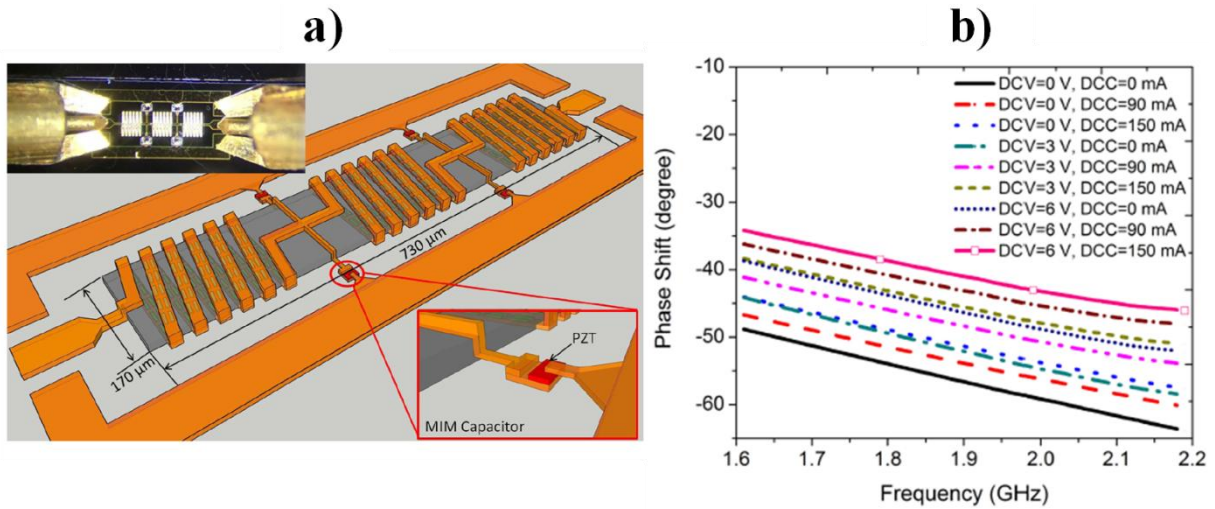


Figure I.22 : a) Structure d’un filtre passe-bande utilisant du BST ; b) Paramètre  $S_{11}$  mesuré en fonction de la fréquence sous différentes tensions [95]

#### L’oxyde $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT)

Ce matériau présente en hyperfréquences une permittivité relativement élevée d’une valeur de 350 à 10 GHz, et des pertes  $\tan\delta$  plus élevées comparativement à celle de BST (autour de 0,2 à 10 GHz [97]). Le PZT présente néanmoins un avantage certain par rapport au BST et au KTN présenté par la suite, sa température de Curie élevée voisine de 400°C rend ses propriétés stables pour une application proche de la température ambiante. Dans la plupart des dispositifs électroniques, le fonctionnement du système entier provoque une augmentation de la température à l’intérieur du système (effet Joule). La température de Curie de BST et KTN étant proche de la température ambiante, de fortes variations de leurs caractéristiques peuvent altérer le fonctionnement du système au sein duquel ils sont intégrés.

T. Wang *et al.* ont publié en 2017 un déphaseur utilisant le PZT comme matériau agile afin d’obtenir une forte variation de la phase du dispositif (210°/cm) par application d’une tension de 6 V et d’un courant de 150 mA (Figure I.23) [98].



*Figure I.23 : a) Structure d'un déphaseur utilisant le matériau PZT ; b) Variation de la phase en fonction de la fréquence sous différentes tensions et différents courants [98]*

### Le niobate $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN)

Le matériau ferroélectrique  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  (KTN) est aussi étudié pour ce type d'applications. Tout comme BST, il présente en fonction de sa composition, une température de Curie variant sur une large amplitude. Pour une composition où Ta/Nb est égale à 50/50, cette température reste proche de la température ambiante ( $\sim 97^\circ\text{C}$ ), ce qui lui confère des propriétés diélectriques remarquables à température ambiante. De précédents travaux au laboratoire ont permis la réalisation de dispositifs hyperfréquences reconfigurables à base de ce matériau, composés de lignes de transmission et d'un résonateur à stub décrit dans le chapitre suivant [9], [78]. Ces travaux ont notamment permis d'extraire une permittivité autour de 800 à 10 GHz et une très forte agilité ( $\sim 32\%$ ) sous un champ modéré (25 kV/cm) [99], [201]. L'inconvénient majeur généralement attribué à ce matériau dans son état ferroélectrique est son fort niveau de pertes  $\tan\delta$ , du même ordre que celles de PZT, d'environ 0,2 à 10 GHz [97]. Toutefois, la collaboration entre l'ISCR et l'IETR, à travers différents travaux de thèse et grâce aux collaborations avec d'autres laboratoires tel que l'XLim et le Lab-STICC, a pu proposer des solutions à ce problème [100], [101]. Le dopage du matériau par exemple a permis la diminution des pertes de 0,211 jusqu'à des valeurs de 0,079 à 10 GHz tout en conservant une forte permittivité [102]. Ces résultats ont permis par la suite la réalisation d'une antenne agile à base de KTN dans le cadre des travaux de thèse de Fatou Cissé [9] et un déphaseur dont on peut observer la variation de la phase sous différentes tensions appliquées (Figure I.24) [103].



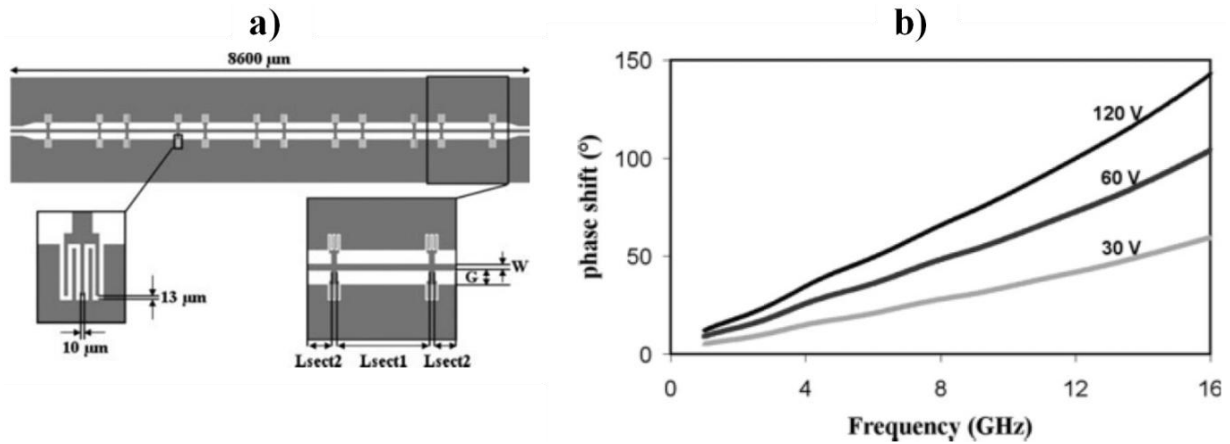


Figure I.24 : a) Structure d'un déphaseur à base de du KTN ; b) Variation de la phase en fonction de la fréquence sous différentes tensions

### III.2.b Système K-Na-Nb-O (KNN)

Dans cette partie, nous nous intéressons plus en détails au système K-Na-Nb-O, étudié dans ce travail. Nous développerons les aspects cristallographiques du matériau, ainsi que ses propriétés, et plus spécifiquement celles liées aux applications en hyperfréquences.

#### Aspect cristallographique

Les composés du système K-Na-Nb-O sont aujourd'hui étudiés pour leurs propriétés ferroélectriques et piézoélectriques intéressantes. Ce système présente une solution solide entre le ferroélectrique  $\text{KNbO}_3$  et l'antiferroélectrique  $\text{NaNbO}_3$  dont le diagramme de phases a été établi en 1954 par G. Shirane *et al.* [8], complété dans les années 1970 par M. Ahtee *et al.* [104] (Figure I.25).

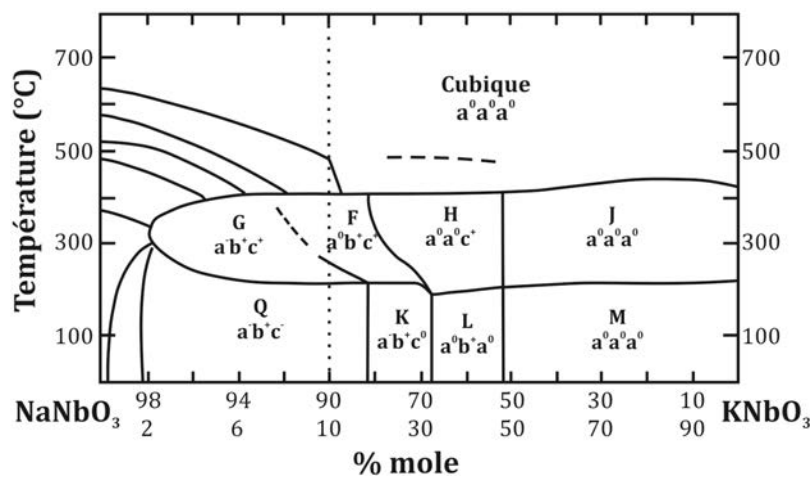


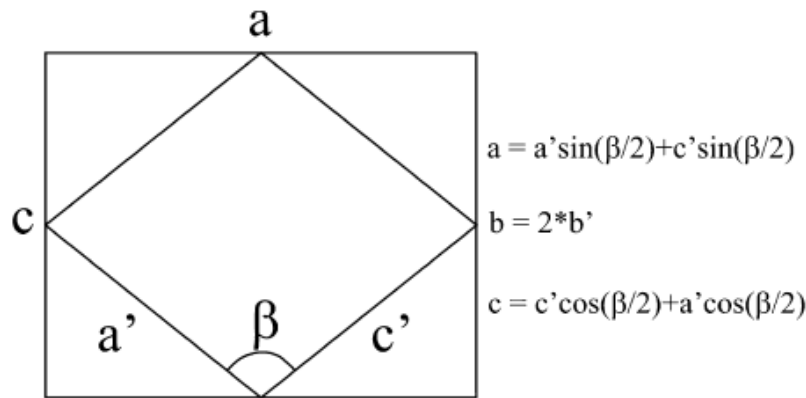
Figure I.25 : Diagramme de phases de la solution solide  $\text{NaNbO}_3$ - $\text{KNbO}_3$  [10], [104] :

Q, K et L : structures monocliniques ;

F, H et J : structures quadratiques ;

M et G : structures orthorhombiques

A partir d'environ 2% molaire de potassium, c'est-à-dire une composition  $K_{0,02}Na_{0,98}NbO_3$ , la ferroélectricité est observée jusqu'à la composition  $KNbO_3$ , en dessous de la température de Curie, élevée, de l'ordre de 400-420°C. En-dessous de cette température, la solution solide présente une phase perovskite avec un certain nombre de structures différentes décrites, soit comme monoclinique, soit comme orthorhombique [105], souvent aussi approximée à une structure pseudo-cubique du fait des paramètres de maille très proches ( $\sim 4$  Å) et des angles proches de 90°. La Figure I.26 présente les rapports entre les paramètres de maille décrits dans une maille orthorhombique et celle monoclinique [106].



*Figure I.26 : Relation entre les paramètres de maille orthorhombique (a et c) et monoclinique (a', c', β) du KNN [106]*

Bien que leur existence ne fasse pas encore l'unanimité, il est généralement considéré que le système a la particularité de présenter des parois de phases morphotropiques (MPB pour Morphotropic Phase Boundary) autour des compositions  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ ,  $K_{0,35}Na_{0,65}NbO_3$  et  $K_{0,17}Na_{0,83}NbO_3$  [104]. Ces MPB sont définies de manière simple comme une composition où deux symétries peuvent être observées avec potentiellement la possibilité de basculement réversible de l'une vers l'autre. Autour de ces compositions, des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques exaltées peuvent généralement être attendues comme c'est le cas notamment dans le système PZT. Bien que ce ne soit pas la seule MPB du système, celle estimée autour d'une composition  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  ou  $K_{0,52}Na_{0,48}NbO_3$  est principalement considérée comme permettant d'obtenir les meilleures propriétés physiques du matériau. De ce fait, la majorité des études dans ce système sont généralement focalisées sur cette composition, ainsi les valeurs données dans la littérature et le terme de KNN lui-même sont très souvent attribués à la composition de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .

De manière analogue, le système KNN est connu pour présenter des parois de phase polymorphiques (PPB pour Polymorphic Phase Boundary ou PPT pour Polymorphic Phase

Transition) autour de 200°C et sur presque l'intégralité des compositions. Ces parois de phases polymorphiques ont été observées entre les structures orthorhombiques obtenues à température ambiante et les structures quadratiques (ou tétraogonales) et orthorhombiques attendues entre 200°C et la température de Curie de 420°C environ. Pour une composition de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  par exemple, on peut observer autour de cette température un décrochement de la courbe de la permittivité diélectrique à cette transition communément appelée  $T_{O-T}$ , comme présenté dans la Figure I.27 rapportée par J-F Li *et al.* [6].

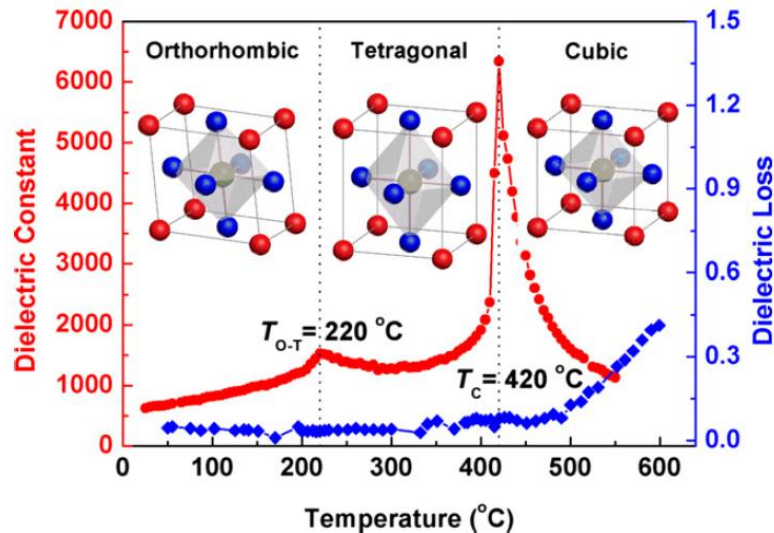


Figure I.27 : Valeurs de permittivité (rouge) et de pertes  $\tan\delta$  (bleu) d'une céramique de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  en fonction de la température [6]

Le matériau KNN pur ne présente pas de caractère relaxeur prononcé [107], néanmoins de nombreuses études ont montré qu'un fort comportement relaxeur pouvait être obtenu pour des matériaux basés sur le système KNN [108], [109].

Le diagramme de phases Figure I.25 présente les différentes phases du système KNN lorsque le ratio molaire alcalins/niobium est égal à 1. D'autres phases dans le système KNN présentant un ratio alcalins/niobium inférieur à 1 existent sans pour autant avoir été étudiées en détail. Pour un rapport K/Na égal ou supérieur à 52/48, KNN cristallise avec la même structure que le composé  $KNbO_3$ . Pour cette raison, dans ce manuscrit, une analogie a été faite pour le KNN avec les différentes phases du système KN. Comme présenté Figure I.28, ce système possède un grand nombre de phases de compositions proches et la difficulté pour obtenir ces phases pures est sans doute la raison pour laquelle moins d'études ont été menées sur leurs propriétés. Pourtant ces phases peuvent elles aussi présenter des propriétés intéressantes pour diverses applications. La phase TTB, autour d'une composition  $K_6Nb_{11}O_{30}$  peut, par sa structure et comme expliqué dans la partie précédente, présenter des propriétés

piézoélectriques et des études ont montré ses propriétés photocatalytiques pour le traitement des eaux-usées [110], [111]. Les phases  $K_4Nb_6O_{17}$  et  $K_2Nb_8O_{21}$  peuvent elles aussi présenter des propriétés photocatalytiques [112], [113], tout comme la phase  $KNb_3O_8$  [114]. Les différentes fiches JCPDS sont présentées en Annexe 1.

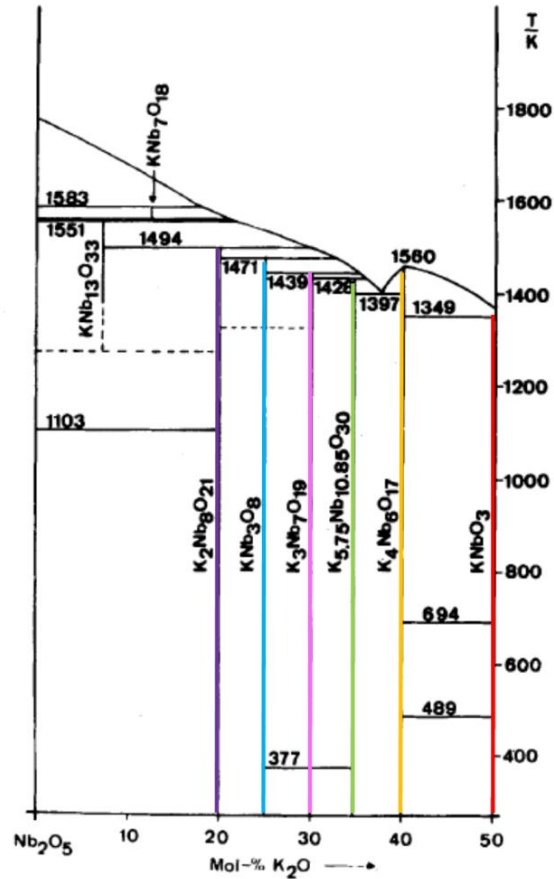


Figure I.28 : Diagramme de phases de  $K_2O-Nb_2O_5$  [115]

### Propriétés et applications

Bien que le matériau KNN soit étudié depuis plus d'un demi-siècle, ce n'est uniquement que depuis les travaux de Saito *et al.* de 2004 que l'intérêt du matériau pour des applications en tant que ferroélectrique a été exalté [7]. Le matériau actuellement le plus utilisé pour ses propriétés piézoélectriques est PZT [3], [116], néanmoins des efforts sont engagés pour limiter son utilisation à cause de la toxicité du plomb et de son impact sur l'environnement. Les travaux de Saito *et al.* ont montré les potentialités du système KNN en tant que matériau présentant de meilleures propriétés piézoélectriques que le matériau PZT non-dopé. Depuis, le matériau KNN a largement été étudié et s'est distingué comme l'une des alternatives au PZT les plus prometteuses. En céramique, une valeur de permittivité à 100 kHz égale à 290 et des pertes égales à 0,04 avaient été mesurées par Egerton et Dillon en 1959 [117]. Depuis, de nombreuses études permettent d'évaluer la permittivité diélectrique à basse

fréquence entre 200 et 700, avec un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  entre 80-120 pC/N pour une céramique synthétisée dans des conditions « classiques » (sans optimisation du frittage notamment) [66]. Il est intéressant de noter qu’une bonne densification d’une céramique de KNN n’est pas triviale, ceci est un problème majeur rencontré sur le matériau qui résulte en une diminution de beaucoup de ses propriétés.

En hyperfréquences, il existe peu d’études. Une valeur de permittivité de 124 à 10 GHz a été rapportée par Gao *et al.* lors d’une étude visant à étudier l’influence du rapport K/Na sous forme céramique [118]. Le matériau a aussi pu être étudié en monocristal, présentant une permittivité diélectrique très élevée à 100 kHz égale à 1015 et des pertes  $\tan\delta$  égales à 0,01 selon l’orientation  $[\bar{1}\bar{3}1]$  [119]. De nombreuses études impliquant des substitutions ou des dopages de céramiques du système KNN sont menées afin d’optimiser les propriétés [5], [120], ainsi que des compositions plus exotiques telles que  $0,96(K_{0,48}Na_{0,52})_{0,94}(Nb_{0,97}Sb_{0,03})O_3-0,04Bi_{0,5}(Na_{0,82}K_{0,18})_{0,5}ZrO_3$  qui ont permis l’obtention d’une permittivité diélectrique supérieure à 1000 à 100 kHz avec un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  de 490 pC/N en abaissant la température de Curie autour de 227°C [121], [122]. Une autre composition  $Na_{0,52}K_{0,44}Li_{0,04}Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06}O_3$  a permis de mesurer un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  de 752 pm/V à 300°C [108]. Un dopage à l’antimoine a montré une permittivité diélectrique en hyperfréquences (2,48 GHz) égale à 320 [123].

Un avantage inhérent aux oxydes comme KNN est la possibilité presque infinie de dopage, mais aussi la diversité des méthodes de préparation du matériau. On peut trouver de nombreux exemples de couches minces de KNN déposées par des voies différentes dans la littérature. Allant de méthodes « classiques » telles que la pulvérisation cathodique [124], l’ablation laser pulsé [125] ou les dépôts par voies chimiques (sol-gel) [126] à des voies de dépôts moins communes telles que des voies aérosol [127] ou hydrothermales [128]. Des films épais on aussi pu être préparés par électrophorèse [129] ou sérigraphie [130].

Associé à l’aspect multifonctionnel du KNN, cela motive les études pour des applications très variées [131] : dans les domaines du photovoltaïque [132], [133], de l’imagerie médicale [134], [135], du stockage d’énergie [136], [137], des capteurs/actionneurs [131], [138] ou encore pour ses propriétés de luminescence ou de photochromisme lorsqu’il est dopé avec un élément de type terre-rare [139], [140].

Des caractéristiques ont été mesurées à basse fréquence sur le matériau KNN préparé en couche mince [120]. Récemment S. Sharma *et al.* ont présenté une valeur de permittivité égale à 1050 associée à des pertes  $\tan\delta$  de 0,01 à 1 kHz pour une couche de composition  $K_{0,35}Na_{0,65}NbO_3$  déposée par ablation laser sur substrat de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si [141]. Néanmoins,

comme mentionné précédemment, la permittivité et les pertes sont dépendantes de la fréquence de mesure et peu d'études ont été menées sur KNN dans le domaine des hyperfréquences et *a fortiori* en fonction de la température. Parmi les valeurs rapportées, Peddigari *et al.* ont mesuré sur des couches de KNN une permittivité égale à 287 et de faibles pertes  $\tan\delta$  égales à 0,01 à 10 GHz [142] par la méthode du résonateur diélectrique qui permet une mesure des pertes du matériau en ôtant la contribution des pertes engendrées par l'interface entre la couche de KNN et la métallisation du dispositif [143]. En dopant avec de l'oxyde de dysprosium, ce même groupe a pu augmenter la permittivité jusqu'à une valeur de 307 à 10 GHz [144]. J. Kim et A. M. Grishin ont pu relever une agilité en capacité égale à 22% sous un champ de 200 kV/cm mais associée à des pertes  $\tan\delta$  de 0,23 à 20 GHz [145].

### III.3 Antennes accordables intégrant un matériau ferroélectrique

Un certain nombre d'exemples d'antennes reconfigurables peuvent être trouvés dans la littérature, utilisant différentes technologies en fonction des propriétés souhaitées. Ici nous nous intéresserons uniquement aux antennes utilisant des condensateurs à capacité variable intégrant un matériau ferroélectrique. Les condensateurs à capacité variable principalement utilisés sont réalisés en technologie coplanaire, très souvent interdigités [146], ou à plaques parallèles, autrement appelés métal-isolant-métal (MIM) [147] (Figure I.29). Il existe néanmoins d'autres types de systèmes, hybrides de ces deux technologies par exemple [148].

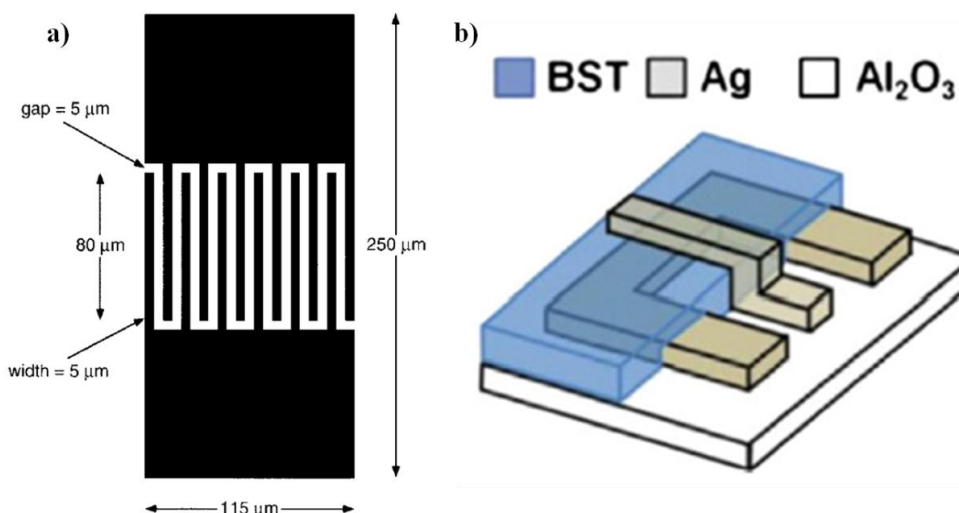


Figure I.29 : Exemple de condensateur a) interdigité [146] b) en structure MIM [147]

Les condensateurs interdigités en technologie coplanaire permettent une réalisation plus aisée, souvent en moins d'étapes et avec un meilleur contrôle de la croissance du

matériau aux propriétés anisotropes. Néanmoins, l’interaction entre le champ électrique et le matériau ferroélectrique permettant de le polariser est généralement plus important dans le cas des condensateurs en technologie MIM, en raison (i) de la séparation des deux électrodes par la couche de matériau ferroélectrique dont l’épaisseur est faible ( $< 1\mu\text{m}$ ), et (ii) des lignes de champ entièrement confinées dans le film contrairement à la technologie coplanaire (Figure I.30).

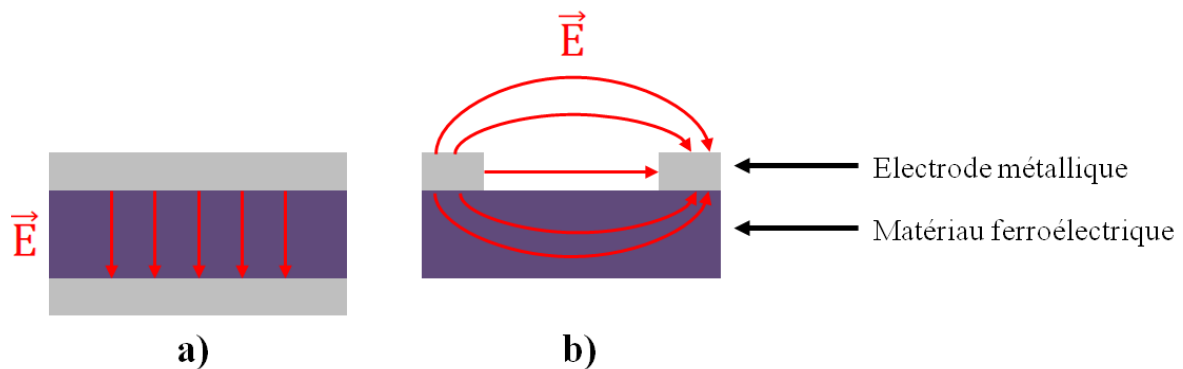


Figure I.30 : Lignes de champ dans un système a) MIM et b) coplanaire

Les dimensions des antennes peuvent aussi fortement varier, et ce dans des bandes de fréquences similaires, en fonction de l’application souhaitée. Dans ce travail bibliographique, nous nous sommes focalisés sur les antennes fonctionnant en hyperfréquences dites miniatures, présentant des dimensions de quelques centimètres carrés au maximum et s’intégrant ainsi plus facilement dans les dispositifs portables. Ces antennes présentent cependant des gains faibles expliqués par la petite taille de l’antenne par rapport à sa longueur d’onde de fonctionnement. Enfin, les topologies d’antennes permettent notamment de travailler sur différents types d’agilités : si l’utilisation d’un matériau ferroélectrique permet une agilité en directivité [149], un intérêt particulier sera porté dans cette partie sur les antennes présentant une agilité en fréquence.

Une première approche consiste à intégrer un condensateur à capacité variable à une antenne déjà conçue. En 2011, H. Jiang *et al.* présentent les résultats d’une antenne à fente en anneau carré dont la fréquence de résonance passe de 8,4 GHz à 5,8 GHz en intégrant, à la topologie non-agile, un condensateur en technologie métal-isolant-métal (MIM) dont l’isolant est le matériau ferroélectrique BST déposé en couche mince [150]. L’intégration de cet élément assure la variation de la fréquence de 5,8 GHz à 6,1 GHz en appliquant un champ électrique de 120 kV/cm environ. L’année suivante en 2012, ils compléteront l’étude en intégrant cette fois trois condensateurs à capacité variable à la même topologie antennaire et

obtiennent une augmentation de l’agilité, allant de 5,28 GHz à 5,77 GHz sous un champ de 280 kV/cm environ (Figure I.31) [151]. Ils observent néanmoins une perte de gain de 3 dB lors de l’ajout des condensateurs.

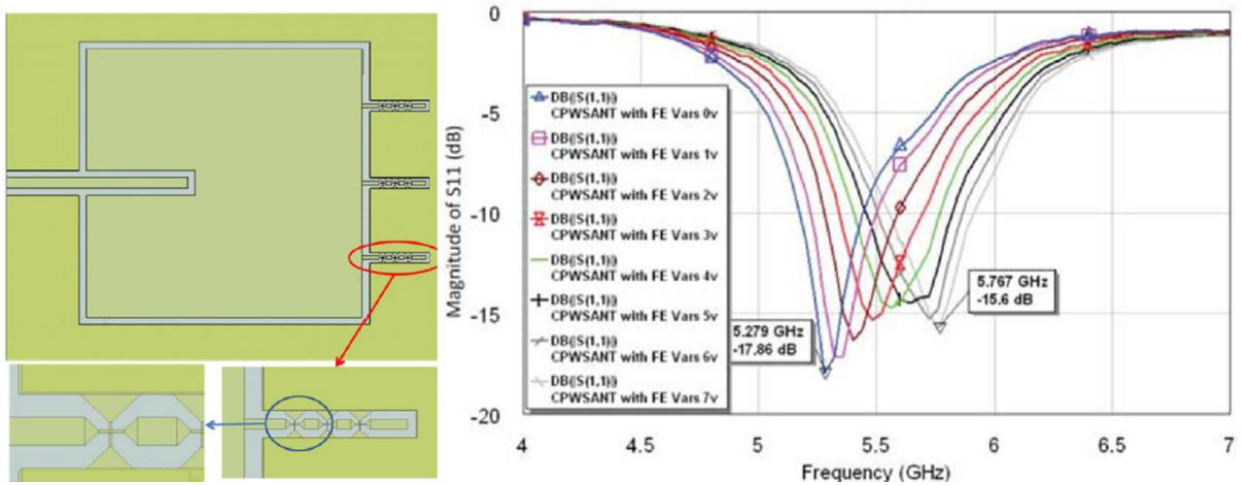


Figure I.31 : Topologie d’une antenne intégrant trois condensateurs à capacité variable et coefficient de réflexion mesuré en fonction de la tension appliquée [151]

Une autre approche pour la conception d’une antenne agile intègre un condensateur à capacité variable basé sur un matériau ferroélectrique au tout début de la ligne d’alimentation. Un exemple de l’antenne « nœud-papillon » (Figure I.32), a été présenté en 2012 par K.C. Pan *et al.* [152]. Cette antenne intègre une capacité variable en technologie MIM réalisée une nouvelle fois sur saphir et intégrant ici aussi une couche de BST. Elle assure une variation de la fréquence de 7,4 GHz à 7,9 GHz sous un champ électrique externe important appliqué de 400 kV/cm environ (Figure I.33).

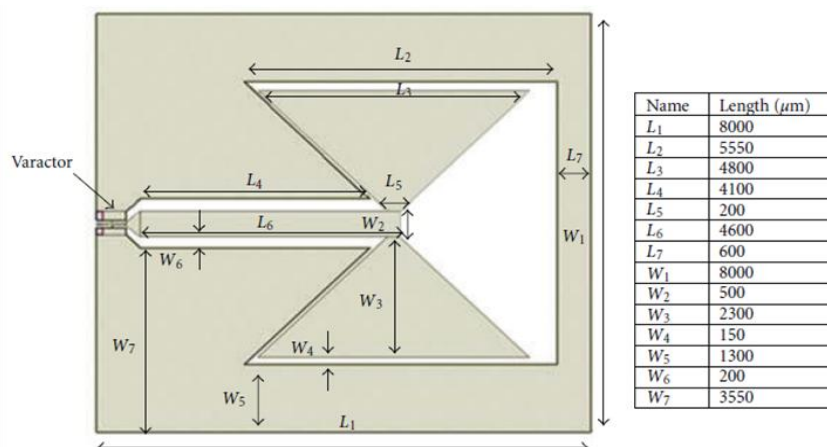


Figure I.32 : Topologie d’une antenne nœud-papillon intégrant un condensateur à capacité variable en début de ligne [152]



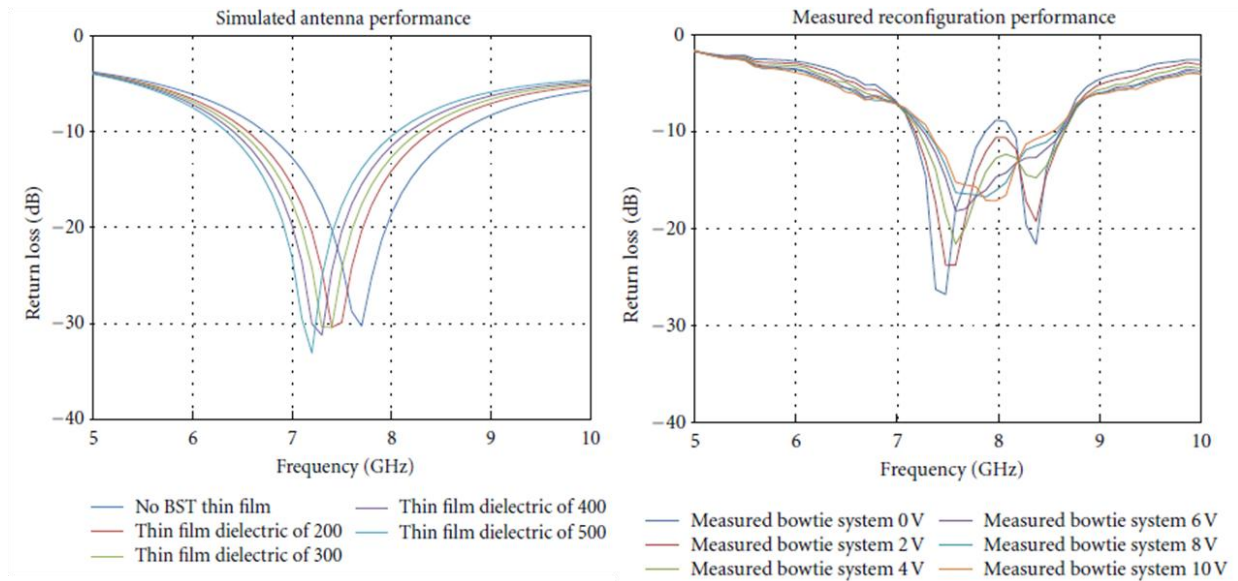


Figure I.33 : Résultats simulés et mesurés du coefficient de réflexion de l'antenne nœud-papillon [152]

H.-Y. Li *et al.* ont présenté différentes topologies antennaires intégrant des condensateurs à capacité variable à l'intérieur des fentes de l'antenne. Ce premier exemple réalisé en technologie coplanaire (CPW) présente des condensateurs à capacité variable interdigitée à base de film de BST [153]. Le gap de 2  $\mu\text{m}$  entre les doigts des condensateurs permet l'application d'un champ électrique de 195 kV/cm environ, et ainsi l'obtention d'une amplitude de variation de 200 MHz de la fréquence de fonctionnement de l'antenne, jusqu'à 15,36 GHz (Figure I.34).

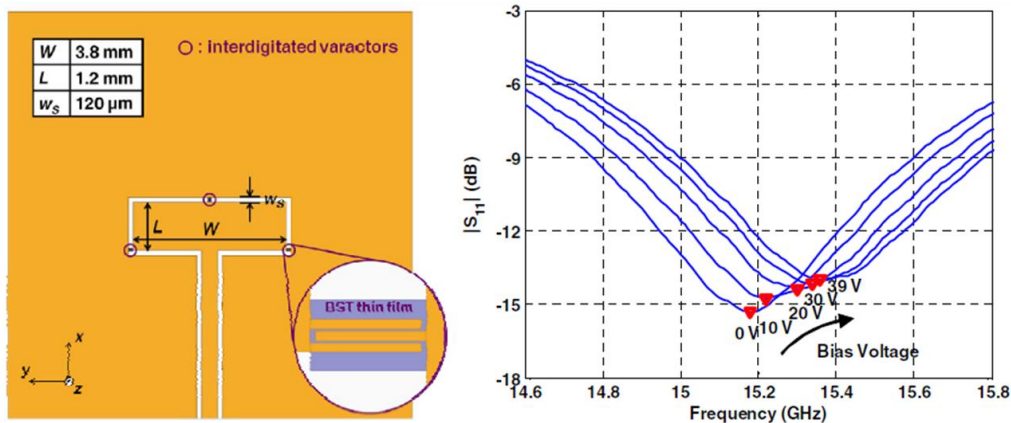


Figure I.34 : Topologie et coefficient de réflexion (mesuré) d'une antenne agile en structure coplanaire intégrant une couche mince de BST [153]

Suite à ces résultats, ils ont choisi d'intégrer des condensateurs en technologie MIM afin d'appliquer un champ électrique plus important (Figure I.35). Cela a permis en 2013 de présenter une antenne dont la fréquence de travail varie de 5,57 GHz à 7,33 GHz sous un

champ de 350 kV/cm environ (Figure I.36) [154]. Cette forte agilité de l'antenne est néanmoins accompagnée d'un gain de -10,8 dBi (lié aux très faibles dimensions de l'élément rayonnant). En 2015, une optimisation de cette antenne avec notamment l'intégration d'un réseau d'adaptation accordable a permis l'amélioration de l'agilité de 6,71 à 9,14 GHz sous un champ électrique externe élevé de 880 kV/cm [155]. Les optimisations ont aussi permis l'amélioration du gain, croissant jusqu'à -3,1 dBi sous champ  $E_{bias}$  maximum.

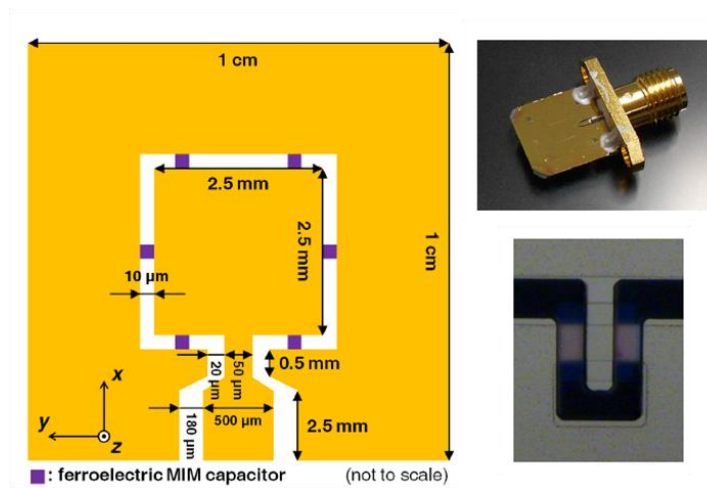


Figure I.35 : Topologie d'une antenne intégrant des condensateurs en technologie MIM utilisant du BST [154]

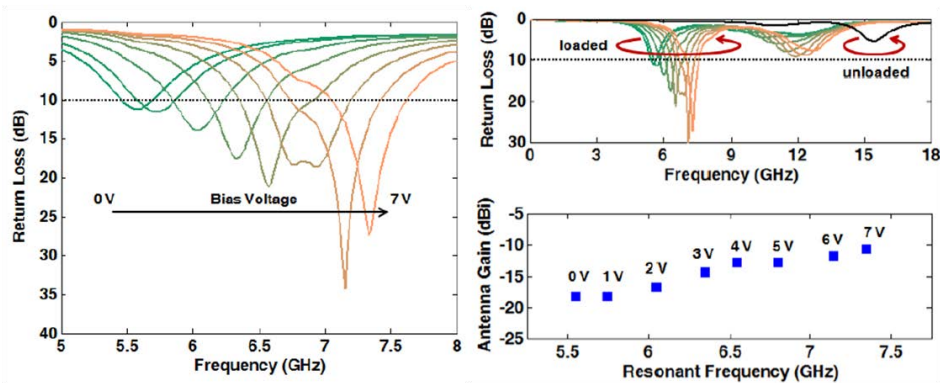
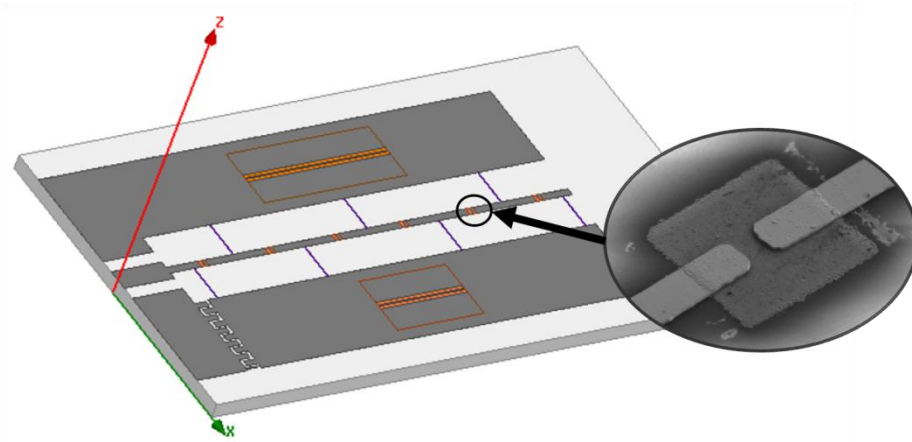


Figure I.36 : Coefficients de réflexion et gains mesurés d'une antenne intégrant des condensateurs en technologie MIM utilisant du BST [154]

Le dernier exemple présenté d'antenne agile intégrant un matériau ferroélectrique a été réalisé au laboratoire lors des travaux de thèse de Fatou Cissé. Cette antenne a été conçue en technologie coplanaire intégrant le matériau ferroélectrique KTN pour permettre la reconfigurabilité (Figure I.37). Cette antenne a permis de mesurer un gain important de 6,7

dBi, mais avec une agilité de 2%, sous faible champ  $E_{bias} = 85$  kV/cm comparativement aux autres antennes présentées précédemment [9].



*Figure I.37 : Topologie d'une antenne intégrant des condensateurs en technologie coplanaire à capacité variable à base d'un film mince de KTN [9]*

L'ensemble des résultats présentés sont résumés dans le Tableau I.5.

*Tableau I.5 : Récapitulatif des principales caractéristiques et performances des antennes reconfigurables précédemment présentées supra*

Référence	[150]	[151]	[152]	[153]	[154]	[155]	[9]
Substrat	Saphir	Saphir	Saphir	Saphir	Saphir	Saphir	Saphir
Ferroélectrique	BST	BST	BST	BST	BST	BST	KTN
Ep. du film (nm)	250	250	250	200	200	170	600
Dimensions (mm <sup>2</sup> )	3,8x3,8	3,8x3,8	4,8x5,1	1,2x3,8	2,5x2,5	2,5x2,5	27x2
Condensateurs	MIM	MIM	MIM	Interdigité	MIM	MIM	Coplanaire
$E_{bias\_max}$ *(kV/cm)	120	280	400	195	350	880	85
Fréq** (GHz)	5,8-6,1	5,28-5,77	7,42-7,9	15,18-15,36	5,57-7,33	6,71-9,14	17,0-17,3
Agilité (%)	5	8	6	1	24	27	2
Gain (dBi)	-3	-3	-	0,5	-10,8	-3,1	6,7

\* Champ électrique maximum estimé appliqué au matériau ferroélectrique

\*\* Fréquence minimale sans et sous un champ électrique maximal

## **Conclusions**

Dans ce chapitre, les différentes grandeurs telles que la piézoélectricité, la ferroélectricité, la permittivité diélectrique, l’agilité et les pertes diélectriques ont été présentées et développées. Les propriétés et applications des matériaux ferroélectriques ont ensuite été décrites permettant de replacer ces travaux de thèse dans le contexte actuel afin de mieux appréhender les particularités et les enjeux de ces matériaux. Enfin, l’état de l’art sur les différentes solutions technologiques menant à la réalisation d’une antenne agile et miniature, principal objectif de ce travail, a été développé.

L’étude du système K-Ta-Nb-O pour applications en hyperfréquences fait l’objet d’une collaboration pérenne entre l’Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) et de l’Institut d’Electronique et de Télécommunication de Rennes (IETR) depuis maintenant plusieurs années. Cette collaboration a été valorisée par de nombreuses publications et par une première réalisation d’une antenne agile et miniature. Dans ce manuscrit et dans le cadre d’un travail avec la Direction Générale de l’Armement (DGA), les études se focaliseront sur un autre système : le K-Na-Nb-O (KNN) aux propriétés prometteuses pour les applications en hyperfréquences autant que pour d’autres applications, pour lesquelles ce matériau est une alternative sans plomb aux matériaux piézoélectriques à base de PZT.

Les chapitres suivants présenteront ainsi nos études sur le matériau KNN avec l’objectif principal de la réalisation d’une antenne miniature reconfigurable.

Dans un premier temps, les méthodes d’élaboration et de caractérisations utilisées lors de ces travaux seront exposées. Dans un second temps, nous présenterons les études sur les différents paramètres influençant les propriétés diélectriques : la permittivité, les pertes et l’agilité de dispositifs intégrant des couches minces du matériau KNN, synthétisé dans la phase perovskite ou dans la phase TTB. Ces études seront menées au regard de l’ultime objectif de ce travail : la réalisation d’un dispositif antennaire miniature intégrant le matériau KNN, dont le dernier chapitre fera l’objet.



**CHAPITRE II :**  
**Méthodes de dépôt et de**  
**caractérisation**



## **Introduction**

Ce chapitre a pour objet la présentation des différentes techniques de préparation et de caractérisation des matériaux utilisées durant ces travaux. Une première partie est consacrée aux méthodes de dépôt de couches minces par ablation laser et par pulvérisation cathodique. Dans la deuxième partie, nous présentons les techniques d'analyse de composition, et de caractérisations structurales et morphologiques des couches minces. Enfin le moyen de caractérisation en hyperfréquences des matériaux élaborés est présenté, incluant la réalisation elle-même des dispositifs.

## **I. Dépôt de couches minces**

Les dépôts des couches minces de KNN ont été réalisés à l'ISCR.

### **I.1 Méthodes de dépôt**

Dans cette partie sont présentées les différentes techniques de dépôt de couches minces en détaillant celles utilisées lors de ces travaux, le dépôt par ablation laser et la pulvérisation cathodique radiofréquence.

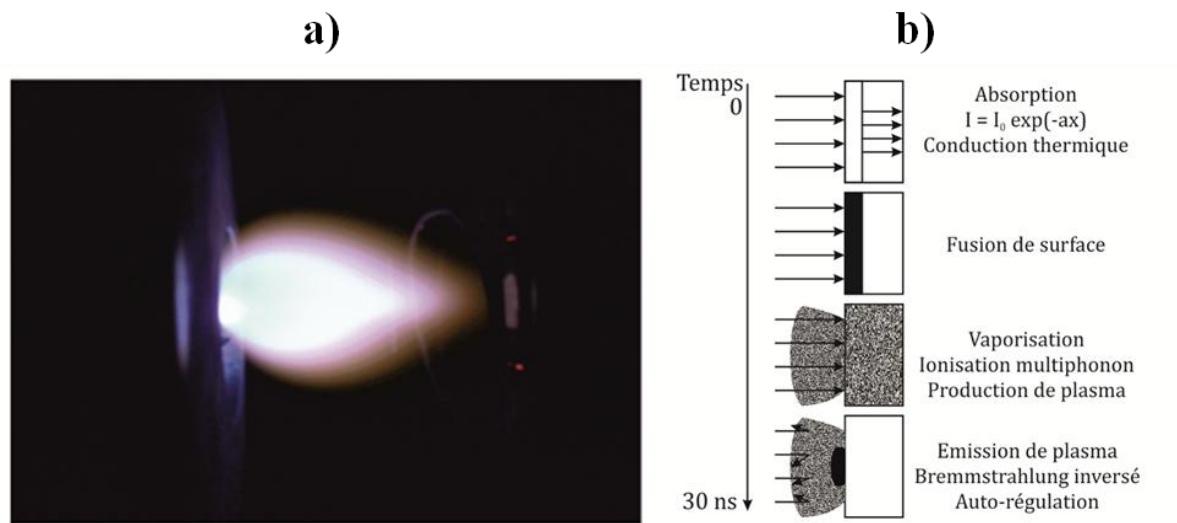
#### **I.1.a Principe du dépôt par ablation laser**

En 1962, suite aux travaux de T. H. Maiman, F. Breech et L. Cross ont réalisé la vaporisation de matière à l'aide d'un laser à rubis [156]. Le premier dépôt de couches minces à partir de cette découverte a été réalisé trois ans plus tard en 1965 par H. F. Smith et A. F. Turner [157]. Les deux décennies qui suivirent permirent un fort développement de cette technique de dépôt dans l'élaboration des matériaux en couches minces.

Le principe de cette technique, présenté Figures II.1 et II.2, consiste à envoyer un faisceau laser fortement énergétique sur une cible (très généralement en céramique) sous un angle d'incidence de 45°. La partie de la cible frappée par le laser va être vaporisée et les éléments viendront se déposer à la surface du substrat placé en face du point d'impact du



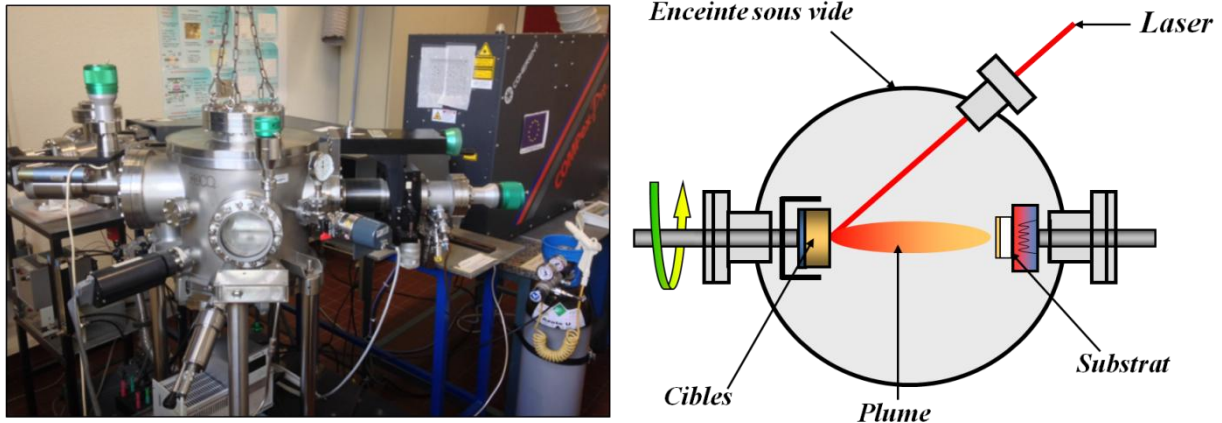
laser. La cible et le substrat étant introduits dans une enceinte sous vide ou sous vide partiel, les éléments vaporisés fortement énergétiques, formeront un plasma en forme de « plume » présenté Figure II.1.



*Figure II.1 : a) photographie de la plume caractéristique de l'ablation laser et b) représentation des différentes interactions laser-solide [158]*

Différents paramètres viendront affecter la qualité du dépôt et donc la couche obtenue. Les principaux sont :

- L'énergie et la taille du faisceau du laser lorsqu'il impacte la cible (généralement exprimées par le paramètre : fluence en  $J/cm^2$ )
- La fréquence d'impulsion laser (en Hz)
- La cible elle-même, de par sa composition, mais aussi sa densité
- La distance entre la cible et le substrat (en mm)
- La température du substrat (en  $^{\circ}C$ )
- La nature du substrat
- La nature du gaz et la pression partielle à l'intérieur de l'enceinte (en mbar)



*Figure II.2 : Photographie et schéma de principe de l'ablation laser*

Cette technique présente de nombreux avantages, notamment pour l'élaboration de couches minces de matériaux complexes, multiéléments, qui nécessite un bon contrôle de la composition. Même si elle n'est pas parfaite, pour les éléments volatiles en particulier, la conservation des éléments chimiques lors du transfert simultané de ces derniers de la cible vers le substrat permet d'obtenir plus facilement des couches stœchiométriques. De plus, un changement de cible entre chaque dépôt est aisé, là où d'autres techniques comme la pulvérisation cathodique, ne sont pas toujours adaptées. La possibilité de contrôler la pression partielle d'un gaz, par exemple le dioxygène pour la préparation de couches d'oxydes permet de travailler sur de nombreux matériaux. De plus, cette technique rend possible l'obtention de couches de bonne qualité cristalline et offre une grande facilité de travail sur la croissance, point particulièrement important dans le cas de matériaux ferroélectriques dont les propriétés sont intimement liées aux caractéristiques structurales. Enfin, cette technique est associée à une mise en œuvre relativement facile.

Néanmoins, la technique de dépôt par ablation laser présente aussi des inconvénients. Ainsi, l'ablation laser n'est, encore aujourd'hui, pas considérée comme une méthode adaptée pour des dépôts sur des grandes surfaces. Toutefois, soulignons que des systèmes de dépôt, tels que développés par l'entreprise *Solmates*, sont proposés aujourd'hui pour réaliser des films sur de grandes surfaces (20 cm<sup>2</sup>), avec des conditions d'automatisation pour la manipulation des substrats [159].

Un autre inconvénient pouvant être rencontré lors du dépôt par cette technique est la présence de gouttelettes de tailles plus ou moins importantes au sein de la couche pouvant aller jusqu'à quelques micromètres de diamètre. Ce phénomène est lié à l'interaction

matériau-faisceau laser. Le faisceau laser n'a généralement pas une énergie strictement homogène sur toute la surface d'impact et une partie de la cible ne sera pas parfaitement vaporisée, mais fondue, conduisant au transfert de particules de matière à l'état liquide de la cible vers le substrat. Plusieurs paramètres peuvent notamment accentuer ce phénomène : l'utilisation d'une cible en céramique, enrichie en alcalin, peu dense, comme c'est souvent le cas pour KNN. Nous reviendrons sur ce point par la suite. De plus, pour obtenir une bonne agilité en hyperfréquences, des couches d'épaisseur importante (plusieurs centaines de nanomètres) sont nécessaires, amplifiant la présence de gouttelettes. Ces gouttelettes peuvent se révéler gênantes lors de la réalisation de dispositifs en accentuant les pertes diélectriques liées à la qualité moindre de l'interface entre la couche mince et l'électrode de mesure. Il existe néanmoins des dispositifs permettant d'éviter ce type de défauts [160]–[162]. Ainsi, les variantes des équipements de dépôt de couches minces par ablation laser (PLD), permettant le dépôt sur de grandes surfaces ou supprimant les gouttelettes, permettent aujourd'hui d'envisager un transfert technologique pour la réalisation de dispositifs, au moins dans une approche de pré-développement industriel.

Lors de ce travail, le système d'ablation laser utilisé est constitué d'un laser à excimère KrF (Coherent COMPexPro 102F), de longueur d'onde 248 nm et d'impulsions de 20 ns dont l'énergie est modulable (classiquement entre 160 et 250 mJ) et dont la fréquence pourra varier (entre 1 Hz et 10 Hz). Le faisceau laser envoyé pénètre par un hublot dans l'enceinte sous vide en acier inoxydable de fabrication MECA 2000 avant de frapper la cible suivant un angle de 45°. Le vide est réalisé par une pompe turbomoléculaire reliée à une pompe primaire (type scroll) afin d'obtenir un vide avant dépôt d'environ  $10^{-5}$  mbar. Un dispositif dans l'enceinte permet la rotation de la cible pendant le dépôt. Les substrats sont collés sur une plaque en inconel, elle-même insérée dans un porte-échantillon chauffant placé à une distance de la cible modulable (ici généralement entre 50 mm et 65 mm). Le porte-échantillon est aussi déplaçable en X et Y afin d'optimiser la position du substrat par rapport à la plume du plasma. Dans le cas de substrats relativement grands, de  $10 \times 10$  mm<sup>2</sup> utilisés pour la réalisation des dispositifs, cela permet également de déplacer le substrat durant le dépôt afin d'assurer l'homogénéité en épaisseur de la couche [93], [163]. Enfin, un serpentin apportant le dioxygène dans l'enceinte est placé au niveau du porte-substrat pour garantir l'apport en oxygène durant le dépôt. Cet ensemble a été conçu pour être simple d'utilisation, répondant aux besoins d'une approche d'études de matériaux en chimie du solide (ouverture simple,

pompage rapide, possibilité d'étudier des matériaux variés, possibilité de changer la cible entre chaque expérience, etc...).

Les conditions de dépôt utilisées lors d'un dépôt « classique » de KNN sont résumées dans le Tableau II.1. Lors de ce travail, la modification d'un ou de plusieurs de ces paramètres lors de dépôt sera précisée le cas échéant dans les chapitres suivants. Ces paramètres ont été modifiés en particulier pour contrôler la croissance de phases distinctes de KNN (perovskite et TTB en particulier).

*Tableau II.1 : Conditions de dépôt standard de KNN par ablation laser*

Longueur d'onde du laser KrF	248 nm
Energie	210 mJ
Fréquence	4 Hz
Température du substrat	550°C
Distance cible-substrat	55 mm
Pression d'oxygène dans l'enceinte	0,3 mbar

### I.1.b Principe du dépôt par pulvérisation cathodique

Le principe de la pulvérisation cathodique, représenté Figure II.3, a été découvert longtemps avant la technique d'ablation laser. En effet, le phénomène fut rapporté pour la première fois en 1852 par W.R. Grove [164]. En soumettant un gaz dans une enceinte sous vide à une différence de potentiel entre deux électrodes, se produit une ionisation du gaz et la formation d'un plasma. Le gaz très majoritairement utilisé pour ce type de dépôt est l'argon pour son fort potentiel d'ionisation, sa masse atomique relativement élevée, son inertie chimique et son coût modéré. Les ions  $Ar^+$  ainsi formés viennent bombarder la cathode opérant un transfert des éléments de la cathode vers le substrat placé en regard et ainsi un dépôt. En plaçant une cible spécifique à la cathode et un substrat à l'anode, il est donc possible de synthétiser la couche mince souhaitée. Dans le cas de couches minces d'oxyde, un flux de dioxygène accompagnera généralement l'argon afin de contrôler la composition de la couche mince.

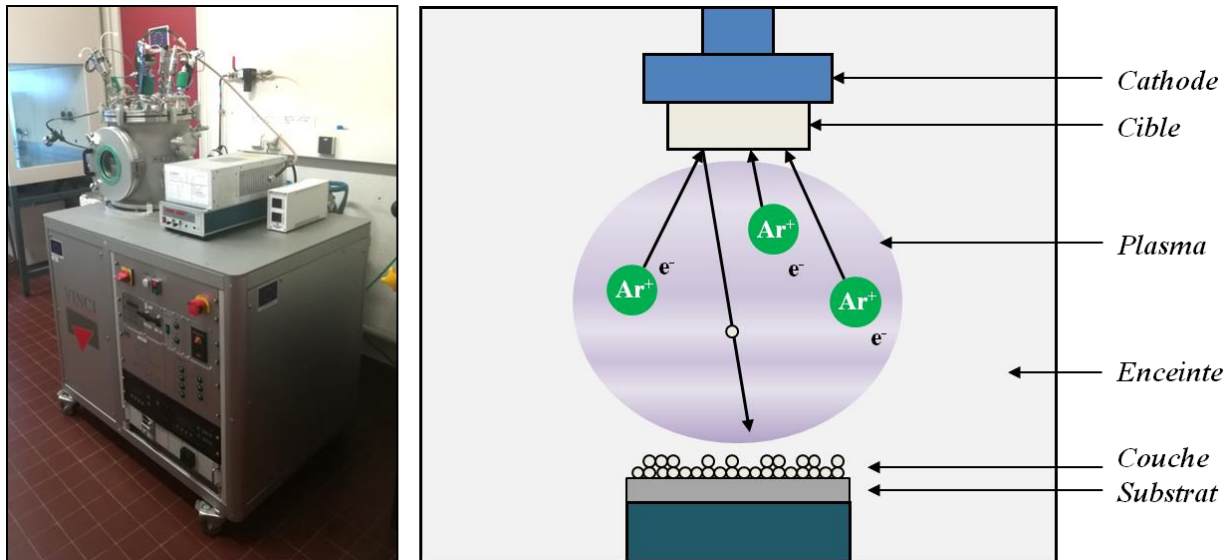


Figure II.3 : Photographie du bâti utilisé dans cette thèse et schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Pour les métaux et autres matériaux conducteurs, l'application d'une tension continue (DC) est suffisante pour réaliser un dépôt. Par contre, lorsque la cible placée à la cathode est isolante, les charges positives s'accumulent à la surface de la cible, rendant impossible l'obtention du plasma. Ainsi, dans le cas de matériaux isolants, une tension alternative radiofréquence (RF) sera appliquée en substitution à la tension continue afin d'assurer l'autopolarisation négative de la cible et par conséquent le maintien du plasma.

En dehors des métaux pour lesquels généralement la vitesse de dépôt peut être très rapide par pulvérisation, pour certains matériaux, tels que les oxydes, obtenir une couche de plusieurs centaines de nanomètres peut prendre plusieurs heures, allant jusqu'à plusieurs jours pour atteindre une épaisseur micronique. Pour remédier à ce problème et accroître la vitesse de dépôt, les cathodes sont alors équipées d'un magnétron. Le principe, illustré Figure II.4, consiste en deux aimants de polarité inverse placés de manière concentrique sous la cible. Il résulte une forte accumulation d'électrons au niveau de la cible entre les deux aimants, un mouvement hélicoïdal de ces électrons lors de leur accélération et un accroissement de la quantité d'ion  $\text{Ar}^+$  formés. Ainsi, le rendement de pulvérisation, et donc la vitesse de dépôt, augmente.

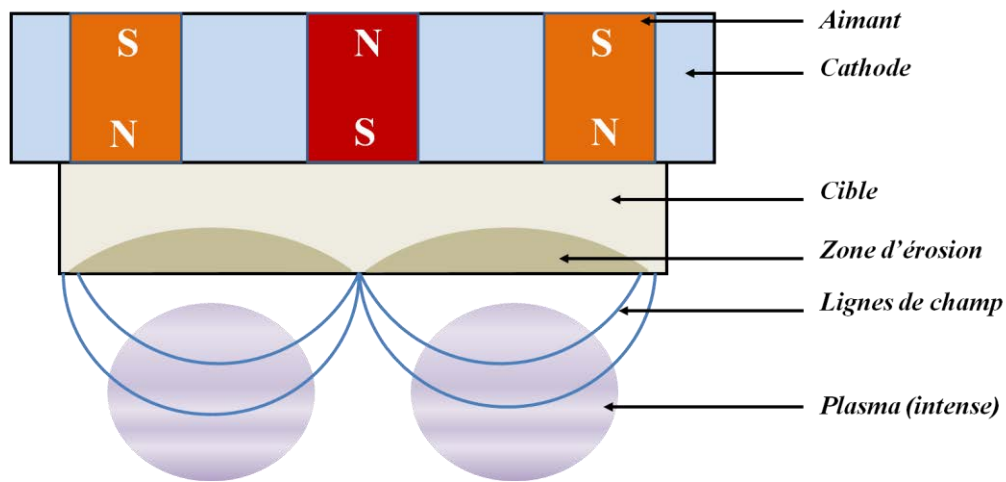


Figure II.4 : Schéma de principe d'une cathode équipée d'un magnétron

L'utilisation du magnétron, en plus d'augmenter la vitesse de dépôt permet aussi l'obtention d'un plasma stable à une pression de travail plus faible [165]. Dans ce cas, les éléments pulvérisés de la cible rencontreront moins de collisions pendant leur trajet vers le substrat et arriveront avec une énergie cinétique plus élevée, permettant l'obtention de couches généralement plus denses. La densité des couches ayant un impact direct sur les pertes diélectriques dans les dispositifs, tout élément favorisant la densification des dépôts est donc un avantage pour limiter les pertes diélectriques. Un inconvénient cependant du magnétron est l'usure localisée des cibles. En effet, l'accumulation des électrons n'est opérée que sur un anneau de la cible. L'érosion n'est donc pas homogène et les cibles s'usent plus rapidement, spécialement si elles sont peu stables ou peu denses.

De nombreux paramètres peuvent être modulés pour obtenir le dépôt visé. A l'instar de l'ablation laser, il est important de travailler sur la nature de la cible, du substrat, sur la température à laquelle sera réalisé le dépôt et la distance entre la cible et le substrat, mais aussi d'autres paramètres comme la puissance DC ou RF, la pression totale en gaz dans l'enceinte, et le ratio entre l'argon et le potentiel second gaz utilisé.

La raison pour laquelle cette technique est particulièrement avantageuse est que le procédé est plus facilement industrialisable et adapté à la réalisation des couches de grandes surfaces. De plus, les couches obtenues sont généralement dépourvues des gouttelettes rencontrées en ablation laser et la technique permet l'obtention de couches denses, d'épaisseurs homogènes et présentant une surface lisse. Enfin, cette technique permet aussi l'obtention de couches avec une bonne qualité cristalline. Néanmoins, la mise en œuvre de cette technique et la recherche des paramètres optimaux pour obtenir la qualité des couches visées, spécialement dans le cas de matériaux complexes tels que certains oxydes, sont bien

plus contraignants qu'avec la technique par ablation laser. De plus, l'introduction d'un second gaz tel que le dioxygène peut entraîner une ionisation inverse ( $O^{2-}$ ) et une potentielle rétropulvérisation au niveau du substrat. Le transfert des éléments volatils comme le potassium, qui peut s'avérer être une difficulté en ablation laser, devient alors un problème prépondérant en pulvérisation cathodique. Le temps de dépôt, lui aussi, peut s'avérer plus long et nécessite que l'équipement, le substrat et la cible puissent rester stables durant plusieurs heures de fonctionnement.

Lors de ces travaux le bâti de pulvérisation cathodique RF utilisé est un bâti réalisé sur mesure par VINCI Technologies, équipé de trois cathodes, d'une pompe turbomoléculaire reliée à une pompe primaire à palettes et d'un porte-échantillon chauffant pouvant être mis en rotation pour améliorer l'homogénéité du dépôt. Les conditions de dépôt utilisées sont résumées dans le Tableau II.2.

*Tableau II.2 : Conditions de dépôt par pulvérisation cathodique RF*

Puissance RF	45 - 90 W
Densité de puissance (surfaceute)	9 – 18 W/cm <sup>2</sup>
Vide du bâti avant dépôt	10 <sup>-5</sup> mbar
Pression de travail	0,01 - 0,06 mbar
Débit d'argon	Jusqu'à 2 cm <sup>3</sup> /sec
Débit de dioxygène	Jusqu'à 0,5 cm <sup>3</sup> /sec
Température de Dépôt	20 - 580°C
Distance cible-substrat	20 - 40 mm

### I.1.c Autres techniques de dépôt

Il existe d'autres techniques qui n'ont pas été utilisées lors de ces travaux, mais qui peuvent elles-aussi permettre le dépôt des couches minces.

Parmi les procédés physiques, en plus des deux précédemment cités, on retrouve notamment le dépôt par évaporation sous vide ou une variante : l'Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBPVD), très adapté pour des dépôts métalliques, par contraste au dépôt des oxydes car elle nécessite un vide très poussé afin de sublimer les matériaux, ainsi que l'épitaxie par jet moléculaire (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy). Toutefois des travaux menés par MBE permettent aujourd'hui d'obtenir la croissance épitaxiale de couches très minces (typiquement de quelques nanomètres ou quelques dizaines de nanomètres) d'oxydes d'excellente qualité [166].

Les procédés chimiques principalement utilisés sont les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ou encore l'ALD (Atomic Layer Deposition) pour la croissance de couches très fines, l'électrodéposition, ou de type sol-gel associé aux procédés d'enduction, de spin-coating, de dip-coating. Ces derniers procédés imposent d'effectuer des recuits post-dépôt, afin de (i) supprimer la matière organique présente dans les couches déposés et (ii) de procéder à leur cristallisation. La réalisation de couches de plusieurs centaines de nanomètres requiert nombreuses étapes successives de dépôts et recuits, augmentant le temps d'élaboration d'un échantillon par comparaison à la PLD par exemple. Toutefois, la possibilité de déposer sur des grandes surfaces par spin-coating, ainsi que l'obtention de surfaces lisses, confèrent des atouts à ces techniques.

## **I.2 Préparation des cibles**

Que ce soit par ablation laser ou par pulvérisation cathodique RF, obtenir un dépôt nécessite la préparation d'une cible en amont. Lors de ces travaux, de nombreuses cibles ont été réalisées, en fonction de la composition/phase souhaitée. Les cibles réalisées seront présentées dans les chapitres suivants en lien avec les couches obtenues. Deux voies ont été utilisées pour leur élaboration lors de ces travaux.

### I.2.a Synthèse et frittage classique

La première méthode utilisée est la voie céramique classique consistant en une étape de synthèse des oxydes suivie d'une étape de frittage que nous présentons ici avec l'exemple d'une cible céramique de KNN assurant la synthèse de couches minces de composition  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  par ablation laser. Une spécificité du système KNN est la présence d'alcalins de forte volatilité.

La synthèse débute par une étape de co-broyage d'une heure à l'aide d'un broyeur planétaire de poudres de carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ), carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ) et d'oxyde de niobium ( $Nb_2O_5$ ) en proportions stœchiométriques placées dans une jarre en agate. Les poudres une fois broyées sont pastillées par compactage uniaxial à froid sous une pression de  $170 \text{ kg.cm}^{-2}$  avant d'être placées en four sous air à  $940^\circ\text{C}$  pendant 4h.

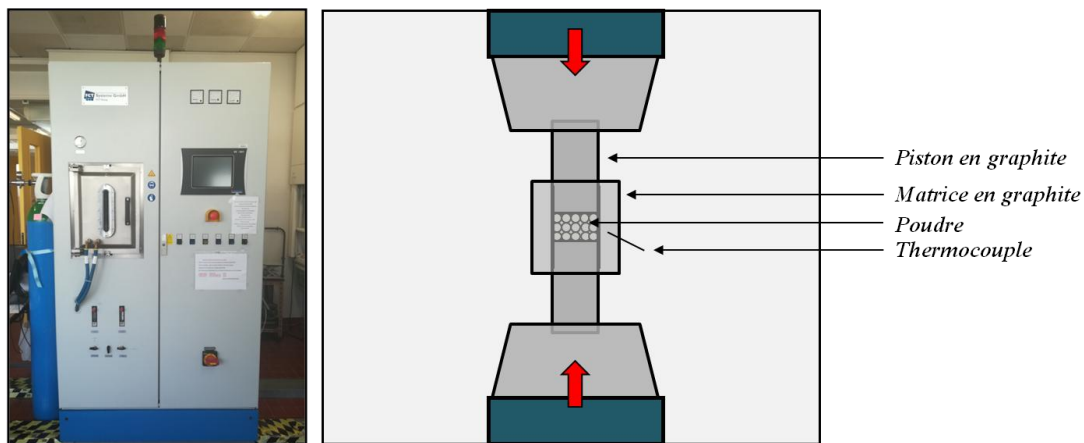
La volatilité du potassium entraîne une perte significative de cet élément durant le dépôt, un enrichissement de la cible en potassium est donc nécessaire afin d'obtenir une couche mince stœchiométrique. L'enrichissement aura lieu durant l'étape de frittage. Ainsi, aux pastilles issues de la première étape de synthèse est ajoutée 60% molaire de poudre de



$\text{KNO}_3$ . L'ensemble est alors broyé pendant une heure, avant d'être à nouveau pressé sous forme de pastille de 25 mm de diamètre. Le pourcentage d'ajout en potassium a été déterminé à partir des études précédentes menées à l'ISCR dans le système KTN [167], [168]. Du fait de la faible température de fusion de  $\text{KNO}_3$  ( $T_f = 334^\circ\text{C}$  environ), l'enrichissement en potassium limite fortement la température à laquelle peut être soumise la cible. Le frittage se fait donc avec une étape de palier de 3h à  $350^\circ\text{C}$  suivie d'une étape à une température de  $500^\circ\text{C}$  pendant 6h sous air, température plus faible que le frittage de céramiques de KNN sans enrichissement, réalisé typiquement autour de  $1000^\circ\text{C}$ .

### I.2.b Frittage SPS

La technique du Sparks Plasma Sintering (SPS) consiste à appliquer un important courant électrique à travers le mélange de poudre maintenu sous pression (Figure II.5). La poudre est placée dans une matrice en graphite, ou dans certains cas en carbure de tungstène, pressée entre deux pistons et le tout est placé à l'intérieur de l'enceinte afin de faire passer le courant. Beaucoup d'expériences de frittage par SPS sont réalisées sous vide, néanmoins dans le cas des oxydes, l'enceinte est placée sous pression atmosphérique d'argon afin de limiter les pertes en oxygène et en alcalins, dans le cadre de nos travaux. Cette technique présente l'avantage de pouvoir obtenir des céramiques fortement densifiées tout en réduisant le temps de frittage et en conservant le diamètre de la pastille. Cela permet aussi le cas échéant de procéder à des frittages réactifs, c'est-à-dire réaliser l'étape de synthèse et l'étape de frittage simultanément.

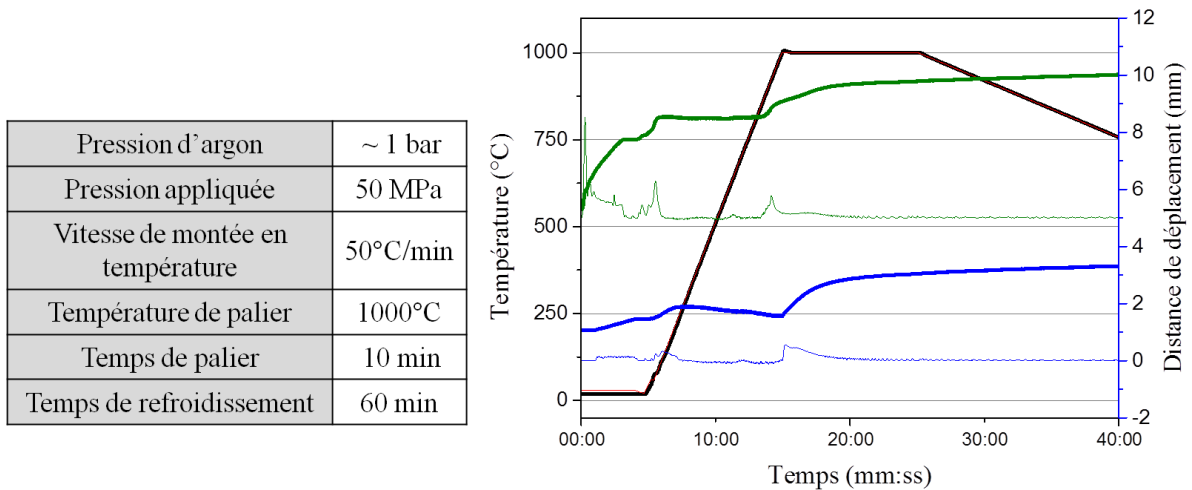


*Figure II.5 : Photographie de l'équipement disponible à l'ISCR et schéma de principe d'un SPS*

Dans notre cas cependant, la reproductibilité du procédé et l'homogénéité des cibles se sont révélées meilleures lorsque la synthèse avait été réalisée préalablement. Cette technique ne s'est pas non plus montrée appropriée pour le frittage de cibles enrichies en potassium en

raison de la faible température utilisable, cette méthode n'autorisant pas la présence de phases liquides. Ainsi, même si des tests ont été réalisés pour différentes compositions, les cibles densifiées par SPS lors de ces travaux présentent uniquement une composition stœchiométrique (rapport alcalins/Nb = 1) ou déficitaire en alcalin.

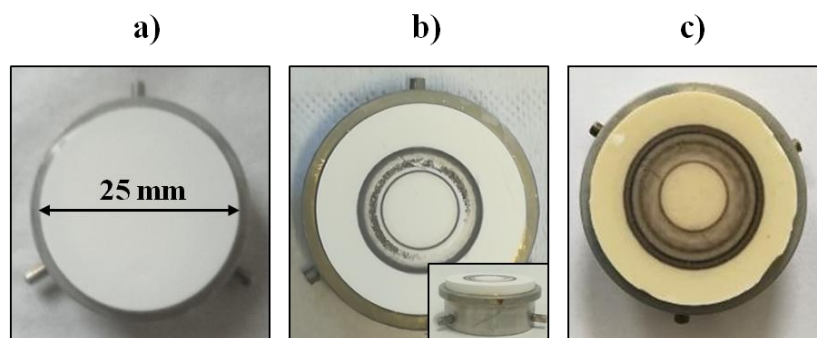
Le procédé de frittage utilisé a été adapté au laboratoire avec le concours du Dr. Samuel Quéméré à partir du protocole établi par M. Bah *et al.* [169]. La Figure II.6 présente les conditions de frittage utilisées ainsi que les courbes de déplacement du piston et de la vitesse de ce déplacement obtenues lors des 40 premières minutes du frittage SPS. Dans un premier cas, en frittage réactif, l'étape de synthèse (courbes vertes) est incluse. Dans le second cas, la poudre de KNN a été préalablement synthétisée, puis frittée par SPS (courbes bleues). Les déplacements du piston avant le début de la montée en température correspondent à l'application de la pression sur les pistons, passant d'une force de 3 kN à 25 kN. Entre 20°C et 100°C environ, on observe dans les deux cas un rapprochement des pistons (pente ascendante) pouvant correspondre, au départ des molécules d'eau des poudres partiellement hydratées. Lors du frittage réactif, on observe un décrochement de la courbe du déplacement du piston autour de 900°C correspondant à la décomposition des carbonates d'alcalins et à la synthèse de la phase perovskite. Lors du frittage de la poudre de KNN préalablement synthétisée, la montée en température entraîne un léger écartement continu des pistons (observable par une pente descendante sur la courbe du déplacement des pistons) attribué à la dilatation thermique du matériau et le décrochage de la pente est constaté à une température de 1000°C. On peut observer qu'à partir de 5 minutes à 1000°C, la courbe atteint une asymptote indiquant que la densification a été majoritairement réalisée. Une descente en température d'une heure a été utilisée afin de limiter les contraintes au sein de la céramique et améliorer les propriétés mécaniques. La pente ascendante régulière du déplacement du piston lors de cette étape peut être attribuée à l'inverse de la dilatation thermique.



*Figure II.6 : Tableau des conditions de frittage par la technique SPS et courbes en fonction du temps*  
 — de la température mesurée  
 — du déplacement du piston lors du frittage réactif  
 — de la dérivée du déplacement du piston lors du frittage réactif (mm/sec)  
 — du déplacement du piston lors du frittage post-synthèse  
 — de la dérivée du déplacement du piston lors du frittage post-synthèse (mm/sec)

Lors l'introduction de la poudre dans la matrice de graphique, des feuilles de papyex (carbone) sont insérées entre les pistons et la poudre. Suite au frittage par SPS des cibles, une étape de recuit de 5h à 900°C sous air en four classique est nécessaire afin de retirer le carbone présent et d'assurer une oxygénation de la cible.

Une fois réalisée, les cibles pour l'ablation laser sont collées au porte cible adapté et celles pour la pulvérisation cathodique sont collées sur une feuille de cuivre afin d'assurer un bon contact électrique avec la cathode. La Figure II.7 présente des exemples de cibles utilisées en ablation laser.



*Figure II.7 : Photographies (taille réelle) de cibles a) réalisée par frittage classique b) réalisée par frittage classique après utilisation par ablation laser c) a) réalisée par frittage SPS après utilisation par ablation laser*

### **I.3 Préparation des substrats**

Comme précisé précédemment, l'un des points clés influant les propriétés diélectriques des films est la qualité structurale des couches minces. Certains substrats sont polycristallins, comme l'alumine par exemple ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). D'autres substrats sont monocristallins, tels que le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ), ou encore le titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ) et permettent une meilleure orientation des grains de la couche. Il est important de préparer avec soin les substrats avant dépôt afin d'ôter toutes traces de poussières et de graisses, et si cela est possible, d'optimiser leur état de surface avant les dépôts.

Le Tableau II.3 récapitule les différents substrats utilisés lors de ces travaux et leurs propriétés diélectriques (permittivité  $\epsilon_r$  et pertes  $\tan\delta$ ) ainsi que les raisons de leur utilisation lors de ces travaux.

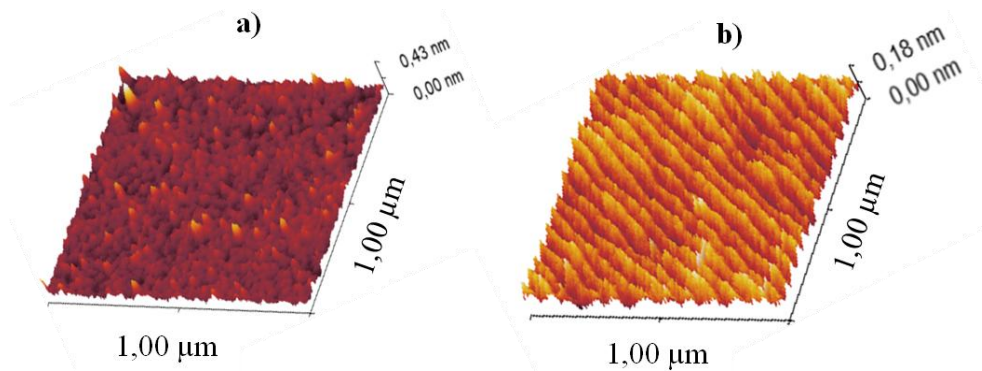
*Tableau II.3 : Caractéristiques cristallographiques et diélectriques des substrats utilisés [170]*

<u>Substrat</u>	<u>Maille cristalline</u>	<u>Paramètre de maille (Å)</u>	<u><math>\epsilon_r</math></u>	<u>Pertes à 77K et 10GHZ</u>	<u>Objectif premier de l'utilisation du substrat</u>
Saphir R $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\bar{1}\bar{1}02$ )	Rhomboédrique (description hexagonale)	$a = 4,758$ $c = 12,991$	$11,5 \parallel c$ $9,4 \perp c$	$3 \times 10^{-8} \parallel c$ $9 \times 10^{-8} \perp c$	Mesure diélectrique en hyperfréquences
Saphir C $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001)					
MgO (100)	Cubique	$a = 4,21$	9,8	$\sim 9 \times 10^{-3}$	Mesure diélectrique en hyperfréquences
MgO (110)					
$\text{SrTiO}_3$ (100)	Cubique	$a = 3,905$	300	0,02	Croissance orientée
$\text{SrTiO}_3$ (110)					
Pt(111)/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$ /Si(100)	Cubique	$a = 3,92$	-	-	Caractérisation nécessitant un substrat conducteur

Les substrats de MgO sont nettoyés par bains sous ultra-sons dans l'acétone, puis l'isopropanol et enfin séchés entre chaque étape au décapeur thermique. Le même procédé est appliqué pour les substrats de  $\text{SrTiO}_3$ . Lors de l'utilisation de Pt/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$ /Si (aussi appelé plus simplement platine sur silicium Pt/Si), le bain sous ultra-sons provoque un décollement

de la couche de platine, les substrats sont donc nettoyés successivement à l'acétone, puis à l'isopropanol sans ultra-son.

Une attention particulière a été portée aux substrats de saphir en raison de leur intérêt en hyperfréquences. Plusieurs tests sur la préparation des substrats de saphir R ont été réalisés suivant différents temps et températures de recuit dans le cadre du stage de Licence 3 de Frédéric Azé. Un recuit systématique de 53h sous air à 900°C a permis de nettement améliorer l'état de surface des substrats comme présenté Figure II.8, confirmant une étude réalisée dans le cadre de la thèse de Quentin Simon [38]. Ce traitement du saphir permet une diminution de la rugosité de la surface du substrat et l'apparition de terrasses propices à une meilleure croissance orientée des grains. Ce traitement nous a permis d'obtenir une meilleure reproductibilité de la qualité structurale des couches déposées que lors de l'utilisation de substrats non-recuits.



*Figure II.8 : Images par microscopie à force atomique de l'état de surface d'un substrat de saphir R a) non-recuit b) recuit 53h à 900°C sous air*

## **II. Caractérisations physico-chimiques des couches minces**

Les caractérisations physico-chimiques des couches minces ont été réalisées à l'ISCR. Les collaborations avec des laboratoires extérieurs pour des analyses spécifiques sont indiquées le cas échéant.

### **II.1 Caractérisation par diffraction des rayons X**

Parmi les différentes techniques de caractérisation des matériaux, la diffraction des rayons X est largement utilisée. Elle permet de déterminer les différentes phases présentes dans un échantillon, et, dans le cas des couches minces, elle est utilisée afin de déterminer certaines caractéristiques structurales telles, que la texturation et l'épitaxie.

### II.1.a Diffraction type « poudre »

L'utilisation d'un diffractomètre en configuration dite « poudre » sur les couches minces permet de déterminer les phases cristallisées et d'observer la présence d'une ou plusieurs orientations préférentielles. La mesure  $\theta/2\theta$  permet de faire diffracter les plans situés parallèlement à la surface de l'échantillon, ce qui correspond dans le cas des couches minces au plan perpendiculaire à la direction de croissance. A partir du diffractogramme obtenu il est possible à l'aide de la méthode de Lotgering [171] de calculer un facteur relatif à l'orientation préférentielle en tenant compte du rapport entre l'intensité, ou l'aire sous le pic, des différents pics du diagramme et de les comparer au rapport attendu du diagramme « poudre » du matériau référencé dans la littérature. Soit un facteur  $L_{hkl}$  défini comme :

$$L_{hkl} = \frac{R - R_0}{1 - R_0} \quad \text{Eq. II.1}$$

Avec  $R$  le rapport de la somme des intensités des pics d'une orientation choisie, par exemple  $(h00)$ , sur la somme des intensités de tout les pics obtenus sur la gamme  $2\theta$  mesurée :

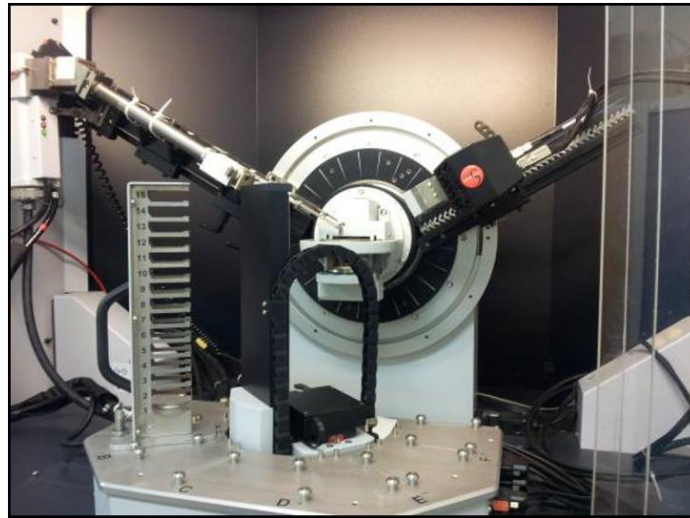
$$R = \frac{\sum I(h00)}{\sum I(hkl)} \quad \text{Eq. II.2}$$

Et  $R_0$ , ce même rapport mais dans le cas du matériau sans orientation préférentielle. Généralement les intensités référencées dans les bases de données seront utilisées pour le calcul de  $R_0$ . Bien qu'il soit généralement calculé à partir de l'intensité, le même calcul mais utilisant l'aire sous le pic peut être utilisé pour définir ce facteur  $L_{hkl}$ . Dans ces travaux, aucune différence notable n'a été identifiée entre ces deux méthodes de calcul. Ce facteur varie entre 0 et 1, 1 étant la valeur prise lorsque la couche présente une très forte orientation préférentielle.

Soulignons aussi que les diagrammes  $\theta/2\theta$  des couches fortement orientées ne présentent que la famille de pics de diffraction  $hkl$  correspondante, augmentant la difficulté d'identification structurale, par exemple dans notre cas pour identifier sans ambiguïté la phase TTB.

Le diffractomètre « poudre » utilisé lors de ces travaux est un diffractomètre en configuration Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  Bruker D8 Advance utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), équipé d'un détecteur LynxEye à localisation linéaire comptant 192 détecteurs

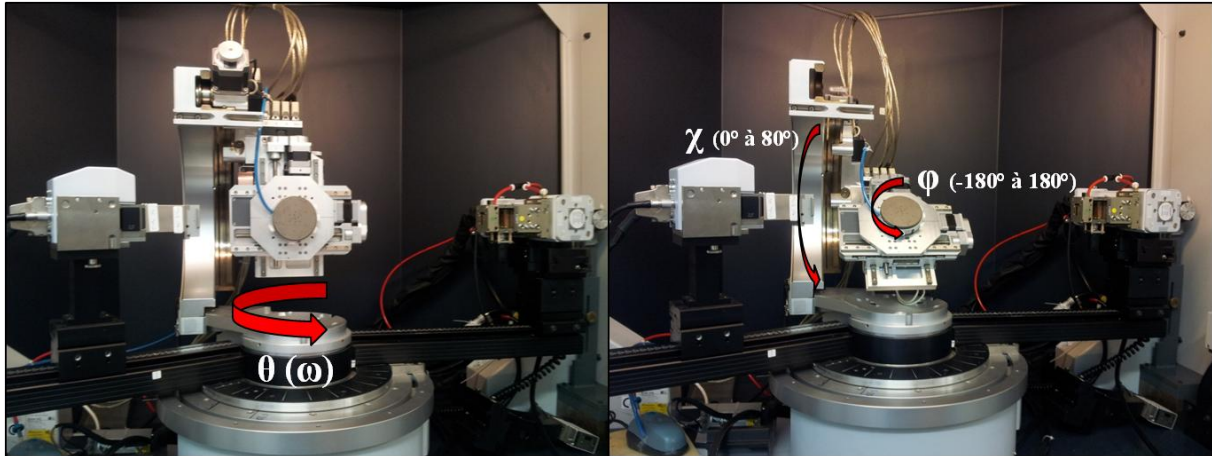
rectilignes et d'un monochromateur (Figure II.9) permettant un bon rapport signal sur bruit. Le positionnement du porte échantillon est très important, notamment dans le cas des couches minces. Le réglage en hauteur doit être précis afin d'éviter des décalages angulaires des pics de diffraction. De plus, dans le cas des couches minces orientées, la planéité de l'échantillon est importante afin de détecter les plans  $hkl$  correspondant à la direction d'orientation. Ce diffractomètre, utilisé systématiquement pour sa sensibilité, ne permet pas aisément de découpler les angles  $\theta/2\theta$  pour optimiser l'analyse des couches orientées. Une analyse complémentaire est dans ce cas menée à l'aide du diffractomètre de texture.



*Figure II.9 : Photographie du diffractomètre Bruker D8 Advance*

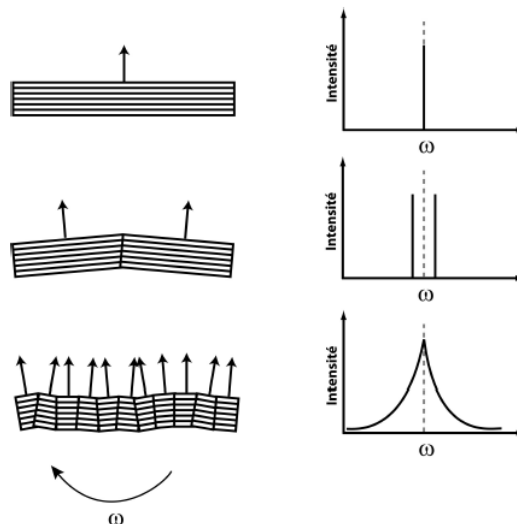
#### II.1.b Diffraction 4-Cercles de texture

Un diffractomètre appelé communément « 4-cercles de texture », permet de faire varier indépendamment  $\theta(\omega)$ ,  $2\theta$ ,  $\psi$  et  $\varphi$  et donne ainsi la possibilité de sonder des plans qui ne seraient pas en position de diffraction dans des conditions  $\theta/2\theta$  classiques (Figure II.10), en particulier les plans non parallèles à la surface de l'échantillon dans le cas des couches orientées. Au laboratoire, le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Discover utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre.



*Figure II.10 : Photographie du diffractomètre Bruker D8 Discover indiquant les différentes rotations des différents modes*

Le mode « Rocking-curve » ou «  $\omega$ -scan » permet de balayer la valeur de  $\omega$  de part et d'autre de l'axe de croissance afin de mesurer la dispersion angulaire de la famille de plans étudiée en fixant le détecteur à une valeur  $2\theta$  précise. Ainsi, dans le cas d'une couche mal texturée, une réponse sera obtenue sur une large valeur de  $\omega$  (mesuré par la largeur à mi-hauteur du « pic » obtenu ou  $\Delta\omega$ ), là où une couche fortement texturée présentera une faible dispersion angulaire et donc un faible  $\Delta\omega$  comme présenté Figure II.11. On associera généralement  $\Delta\omega$  au terme de mosaïcité, plus faible sera  $\Delta\omega$  (la dispersion angulaire), plus faible sera la mosaïcité.

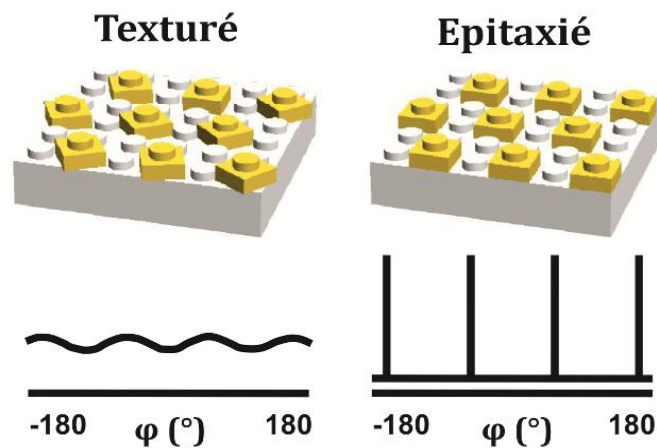


*Figure II.11 : Description schématique de l'acquisition de la dispersion angulaire de cristallites orientées autour de la normale à l'échantillon.*

Le mode «  $\phi$ -scan », ou balayage en  $\phi$ , quant à lui permet de discriminer une texturation d'une épitaxie et dans le cas d'une épitaxie, d'identifier la croissance de la couche



par rapport au substrat. En effet, ce mode permet d'aller sonder les plans ( $hkl$ ) non parallèles à la surface de la couche, plans obliques, en les amenant en position de diffraction en inclinant l'échantillon à l'aide du mouvement en  $\chi$  (angle entre le plan de diffraction oblique et le plan de la surface de l'échantillon). Il s'ensuit une rotation  $\phi$  autour de la normale à la surface de l'échantillon. Comme défini précédemment, une couche épitaxiée présente une croissance ordonnée dans les trois directions de l'espace contrairement à une croissance texturée où seule une direction (selon l'axe de croissance) est respectée. Ainsi, dans le cas d'un échantillon épitaxié, la rotation  $\phi$  permettra d'observer une diffraction à des azimuts précis, liés à la symétrie cristalline, là où une couche non épitaxiée, ne présentant pas ou peu d'ordre selon l'axe de diffraction dans lequel est maintenant présenté l'échantillon, donnera un signal moyenné et donc continu (Figure II.12).



*Figure II.12 : Description schématique des diffractogrammes obtenus en  $\phi$ -scan pour des couches texturées et épitaxiées*

En connaissant la structure du matériau déposé, ainsi que celle du substrat, l'observation des pics de diffraction sur le diagramme issu du balayage en  $\phi$  d'une couche épitaxiée à des positions précises par rapport à ceux du substrat monocristallin permet d'identifier l'orientation de croissance dans le plan des grains de la couche par rapport aux plans cristallographiques du substrat.

Certaines couches peuvent présenter plusieurs orientations préférentielles, par exemple, une principale selon les plans ( $h00$ ) et une secondaire selon les plans ( $hh0$ ) comme cela a pu être observé dans le cas de couches minces de KNN déposé sur saphir R dans ces travaux. De manière indépendante, ces orientations peuvent montrer une faible mosaïcité ou une croissance ordonnée selon trois directions.

## **II.2 Caractérisation de la morphologie et de la composition**

### **II.2.a Microscopie électronique à balayage**

De manière générale, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) consiste à détecter les électrons secondaires émis lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons incident et la surface d'un échantillon. Cette technique permet d'analyser la morphologie de surface, mesurer la dimension des grains et l'épaisseur des couches par micrographie en coupe de l'échantillon. Ces analyses ont été menées au CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et de microAnalyse), plateforme de l'unité mixte de services UMS 2001 CNRS – Université de Rennes 1 ScanMAT, par Francis Gouttefangeas et Loic Joanny, ingénieurs à l'Université de Rennes 1. Le microscope JSM 7100F JEOL utilisé est aussi équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés apportant un contraste en composition, et d'une sonde EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) SDD X-Max 50 mm<sup>2</sup> Oxford Instruments permettant l'analyse de la composition des couches. L'analyse EDXS est semi-quantitative, peu précise pour la quantification d'éléments légers tels que l'oxygène, que nous ne quantifierons pas. Rappelons également que l'oxygène est présent dans la plupart des substrats utilisés, le plus souvent détectés à la profondeur d'analyse proche du micron dans nos conditions de tension (environ 10 kV). De plus nos échantillons étant conservés sous air, la présence d'oxygène additionnel en surface est systématique. Les analyses de la composition sont à considérer avec un certain pourcentage d'erreur, généralement considéré entre 2% et 10%. Dans le cas des couches minces isolantes, cette incertitude peut être supérieure en raison des effets de charge associés. Des films ont été métallisés pour améliorer les analyses, et ont donc été dédiés à ces expériences.

### **II.2.b Autres analyses**

Lors de ces travaux, d'autres analyses ont été effectuées :

- Des mesures par microscopie à force atomique (AFM) ont été effectuées au laboratoire par Sophie Ollivier, assistante ingénieur au CNRS, sur un microscope AFM NT-MDT Ntegra. Les résultats ont été extraits à l'aide du logiciel Gwyddion. La technique de l'AFM est décrite en Annexe 2.
- Des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) ont été effectuées par le Dr. Valérie Demange, chercheur CNRS, sur la plateforme THEMIS (UMS 2001 ScanMAT).

- Des analyses par spectroscopie Raman et des mesures diélectriques à basses fréquences ont été réalisées par le Dr. Quentin Simon et le Dr. Mustapha Zaghrioui, maîtres de conférences au laboratoire GREMAN UMR 7347 de l'Université de Tours et sur le site de l'IUT de Blois.
- Des analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) ont été réalisées par le Dr. Marie-Amandine Pinault-Thaury et M. François Jomard du laboratoire GEMaC de l'Université de Versailles. Ces caractérisations permettent de réaliser des profils de concentration des éléments chimiques dans l'épaisseur de l'échantillon (de la couche au substrat) et permettent notamment d'évaluer si de la diffusion a lieu de la couche vers le substrat ou inversement lors du dépôt. Cette technique est destructive car elle nécessite de pulvériser localement la zone d'analyse mais sa très grande sensibilité permet d'établir la présence ou non de certains éléments dans la couche.

### **III. Caractérisations diélectriques**

Une fois les couches réalisées et leurs propriétés chimiques et structurales caractérisées, leurs propriétés diélectriques en hyperfréquences sont étudiées. Il existe différentes méthodes pour mesurer en hyperfréquences les propriétés diélectriques de matériaux ferroélectriques préparés en couche mince. Si certaines méthodes n'impliquent pas de réalisations supplémentaires, les mesures diélectriques sont souvent exécutées à l'aide de dispositifs imprimés à la surface des couches dans des conditions similaires à celles auxquelles le matériau sera soumis lorsqu'il sera intégré dans un système. Dans cette partie nous présenterons les dispositifs réalisés sur les couches minces ferroélectriques dans le cadre de ces travaux, leur réalisation et le protocole de mesures effectuées.

Ces dispositifs ont été réalisés et caractérisés à l'IETR, site de l'IUT de Saint-Brieuc.

#### **III.1 Réalisation des dispositifs**

Parmi les différents dispositifs, on distinguera principalement deux types : les dispositifs planaires, où le dispositif et la mesure sont uniquement réalisés à la surface des couches, et des dispositifs métal-isolant-métal (MIM), où la couche de matériau ferroélectrique est insérée entre deux couches métalliques [172], [173]. Cette dernière permet notamment d'obtenir un champ électrique important au sein de la couche d'épaisseur

submicronique, conduisant à des valeurs d'agilité plus élevées. Néanmoins, cette technique implique généralement plus d'étapes de réalisation et se révèle souvent être au détriment de la qualité structurale de la couche déposée. De plus, elle présente des contraintes pour assurer les différentes connexions au système de mesure et entraîne parfois des effets parasites non négligeables pouvant limiter les performances du dispositif. Pour ces raisons, nous avons privilégié les mesures en technologie coplanaire, technologie bien maîtrisée au laboratoire [9], [78], et permettant d'extraire les caractéristiques des couches minces à partir de lignes de transmission et de résonateurs à stub [174], [175].

### III.1.a Topologie des dispositifs

La géométrie des dispositifs utilisée pendant cette thèse pour la partie caractérisation en hyperfréquences et l'évaluation des potentialités des couches minces de KNN est identique à celle utilisée dans les thèses précédentes en collaboration entre l'ISCR et l'IETR [9], [58], [78].

Les dispositifs réalisés sont composés d'une part de trois lignes de transmission permettant d'extraire la permittivité diélectrique du matériau, les pertes diélectriques et une agilité en permittivité en fonction du champ électrique  $E_{bias}$  appliqué. Ces lignes de transmission sont d'une longueur de 8, 5 et 3 mm. Si une seule est suffisante pour obtenir les valeurs, l'utilisation des trois permet notamment de diminuer l'erreur de mesure et de vérifier l'homogénéité en épaisseur et en composition de la couche. D'autre part, un résonateur à stub permet d'obtenir une fréquence de résonance  $F_r$  définie selon :

$$F_r = \frac{c}{4L_r\sqrt{\epsilon_{eff}}} \quad \text{Eq. II.3}$$

avec  $c$  la célérité du vide,  $L_r$  la longueur du résonateur à stub et  $\epsilon_{eff}$  la permittivité effective, et l'agilité en fréquence  $T(\%)$  définie selon :

$$T(\%) = \frac{|F_r(E_{bias=0}) - F_r(E_{bias})|}{F_r(E_{bias=0})} \times 100 \quad \text{Eq. II.4}$$

Les dimensions des gaps du résonateur à stub étant plus faibles que celles des lignes, nous appliquerons un champ électrique  $E_{bias}$  plus important allant jusqu'à 90 kV/cm environ pour une tension externe appliquée (150 V). Le résonateur à stub permet aussi d'établir une valeur de pertes globales au sein du dispositif. Les dimensions des lignes et du résonateur sont reportées en Figure II.13.

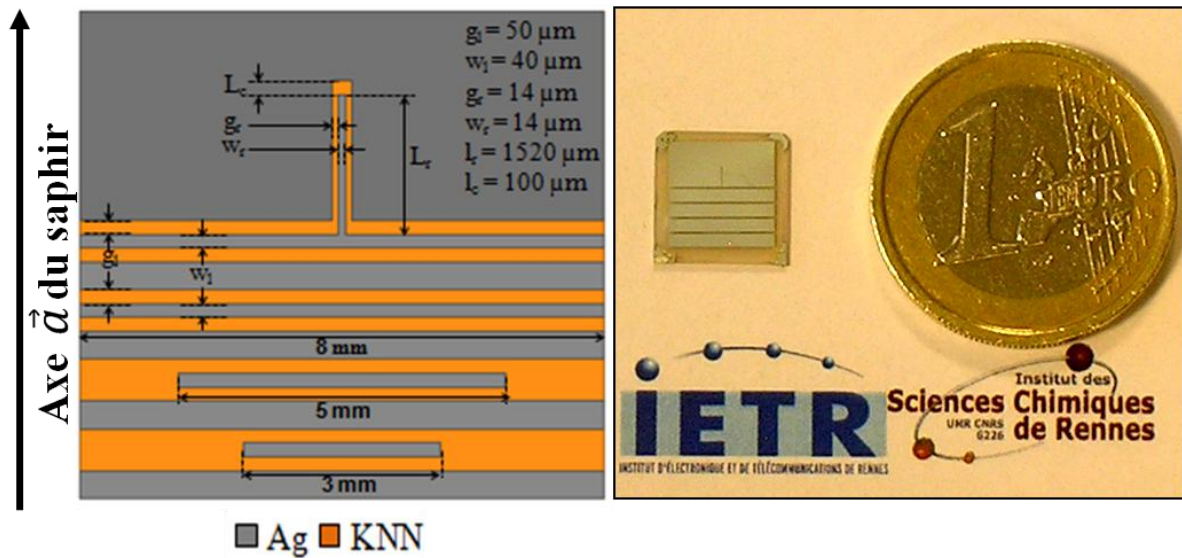


Figure II.13 : Masque de réalisation des dispositifs montrant les différentes dimensions et photographie d'un dispositif réalisé

Les dimensions des dispositifs sont établies pour permettre une adaptation à 50  $\Omega$ , en intégrant les différentes caractéristiques du système : tout d'abord, celles du substrat de saphir (épaisseur = 0,5 mm, permittivité  $\approx 10$  et tangente de l'angle pertes  $\approx 10^{-4}$  [170] à 10 GHz). Ces conditions sont aussi remplies dans le cas d'autres substrats tels que MgO, lui aussi pertinent pour des applications en hyperfréquences. De plus, il faut prendre en considération les paramètres physiques des couches ferroélectriques, à partir des valeurs établies pour le matériau KTN dans le cadre de la thèse de Yonathan Corredores [78], [99]. L'épaisseur des couches, d'environ 600 nm, a été sélectionnée par analogie avec le KTN, pour présenter un bon compromis entre les pertes et l'agilité du matériau. Si aucune autre précision n'est apportée, les dispositifs ont été conçus dans nos travaux avec des couches de cette épaisseur, ou proche de cette dernière. Enfin la structure tient compte du métal utilisé, de sa conductivité et de son épaisseur. Dans notre cas, l'argent a été sélectionné, pour sa conductivité électrique la plus élevée du tableau périodique, avec une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$ , soit trois fois l'épaisseur de peau à 10 GHz (fréquence de travail des dispositifs), afin de limiter les pertes par effet de peau. L'épaisseur de peau est calculée à partir de l'équation :

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\sigma \mu_0 \pi f}} \quad \text{Eq. II.5}$$

avec  $\delta$  l'épaisseur de peau,  $\sigma$  la conductivité électrique du métal utilisé,  $\mu_0$  la perméabilité du vide et  $f$  la fréquence de travail.

### III.1.b Etapes de fabrication des dispositifs

La fabrication des dispositifs débute par une étape de métallisation. Une couche de 5 nm d'épaisseur de titane servant de couche d'accrochage est déposée sur le film ferroélectrique, directement suivie par une couche d'argent de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ces couches sont déposées par pulvérisation cathodique RF dans un bâti Plassys MP450S équipé de trois cathodes de 1000 mm diamètre, dont une d'argent et une de titane, pour éviter la remise à l'air entre des deux étapes. Un porte-échantillon en aluminium adapté pour métalliser 9 échantillons de 10x10 mm<sup>2</sup> simultanément est utilisé. Les conditions de dépôt sont résumées dans le Tableau II.4.

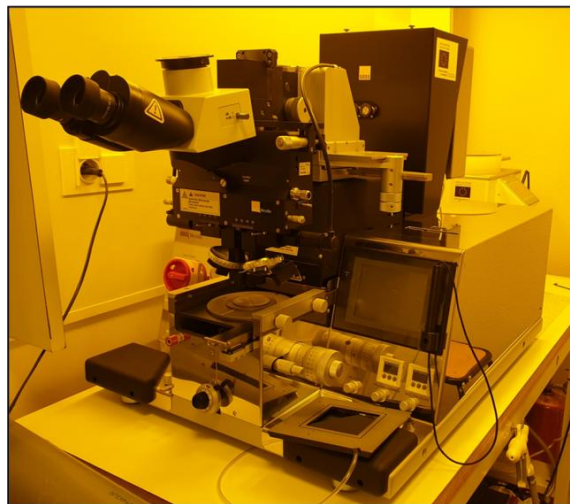
Tableau II.4 : Paramètres de métallisation par pulvérisation cathodique RF

Puissance RF	200 W
Vide du bâti avant dépôt	$< 10^{-7}$ mbar
Pression de travail	0,0145 mbar
Débit d'argon	30 cm <sup>3</sup> /min
Température de Dépôt	20°C
Distance cible-substrat	80 mm
Vitesse dépôt de titane	20 nm/min
Vitesse dépôt d'argent	138 nm/min

La métallisation est suivie d'une étape de photolithographie soustractive réalisée en salle grise. Une résine photosensible positive (Shipley S1829 G2) est étalée sur la couche par centrifugation à l'aide d'une tournette LabSpin de SÜSS MicroTec pendant un temps de 7 secondes à 550 tours/minute, suivi de 23 secondes à 7000 tours/minute. Une fois résiné, l'échantillon est placé à l'étuve à 90°C pendant 10 minutes afin de permettre l'évaporation des solvants organiques de la résine. L'épaisseur de la couche de résine est alors d'environ 2,5  $\mu\text{m}$ .

Lors de ce travail deux machines d'insolation ont été utilisées : dans un premier temps une machine SÜSS MicroTec MJB3 avec un rayonnement UV ( $\lambda = 365$  nm) utilisé pour casser les liaisons diazoïques de la résine photosensible et former les groupements carboxyliques. Cette machine a été remplacée par une nouvelle, SÜSS MicroTec MJB4 (Figure II.14) ayant la même fonctionnalité mais permettant un contrôle plus précis des différents paramètres, et la possibilité de vérifier systématiquement la puissance du rayonnement et de calibrer le contact entre le masque et l'échantillon pour chaque échantillon afin de s'affranchir de la potentielle différence d'épaisseur entre deux substrats.

La couche enduite de photorésine est donc placée dans la machine d'insolation, mise en contact avec un masque sur lequel est reproduite la géométrie des dispositifs. Le résonateur à stub est placé selon l'axe  $\vec{a}$  du saphir, de précédentes études ayant montré une meilleure agilité du résonateur lorsque le champ bias est appliqué perpendiculairement à cet axe [38]. Les masques souples en mylar sont réalisés par la société A&P – LITHOS de Chateaubourg. Après une insolation de 15 secondes de la résine au travers du masque, l'échantillon est plongé dans une solution de développeur (Shipley MF319) pendant une minute à 16°C. S'agissant d'une résine positive, la partie exposée aux rayonnements UV est dissoute. L'échantillon est ensuite rincé dans un bain d'eau à circulation pendant 2 minutes et séché sous flux d'azote. Après une vérification de la qualité de la photolithographie par microscopie optique, l'échantillon est placé dans une étuve à 130°C pendant 15 minutes afin d'améliorer l'adhérence de la résine à la surface de la couche d'argent. Cette étape est appelée recuit ou « post-bake ».



*Figure II.14 : Machine d'insolation SÜSS MicroTec MJB4*

Enfin, la gravure chimique permet de retirer le métal des surfaces non protégées par la résine. La solution de gravure de l'argent est un mélange d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  à 60%), d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85%), d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial) et d'eau déionisée suivant le rapport volumique 1 : 4 : 4 : 1. Pour le titane, un bain d'acide fluorhydrique ( $\text{HF}$  à 1,2% en volume) est utilisé. Afin d'assurer une mouillabilité optimale de la surface à graver, un bain d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  à 60%), contenant des tensioactifs anioniques (Foraface 1033) et de l'eau déionisée avec un rapport de 5 : 0,27 : 0,04 respectivement, est utilisé avant toute gravure de l'argent.

La gravure de l'argent se fait généralement en quatre étapes de 10 à 15 secondes dans la solution de gravure. Entre chaque étape, l'échantillon est tourné de 90° autour de la normale au plan de la couche afin d'obtenir une gravure homogène. Les masques sont adaptés afin de permettre une légère surgravure de l'argent sous la résine, cette surgravure étant inhérente à la gravure chimique et est considérée au minimum égale à l'épaisseur de la métallisation (soit ici, d'environ 2 µm de chaque côté). Néanmoins, un temps prolongé dans la solution augmente encore la valeur de surgravure et ainsi les dimensions des gaps du dispositif. A l'inverse, un temps trop court pourrait laisser des particules métalliques dans les gaps, qui engendrent des court-circuits lors des mesures diélectriques. Cela dépeint l'importance du contrôle de la gravure pour obtenir un dispositif correspondant à la structure simulée. La gravure de l'argent terminée, la gravure du titane se fait en plongeant le dispositif dans la solution de gravure idoine pendant 40 secondes. Les différentes étapes du procédé de réalisation sont résumées Figure II.15.

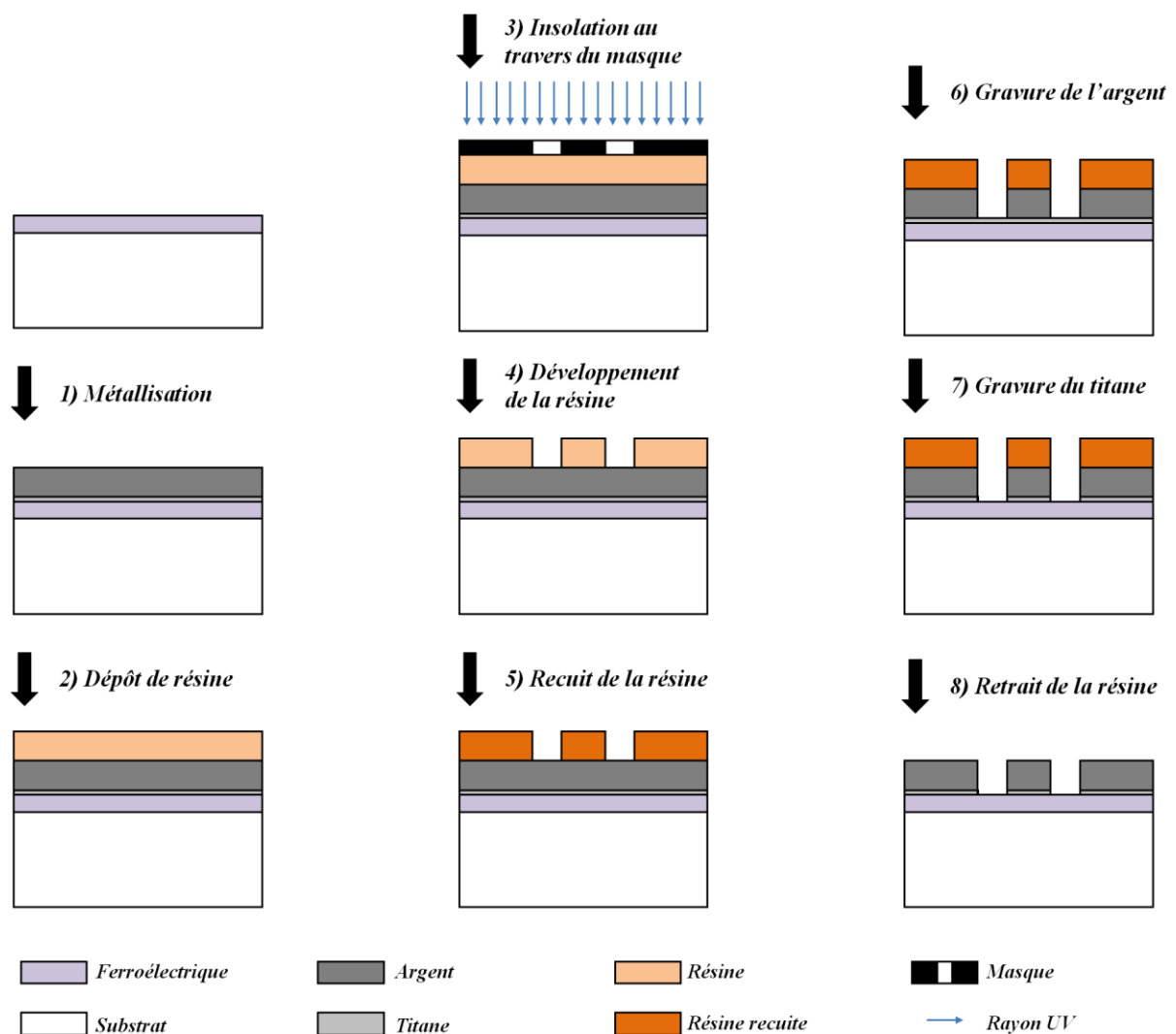
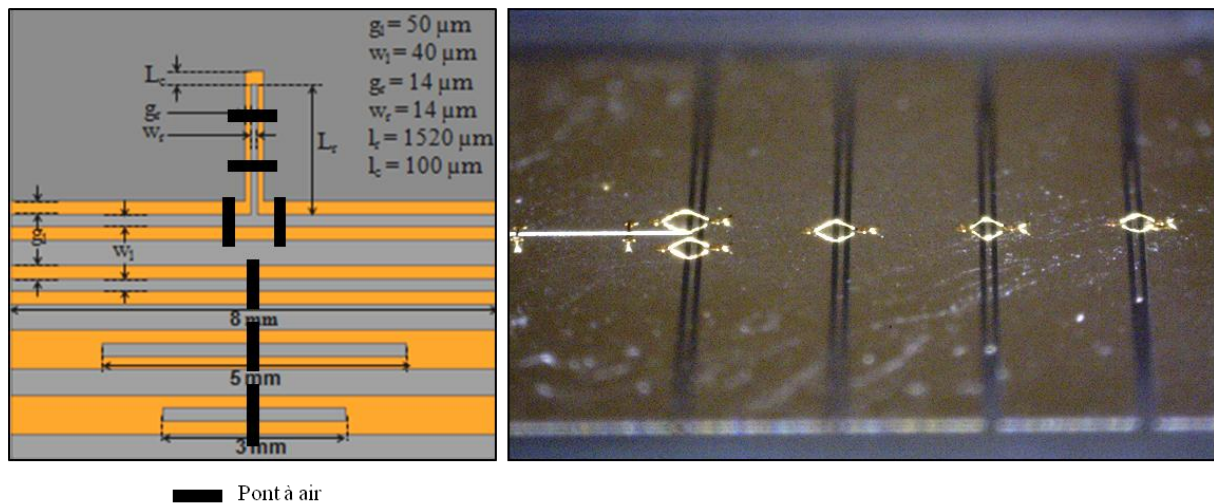


Figure II.15 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de réalisation d'un dispositif



Afin de limiter les modes parasites qui viendraient perturber la mesure, des ponts à air réalisés à partir de fils d'or de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre ont été ajoutés au-dessus des lignes de transmission et du résonateur à stub, reliant les masses entre elles. Ces ponts à air ont été réalisés par C. Kärnfelt de l'IMT-Atlantique de Brest, et par T. Batté de la plateforme NanoRennes localisée à l'INSA de Rennes. La position des ponts à air est indiquée sur le schéma du dispositif Figure II.16.

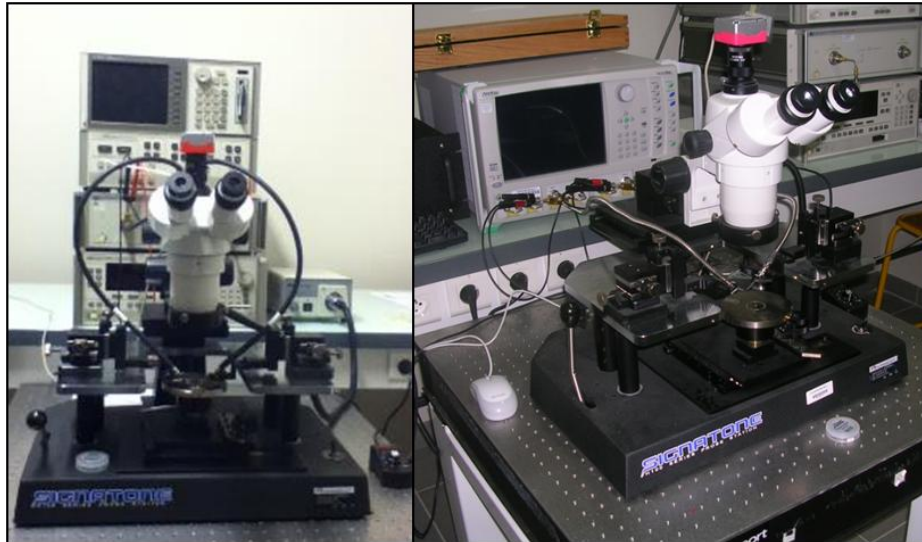


*Figure II.16 : Schéma montrant les positions des ponts à air sur le dispositif et photographie de ces ponts*

## **III.2 Mesures des dispositifs et extraction des caractéristiques diélectriques**

### **III.2.a Mesures des dispositifs**

La mesure des paramètres  $S_{11}$  (réflexion) et  $S_{21}$  (transmission) des différentes composantes du dispositif permettent d'extraire les propriétés diélectriques en fonction de la fréquence. Ces mesures en hyperfréquences ont été réalisées sur un banc de mesures sous pointes. Celui-ci est relié à un analyseur de réseaux vectoriel et un générateur de tension stabilisée afin de permettre la polarisation. Un porte échantillon chauffant a ensuite été ajouté pour permettre des études en température. Deux analyseurs de réseaux ont été utilisés lors de ces travaux : un Agilent Technologies 8510C permettant des mesures de 45 MHz à 26 GHz en effectuant 801 points par mesure et un analyseur récent (modèle ANRITSU VectorSTAR MS4644B donnant la possibilité de faire des mesures jusqu'à 40 GHz et permettant une acquisition nettement plus rapide en effectuant jusqu'à 6400 points par mesure. Les images du banc de mesure sous pointes relié aux deux analyseurs de réseaux sont présentées Figure II.17.

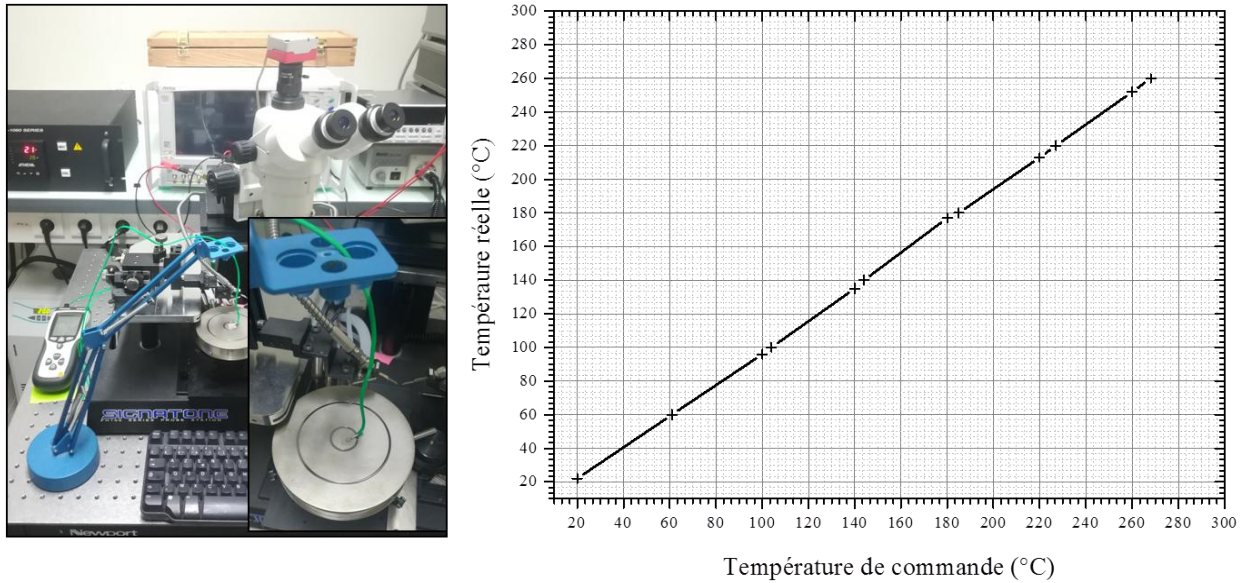


*Figure II.17 : Photographies de la station de mesure sous pointes reliée à l'Agilent Technologies 8510C (gauche) et au ANRITSU VectorSTAR MS4644B (droite)*

Les pointes utilisées sont en configuration G-S-G (Ground-Signal-Ground) de la marque Picoprobe avec un espacement de 200  $\mu\text{m}$  entre les pointes. Des pointes classiques en alliage cuivre-béryllium ont été utilisées pour les mesures à température ambiante et des pointes en tungstène pour les mesures en température. Ces pointes présentent des pertes d'insertion inférieures à 1 dB permettant le transfert du signal hyperfréquence entre l'analyseur de réseaux et le dispositif. Elles supportent une tension de polarisation de 200V.

Le générateur stabilisé utilisé pour délivrer la tension continue externe est le modèle 2400 de Keithley Instruments. Des tés de polarisation 2 MHz- 45 GHz, 200 V/0,4 A protègent les analyseurs de réseaux durant la polarisation du dispositif. Lors des mesures une tension maximum de 150 V a été appliquée aux dispositifs.

Le système de chauffage contrôlé utilise un porte-échantillon (ou « Chuck ») chauffant (S-1060 Signatone) pouvant atteindre une température de travail de 300°C, associé à un système de refroidissement. La calibration du système chauffant a été réalisée à l'aide d'un thermocouple en contact directe avec un substrat de saphir de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur via de la laque d'argent. L'inertie et la différence de température entre la consigne de température et la surface du substrat de saphir ont ainsi pu être déterminées. Les tests ont montré un décalage temporel inférieur aux capacités de détection du système de test entre la température affichée et celle mesurée, il est donc considéré comme négligeable. Un faible décalage de la température réelle mesurée par le thermocouple par rapport à la température affichée a été identifié et a été étalonné via la courbe présentée Figure II.18. Ce décalage sera systématiquement pris en considération pour chaque mesure en température des dispositifs.



*Figure II.18 : Photographie du système utilisé pour la calibration et de la température réelle à la surface de l'échantillon en fonction de la température de commande*

Une calibration systématique du dispositif de mesure dans son ensemble est effectuée, permettant de corriger la réponse liée aux pointes, câbles et à l'analyseur lui-même lors de la mesure. La méthode de calibration est décrite en Annexe 3.

### III.2.b Extraction des valeurs de permittivité et de pertes diélectriques

Le traitement des données à partir des mesures des coefficients  $S_{21}$  et  $S_{11}$  des lignes de transmission est une méthode très répandue dans le cas des couches minces de matériaux ferroélectriques dans les fréquences micro-ondes [176]. L'extraction des grandeurs diélectriques par des méthodes analytiques est décrite dans la littérature [177]–[179]. Plusieurs paramètres entrent en jeu dans ces calculs. Des facteurs liés à la ligne de transmission, tels que sa longueur, l'impédance caractéristique et la longueur de propagation, les propriétés diélectriques du substrat (pertes et permittivité) et son épaisseur permettent d'extraire les grandeurs ( $\epsilon_r$  ;  $\tan\delta$ ) propres à la couche mince ferroélectrique à partir des caractéristiques diélectriques de l'hétérostructure globale [180]. Cette méthode a déjà été utilisée dans le cadre de travaux précédents au laboratoire sur les couches ferroélectriques de KTN avec des résultats probants [9], [78]. Une description plus détaillée de la méthode d'extraction est présentée en Annexe 4.

Les inhomogénéités en épaisseur (considérée de  $\pm 20$  nm pour des couches de 600 nm) entraînent une incertitude estimée à 10% sur les valeurs de permittivité et de pertes lors de l'extraction des données. Néanmoins, l'utilisation de trois lignes de transmission sur un même

échantillon et le fait que les échantillons sont systématiquement au moins doublés permet généralement de diminuer cette incertitude. De plus, les valeurs de permittivité et de pertes évolueront dans le même sens, si la valeur de permittivité obtenue est légèrement plus haute, les pertes calculées seront-elles aussi légèrement plus importantes. Enfin, lors de mesures d'évolution des propriétés diélectriques en fonction de la température, les valeurs montrées sont calculées de façon identique et proviennent systématiquement du même échantillon. Ainsi, si une erreur due à l'épaisseur existe, elle sera identique pour toutes les valeurs présentées et n'influencera pas la variation en elle-même.

En complément aux études et mesures menées à l'IETR, des caractérisations hyperfréquences ont été réalisées en cavité résonnante, dont la technique est présentée en Annexe 5, au sein de l'équipe des Pr. Dominique Cros, Pr. Valérie Madrangeas et de M. Damien Passerieux de l'Institut l'Xlim UMR 7252 de l'Université de Limoges.



**CHAPITRE III :**

**Synthèse et caractérisation de  
couches minces de KNN en phase  
perovskite**



## **Introduction**

Ce chapitre présente les différentes études que nous avons menées sur des couches minces ferroélectriques de phases perovskites dans le système K-Na-Nb-O (KNN). La réalisation de dispositifs agiles en hyperfréquences nécessite une connaissance du matériau, de sa préparation et de ses propriétés diélectriques afin d'évaluer les performances du matériau et sa compatibilité avec le développement de dispositifs, et de l'optimiser pour de telles applications.

Une première partie présentera une étude des propriétés diélectriques en fonction de la composition du matériau déposé en couche mince par ablation laser, permettant par la suite d'évaluer une composition à privilégier pour les applications micro-ondes.

Une seconde partie sera consacrée à l'influence de substrats monocristallins de MgO par rapport au substrat de saphir R, tous deux adaptés pour des applications hyperfréquences du point de vue de leurs caractéristiques diélectriques (permittivité et pertes). Dans cette seconde partie, l'influence des substrats sur les propriétés structurales de la couche, corrélées aux propriétés diélectriques sera présentée. De plus, l'influence potentielle de la composition par effet de dopage MgO sera abordée.

Les propriétés diélectriques étant dépendantes de la température, nous nous sommes également intéressés à l'évolution des propriétés à des températures supérieures à la température ambiante. Ces caractérisations seront décrites dans une troisième partie. Un atout du matériau KNN en phase perovskite est sa température de Curie élevée, de 400°C environ, suggérant une meilleure stabilité des propriétés diélectriques lors des variations en température inhérentes à l'utilisation de dispositifs électroniques, au voisinage de la température ambiante, éloignée de  $T_C$ . Une étude comparant des couches de KNN à des couches minces du matériau ferroélectrique  $KTa_{0,5}Nb_{0,5}O_3$  dont la température de Curie à l'état massif est de 97°C environ sera présentée dans une troisième partie.

Enfin la possibilité de déposer des couches minces par pulvérisation cathodique apporte de nombreux avantages pour des applications en dispositif. Les résultats d'une pré-étude de l'adaptation de cette technique pour le dépôt de couches minces de KNN seront exposés en fin de chapitre, ainsi que les perspectives associées.



## **I. Etude de la composition**

### **I.1 Introduction**

Dans de nombreux systèmes tels que Ba-Sr-Ti-O, connu pour ses potentialités en applications hyperfréquences, la composition joue un rôle important sur la température de Curie du matériau, influençant les propriétés diélectriques. Dans le cas du système K-Na-Nb-O (KNN) néanmoins, à l'instar du système Pb-Zr-Ti-O, la corrélation entre la composition et les propriétés diélectriques dépendra moins de la variation de la température de Curie que de la proximité de parois de phases morphotropiques (MPB) [105], [181]–[184]. En effet, le diagramme de phases du système  $\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$  présente une solution solide sur quasiment l'ensemble du diagramme, avec une très faible variation de la température de Curie mais avec la présence de parois de phases morphotropiques, comme cela a été présenté dans le chapitre 1. Si l'existence de ces parois de phases est encore débattue dans la littérature, la communauté travaillant sur le KNN s'accorde généralement sur l'existence de trois MPB autour des compositions  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ ,  $\text{K}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{NbO}_3$  et  $\text{K}_{0,17}\text{Na}_{0,83}\text{NbO}_3$  [104].

La majorité des études ont choisi de s'arrêter sur la composition  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  présentant potentiellement de meilleures propriétés ferroélectriques [5], [6], [120], néanmoins des études sur la composition  $\text{K}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{NbO}_3$  ont montré qu'elle pouvait également présenter de bonnes propriétés piézoélectriques et diélectriques [141], [185]–[187]. L'influence de la composition sur les propriétés diélectriques à basses fréquences montre très souvent des similarités avec celle en hyperfréquences, mais les mécanismes de polarisation étant dépendant des fréquences, cette relation n'est pas toujours vérifiée.

Peu d'études en hyperfréquences ont été réalisées sur le matériau KNN et *a fortiori* sur différentes compositions dans ce système. En céramique et à basse fréquence Singh *et al.* et Wu *et al.* ont montré qu'une permittivité maximale était atteinte pour x entre 0,4 et 0,6 dans  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  [181], [188] et en 2016, Gao *et al.* ont confirmé que des céramiques de composition proches de  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  permettait d'obtenir une plus forte permittivité en hyperfréquences [118]. Ces auteurs suggèrent que la microstructure est l'un des facteurs influençant fortement ces résultats. Par conséquent, un choix de composition dans le système KNN est important pour ensuite étudier et optimiser les autres paramètres influençant le comportement en hyperfréquences.

Une étude préliminaire menée antérieurement au laboratoire, a montré qu'une composition trop faible en potassium entraîne de plus faibles propriétés diélectriques de la

couche mince concordant avec les résultats publiés par Gao *et al.*. Deux compositions ont donc été choisies, une première composition de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  et une composition plus riche en potassium de  $K_{0,7}Na_{0,3}NbO_3$  appelées par la suite KNN50/50 et KNN70/50 respectivement.

## **I.2 Caractérisations chimiques et structurales des couches**

Les couches ont été réalisées par ablation laser (PLD) (voir chapitre précédent). Les cibles ont été réalisées par synthèse et frittage classique avec un enrichissement de 60% en potassium afin de pallier la perte liée à son évaporation lors du dépôt.

Les analyses EDXS des cibles ont montré une composition de la cible avec un ratio K : Na : Nb de 0,9 : 0,5 : 1 permettant d’obtenir des couches de composition  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  et une composition de 1,4 : 0,3 : 1 pour préparer des couches de composition  $K_{0,7}Na_{0,3}NbO_3$  (Tableau III.1).

*Tableau III.1 : Récapitulatif des différentes compositions, épaisseurs et paramètres de maille des couches déposées en fonction de la composition de la cible*

<b>Echantillon</b>	<b>Ratio des éléments dans la cible (K : Na : Nb)</b>	<b>Ratio des éléments dans la couche (K : Na : Nb)</b>	<b>Epaisseur du film (nm)</b>	<b>Paramètres de maille (Å)</b>
KNN50/50	0,9 : 0,5 : 1	0,51 : 0,47 : 1	510	$a_m \approx c_m \approx 4,00$ $b_m \approx 3,95$
KNN70/30	1,4 : 0,3 : 1	0,71 : 0,29 : 1	780	$a_m \approx c_m \approx 4,02$ $b_m \approx 3,96$

Les analyses EDXS des couches réalisées sur plusieurs zones de différents échantillons ont montré que la variation de la composition entre les différents échantillons était inférieure à 2% traduisant la bonne reproductibilité de la technique de dépôt et la bonne homogénéité des couches. Cela a permis de calculer une composition exprimée en rapport moyen entre éléments de K : Na : Nb égal à 0.51 : 0.47 : 1 pour les couches KNN50/50 et 0.71 : 0.29 : 1 pour celles de KNN70/30 (Tableau III.1). Malgré l’enrichissement des cibles, un léger déficit en alcalins avec un ratio (K+Na)/Nb entre 0,95 et 1 a été observé pouvant impliquer des lacunes en oxygène compensant ainsi la charge totale. Néanmoins, les 10% d’erreur que présente la technique EDXS en elle-même permettent de valider des compositions proches de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  et  $K_{0,7}Na_{0,3}NbO_3$  pour KNN50/50 et KNN70/30 respectivement.

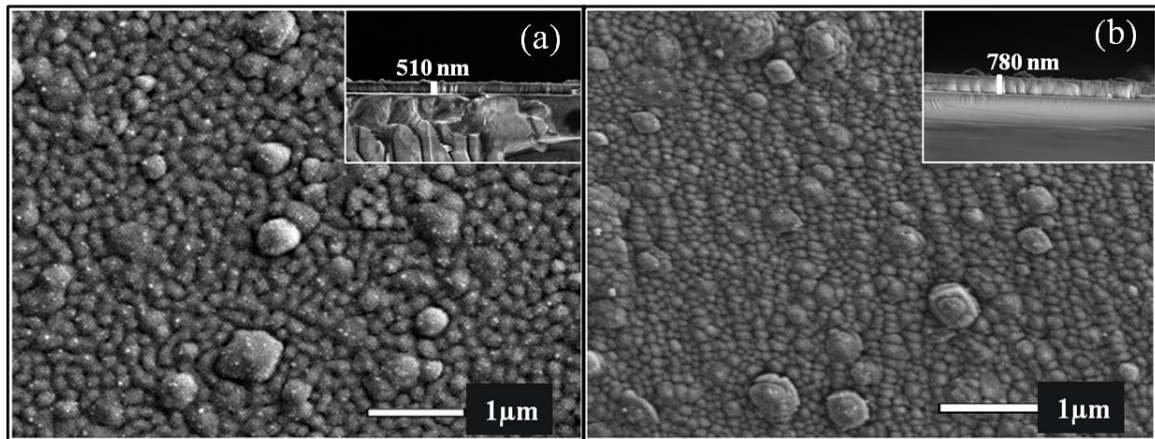


Figure III.1 : Image par microscopie électronique à balayage des morphologies de surface et épaisseurs déterminées sur des sections transverses des échantillons (a) KNN50/50 et (b) KNN70/30

La Figure III.1 présente les morphologies de surface des échantillons observées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), ainsi que l'épaisseur sur la tranche des couches minces. Les échantillons KNN50/50 et KNN70/30 présentent des grains de forme homogène suggérant une orientation de la croissance des grains. La présence des gouttelettes inhérentes à la technique d'ablation laser peut aussi être observée sur les deux échantillons conduisant à des excroissances. Ces morphologies sont proches de celles obtenues par Schwarz *et al.* [189] par PLD. La couche KNN50/50 montre une épaisseur de 510 nm, inférieure donc à l'épaisseur de 600 nm souhaitée. L'échantillon KNN70/30 présente une épaisseur supérieure, de 780 nm. Cette différence d'épaisseur a été observée systématiquement sur les différents échantillons entre les deux compositions étudiées.

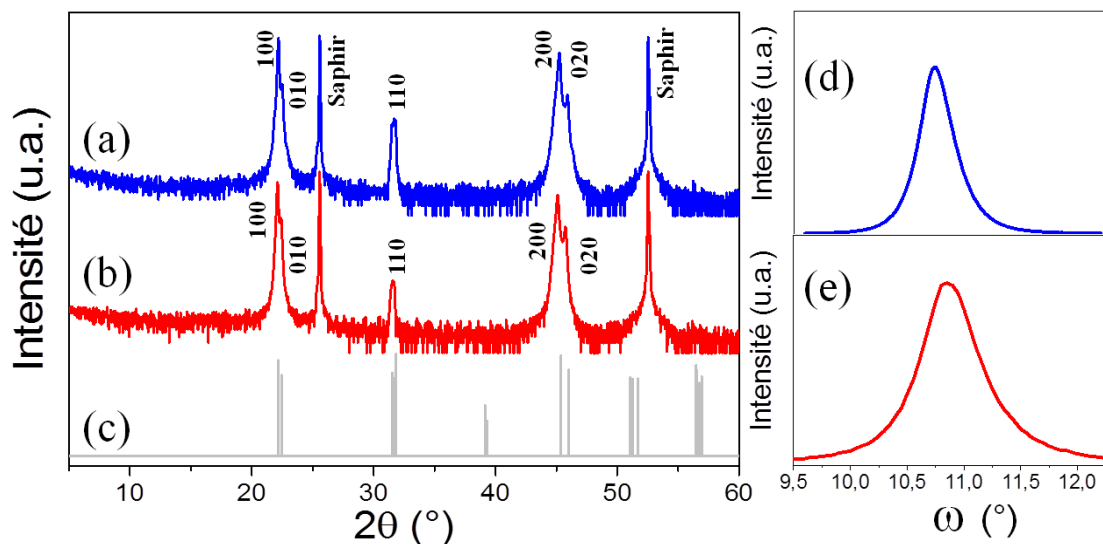
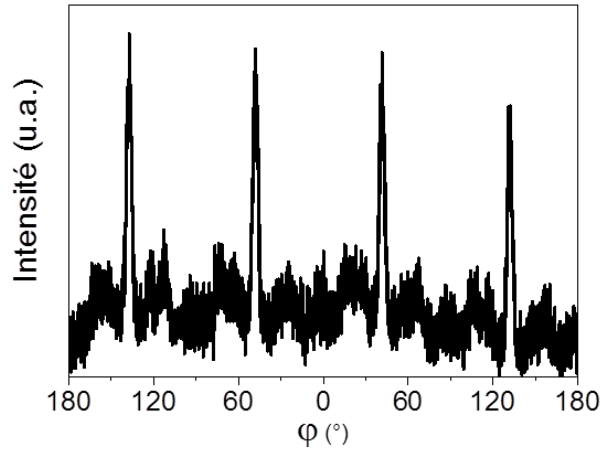


Figure III.2 : Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  (échelle logarithmique), des couches minces (a) KNN50/50, (b) KNN70/30 et (c) du diagramme de poudre de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  extrait de la littérature (fiche JCPDS #00-061-0315)[106] ;  $\omega$ -scans des pics (100) des couches minces (d) KNN50/50 et (e) KNN70/30

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont présentés Figure III.2(a) et III.2(b) avec une indexation monoclinique et en échelle logarithmique pour permettre une meilleure lisibilité des pics de la couche par rapport au substrat. Le diagramme « poudre » de diffraction référencé dans la littérature (fiche JCPDS # 00-061-0315) [106] est inséré Figure III.2(c). Le déficit en alcalins peut entraîner la formation d'une phase secondaire non désirée isostructurale à  $K_4Nb_6O_{17}$  (fiche JCPDS #01-076-0977) [190] généralement identifiable par la présence d'un pic de diffraction autour de  $10^\circ$  en  $2\theta$ . Dans les diagrammes de diffraction de KNN50/50 et KNN70/30, tous les pics de diffraction correspondent à la phase perovskite pure. Les deux pics près de  $22^\circ$  en  $2\theta$  correspondent à la diffraction des plans (100) et (010) de la phase perovskite KNN. Une forte orientation préférentielle (100) est observée pour les deux échantillons KNN50/50 et KNN70/30 avec une seconde orientation (010). Enfin les deux échantillons présentent une faible orientation (110) identifiée par le pic à  $2\theta \sim 31,6^\circ$ . L'intensité relative des pics (100), (010) et (110) est similaire dans les deux échantillons. Un facteur d'orientation a été calculé en utilisant la méthode de Lotgering [171] et présente des valeurs proches de 0,93 et 0,90 pour les couches KNN50/50 et KNN70/30, respectivement. Ces analyses ont permis de conclure que les deux échantillons présentent des caractéristiques structurales similaires. Ceci permettra une comparaison des propriétés diélectriques en fonction de la composition des couches. Le léger décalage des pics de KNN70/30 par rapport à KNN50/50 est dû à une augmentation des paramètres de maille, avec la quantité de potassium dans la composition. A partir des diffractogrammes, les paramètres de maille ont été déterminés pour KNN50/50 et KNN70/30 de  $a_m \approx c_m \approx 4,0 \text{ \AA}$  et  $b_m \approx 3,95 \text{ \AA}$  et  $a_m \approx c_m \approx 4,2 \text{ \AA}$  et  $b_m \approx 3,96 \text{ \AA}$  respectivement. Ces résultats sont concordants avec les valeurs rapportées par Tellier *et al.* et Handoko *et al.*,  $a_m = 4,004 \text{ \AA}$  et  $c_m = 3,944 \text{ \AA}$  pour  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , et  $a_m = 4,01 \text{ \AA}$  et  $c_m = 3,97 \text{ \AA}$  pour  $K_{0,7}Na_{0,3}NbO_3$  [106], [191].

Pour caractériser au mieux la qualité cristalline des couches minces, des analyses par diffraction des rayons X par balayage en  $\omega$  sur les plans (100) (Figure III.2(d) et III.2(e)) et balayage en  $\varphi$  ont été réalisées (Figure III.3). Les balayages en  $\omega$  ont montré une largeur à mi-hauteur du même ordre de grandeur dans les deux cas avec une valeur de  $0,36^\circ$  et  $0,60^\circ$  pour les couches KNN50/50 et KNN70/30 respectivement. Ces valeurs sont représentatives d'une bonne texturation des couches, même si les désorientations par rapport à la normale à l'échantillon sont légèrement plus élevées pour le second échantillon. A titre d'indication, le balayage en  $\omega$  réalisé sur le substrat monocristallin de saphir R a permis d'obtenir une valeur de largeur à mi-hauteur de  $0,02^\circ$ .

Les  $\phi$ -scans ont été réalisés sur les plans  $\{110\}$  et présentent 4 pics distincts séparés de  $90^\circ$ . Bien que le fort bruit et les pics relativement larges indiquent que la couche est principalement texturée, le diagramme, équivalent pour les deux compositions, est tout de même représentatif d'un début de croissance épitaxiale, avec des orientations préférentielles dans le plan. Ce résultat, bien que concordant avec la microstructure observée par MEB, reste inattendu compte-tenu du fort désaccord de paramètres de maille entre le saphir R et le matériau KNN d'environ 14% et n'avait pas été reporté jusque là à notre connaissance.



*Figure III.3 :  $\phi$ -scan des plans  $\{110\}$  réalisé sur les couches minces de KNN déposées sur substrats de saphir R*

### **I.3 Caractérisations diélectriques en hyperfréquences**

En cohérence avec l'objectif de la thèse, des caractérisations diélectriques en hyperfréquences ont été réalisées sur toutes les familles d'échantillons étudiés. Dans certains cas des mesures à plus basses fréquences ont complété l'étude, à partir d'expériences menées en collaboration, comme nous le verrons.

Les caractéristiques diélectriques des couches ont été extraites en utilisant les coefficients de réflexion ( $S_{11}$ ) et les coefficients de transmission ( $S_{21}$ ) comme décrit dans le chapitre précédent. Sans l'application d'un champ électrique, l'échantillon KNN50/50 présente une valeur de permittivité  $\epsilon_r = 360$  à 10 GHz. L'échantillon KNN70/30 a donné une valeur plus faible de 250 à la même fréquence. La Figure III.4(a) montre les valeurs de permittivité en fonction de la fréquence. Cette valeur de permittivité est plus élevée que la valeur précédemment obtenue par Peddigari *et al.* pour un échantillon de KNN dopé à l'oxyde de dysprosium  $Dy_2O_3$  de 307 à 10 GHz [144] et pour une couche  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  pure déposée sur Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (Pt/Si) avec une valeur de permittivité  $\epsilon_r = 287$  à 10 GHz [142]. La forte permittivité obtenue lors de notre étude est notamment attribuée à la forte orientation des

couches sur saphir R, en comparaison à des couches ayant une croissance polycristalline, sans orientation particulière, sur Pt/Si, rapporté par Peddigari *et al.*, avec une permittivité plus faible.

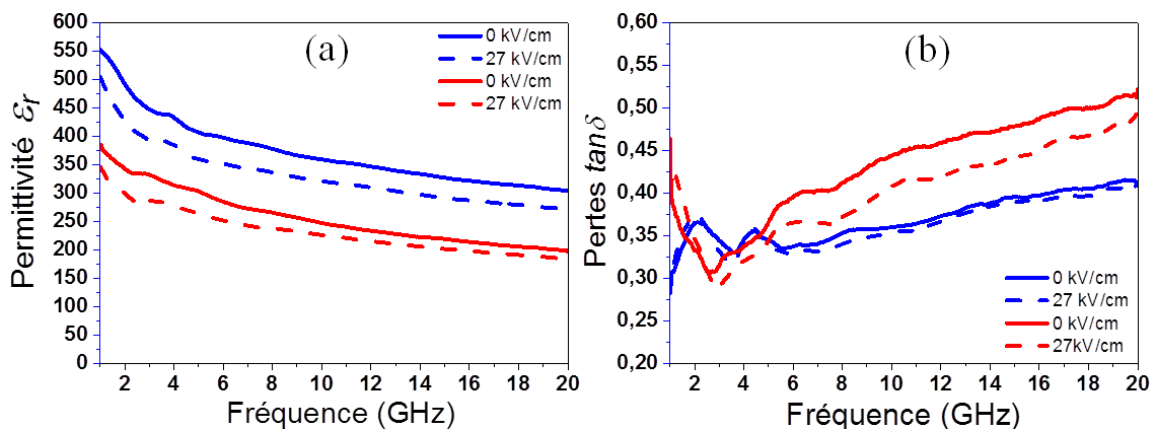


Figure III.4 : Valeurs mesurées en fonction de la fréquence (a) de la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  et (b) des pertes  $\tan\delta$  avec et sans l'application d'un champ électrique  $E_{bias}$ ; en bleu : KNN50/50 ; en rouge : KNN70/30

Les pertes  $\tan\delta$  extraites ont des valeurs de 0,36 et 0,43 à 10 GHz et sans champs  $E_{bias}$  pour les couches KNN50/50 et KNN70/30 respectivement (Figure III.4(b)). Ces valeurs sont supérieures aux valeurs attendues d'après la littérature, Peddigari *et al.* ont rapporté une valeur de 0,014 et une valeur de 0,01 à 10 GHz pour des couches minces de KNN dopées avec  $Dy_2O_3$  et non-dopée respectivement [142], [144]. Dans notre travail, les couches de KNN étant réalisées par ablation laser, la présence de gouttelettes en surface augmente fortement la rugosité et peut ainsi augmenter la contribution des pertes liées à l'interface entre la couche et les dispositifs comme expliqué dans le chapitre 1. Les mesures de pertes des couches de Peddigari *et al.* ont été réalisées par la méthode de cavité résonnante et permettent donc de soustraire cet effet, pouvant expliquer les pertes plus faibles. Les résultats rapportés par Kim *et al.* corroborent cette hypothèse puisqu'ils présentent des valeurs de pertes  $\tan\delta = 0,23$  à 20 GHz, du même ordre de grandeur donc que les valeurs de pertes obtenues dans notre étude et elles ont, elles aussi, été mesurées en technologie coplanaire, à l'aide d'une capacité interdigitée [145].

Lors de l'application de la tension, un champ électrique maximum  $E_{bias} = 27$  kV/cm a été atteint dans les lignes de transmission. Cela a permis d'extraire une variation de la permittivité de 360 à 320 pour le KNN50/50 et de 250 à 220 pour le KNN70/30 à 10 GHz. Ces résultats démontrent que les deux compositions présentent une agilité significative en permittivité sous l'application d'un champ électrique, même pour une valeur de champ relativement faible.

La forte baisse de la permittivité diélectrique entre 1 et 5 GHz, que ce soit avec ou sans champ électrique visible Figure III.4 est attribué au gel des mouvements de parois de domaines polaires. Les fluctuations des pertes  $\tan\delta$  à ces mêmes fréquences sont en partie attribuées aux pertes par effet de peau dans le métal.

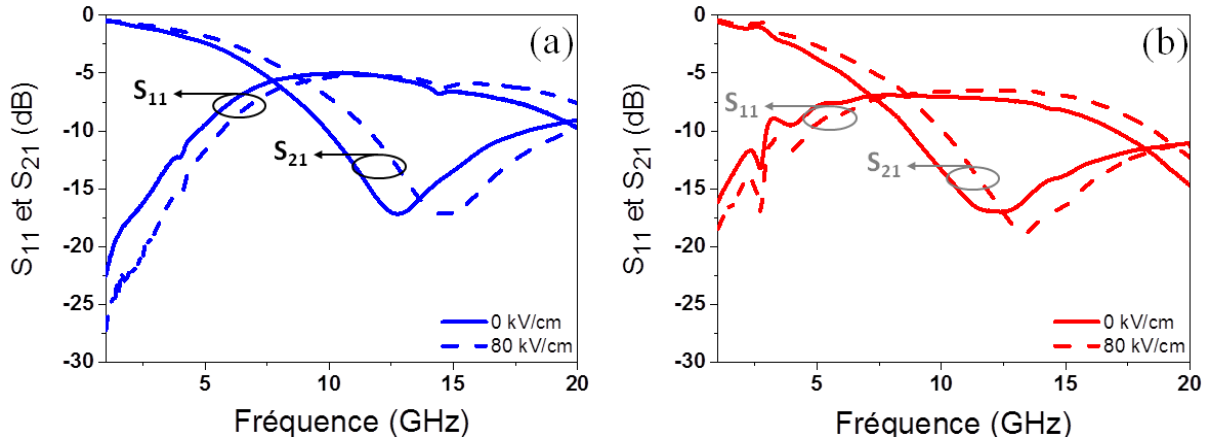


Figure III.5 : Coefficient de réflexion  $S_{11}$  et de transmission  $S_{21}$  avec et sans l'application d'un champ électrique mesurés sur le résonateur à stub imprimé sur les couches (a) KNN50/50 et (b) KNN70/30

La fréquence de résonance  $F_r$  des dispositifs (valeur minimum observée sur la courbe  $S_{21}$ ) a été extraite à partir du résonateur à stub imprimé sur les couches KNN50/50 et KNN70/30 sous l'application de différentes tensions (Figure III.5). L'agilité en fréquence est donc obtenue en fonction des champs appliqués selon la formule :

$$T = \frac{|F_r(E_{bias}=0) - F_r(E_{bias})|}{F_r(E_{bias}=0)} \times 100 \quad \text{Eq.III.1}$$

En comparaison avec les lignes de transmission, les dimensions des gaps des résonateurs à stub étant plus petites, un champ électrique  $E_{bias}$  maximum supérieur à celui obtenu dans les lignes peut être atteint, d'une valeur de 80 kV/cm. Cela a permis une variation de la fréquence de résonance de 12,7 GHz à 14,6 GHz pour le KNN50/50 et de 12,0 GHz à 13,4 GHz pour le KNN70/30, conduisant à une agilité  $T$  de 15% et de 12% pour le KNN50/50 et le KNN70/30 respectivement (Figure III.6).

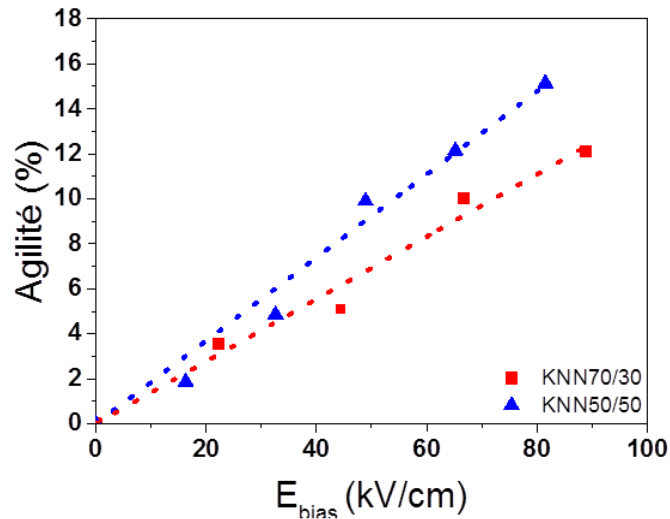


Figure III.6 : Agilité en fréquence en fonction du champ appliqué des échantillons KNN50/50 et KNN70/30 ; les lignes en pointillé sont des guides pour les yeux

Les pertes globales (GL) du dispositif résonant ont été extraites à partir des coefficients  $S_{11}$  et  $S_{21}$  du résonateur à stub à partir de la formule :

$$GL = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2 \quad \text{Eq.III.2}$$

La Figure III.7 présente les valeurs de pertes globales extraites pour les deux échantillons avec et sans champ électrique appliqué. Les valeurs obtenues montrent des pertes globales élevées de 0,59 pour le KNN50/50 et encore plus élevées mais du même ordre de grandeur pour le KNN70/30 avec une valeur de 0,76. La valeur plus élevée de ce dernier est en accord avec la valeur de tangente de pertes ( $\tan\delta$ ) elle aussi plus forte.

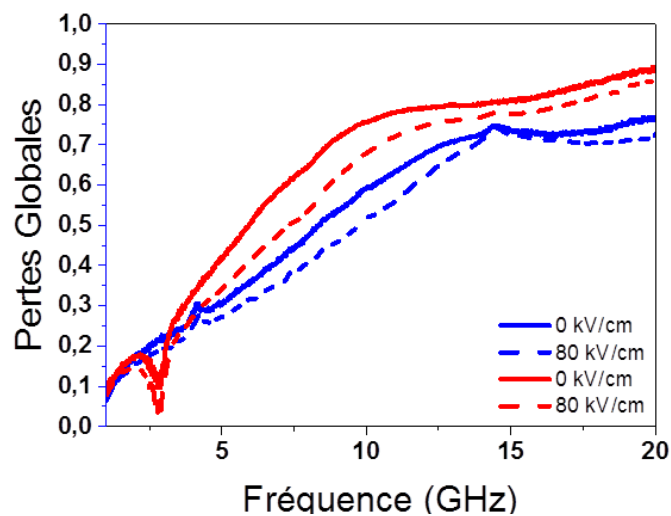


Figure III.7 : Pertes globales (GL) en fonction de la fréquence avec et sans application d'un champ électrique  $E_{bias}$  ; en bleu : KNN50/50; en rouge KNN70/30



Un autre facteur que la composition pouvant expliquer l'obtention de pertes globales plus élevées dans le cas du KNN70/30 est l'épaisseur. En effet, comme présenté précédemment cet échantillon a une épaisseur de 780 nm supérieure à celle de 510 nm du KNN50/50 et des travaux antérieurs au laboratoire ont montré que les pertes globales augmentaient avec l'épaisseur du film.

A l'inverse, l'agilité en fréquence est généralement plus grande pour un film d'épaisseur plus importante, la valeur d'agilité supérieure du KNN50/50 n'est donc pas liée à un effet de l'épaisseur. De plus, les caractéristiques structurales similaires entre les deux couches corroborent la pertinence de la comparaison des propriétés diélectriques en fonction de la composition majoritairement.

*Tableau III.2 : Permittivité diélectrique  $\epsilon_r$ , pertes  $\tan\delta$  et agilité  $T$  des échantillons KNN50/50 et KNN70/30 à 10 GHz ; pertes globales mesurées sur le résonateur à stub à la fréquence de résonance*

Echantillon	$E_{bias} = 0 \text{ kV/cm}$			$E_{bias} = 27 \text{ kV/cm}$		$E_{bias} = 80 \text{ kV/cm}$	$E_{bias} = 80 \text{ kV/cm}$
	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$GL$	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$GL$	$T (\%)$
KNN50/50	360	0,36	0,59	320	0,35	0,51	15
KNN70/30	250	0,43	0,76	220	0,40	0,68	12

Cette étude a donc montré que la composition du KNN50/50 proche des parois de phases morphotropiques présente de meilleures propriétés en hyperfréquences que la composition du KNN70/30. D'une part, par une permittivité plus élevée  $\epsilon_r = 360$  à 10 GHz mais aussi par une agilité plus importante avec  $T = 15\%$ . Cette valeur, bien qu'inférieure à la valeur de 22% reportée par Kim *et al.* [145] reste élevée compte-tenu du fort champ de 200 kV/cm utilisé dans leur étude comparée au champ de 80 kV/cm appliqué ici. Suite à cette étude, le choix s'est donc porté sur une composition proche de la composition  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  pour les couches minces de KNN en phase perovskite réalisées dans le reste de ce travail. Les résultats des mesures en hyperfréquences sont résumés dans le Tableau III.2.

Soulignons que plusieurs films de chaque composition ont été étudiés et montrent la même tendance.

## **I.4 Caractérisations diélectriques à basses fréquences**

### *Introduction*

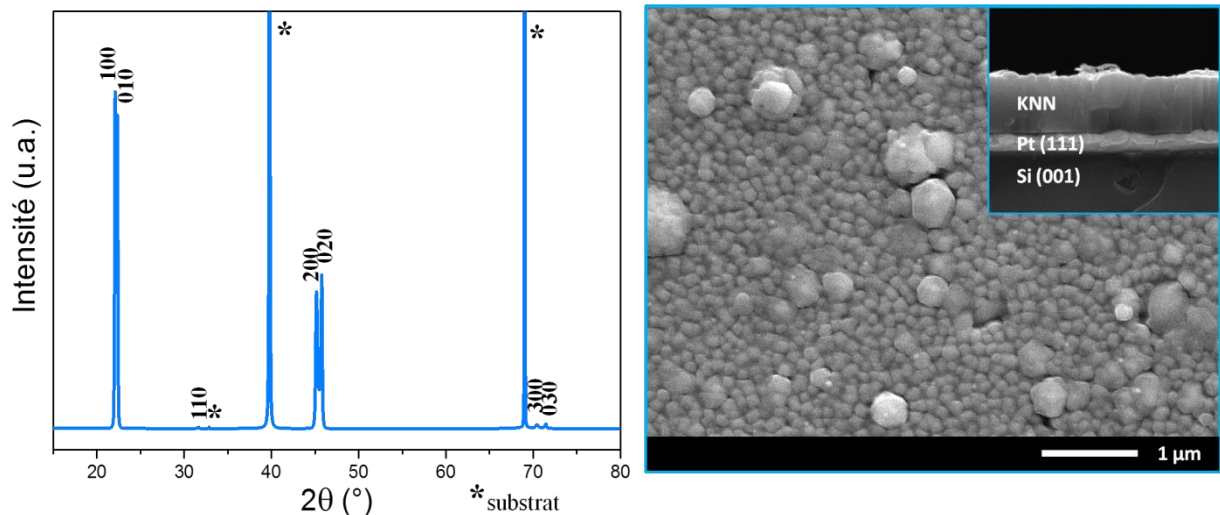
La composition  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  ayant été sélectionnée, il est aussi intéressant de connaître ses propriétés à basse fréquence pour compléter l'étude et comparer avec les valeurs de la

littérature. Une couche mince a donc été réalisée sur substrat de (111)Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti/(001)Si afin de permettre une caractérisation en géométrie de type condensateur plan. L'échantillon KNN/Pt/Si\_01 a été réalisé dans des conditions similaires au KNN50/50 par PLD, à une énergie de 210 mJ, une fréquence de tirs de 4 Hz, une température de 650°C environ, sous une pression de 0,3 mbar d'oxygène, et à partir d'une cible de KNN enrichie en potassium. Une partie du substrat a été protégée par un cache lors du dépôt afin de laisser une zone du platine nue pour permettre par la suite la prise de contact électrique nécessaire à la mesure.

Des analyses physicochimiques complémentaires ont été réalisées afin d'approfondir la connaissance des échantillons étudiés au cours de la thèse.

### *Caractérisations chimiques et structurales*

Les analyses EDXS de l'échantillon ont montré un ratio K : Na : Nb égal à 0,57 : 0,42 : 1. Si le ratio K+Na/Nb est proche de 1, la quantité de potassium par rapport au sodium dans la couche s'est révélée supérieure à la composition visée. Le changement de substrat peut en partie expliquer cette différence, les paramètres de dépôt ayant été adaptés aux couches sur substrat de saphir. Le diagramme de diffraction des rayons X présenté Figure III.8 montre l'obtention d'une couche de KNN en phase perovskite pure avec la même orientation préférentielle (100)/(010) que sur substrat de saphir R.



*Figure III.8 : Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  présenté en échelle linéaire et images par microscopie électronique à balayage de la morphologie de surface et épaisseur de la couche mince KNN/Pt/Si\_01*

La morphologie de surface de la couche présentée Figure III.8 est semblable à celle du film sur saphir, présentant aussi les excroissances liées à la technique d'ablation laser. L'épaisseur de la couche de KNN mesurée sur la tranche de l'échantillon est de 600 nm

environ, soit l'épaisseur visée. Des analyses complémentaires par spectroscopie RAMAN de l'échantillon sont disponibles Annexe 6.

### Caractérisations diélectriques

L'échantillon KNN/PtSi\_01 a par la suite été caractérisé à basses fréquences entre 1 kHz et 1 MHz par le Dr. Quentin Simon et le Dr. Kevin Nadaud du laboratoire GREMAN de l'Université de Tours. A la surface de la couche de KNN, 6 lignes de 13 électrodes d'or d'une épaisseur de 200 nm et 330  $\mu\text{m}$  de diamètre ont été déposées en tant qu'électrodes supérieures. Les propriétés diélectriques (permittivité et pertes) à basses fréquences sont présentées Figure III.9.

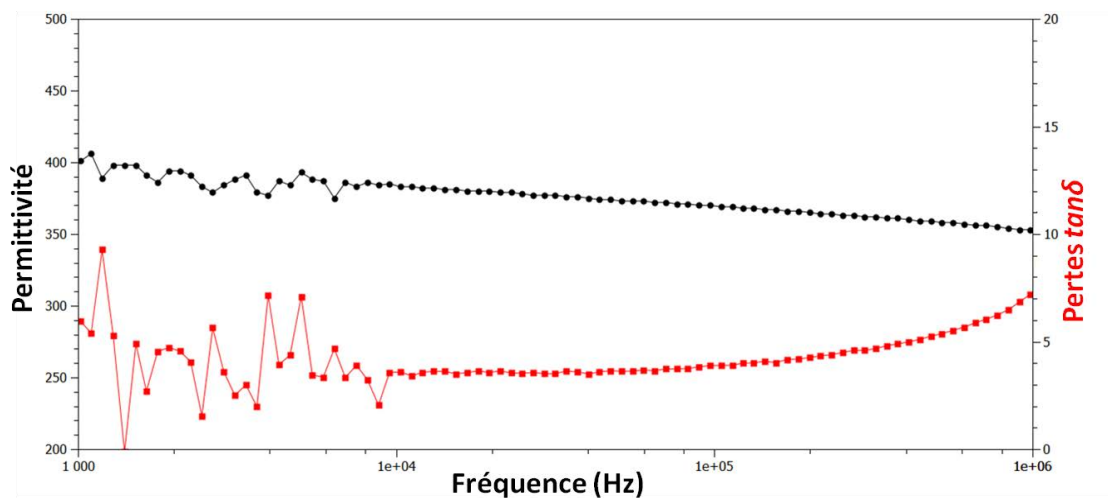


Figure III.9 : Valeurs mesurées en fonction de la fréquence de la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  (en noir) et des pertes  $\tan\delta$  (en rouge) pour l'échantillon KNN/PtSi\_01

Les fluctuations des valeurs entre 1 kHz et 10 kHz sont attribuées à des problèmes de courant de fuite. Dans le cas des mesures à basses fréquences les électrodes ne sont séparées que des 600 nm d'épaisseur de KNN, ainsi dans la cas d'un matériau présentant des courants de fuite et d'une couche insuffisamment dense, des perturbations la mesure peuvent être attendues.

A 10 kHz une valeur de permittivité de  $\epsilon_r = 380$  est extraite, diminuant jusqu'à une valeur de 350 à 1 MHz. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles attendues pour le matériau KNN dans la littérature [6]. Néanmoins à plus basses fréquences les valeurs de permittivité des matériaux ferroélectriques sont généralement très supérieures aux valeurs obtenues en hyperfréquences. Ici elles se trouvent être du même ordre de grandeur que celles en hyperfréquences obtenues pour une couche de KNN sur substrat de saphir déposée dans les mêmes conditions. Malgré la forte orientation préférentielle (100) de la couche de KNN, le substrat de (111)Pt/(001)Si ne permet pas une bonne texturation des couches. Les propriétés

du matériau étant fortement anisotropes, le changement de substrat peut expliquer que les valeurs de permittivité soit proches à basse et haute fréquence tout en étant similaires à celle de la littérature, mesurées à basse fréquences.

Les pertes  $\tan\delta$  fluctuent entre 0,03 à 10 kHz et 0,07 à 1 MHz. La valeur plus élevée des pertes à 1 MHz est partiellement due à la résonance du système de mesure (câbles et analyseur). Les pertes sont généralement plus faibles à basses fréquences qu'en hyperfréquences, ici la différence est d'un ordre de grandeur, résultat encourageant pour les applications basses fréquences du matériau KNN déposé en couche mince.

Cette étude sur la composition a permis de choisir la composition  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  pour le suite de ce travail, avec une agilité élevée au regard du champ électrique modéré appliqué. Les couches réalisées avec cette composition ont montré des propriétés diélectriques encourageantes avec des propriétés à basses fréquences comparables à celles de la littérature et en hyperfréquences une permittivité et une agilité, si ce ne sont meilleures, au moins aussi bonnes que ce qui a pu être rapporté. Les pertes  $\tan\delta$  mesurées sont néanmoins encore très élevées et reste un enjeu majeur pour l'utilisation du matériau ferroélectrique KNN.

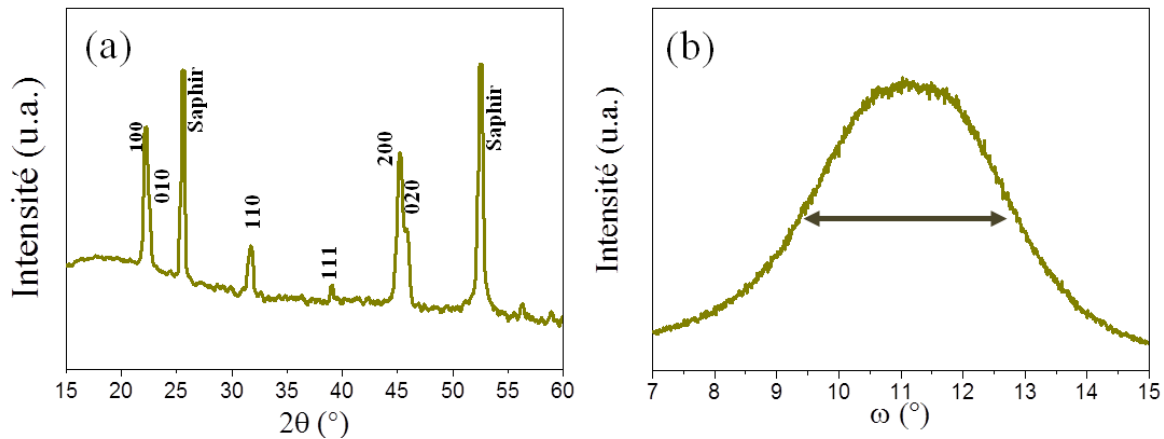
## **II. Influence du substrat de MgO**

### **II.1 Influence des propriétés structurales**

#### II.1.a Introduction

Les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des matériaux sont intimement liées à leurs propriétés structurales comme cela a été expliqué dans le chapitre I. La première étude sur la composition illustre cet effet, avec des valeurs de permittivité plus importantes obtenues sur des couches de KNN sur saphir R présentant une croissance texturée avec un début de croissance épitaxiale, comparées aux valeurs obtenues par Peddigari *et al.* sur des couches déposées sur Pt/Si avec un effet d'orientation moindre [142].

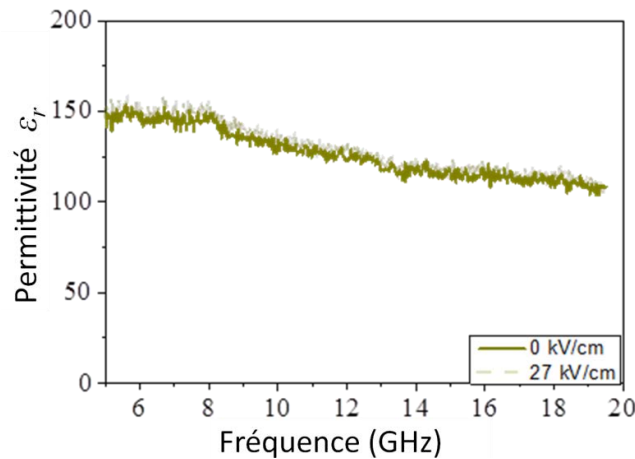
Nous avons également mis en évidence cet effet de la qualité cristalline sur des couches réalisées au laboratoire, comme présenté dans l'exemple ci-dessous.



*Figure III.10 : Diagramme de diffraction des rayons X (a)  $\theta$ - $2\theta$  présenté en échelle logarithmique de la couche mince KNN/S\_01 ; (b)  $\omega$ -scan du pic (100) de la couche mince KNN/S\_01*

La Figure III.10 présente les analyses par diffraction des rayons X d'une couche mince de KNN (KNN/S\_01) réalisée par PLD sur substrat de saphir R dans des conditions similaires à celle du KNN50/50. Le diagramme de diffraction X  $\theta$ - $2\theta$ , présenté en échelle logarithmique Figure III.10(a), montre l'obtention de la phase KNN perovskite pure, avec une forte orientation préférentielle (100) et une seconde orientation (110) comme dans le cas du KNN50/50. La différence principale avec l'échantillon précédemment étudié (KNN50/50) est observable sur le balayage en  $\omega$  réalisé sur la raie (100) Figure III.10(b). En effet une largeur à mi-hauteur supérieure à  $3^\circ$  est obtenue, montrant une forte dispersion angulaire autour de l'orientation 100, se traduisant par une moins bonne texturation (ou une plus forte mosaïcité). Bien que le saphir R ait été recuit afin d'améliorer son état de surface, ce résultat illustre un certain caractère aléatoire de la qualité de texturation. Le recuit systématique des substrats a permis de réduire la dispersion des résultats mais sans atteindre une très bonne reproductibilité de la texturation, en particulier sur saphir R qui présente un fort désaccord de paramètres de maille avec KNN, et qui n'est donc pas adapté de façon optimale pour la croissance épitaxiale de ce matériau, entraînant parfois des différences sur la mosaïcité des couches.

Les couches présentant cette moins bonne texturation ont montré une permittivité  $\epsilon_r$  plus faible et allant parfois jusqu'à une agilité en fréquence proche de 0 (Figure III.11).



*Figure III.11 : Permittivité  $\epsilon_r$  en fonction de la fréquence avec et sans application d'un champ  $E_{bias}$  mesurée sur l'échantillon KNN/S\_01*

Suite à ces observations de la très forte influence de la qualité de texturation selon l'orientation 100, une attention toute particulière a été portée à la qualité structurale des couches de KNN en vue de l'amélioration des propriétés diélectriques en découlant. Pour cela, des couches ont été déposées sur substrat monocristallin d'oxyde de magnésium (MgO) orienté (100). Ce substrat cubique de paramètre de maille  $a = 4,2 \text{ \AA}$ , présente un faible désaccord de paramètres de maille avec KNN, d'environ 6%, permettant d'espérer une forte croissance épitaxiale. MgO n'est pas le seul substrat permettant la croissance épitaxiale de KNN, toutefois la caractérisation diélectrique des couches en hyperfréquences nécessite l'utilisation d'un substrat avec une permittivité proche de 10 et des pertes faibles, ces conditions limitant les possibilités. Le choix d'un substrat avec une permittivité proche de celle du saphir permet de conserver la même géométrie de dispositif sans modifier les conditions de mesures. MgO est alors un des rares substrats adaptés pour ce type d'étude, néanmoins, il présente certains inconvénients en comparaison au saphir, limitant son utilisation dans des dispositifs. D'une part, le substrat de MgO est plus fragile car il se clive selon les plans 100, et donc plus sensible aux différentes étapes de réalisation du dispositif spécialement à plus grande échelle. D'autre part, ce substrat est chimiquement moins stable que le saphir. Très sensible à l'humidité (formation d'hydroxyde en surface), la dégradation du substrat peut entraîner la dégradation du dispositif entier, des précautions de stockage et de transport sont donc nécessaires. La plus faible stabilité chimique se traduit aussi par une potentielle interdiffusion avec la couche lors du dépôt par ablation laser, point sur lequel nous reviendrons ultérieurement.

### II.1.b Caractérisations chimiques et structurales

L'échantillon KNN/MgO\_01 a été réalisé par dépôt par PLD à une énergie de 210 mJ, une fréquence de tirs de 4 Hz, une température de 650°C environ, sous une pression de 0,3 mbar d'oxygène, à partir d'une cible de KNN enrichie en potassium, c'est-à-dire dans des conditions similaires au KNN50/50.

L'analyse de la couche de KNN/MgO\_01 par diffraction des rayons X en configuration  $\theta$ - $2\theta$  (Figure III.12(a)) a montré l'obtention de la phase perovskite pure avec une forte orientation préférentielle (h00) ainsi qu'une faible orientation (110) dans le système monoclinique comme dans le cas des couches réalisées sur saphir R. Une différence néanmoins se trouve dans la disparition de l'orientation (0k0), présente dans les couches déposées sur saphir. La largeur à mi-hauteur obtenue à partir de la mesure par balayage en  $\omega$  du plan (100) donne une valeur proche de celle du KNN50/50 de 0,39°, significatif d'une bonne texturation de la couche. Figure III.12(b) présente le balayage en  $\phi$  réalisé sur les plans {110} de la couche superposé à celui réalisé sur les plans {220} du substrat de MgO. Ce dernier montre 4 pics très fins séparés de 90°, résultat attendu dans le cas d'un substrat monocristallin de symétrie cubique. La couche KNN/MgO\_01 présente 4 pics fins séparés de 90° situés aux mêmes angles que ceux du substrat. Ce résultat est significatif d'une croissance épitaxiale « cube sur cube » entre la couche et le substrat, similaire aux croissances obtenues sur des substrats de SrTiO<sub>3</sub> [192], [193] dont le paramètre de maille ( $a_c \approx 3,9 \text{ \AA}$ ) est très proche de celui du KNN. A 45° de ces pics, quatre pics de très faible intensité se révèlent, eux-mêmes séparés entre eux de 90°. Ces pics traduisent une seconde croissance épitaxiale très minoritaire à la première, orientée à 45° par rapport au substrat, représenté Figure III.13.

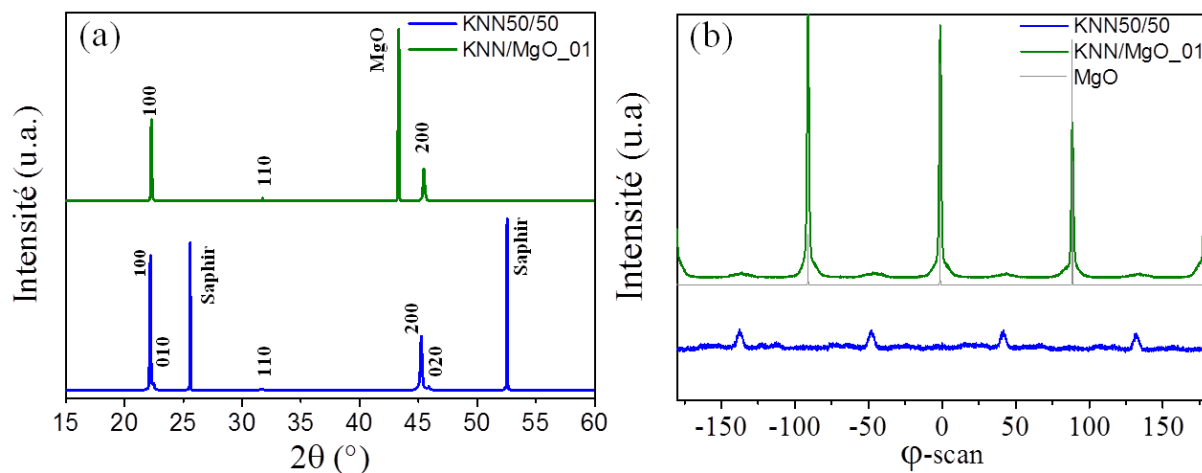
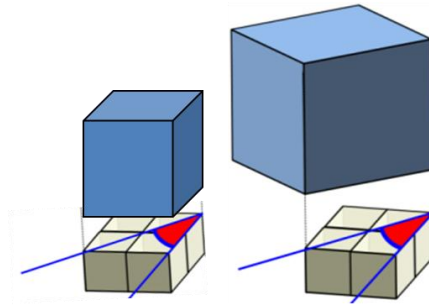


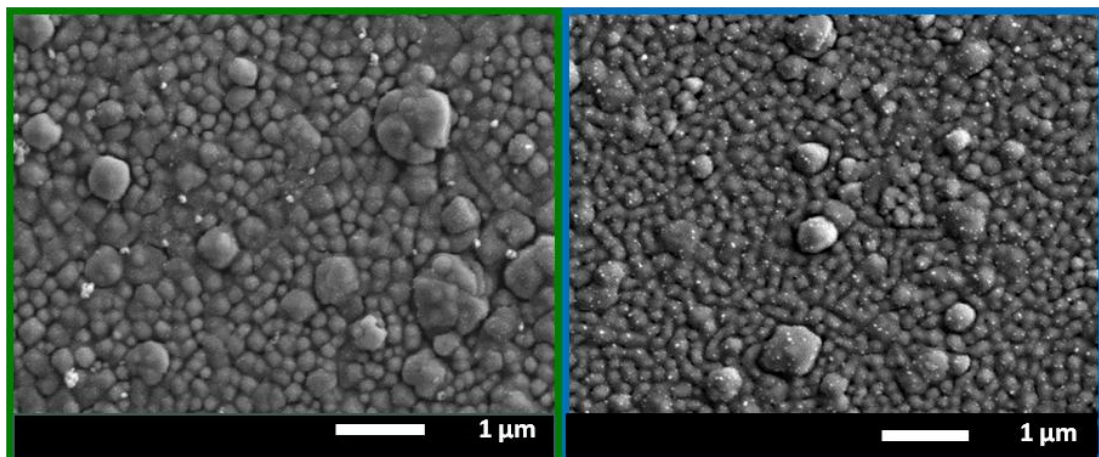
Figure III.12 : Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces KNN50/50 (en bleu) et KNN/MgO 01 (en vert) (a)  $\theta$ - $2\theta$  ; (b)  $\phi$ -scans des plans {110} des échantillons KNN50/50 (en bleu) et KNN/MgO 01 (vert) superposé au  $\phi$ -scan des plans {220} du substrat de MgO (en gris)



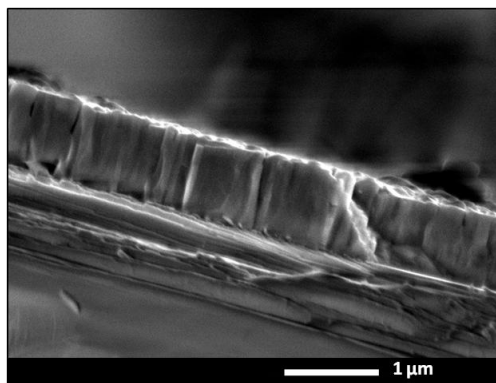


*Figure III.13 : Représentation schématique de l'empilement cube sur cube (à gauche) et à 45° (à droite) de la couche par rapport au substrat*

La microstructure observée par microscopie électronique à balayage (Figure III.14) montre que l'échantillon KNN/MgO\_01 présente un aspect similaire à l'échantillon KNN50/50, soit une organisation des grains corroborant la croissance ordonnée identifiée par diffraction des rayons X et la présence de gouttelettes due à la technique d'ablation laser. L'épaisseur de la couche mesurée par MEB sur la tranche de l'échantillon est de l'ordre de 880 nm (Figure III.15).



*Figure III.14 : Image par microscopie électronique à balayage des morphologies de surface des échantillons KNN/MgO\_01 (à gauche en vert) et KNN50/50 pour permettre la comparaison (à droite en bleu)*

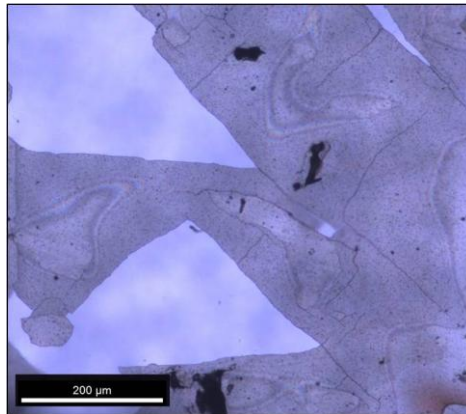


*Figure III.15 : Image par MEB sur la tranche de l'échantillon de la couche de KNN/MgO\_01*



### II.1.c Caractérisations diélectriques en hyperfréquences

Un inconvénient de l'utilisation de substrat de MgO s'est révélé lors de la réalisation des dispositifs. Macroscopiquement, les contraintes dans la couche de KNN induites pas la croissance épitaxiale et la différence de coefficients de dilatation thermique entre le substrat de MgO ( $\sim 10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) et le KNN ( $\sim 3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  [194], [195]), plus faible dans le cas du saphir ( $\sim 7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ), peut provoquer un craquèlement des couches, problème récurrent ayant déjà été observé dans le cas de couches de KTN de plus de 200 nm d'épaisseur environ [196], [197]. Pour pallier ce problème, un refroidissement lent des couches (6h pour revenir à température ambiante depuis  $650^{\circ}\text{C}$  environ) après le dépôt est opéré afin de diminuer les contraintes. Ce refroidissement s'est montré efficace dans le cas de couches de KTN, notamment celles réalisées lors des travaux de thèse de Quentin Simon au laboratoire [38]. Lors de la réalisation des dispositifs néanmoins, la couche de métal de  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur entraîne elle aussi des contraintes sur la couche de KNN, l'addition de ces nouvelles contraintes pouvant là aussi provoquer un craquèlement de la couche lors de l'étape de la gravure chimique des dispositifs comme présenté Figure III.16.



*Figure III.16 : Image par microscopie optique d'un décollement d'une couche de KNN déposée sur substrat de MgO après gravure chimique de la couche de métal*

Les caractéristiques diélectriques ( $\epsilon_r$ ,  $\tan\delta$ ) extraites des mesures des lignes de transmission réalisées sur la couche de KNN sur substrat de MgO sont présentées Figure III.17. A 10 GHz et sans  $E_{bias}$ , des valeurs de  $\epsilon_r$  et  $\tan\delta$  respectivement égales à 355 et 0,34 sont obtenues pour la couche. Les caractéristiques diélectriques sont donc très similaires à celles de la couche de KNN50/50 réalisée sur saphir R. De plus, ici aussi, une évolution des caractéristiques diélectriques est observée sous l'action du champ  $E_{bias} \approx 27 \text{ kV/cm}$  conduisant à une permittivité  $\epsilon_r$  de 315 à 10 GHz pour la couche KNN/MgO. La diminution de la permittivité sous champ bias s'accompagne d'une diminution de la valeur de  $\tan\delta$  jusqu'à 0,30.

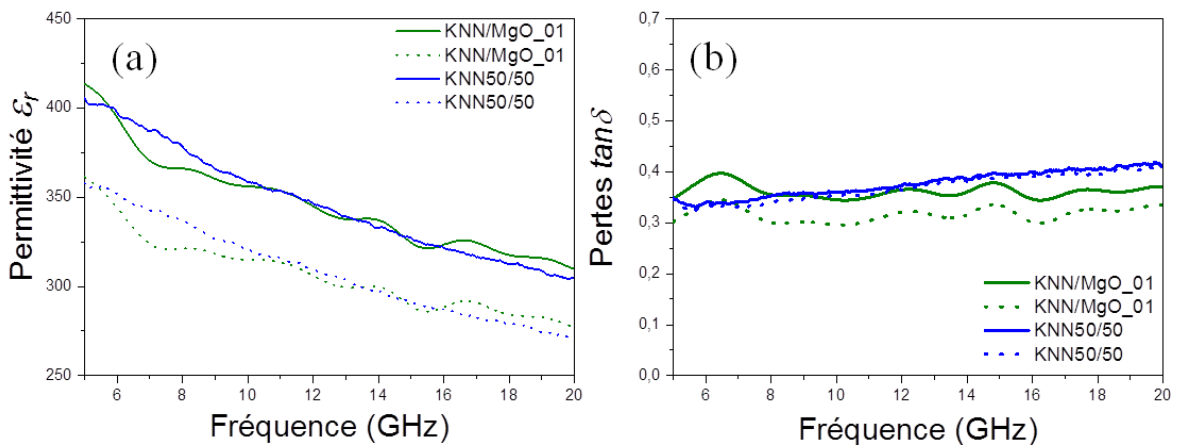


Figure III.17 : Valeurs (a) de la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  et (b) des pertes  $\tan\delta$  avec l'application d'un champ électrique de 27 kV/cm (ligne pointillé) et sans (ligne pleine) mesurées en fonction de la fréquence

L'agilité en fréquence du dispositif,  $T$ , est présentée Figure III.18. On observe une amélioration de l'agilité de la couche déposée sur MgO par rapport à celle sur saphir, sous  $E_{bias} \approx 80$  kV/cm dans le résonateur à stub avec une valeur  $T \approx 18\%$  et jusqu'à 20% sous un champ de 90 kV/cm. Ces résultats sont en accord avec les valeurs de variation de permittivité observée dans les lignes de transmission des dispositifs. Les caractéristiques diélectriques de la couche de KNN50/50 et de la couche KNN/MgO sont regroupées dans le Tableau III.3 pour faciliter la comparaison.

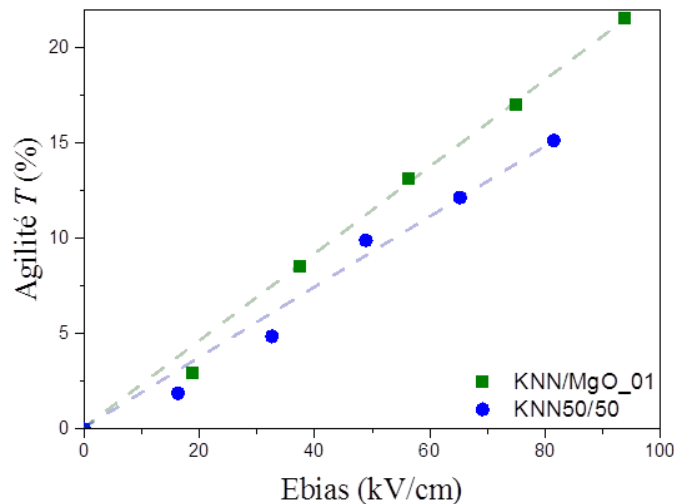
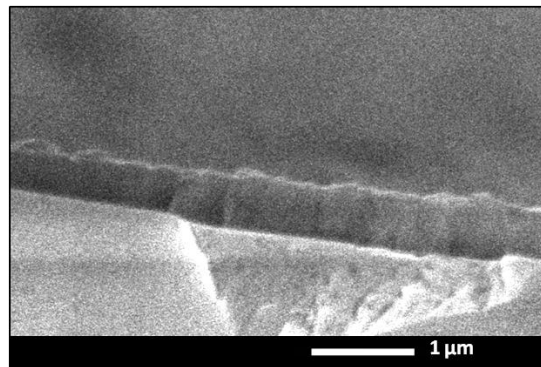


Figure III.18 : Agilité en fréquence en fonction du champ appliqué des échantillons KNN50/50 et KNN/MgO\_01; les lignes sont des guides pour les yeux

Malgré la nette amélioration de la qualité structurale de la couche par l'utilisation d'un substrat de MgO adapté à une croissance épitaxiale du matériau, les pertes obtenues restent élevées.

Afin d'apporter des informations complémentaires, un échantillon a été réalisé dans les mêmes conditions que KNN/MgO\_01, appelé KNN/MgO\_02. Cet échantillon a pu être analysé en hyperfréquences par la technique de cavité résonante par M. Damien Passerieux, le Pr. Dominique Cros, et le Pr. Valérie Madrangeas à XLim (voir chapitre II), afin d'extraire les propriétés diélectriques. Cette technique présente l'avantage de ne pas nécessiter la réalisation d'un dispositif à la surface de la couche. La mesure est donc plus éloignée des conditions réelles d'utilisation de la couche mince dans un dispositif, néanmoins elle permet d'obtenir des valeurs de pertes et de permittivité indépendantes de l'interface couche-dispositif qui, comme expliqué dans le chapitre I peut fortement influencer les pertes du fait de la quasi-bidimensionnalité des couches minces. De plus cette méthode prend en compte l'échantillon dans son intégralité, là où la mesure par dispositif ne tient compte que de la partie sur laquelle est réalisée la ligne. Les inhomogénéités en épaisseur peuvent donc expliquer une différence dans les résultats obtenus entre ces deux méthodes, notamment sur la permittivité.



*Figure III.19 : Image par microscopie électronique à balayage de la vue en coupe de l'échantillon de KNN/MgO\_02 permettant d'obtenir l'épaisseur*

KNN/MgO\_02 présente les mêmes propriétés structurales que le KNN/MgO\_01 et peut être considéré comme analogue, avec une épaisseur de 500 nm légèrement inférieure (Figure III.19). Les mesures en cavité résonante ont été réalisées au laboratoire XLim de Limoges à 12,3 GHz et 15,4 GHz. Une valeur de permittivité de 303 et des pertes de 0,35 ont été extraites. Par la méthode utilisant des dispositifs, des valeurs de permittivité de 330 et 320 à 12,3 GHz et 15,4 GHz, respectivement, sur l'échantillon KNN/MgO\_01 sont légèrement plus élevées mais restent proches, notamment en tenant compte de l'inhomogénéité de l'épaisseur fréquemment observée, comme indiqué ci-dessus. Entre ces mêmes fréquences, les pertes  $\tan\delta$  ont des valeurs entre 0,35 et 0,38 du même ordre que les pertes obtenues sans dispositif. Ces résultats semblent indiquer que, pour ces échantillons du moins, les pertes ne sont pas liées à l'interface entre le dispositif et la couche mais uniquement à la couche mince de KNN.

En conclusion sur l'effet de la qualité structurale de la couche, une amélioration des propriétés diélectriques a été obtenue par l'utilisation d'un substrat de MgO avec une augmentation de l'agilité et surtout une meilleure reproductibilité de qualité des couches et donc des propriétés obtenues en hyperfréquences. Néanmoins, des problèmes sont engendrés par l'utilisation d'un substrat de MgO. Le décollement des couches dû aux contraintes ainsi que de manière générale les plus grandes difficultés rencontrées par l'utilisation d'un substrat moins solide et plus sensible à l'humidité peuvent être des limitations.

## **II.2 Effet du dopage avec MgO**

### **II.2.a Introduction**

La diminution des pertes diélectriques reste un point à améliorer, potentiellement par différentes voies à explorer, telles que le dopage. Lors d'une étude précédemment réalisée au laboratoire dans le système K-Ta-Nb-O (KTN), il avait été mis en évidence par analyse de Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS) une diffusion depuis le MgO dans la couche lors du dépôt, et du tantale dans le substrat[102]. Ces échantillons avaient montré une baisse significative des pertes  $\tan\delta$  de la couche de KTN passant d'une valeur de 0,256 pour une couche de KTN sur substrat de saphir à une valeur de 0,093 pour une couche de ce même KTN déposée sur substrat de MgO. Par la suite, afin de discriminer l'effet du dopage MgO de celui de la structuration induite par le substrat, deux échantillons de KTN avaient été réalisés sur saphir, l'un dopé avec 6% de MgO et l'autre non. Il en avait été démontré que le MgO était bien responsable de la diminution des pertes passant de 0,211 à 0,079, en lien notamment avec la diminution de la température de Curie induite par le dopage et donc le passage d'un état ferroélectrique à température ambiante à un état paraélectrique présentant moins de pertes [9][102].

Dans la même optique et pour discriminer l'effet du dopage par MgO de celui de la croissance épitaxiale dans le cas de KNN, des couches dopées avec l'oxyde de magnésium (MgO) ont été déposées sur saphir R. Ces couches ont été réalisées par dépôt par ablation laser dans les mêmes conditions que les couches précédentes, à partir d'une cible de KNN enrichie en potassium et avec un dopage de 6% molaire en MgO. L'échantillon obtenu sera nommé par la suite  $\text{KNN}_{\text{MgO/S}}_{01}$ .

### II.2.b Caractérisations chimiques et structurales

L'analyse par EDXS montre une composition de la couche proche de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  visée avec une composition de  $K_{0,44}Na_{0,56}NbO_3$ , mais ne permet pas de détecter la présence de magnésium dans la couche. Les analyses EDXS sont réalisées à 10 kV, valeur minimale pour obtenir les valeurs semi-quantitatives des éléments présents dans la couche (K, Na et Nb). Le choix de réaliser les analyses à la valeur de tension la plus basse possible permet de diminuer la profondeur d'interaction des électrons, et donc la réponse du substrat. Néanmoins, la réponse du substrat est ici toujours visible. La raie  $K_\alpha$  du Mg de 1,254 keV, cette valeur étant proche de celle du sodium présent dans la couche (1,040 keV) et de celle de l'aluminium (1,486 keV) composant en partie le substrat, la faible quantité ( $\leq 6\%$ ) de Mg présent n'est alors pas quantifiable lors de l'analyse.

Afin de vérifier la présence de MgO dans la couche, trois types d'échantillons ont été analysés par SIMS au GEMaC à Versailles par le Dr. Marie-Amandine Pinault-Thaury et M. François Jomard. Un échantillon « référence » de KNN non dopé déposé sur saphir (Figure III.20(a)), un échantillon dopé avec MgO sur saphir (Figure III.20(b)) et un échantillon de KNN non dopé sur substrat de MgO (Figure III.20(c)). Comme attendu, l'échantillon de KNN non dopé sur saphir ne contient pas de MgO dans la couche. Un signal du magnésium homogène sur toute l'épaisseur de la couche a été observé pour la couche dopée sur saphir, permettant de confirmer le dopage de la couche par du magnésium. Enfin, la couche non-dopée déposée sur MgO montre la présence de magnésium sur toute l'épaisseur de la couche, avec une concentration plus élevée vers la surface. Bien que l'évolution des signaux des différents éléments soit assez abrupte à l'interface entre la couche et le substrat, l'hypothèse d'une potentielle contamination par MgO dans l'enceinte a été écartée, confirmant que l'utilisation d'un substrat de MgO entraîne bien une diffusion de MgO dans la couche, comme cela avait été observé dans le cas de couches minces de KTN.

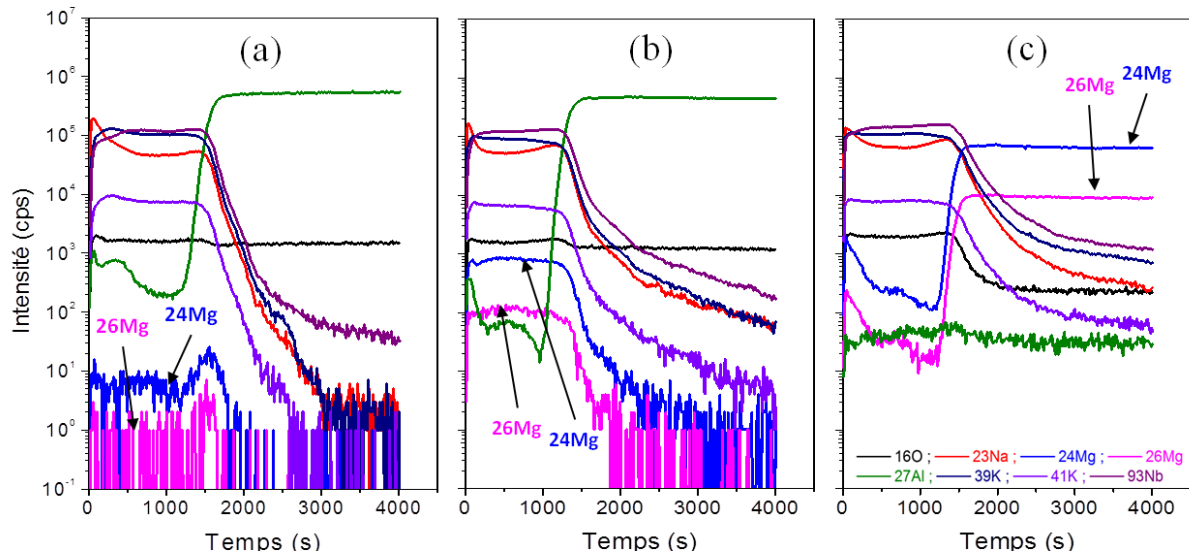


Figure III.20 : Profils de concentration obtenus par SIMS des couches minces de KNN (a) non-dopé sur saphir, (b) dopé à 6% de MgO sur saphir et (c) non-dopé sur substrat de MgO

Ces résultats ont confirmé l'intérêt de l'influence du dopage MgO sur le comportement en hyperfréquences, notamment en regard de l'amélioration de l'agilité observée sur les couches de KNN sur MgO.

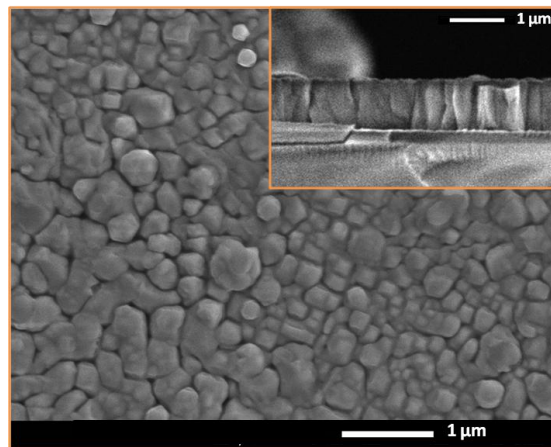


Figure III.21 : Image par microscopie électronique à balayage de la morphologie de surface et épaisseur de l'échantillon  $KNN_{MgO}/S_{01}$

La morphologie de surface de l'échantillon  $KNN_{MgO}/S_{01}$  présentée Figure III.21 est semblable aux morphologies attendues pour les couches de KNN sur saphir, avec cependant des grains de taille plus importante. La couche possède une épaisseur élevée, de 880 nm environ. L'analyse par diffraction des rayons X n'a montré aucune influence du dopage sur les paramètres de maille, les orientations préférentielles ou la texturation obtenue sur saphir comme présenté Figure III.22. En effet, une forte orientation préférentielle (100) et (010) ainsi qu'une plus faible orientation (110) dans le système monoclinique ont été identifiées. La

largeur à mi-hauteur obtenue à partir de la mesure par balayage en  $\omega$  sur la raie (100) donne une valeur proche de celle du KNN50/50 de  $0,34^\circ$ , significatif d'une bonne texturation des couches. Le balayage en  $\phi$ , réalisé sur les plans  $\{110\}$ , présente 12 pics, d'intensité similaire, séparés entre eux de  $30^\circ$ . Ces résultats indiquent des orientations préférentielles dans le plan et laisse supposer un début de croissance épitaxiale selon 3 orientations différentes tournées de  $30^\circ$ . Ce résultat montre une moins bonne croissance épitaxiale que celle attendue, mais qui reste comparable à celle généralement observée sur saphir R.

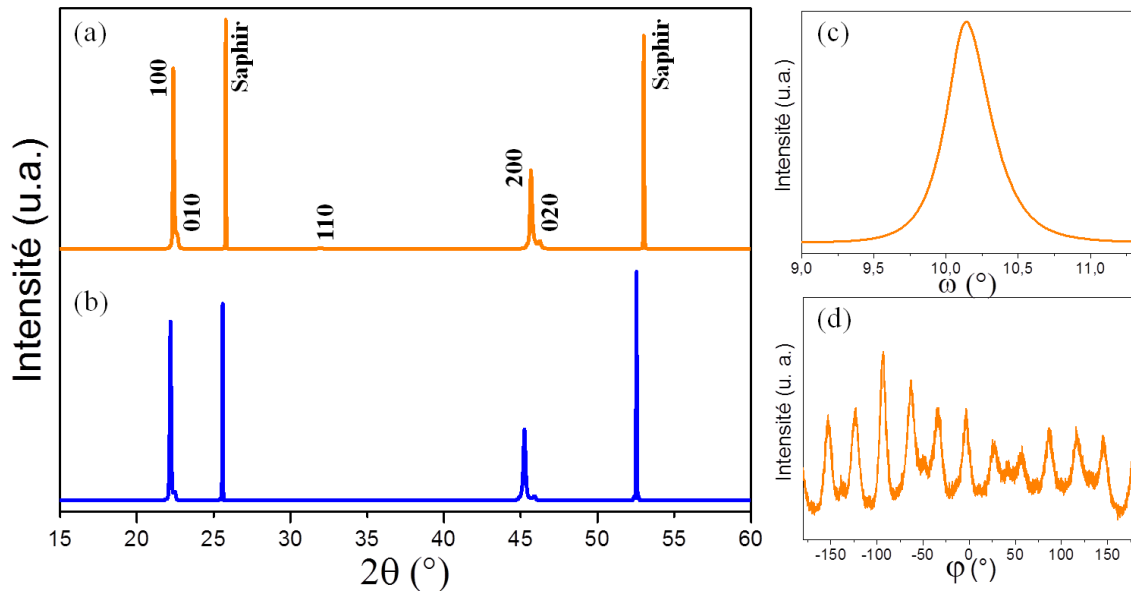


Figure III.22 : Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  présenté en échelle logarithmique des couches minces (a)  $\text{KNN}_{\text{MgO}}/\text{S}_01$ , (b)  $\text{KNN}50/50$  ; (c)  $\omega$ -scan du pic (100) de l'échantillon  $\text{KNN}_{\text{MgO}}/\text{S}_01$  ; (d)  $\phi$ -scan des plans  $\{110\}$  de l'échantillon  $\text{KNN}_{\text{MgO}}/\text{S}_01$

### II.2.c Caractérisations diélectriques en hyperfréquences

Les caractéristiques diélectriques ( $\epsilon_r$ ,  $\tan\delta$ ) extraites des dispositifs réalisés sur la couche  $\text{KNN}_{\text{MgO}}/\text{S}_01$  sont reportées Figure III.23. A 10 GHz et sans  $E_{\text{bias}}$ , des valeurs de  $\epsilon_r$  et  $\tan\delta$  respectivement égales à 335 et 0,44 sont obtenues. Les caractéristiques diélectriques sont du même ordre de grandeur que sur les couches de  $\text{KNN}50/50$  et de  $\text{KNN}/\text{MgO}$ , avec toutefois une permittivité légèrement inférieure et des pertes plus élevées. L'évolution des caractéristiques diélectriques sous l'action du champ  $E_{\text{bias}} \approx 27 \text{ kV/cm}$  conduit à une  $\epsilon_r$  de 312 à 10 GHz et à une diminution de la valeur de  $\tan\delta$  jusqu'à 0,40. Enfin une valeur d'agilité en fréquence du résonateur à stub de  $T \approx 8\%$  est mesurée sous un champ  $E_{\text{bias}} = 60 \text{ kV/cm}$ . Cette valeur d'agilité plus faible que dans le cas d'un film non dopé est en accord avec les valeurs de variation de permittivité plus faibles observées dans les lignes de transmission des

dispositifs. Les caractéristiques diélectriques sont regroupées dans Tableau III.3 pour faciliter la comparaison pour une fréquence de 12,3 GHz.

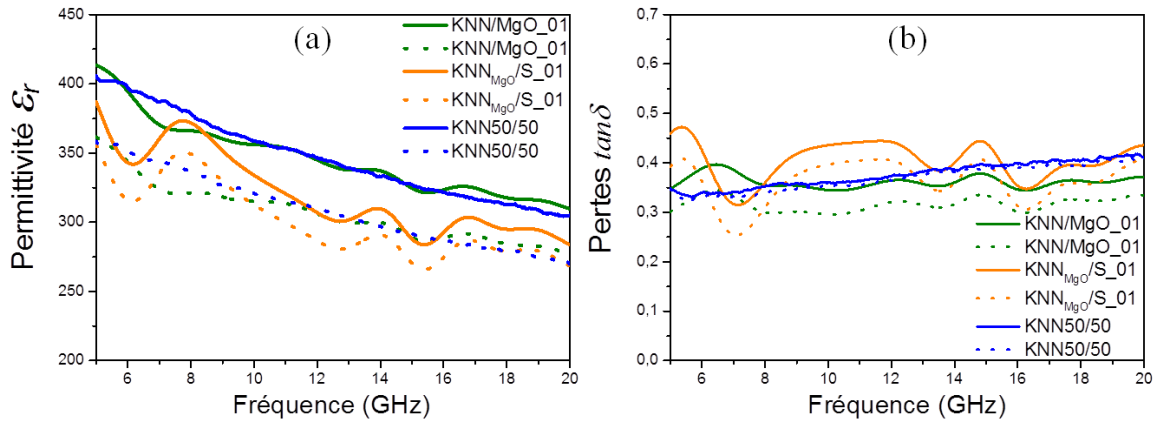


Figure III.23 : Valeurs en fonction de la fréquence (a) de la permittivité  $\epsilon_r$  et (b) des pertes  $\tan\delta$  avec l'application d'un champ électrique de 27 kV/cm (ligne pointillée) et sans (ligne pleine)

Un second échantillon  $\text{KNN}_{\text{MgO}}/\text{S}_{02}$  (d'épaisseur 600 nm) analogue à  $\text{KNN}_{\text{MgO}}/\text{S}_{01}$  a été réalisé afin de faire des mesures en cavité résonnante dans les mêmes conditions que  $\text{KNN}/\text{MgO}_{02}$ . La caractérisation en cavité résonnante conduit à une valeur de permittivité de 300 et de pertes  $\tan\delta$  de 0,16. Par la méthode utilisant des dispositifs, des valeurs de permittivité autour de 250 et de pertes de 0,46 ont été obtenues. Bien que du même ordre de grandeur, ici une différence plus prononcée entre les deux techniques de mesure est notable avec une altération des propriétés dans le cas du dispositif. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette différence. De manière générale, une plus forte inhomogénéité d'épaisseur dans la couche, peut expliquer les différences de permittivité. De plus, les analyses en cavité résonnante ayant précédé celles sur dispositif, une dégradation de la couche due aux différentes manipulations est possible et expliquerait la baisse des performances diélectriques. Enfin les pertes  $\tan\delta$  plus élevées lors de l'utilisation du dispositif peuvent être expliquées par une moins bonne interface entre la couche et le dispositif que précédemment. La position du MgO dans la couche, à savoir, soit réparti entre les grains, soit avec une insertion du magnésium directement dans la maille est encore inconnue et le mécanisme rencontré lors du dopage MgO peut s'avérer différent de celui des couches de KTN. Une étude approfondie de ce mécanisme serait nécessaire afin notamment d'expliquer cette différence entre les résultats en cavité résonnante et avec un dispositif.

En conclusion, contrairement à son effet dans le système KTN, le dopage par MgO confirmé par les analyses SIMS, a causé une légère altération des propriétés diélectriques en hyperfréquences. Ce résultat confirme que les améliorations obtenues pour le KNN non dopé



par l'utilisation d'un substrat de MgO sont liées à la meilleure orientation cristalline de la couche et non pas par l'effet de diffusion lors du dépôt. A plus forte raison, la diminution des performances par l'effet de diffusion se retrouve largement compensée par l'amélioration induite par la croissance épitaxiale. Ces résultats confirment l'intérêt de technique comme l'ablation laser, permettant d'obtenir des couches de bonne qualité cristalline et bien orientées.

*Tableau III.3: Récapitulatif des propriétés diélectriques des échantillons à 12,3 GHz extraites à partir de la méthode utilisant un dispositif et de la méthode en cavité résonnante (C.R.)*

Echantillon	$E_{bias} = 0 \text{ kV/cm}$		$E_{bias} = 27 \text{ kV/cm}$		Mesure en C.R.		$E_{bias} = 80 \text{ kV/cm}$
	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	T (%)
KNN50/50	340	0,38	310	0,37	-	-	15
KNN70/30	240	0,44	210	0,41	-	-	12
KNN/MgO_01	340	0,36	300	0,32	-	-	17
KNN/MgO_02	330	0,38	310	0,38	300	0,35	-
KNN <sub>MgO</sub> /S_01	300	0,43	280	0,43	-	-	-
KNN <sub>MgO</sub> /S_02	250	0,46	245	0,47	300	0,16	-

### III. Influence de la température sur les propriétés diélectriques

#### III.1 Introduction

Le matériau KNN présente une température de Curie,  $T_c$ , d'environ 400-420°C à l'état massif. Les propriétés diélectriques des matériaux ferroélectriques, comme la permittivité, sont plus élevées lorsque l'on s'approche de  $T_c$ . Ainsi, la température de Curie élevée du KNN explique donc la plus faible permittivité du matériau à température ambiante comparée à des matériaux comme BST ou KTN pour les compositions dont  $T_c$  est proche de la température ambiante [73], [198]. Cependant, lors de l'utilisation d'un dispositif électronique, la température du système peut fortement varier et souvent augmenter (perte de chaleur par effet Joule). A titre d'exemple, une batterie de téléphone portable classique est prévue pour fonctionner sans aucune altération dans un environnement entre -20°C et 55°C, soit sur une plage de 75°C [199]. Les tests de résistance dans des conditions extrêmes soumettent généralement ces mêmes batteries à une température de 150°C [200] pour des raisons de

sécurité. Pour leur intégration dans des systèmes comme des téléphones portables, les dispositifs à base des matériaux ferroélectriques nécessiteront de ne pas avoir une forte variation de leurs propriétés sur, au minimum, cette même gamme de température, les températures indiquées ici étant celles de l'environnement et donc pas nécessairement celles qui seraient obtenues dans le dispositif en fonctionnement.

Généralement, plus on sera proche de la température de Curie d'un matériau ferroélectrique, plus ses propriétés seront affectées par les variations en température. Ceci met en évidence les potentiels problèmes que l'on peut rencontrer dans l'intégration de dispositifs à base de matériaux ferroélectriques comme KTN et BST dans un système électronique complexe. Si le système varie trop en température, les propriétés des matériaux varieront, désadaptant le système. C'est en cela que des matériaux comme PZT ou KNN, présentant une  $T_c$  éloignée de la température ambiante, peuvent laisser présager une meilleure stabilité aux variations en température.

Dans cette partie, les dispositifs à base de couches minces de matériaux ferroélectriques dans le système KNN seront étudiés par leurs propriétés diélectriques en température entre 20°C et 240°C. Dans le contexte actuel où les ferroélectriques sont utilisés pour de nombreuses applications et dans des climats différents, cette étude a pour objectif dans un premier temps d'approfondir les connaissances sur les propriétés diélectriques du matériau en couche mince, notamment pour pouvoir envisager l'intégration dans des dispositifs spécifiques nécessitant une utilisation à plus haute température. Un autre objectif sera de présenter la stabilité en température du matériau à température ambiante par une comparaison avec une couche mince réalisée dans le système KTN.

Très peu de caractérisations diélectriques de couches minces en hyperfréquences et en température sont rapportées dans la littérature. A notre connaissance les mesures effectuées ici grâce à un nouvel équipement mis en place à l'IETR St-Brieuc pendant cette thèse contribuent à de nouvelles caractérisations des couches minces de KNN.

### **III.2 Caractérisations diélectriques de KNN50/50 en température**

Dans un premier temps, les dispositifs réalisés sur l'échantillon KNN50/50 ont été mesurés entre 20°C et 240°C. Les caractéristiques diélectriques ( $\epsilon_r$  et  $\tan\delta$ ) en fonction de la température sont présentées Figure III.24. Les pertes et la permittivité augmentent de manière relativement régulière jusqu'à une température entre 180°C et 190°C environ. Après cette température la permittivité va fortement augmenter jusqu'à atteindre un maximum de 1000

autour de 230°C. Les pertes, elles, diminueront sensiblement à partir de 190°C passant d'une valeur de 0,53 à une valeur à 240°C de 0,41, inférieure à la valeur à température ambiante.

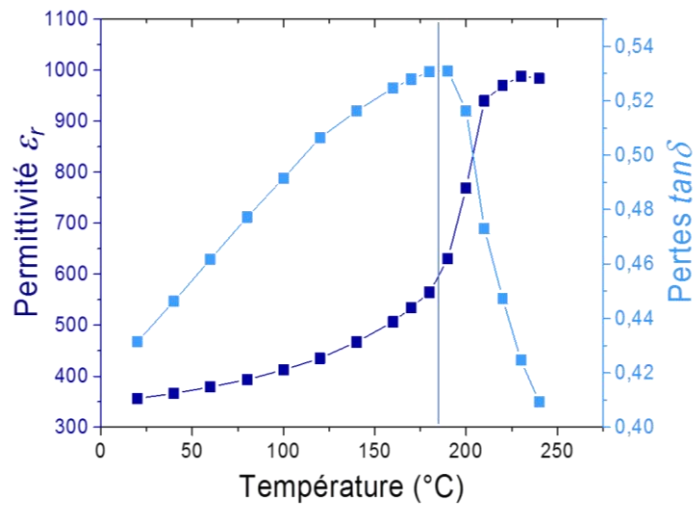


Figure III.24 : Permittivité  $\epsilon_r$  et pertes  $\tan\delta$  à 10 GHz en fonction de la température de l'échantillon KNN50/50 ; la ligne permet de visualiser le début de la transition de phase

Comme évoqué précédemment, le matériau KNN est connu dans la littérature pour sa transition de phase polymorphique entre la symétrie orthorhombique de sa structure à température ambiante et la symétrie quadratique (ou tétragonale) présente entre 200°C et 400°C environ (transition O-T). Au niveau de cette transition, les propriétés du matériau sont supposées exacerbées, que ce soit ses propriétés diélectriques ou ses propriétés ferro/piézoélectriques [201]–[203]. Ici la forte augmentation de la permittivité allant jusqu'à une valeur de 1000 environ accompagnée de la forte diminution des pertes sont représentatives de cette transition. Ces résultats sont comparables aux résultats obtenus par H. E. Mgbemere *et al.* [204] sur le matériau en céramique étudié à basses fréquences et des récents travaux de Y. Huan *et al.* sur des céramiques de KNN modifiées [205]. Malheureusement les mesures à plus haute température n'ont pas pu être effectuées lors de ce travail. Théoriquement les résultats attendus avec une augmentation plus importante de la température auraient été une légère baisse de la permittivité avant une remontée importante jusqu'à la température de Curie ainsi qu'une remontée des pertes, si l'on se réfère au comportement en basse fréquence. La température de transition de phase O-T, peut être estimée au maximum de la permittivité, soit ici, autour de 230°C, cette température est très proche de la température attendue en céramique (généralement entre 180°C et 220°C dans la littérature [188], [206]), ne montrant pas dans ce cas précis une influence de la bi-dimensionnalité des couches minces sur la température de cette transition. L'allure de la transition ne permet pas d'annoncer une valeur plus précise de la température de transition.

Les fortes propriétés obtenues à cette température de transition O-T, dont la permittivité proche de 1000, sont inférieures à celles attendues aux alentours de la température de Curie. Ces résultats corroborent notamment les propriétés mesurées dans le cas de céramiques de KNN modifié présentant une température de Curie plus basse. De nombreux exemples avec du KNN dopé à environ 6% avec du lithium [7], [207], [208] permettent d'abaisser la température de Curie afin de se trouver au niveau de cette transition O-T à température ambiante. Un autre exemple se trouve avec une composition plus exotique comme celle étudiée par X. Huang *et al.* dont la température de Curie avait été abaissée à 230°C et permettait de mesurer à température ambiante un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  de 490 pC/N et une permittivité supérieure à 1000 à 100 kHz [122], mais au risque d'une variation importante de ces caractéristiques avec des fluctuations en température.

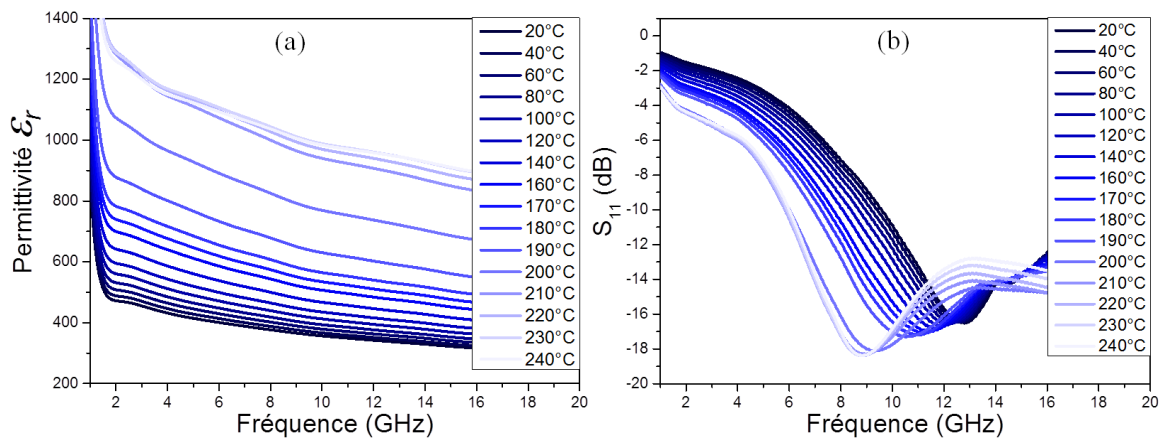


Figure III.25 : Evolution en fonction de la fréquence et pour différentes températures (a) de la permittivité  $\epsilon_r$  et (b) du paramètre de réflexion  $S_{11}$  de l'échantillon KNN50/50

La Figure III.25 montre l'évolution de la permittivité extraite des lignes de transmission, et du paramètre de réflexion  $S_{11}$  mesuré sur le résonateur à stub en fonction de la fréquence à différentes températures pour l'échantillon KNN50/50. La mesure de  $S_{11}$  permet de déterminer la fréquence de résonance du résonateur. La variation de cette fréquence de résonance,  $F_r$ , suit la variation de la permittivité avec une valeur de  $F_r$  plus basse pour une permittivité plus haute. Cette variation entraîne le passage d'une fréquence de résonance d'environ 13 GHz à 20°C à moins de 9 GHz pour une température de 230°C environ. Parallèlement cette évolution permet d'atteindre une variation de la fréquence de résonance avec la température de plus de 30%.

### III.3 Influence du substrat de MgO sur les propriétés diélectriques de KNN en température

Afin d'évaluer l'influence du substrat sur les propriétés diélectriques en température, l'échantillon KNN/MgO\_02 présenté précédemment a été mesuré entre 20°C et 240°C. Les résultats des permittivités et des pertes à 10 GHz sont représentés Figure III.26. Sur la Figure III.26(a), une barre verticale a été ajoutée au niveau du maximum de permittivité et sur la Figure III.26(b) pour indiquer la température à laquelle on observe une diminution des pertes. La couche sur substrat de MgO (KNN/MgO\_02) montre une augmentation importante de la permittivité jusqu'à une valeur proche de celle du KNN50/50 sur saphir atteignant presque une valeur de 1000 mais des pertes systématiquement inférieures, diminuant fortement au niveau de la transition de phase jusqu'à une valeur de 0,3. Pour cet échantillon, l'augmentation de la permittivité se fait de manière moins abrupte et le maximum de permittivité est obtenu à une température légèrement inférieure d'environ 20°C par rapport au KNN50/50. La chute des pertes de l'échantillon KNN/MgO\_02 commence près de 50°C plus tôt mais une rupture de pente montrant une chute plus brutale des pertes intervient environ à la même température pour ces deux échantillons. Ceci peut être expliqué par une influence du MgO dans la composition de la couche mince, modifiant les températures caractéristiques comme c'est le cas dans le système KTN [102], dans le système Ba-Zr-Ti-O (BZT) même avec un faible dopage en magnésium [209] ou dans le système KNN avec d'autres dopages [205], [210], [211]. Afin de valider ou réfuter cette hypothèse, une étude complémentaire sur des échantillons dopés au MgO déposés sur substrat de saphir R a été réalisée.

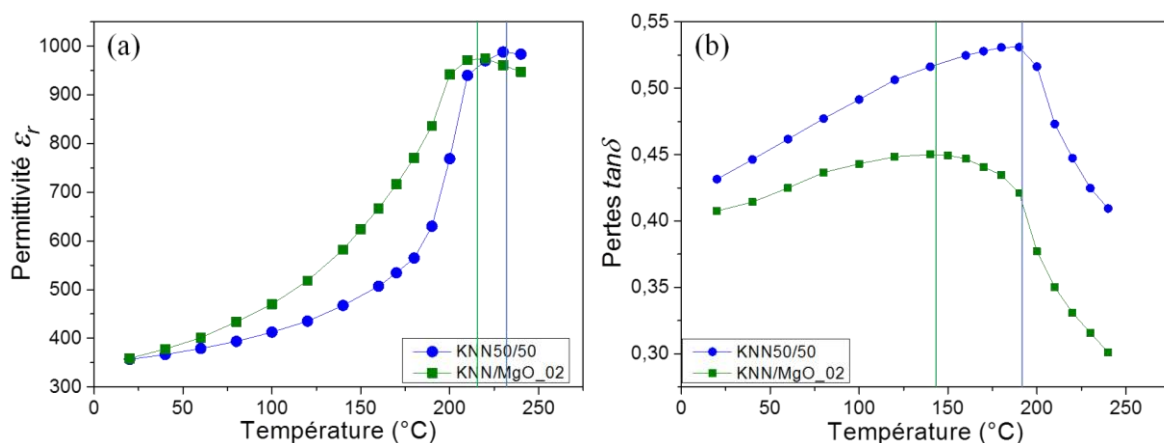


Figure III.26 : (a) Permittivité  $\epsilon_r$  et (b) pertes  $\tan\delta$  à 10 GHz en fonction de la température des échantillons KNN50/50 sur saphir (bleu) et KNN/MgO\_02 (vert)

Comme présenté dans la partie II.2.b, les propriétés diélectriques des couches dopées à 6% avec du MgO, déposées sur saphir, sont moins bonnes que celles des deux autres échantillons. Afin de permettre une lecture et une interprétation plus aisées de ces phénomènes, la Figure III.27 montre les résultats sur la permittivité et les pertes normalisées ( $\epsilon_r/\epsilon_{max}$  et  $\tan\delta/\tan\delta_{max}$ ) des échantillons KNN50/50, KNN/MgO\_02 et KNN<sub>MgO</sub>/S\_02. Si l'échantillon KNN<sub>MgO</sub>/S\_02 montre une augmentation de la permittivité en fonction de la température plus régulière que le KNN50/50 (Figure III.27(a)), aucun maximum ne peut être déterminé sur la couche dopée dans la gamme de température explorée. A l'inverse, la courbe de la diminution des pertes en fonction de la température pour l'échantillon dopé avec MgO ne présente pas de diminution continue avant la rupture de pente abrupte mais une température de rupture légèrement inférieure à celle du KNN50/50 sur saphir, similaire à celle de l'échantillon KNN/MgO\_02 (Figure III.27(b)).

Ces résultats suggèrent que le facteur prépondérant serait la qualité de la meilleure croissance épitaxiale obtenue sur le substrat de MgO. En effet, bien qu'influençant les propriétés diélectriques, la littérature confirme que l'orientation en elle-même ne joue que de manière négligeable sur les températures de transition de phase [119], qui sont intrinsèques au matériau. Une évolution plus régulière des propriétés diélectriques avec la température est observée avec une meilleure qualité structurale. Ici, le dopage avec MgO a un impact très faible sur ces phénomènes, néanmoins les températures de rupture de pentes des résultats de l'échantillon KNN<sub>MgO</sub>/S\_02, que ce soit pour la permittivité ou pour les pertes, sont plus proches de celles de l'échantillon KNN/MgO\_02 que de celles du KNN50/50, et suggèrent que le dopage MgO diminue légèrement la température de cette transition de phases. Ces résultats sont en accord avec les résultats sur céramiques de Malic *et al.* [210].

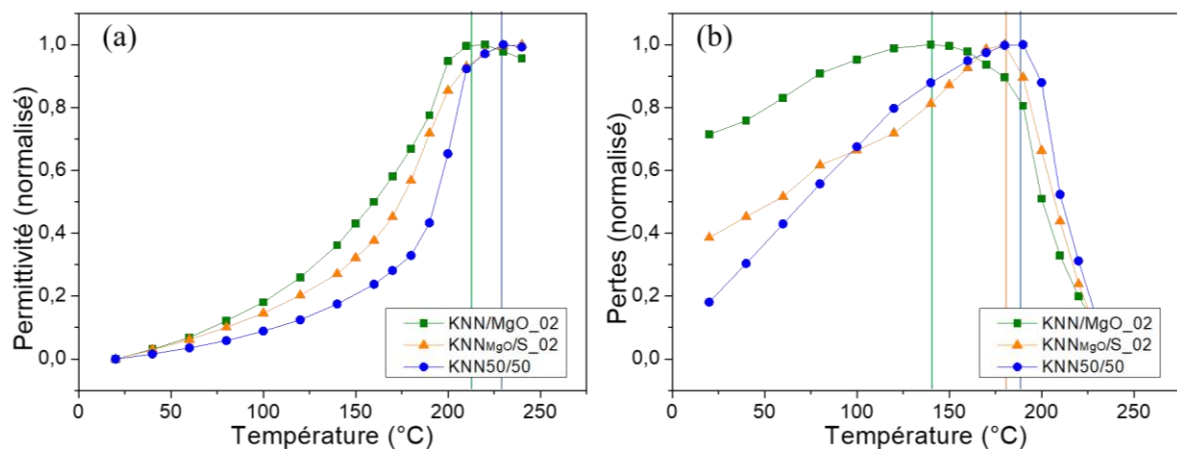


Figure III.27 : (a) Permittivité normalisée  $\epsilon_r$  et (b) pertes  $\tan\delta$  normalisées à 10 GHz en fonction de la température des échantillons KNN50/50 (bleu), KNN/MgO\_02 (vert) et KNN<sub>MgO</sub>/S\_02 (orange)

Une seconde hypothèse qui ne peut être complètement écartée est également l'influence de légères différences dans la composition des couches. Bien que la température de transition O-T soit proche sur presque toute la gamme de composition, il est possible qu'une variation dans le ratio Na/K soit responsable de ce phénomène. Cependant, bien qu'elles ne soient pas menées en hyperfréquences, des études comme celle de K. Singh *et al.* ont pu montrer que l'influence de la composition sur les températures caractéristiques à basse fréquence (10 kHz), pouvait être quasiment négligeable à plus hautes fréquences (100 kHz dans leurs cas) [188].

Afin de compléter cette étude, un dosage précis de la quantité de MgO dans l'échantillon dopé et l'échantillon déposé sur substrat de MgO serait intéressant, notamment dans le cadre de mesures en hyperfréquences jusqu'à la température de Curie, montrant une transition plus abrupte que celle de la transition  $T_{O-T}$ .

La transition de phase de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique peut s'accompagner d'une diminution des pertes  $\tan\delta$  ainsi que d'une diminution de l'agilité au-dessus de la température de Curie. Un exemple sur le matériau KTN sera présenté dans la partie suivante.

Pour le matériau KNN, une diminution des pertes est aussi observée à cette transition, ainsi l'étude de l'agilité avant et après cette transition O-T est importante pour évaluer les potentialités de la phase tétragonale pour des applications. L'échantillon KNN50/50 en raison de sa transition autour de 230°C, à la limite des températures mesurables, ne nous a pas permis d'obtenir une différence d'agilité significative au-dessus de cette transition.

L'échantillon KNN/MgO\_02 présente lui une transition supposée O-T à une température plus basse, autour de 215°C. Cela a permis de mesurer une variation de la permittivité en fonction du champ en dessous et au-dessus de la température de transition. Le Tableau III.4 regroupe les valeurs de permittivité  $\epsilon_r$  avec et sans l'application d'une tension de 150 V, soit sous un champ électrique  $E_{bias} = 27$  kV/cm dans les lignes de transmission des dispositifs, ainsi que la différence  $\Delta\epsilon_r$  entre ces valeurs à différentes températures autour de la transition de phase. Ces valeurs bien que provenant du même échantillon que précédemment sont légèrement inférieures à celles de la Figure III.26, probablement en raison des nombreuses manipulations subies par l'échantillon entre les différentes mesures réalisées à quelques mois d'intervalle.

Un maximum de valeur de permittivité peut être observé entre 210°C et 220°C, confirmant les résultats montrés précédemment. Ce n'est néanmoins pas à ces températures

mais à 200°C que l'échantillon montre la meilleure agilité, avec une variation d'environ 255 de sa permittivité.

Tableau III.4 : Permittivité  $\epsilon_r$  à 10 GHz en fonction de la température et du champ  $E_{bias}$  appliqué

Température	180°C	190°C	200°C	210°C	220°C	230°C	240°C
$\epsilon_r$ à 0 kV/cm	740	805	900	925	925	910	895
$\epsilon_r$ à 27 kV/cm	515	565	645	690	710	715	710
$\Delta\epsilon_r$	225	240	255	235	215	195	185
$\Delta\epsilon_r/\epsilon_r$ (%)	30	30	28	25	23	21	21

Bien que, comme expliqué dans le chapitre 1 et rappelé plus haut, cette transition O-T soit polymorphique et donc ne se produise pas à une température bien définie mais de manière diffuse, pour simplifier la lecture nous considérerons dans ce paragraphe la température de 215°C comme la température de transition O-T. La Figure III.28(a) présente la variation de la permittivité à 10 GHz en fonction de la tension appliquée à 190°C, soit environ 25°C avant la transition de phase et la Figure III.28(b) présente cette même variation à 25°C après cette transition à une température de 240°C. L'aspect « ondulé » des courbes, est lié à une légère désadaptation du système de mesure à ces températures. L'agilité en permittivité permet à 190°C de passer d'une valeur de permittivité de 805 sous champ nul à 10 GHz à 565 sous  $E_{bias} = 27$  kV/cm. A 240°C, la valeur de permittivité sous champ nul diminue de 895 à 710 avec l'application du champ  $E_{bias} = 27$  kV/cm. Les valeurs de permittivité sont nettement supérieures après la transition, comme cela peut être attendu d'une transition d'un état ferroélectrique à un autre état ferroélectrique plus proche de la température de Curie. Cependant, l'agilité est inférieure après cette transition, avec un  $\Delta\epsilon_r$  de 240 à 25°C avant la transition par rapport à 195 à 25°C après la transition.

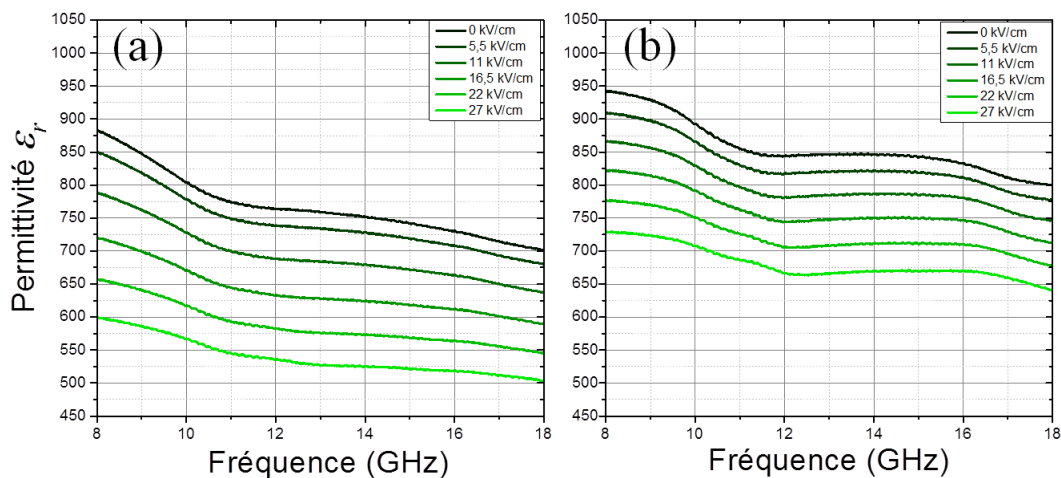


Figure III.28 : Evolution de la permittivité  $\epsilon_r$  en fonction de la fréquence sous l'application d'un champ électrique pour l'échantillon KNN/MgO 02 à (a) 190°C ( $T_{O-T} - 25^\circ\text{C}$ ) et (b) 240°C ( $T_c + 25^\circ\text{C}$ )



En conclusion sur cette partie, l'étude en hyperfréquences et en température du matériau KNN a montré de remarquables propriétés diélectriques à l'approche de la transition O-T avec une diminution importante des pertes, accompagnées par une permittivité élevée allant jusqu'à une valeur proche de 1000. La qualité structurale supérieure des couches induites par l'utilisation d'un substrat de MgO a permis d'obtenir une augmentation plus continue de la permittivité et une forte agilité avant la transition O-T. Ces résultats montrent l'intérêt de l'utilisation de dopants afin d'abaisser cette température de transition dans le système KNN pour des applications. A une température de 180°C par exemple, les mesures de coefficient  $S_{21}$  réalisées sur le résonateur à stub de l'échantillon KNN/MgO\_02 ont montré une agilité importante permettant de faire varier la fréquence de résonance du dispositif de 9 GHz à 12,2 GHz environ sous l'application d'une tension de 120 V, soit un champ électrique de 70 kV/cm environ, menant à une agilité en fréquence de 36% (Figure III.29). Bien qu'une agilité plus faible ait pour l'instant été mesurée, la phase quadratique au-dessus de 200°C environ semble présenter des propriétés intéressantes, avec des pertes plus faibles et une permittivité élevée, cette phase, plus proche de la température de Curie pourrait donc présenter des potentialités pour de futures applications en hyperfréquences.

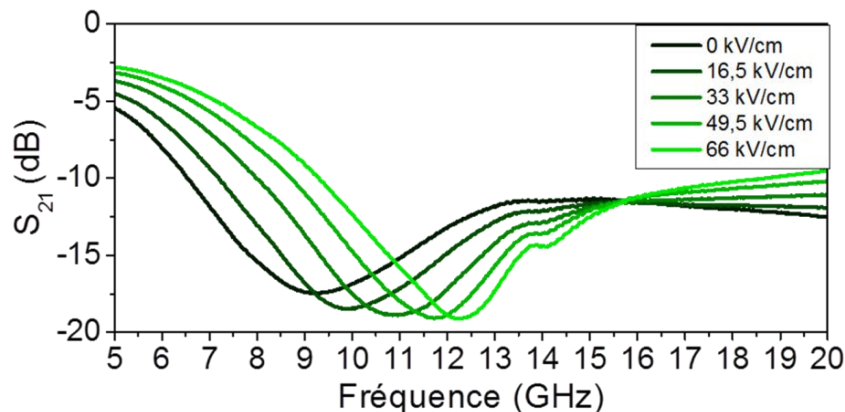


Figure III.29 : Coefficient de transmission  $S_{21}$  en fonction du champ appliqué mesuré sur le résonateur à stub imprimé sur la couche KNN/MgO\_02

### **III.4 Comparaison des propriétés diélectriques en température avec KTN**

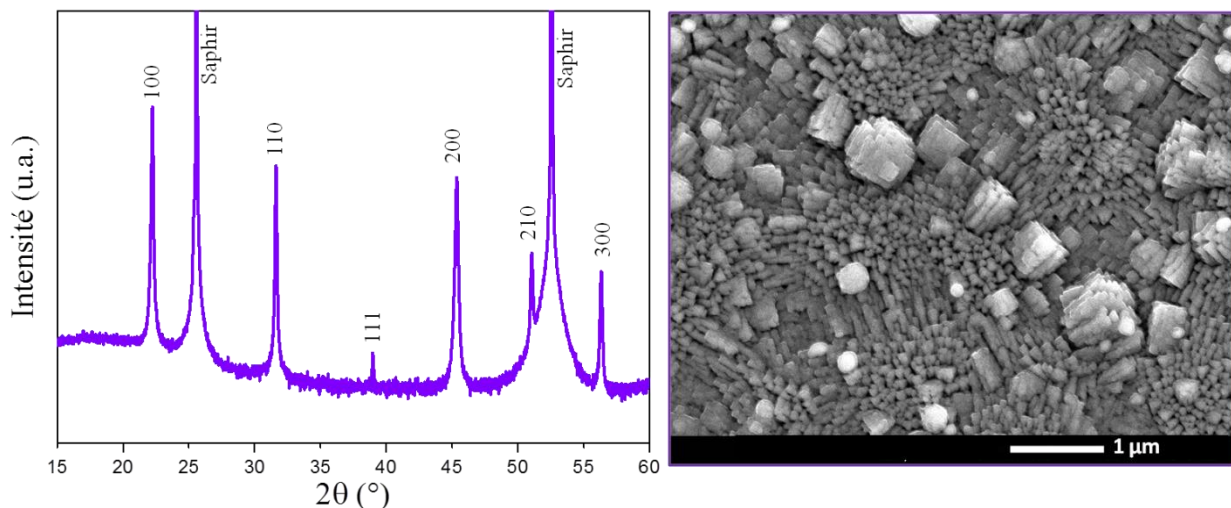
#### **III.4.a Introduction**

Dans le système K-Ta-Nb-O (KTN) proche du système KNN, des études antérieures menées au laboratoire avaient montrées les potentialités de ce matériau pour des applications en dispositifs miniatures et reconfigurables en hyperfréquences [9]. A l'instar du matériau BST et contrairement au matériau KNN, la température de Curie du matériau KTN est

fortement influencée par sa composition (ratio entre Ta et Nb) et différentes compositions peuvent être intéressantes pour des applications en hyperfréquences [99], [102], [197]. Dans cette étude nous avons choisi de nous intéresser à la composition  $\text{KTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  ferroélectrique à température ambiante. Ce matériau, cristallisant en maille perovskite, possède une forte permittivité diélectrique (pouvant aller jusqu'à 700 à 10 GHz) et a montré une forte agilité en permittivité d'environ 35% sous un champ  $E_{bias} = 25 \text{ kV/cm}$  [99]. Ces fortes propriétés sont notamment attribuées à une température de Curie du matériau proche de la température ambiante ( $\approx 97^\circ\text{C}$  sur le matériau massif).

Une couche de  $\text{KTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  (KTN50/50) a été réalisée par PLD, à une énergie de 210 mJ, une fréquence de tirs de 2 Hz, une température de  $650^\circ\text{C}$  environ, sous une pression de 0,3 mbar d'oxygène, et à partir d'une cible de KTN enrichie à 60% en potassium. Afin de permettre les caractérisations en hyperfréquences, la couche a été déposée sur saphir R.

#### III.4.b Caractérisations chimiques et structurales



*Figure III.30 : Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  présenté en échelle logarithmique et image par microscopie électronique à balayage de la morphologie de surface de la couche mince KTN50/50*

L'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon KTN50/50 est présentée Figure III.30. L'indexation du diffractogramme réalisée à l'aide des bases données de la littérature (fiche JCPDS #01-070-2011) en symétrie pseudo-cubique montre que la phase obtenue est bien la phase  $\text{K}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  pure. Une légère orientation préférentielle (100) peut être observée notamment par comparaison des intensités attendues sur la céramique. La morphologie de surface de l'échantillon présentée Figure III.30 confirme ces résultats. Cette morphologie est en accord avec celle attendue pour une couche mince de KTN non dopée déjà

observée au laboratoire [9], [38], montrant une forme de grains rectangulaire ou carrée aux arêtes plus aigües, contrairement aux grains plus « arrondis » des couches de KNN. L'image par microscopie électronique à balayage indique aussi différentes orientations des grains concordant avec les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X. La couche obtenue présente une épaisseur plus faible qu'attendue de 420 nm environ. L'analyse EDXS de la couche a révélé une composition de  $K_{0,94}(Ta_{0,47}Nb_{0,53})O_3$ , légèrement déficitaire en alcalin malgré le fort enrichissement des cibles en potassium.

#### III.4.c Caractérisations diélectriques en hyperfréquences

La caractérisation diélectrique en hyperfréquences a montré une permittivité d'environ 390 à 10 GHz et température ambiante et des pertes  $\tan\delta$  d'environ 0,29. La permittivité obtenue plus faible qu'attendue peut être expliquée par les lacunes en potassium qui peuvent ainsi induire des lacunes en oxygène.

La Figure III.31 présente les valeurs de permittivité  $\epsilon_r$  et de pertes  $\tan\delta$  extraites des lignes de transmission à 10 GHz en fonction de la température pour la couche de KTN50/50. L'accroissement de la permittivité jusqu'à 65°C environ est suivie d'une diminution jusqu'à 240°C avec une valeur de permittivité de 210 (dernière valeur mesurée), résultat en accord avec le passage de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique. Ainsi une température de Curie d'environ 65°C peut être établie pour l'échantillon KTN50/50. Cette température est plus faible que celle de 97°C attendue sur le matériau massif, et présente donc un exemple supplémentaire de la modification des propriétés entre un matériau massif et un matériau en couche mince. Ce résultat peut également être affecté par le déficit en potassium, néanmoins la quantité de niobium légèrement supérieure à celle du tantale devrait au contraire augmenter  $T_c$ .

La diminution des pertes jusqu'à 65°C peut être expliquée par la zone de transition. En effet certaines transitions de phase sont associées à des propriétés diélectriques améliorées. Ainsi des diminutions des pertes peuvent être observées dans l'état ferroélectrique comme cela est le cas lors de la transition O-T du KNN vers 200°C présentée précédemment. Jusqu'à 170°C environ, les pertes continuent de diminuer en raison du passage dans l'état paraélectrique. Enfin au-dessus de 170°C une augmentation des pertes  $\tan\delta$  est observée. Elle est attribuée à un effet thermique affectant le dispositif de mesure entier et non compensé par la diminution des pertes de la couche mince de KTN.

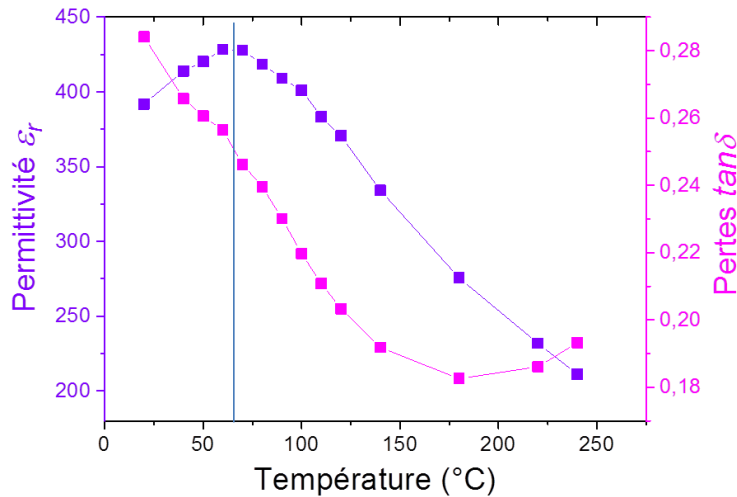


Figure III.31 : Permittivité  $\epsilon_r$  et pertes  $\tan\delta$  à 10 GHz en fonction de la température de l'échantillon KTN50/50 ; la ligne permet de visualiser le début de la transition de phase

Les résultats obtenus par Q. Simon *et al.*, par la suite complétés lors des travaux de thèse de Fatou Cissé, ont montré que le dopage par MgO de couches minces permettait d'abaisser la température de Curie et ainsi de passer dans l'état paraélectrique à température ambiante. Cela résultait en une diminution des pertes diélectriques en hyperfréquences. La température de Curie obtenue en couche mince non-dopée n'étant que 40°C environ au-dessus de la température ambiante, l'effet du dopage MgO est donc prépondérant dans le cas de KTN. La différence importante de température de Curie peut expliquer la différence obtenue sur les valeurs de pertes du KNN par rapport à KTN pour un même dopage, ne permettant donc pas de conclure à un mécanisme d'insertion différent du MgO pour les deux matériaux en couches minces.

Pour des applications en hyperfréquences de dispositifs agiles, un compromis doit généralement être trouvé entre l'agilité et les pertes  $\tan\delta$ . Comme montré précédemment, KTN dans l'état paraélectrique présente moins de pertes que dans l'état ferroélectrique. Afin de comparer l'agilité en permittivité de la couche, des mesures ont été effectuées à  $T_c \pm 15^\circ\text{C}$  (soit 50°C et 80°C) dont les résultats sont présentés Figure III.32, ainsi qu'à  $T_c \pm 45^\circ\text{C}$  (soit 20°C et 110°C) sur la Figure III.33.

A  $T_c - 15^\circ\text{C}$  (Figure III.32(a)), dans l'état ferroélectrique, la permittivité évolue de 420 à 320 à 10 GHz sous l'application d'un champ électrique  $E_{bias}$  de 27 kV/cm, présentant donc une variation de 100 et une valeur d'agilité en permittivité de 24% environ. Une valeur d'agilité proche est obtenue à  $T_c + 15^\circ\text{C}$  (Figure III.32(b)) de 21% avec une permittivité de 420 égale à la précédente à champ nul et une permittivité sous  $E_{bias} = 27$  kV/cm de 330 à 10 GHz.

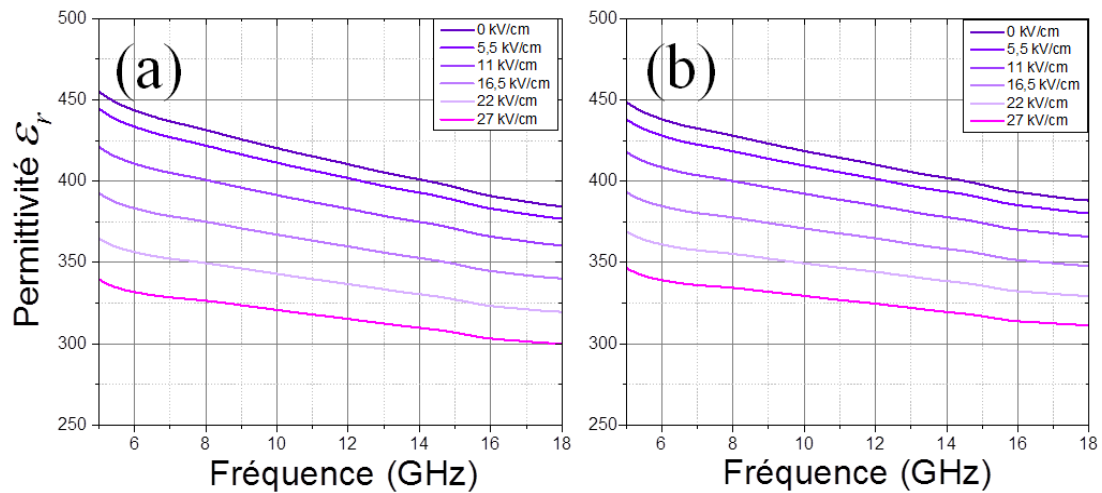


Figure III.32 : Evolution de la permittivité  $\epsilon_r$  en fonction de la fréquence sous l'application d'un champ électrique pour l'échantillon KTN50/50 à (a) 50°C ( $T_c - 15^\circ\text{C}$ ) et (b) 80°C ( $T_c + 15^\circ\text{C}$ )

A  $T_c - 45^\circ\text{C}$  (Figure III.33(a)), dans l'état ferroélectrique, la permittivité passe d'une valeur de 390 à 290 à 10 GHz sous l'application d'un champ électrique  $E_{bias}$  de 27 kV/cm, présentant donc également une variation de 100 et une valeur d'agilité en permittivité de 25% environ. A  $T_c + 45^\circ\text{C}$  cette fois (Figure III.33(b)), la permittivité passe d'une valeur de 380 à 220 à 10 GHz sous l'application du champ de 27 kV/cm montrant une variation de 60 et ainsi une agilité obtenue plus faible de 16%. Ce résultat témoigne de la plus faible agilité en permittivité dans l'état paraélectrique.

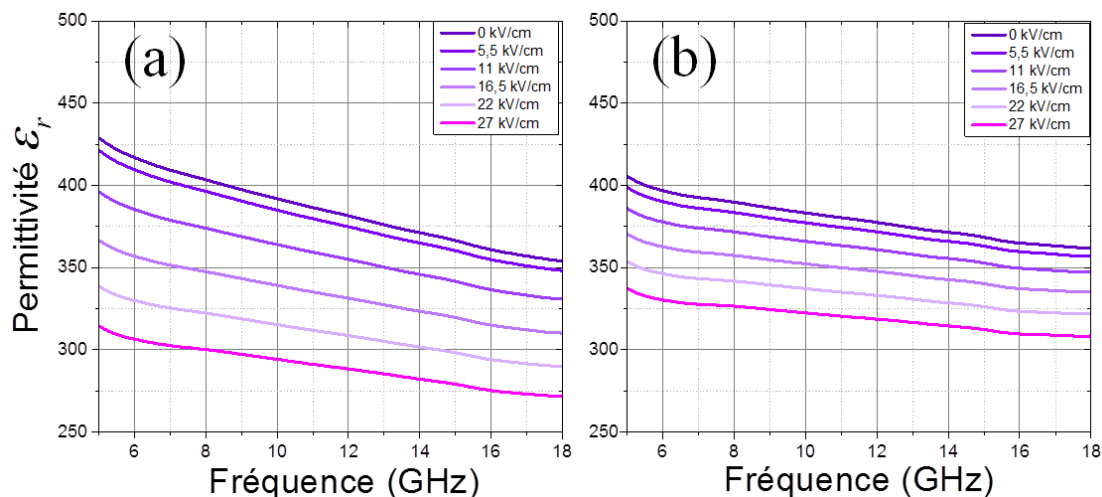


Figure III.33 : Evolution de la permittivité  $\epsilon_r$  en fonction de la fréquence sous l'application de différentes tensions pour l'échantillon KTN50/50 à (a) 20°C ( $T_c - 45^\circ\text{C}$ ) et (b) 110°C ( $T_c + 45^\circ\text{C}$ )

L'évolution de la permittivité de l'échantillon KTN50/50 à différentes températures est présentée Annexe 7.

Ainsi, dans l'état paraélectrique, les couches minces de KTN présentent de plus faibles pertes mais aussi une diminution de l'agilité. Une autre composition,  $\text{K}(\text{Ta}_{0,65}\text{Nb}_{0,35})\text{O}_3$ ,

étudiée précédemment au laboratoire pour les applications en hyperfréquences correspond à un état paraélectrique à température ambiante ( $T_c = -4^\circ\text{C}$ ) [9]. Les mêmes conclusions que celles de notre étude ont été déduites pour cette composition, soit des pertes plus faibles mais accompagnées d'une agilité également souvent plus faible. Cela permet d'estimer que si la composition  $\text{K}(\text{Ta}_{0,50}\text{Nb}_{0,50})\text{O}_3$  conserve tout de même une forte agilité avec une augmentation de la température dans des conditions « classiques » d'utilisation, une composition  $\text{K}(\text{Ta}_{0,65}\text{Nb}_{0,35})\text{O}_3$  déjà dans son état paraélectrique à température ambiante encourt le risque de diminuer considérablement les propriétés reconfigurables du dispositif dans lequel elle serait intégrée.

#### III.4.d Comparaison des propriétés diélectriques entre $20^\circ\text{C}$ et $65^\circ\text{C}$

La stabilité, ou non, des propriétés en fonction de la température sur une gamme de températures « classiques » d'utilisation est également un point intéressant à considérer pour l'intégration dans des systèmes. Comme exprimé en introduction, dans un dispositif, et en fonction de l'environnement, la température d'utilisation est amenée à fortement varier, sans pour autant atteindre une valeur aussi élevée que  $240^\circ\text{C}$ . La stabilité des propriétés diélectriques est importante pour assurer que le dispositif ne se désadapte pas et ainsi conserve ses fonctionnalités. Une étude comparative entre des propriétés diélectriques des matériaux KNN et KTN déposés en couches minces entre  $20^\circ\text{C}$  et  $65^\circ\text{C}$  a été réalisée (Figure III.34). La gamme de température choisie correspond à des températures « classiques » auxquelles le matériau serait susceptible d'être utilisé quotidiennement dans un dispositif. Même si la gamme d'utilisation des dispositifs s'étend généralement vers de plus basses températures (typiquement jusqu'à une valeur de  $-20^\circ\text{C}$ ), nous n'avons pas effectué de mesures en-dessous de la température ambiante en raison de la condensation de vapeur d'eau présente dans l'atmosphère qui peut s'avérer dangereuse pour le système de mesure actuellement disponible.

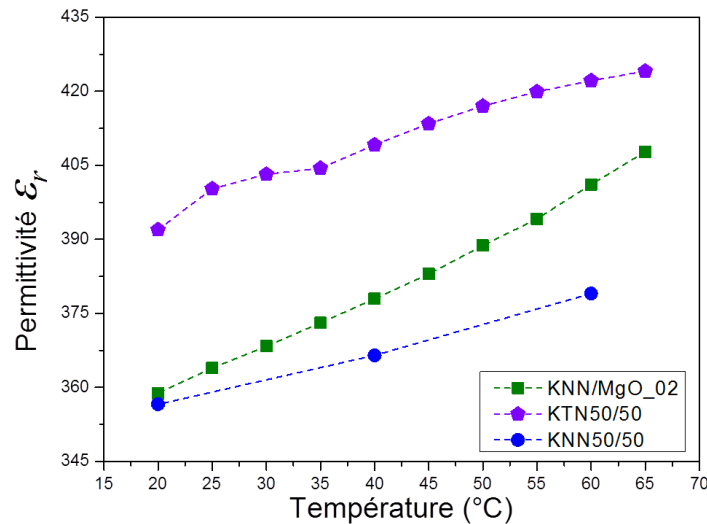


Figure III.34 : Permittivité  $\epsilon_r$  à 10 GHz en fonction de la température de l'échantillon KNN/MgO\_02 (vert) KTN50/50 (violet) et KNN50/50 (bleu).

Contrairement à ce qui pouvait être supposé, la variation de la permittivité entre 20°C et 60°C semble similaire entre le KTN50/50 et le KNN50/50 avec une augmentation de la permittivité de 8% et 6% respectivement et de 10% pour l'échantillon KNN/MgO\_02, due à l'augmentation plus continue de sa permittivité présentée dans la partie précédente. Ces résultats ne montrent pas pour autant une variation très importante de la permittivité sur ces plages de températures. En extrapolant à des températures inférieures, il est possible de supposer que cette variation est encore amoindrie entre -20°C et 20°C.

Bien qu'une étude statistique sur un plus grand nombre d'échantillons soit nécessaire, au stade actuel de cette comparaison, une relative stabilité en température a pu être observée pour les deux matériaux, qui serait à préciser en fonction d'un cahier des charges détaillé.

Au-delà de la stabilité en température, le KTN présente à température ambiante une permittivité et une agilité plus élevées que le KNN non modifié. Néanmoins, en hyperfréquences, la plus haute valeur de permittivité obtenue pour KTN en couche mince est de 700 à environ 40°C de sa température de Curie avec une forte agilité de 35% [103]. Le matériau KNN présente cette même valeur de permittivité et d'agilité à 170°C environ (soit à plus de 230°C de sa température de Curie). De plus, il présente à 200°C des valeurs de permittivité d'environ 1000 et dont il est possible de supposer une augmentation encore plus importante.

Il est intéressant de noter qu'une faible variation de composition affecte très rapidement la température de Curie, et donc les propriétés, de KTN, exigeant un contrôle très

précis de la composition. Le système KNN est moins sensible à une variation de composition dans la solution solide.

Afin d'obtenir des valeurs optimisées à température ambiante, des dopages sont déjà référencés dans la littérature comme permettant de fortement diminuer la température de Curie [7], [122], [212], [213] de KNN, pour atteindre des propriétés très supérieures pour KNN. Ces résultats encourageants sont tout de même à nuancer avec le risque d'une diminution de la stabilité en température des propriétés du matériau.

Par ailleurs, en perspective de cette étude, un autre point peut être considéré ; à savoir le fait de faire transiter le matériau ferroélectrique autour de sa température de Curie au cours de l'utilisation des dispositifs. Cette transition peut engendrer un phénomène de vieillissement prématuré des dispositifs. Parmi les oxydes ferroélectriques étudiés en hyperfréquences, les deux compositions de KTN mentionnées ci-dessus ainsi que le BST couramment étudié dans la littérature présente une température de Curie au voisinage de la température ambiante, contrairement à KNN. Le  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  ne présente aucune transition de phase entre  $-100^{\circ}C$  et  $200^{\circ}C$  environ, et une étude de vieillissement pourrait être intéressante afin d'observer l'impact des changements de phase sur les propriétés diélectriques des différents matériaux ferroélectriques candidats pour les applications en hyperfréquences, en le comparant par exemple au KTN également étudié au laboratoire.

#### **IV. Perspectives sur les dépôts par pulvérisation cathodique RF**

La pulvérisation cathodique présente l'avantage d'être une technique déjà utilisée industriellement pour de nombreux matériaux, et de permettre des dépôts plus aisés sur une grande surface que la PLD, même si ces dernières années des systèmes de PLD ont été développés dans cette direction [159]. En cela le développement du procédé pour déposer des couches minces ferroélectriques de KNN est pertinent pour de futures applications, que ce soit en hyperfréquences ou autres.

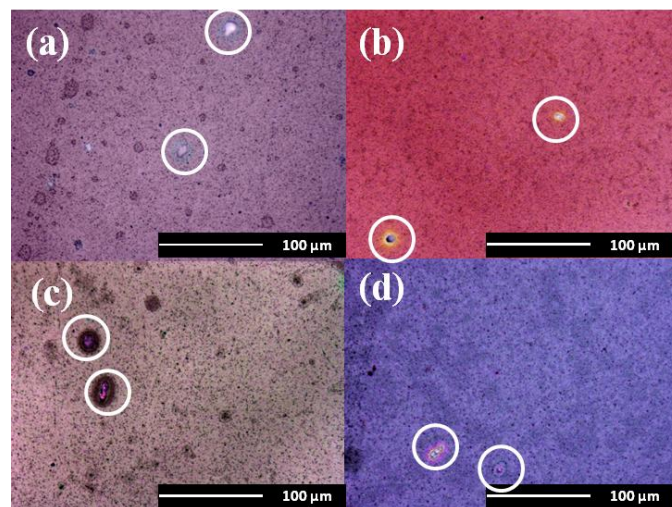
De plus, la forte densité et une qualité de surface plus lisse, qui semblent accessibles par pulvérisation cathodique pour les niobates de potassium peuvent être favorables à un meilleur comportement diélectrique.

En céramique la difficulté à fritter le matériau KNN tout en conservant la stœchiométrie en alcalins [214]–[216] est fréquemment rapportée. Des études comme celle de



M. Bah *et al.* ont montré qu'une importante densification, ici par frittage SPS, permettait l'obtention de bien meilleures propriétés des céramiques [169]. De manière générale, différentes méthodes de densification des céramiques ont montré une amélioration de la permittivité diélectrique et des coefficients piézoélectriques [121] accompagnée d'une diminution des pertes diélectriques [217], [218].

Le second facteur pouvant permettre de diminuer les pertes est l'optimisation de l'interface couche-dispositif. Une des raisons pour lesquelles les couches obtenues sont généralement plus lisses par pulvérisation cathodique est l'absence des gouttelettes engendrées lors du dépôt par PLD. Par la technique d'ablation laser, différents tests sur l'énergie (250 mJ et 170 mJ au lieu de 210 mJ) et les fréquences des impulsions laser (2 Hz et 1 Hz au lieu de 4 Hz) en maintenant constants les autres paramètres ont été réalisés avec l'objectif de diminuer la présence de gouttelettes. Ces résultats sont présentés Figure III.35. Néanmoins, aucune amélioration n'a pu être obtenue, démontrant l'intérêt de pouvoir développer le dépôt de KNN par une technique alternative à l'ablation laser et l'importance de travailler sur le frittage des cibles de KNN. En effet nous verrons dans le chapitre suivant qu'une cible très bien densifiée conduit à une surface de couches minces sans gouttelette.



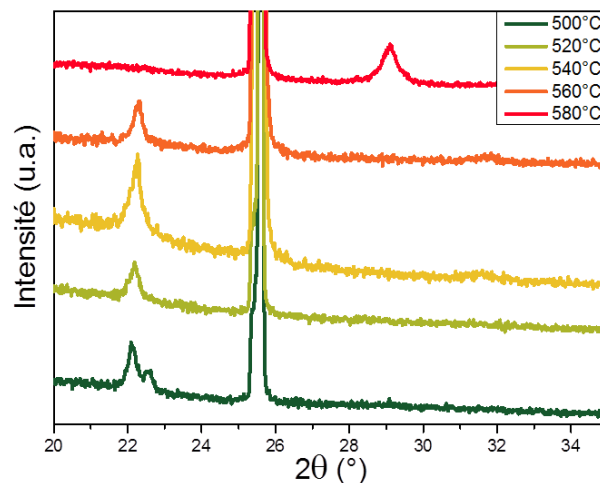
*Figure III.35 : Image par microscope optique des surfaces de couches de KNN déposées par ablation laser à (a) 2 Hz (b) 1 Hz (c) 250 mJ (d) 170 mJ ; les gouttelettes ont été entourées pour plus de visibilité*

Dans cette partie, nous décrivons les différentes étapes que nous avons développées en vue de déterminer des paramètres de dépôt permettant d'obtenir des couches minces de KNN dans sa phase perovskite par pulvérisation. Les différentes conditions de dépôt, présentées dans la littérature, entre les groupes reflètent la nécessité d'adapter les conditions, non seulement en fonction du matériau, mais aussi du bâti. Les exemples vont de la préparation des cibles avec différents enrichissements en alcalins (1% massique en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans les

travaux de Peddigari *et al.* [142], [144], alors que d'autres groupes utiliseront un rapport K : Na : Nb de 1,5 : 1,5 : 1 [219], [220]), aux différents types de recuits des couches après le dépôt (si utilisés) [142], [220], [221].

A partir de données de la littérature [142], [144], [221]–[225] des conditions expérimentales de départ ont été établies pour par la suite pouvoir être affinées. Après des tests préliminaires une puissance de 60 W a été choisie pour permettre de réaliser un dépôt suffisamment épais en un temps de 2h, durée au delà de laquelle la couche mince se détériore par rétro-pulvérisation. Une pression en gaz de  $1,6 \times 10^{-2}$  mbar avec un rapport argon : oxygène de 4 : 1 et une distance échantillon – substrat de 40 mm recommandée pour le bâti ont été utilisés. Les dépôts ont été effectués sur substrats de saphir R avec une cible enrichie à 20% molaire en potassium et 50% molaire en sodium, des études annonçant que la perte en sodium peut être plus marquée par pulvérisation que celle en potassium [142], [224], [226].

Des essais ont été réalisés pour des températures de dépôt entre 500°C et 580°C, généralement utilisées pour la croissance de la phase perovskite dans le KNN [219], [221], [227]. Les diagrammes de diffraction de rayons X effectués sur les différentes couches sont présentés Figure III.36. Dès 500°C, la phase perovskite a pu être obtenue et cela jusqu'à 560°C. Les tests ont permis d'établir qu'une température autour de 540°C permettait d'obtenir une meilleure cristallisation de la phase, visible ici Figure III.36 par le pic à environ 22° en  $2\theta$  significatif du plan (100). A 580°C, la présence d'un pic autour de 29° montre que la phase synthétisée n'est pas la phase perovskite dans le système KNN.



*Figure III.36 : Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  présenté en échelle logarithmique des couches de KNN réalisées par pulvérisation cathodique radiofréquences à différentes températures de dépôt*

Les couches réalisées par pulvérisation cathodique ont été observées par MEB (Figure III.37(a)) et AFM (Figure III.37(b)). Les images MEB de la couche d'épaisseur 200 nm environ montrent une surface très lisse et dense, sans présence de gouttelettes, ces résultats ont été confirmés par les analyses par AFM montrant une faible rugosité ( $R_{RMS} \approx 1$  nm). Ces résultats sont prometteurs pour l'utilisation de matériau dans des applications, pouvant contribuer à la limitation des pertes  $\tan\delta$  dans le système.

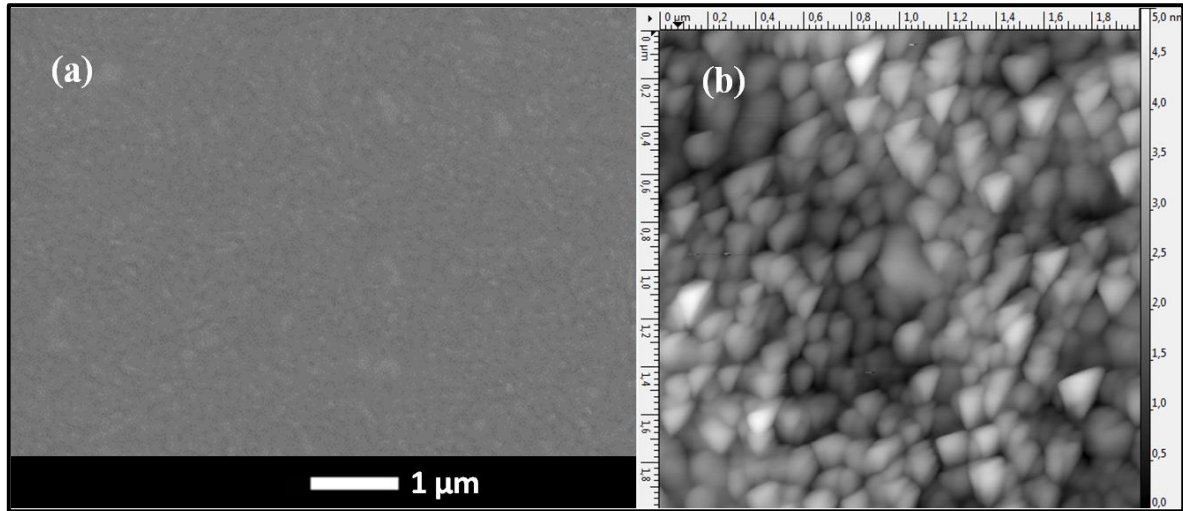


Figure III.37 : Images par (a) microscopie électronique à balayage et (b) microscopie à force atomique d'une couche de KNN réalisée par pulvérisation cathodique radiofréquence

Les analyses EDXS des couches ont montré qu'avec la composition de cible présentée précédemment, la couche préparée à 520°C présente une composition  $(K_{0,36}Na_{0,64})_{0,82}NbO_x$  déficitaire en alcalins avec un rapport K/Na éloigné de celui de la composition souhaitée  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ . Une cible de KNN a donc été préparée avec un enrichissement supérieur en potassium de 50% molaire et le même enrichissement de 50% molaire en sodium. La nouvelle cible a permis l'obtention de couches de composition  $(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,85}NbO_x$  avec un meilleur ratio K/Na mais néanmoins un déficit encore trop prononcé en alcalins.

A travers les différents tests sur la pression en gaz, le rapport Ar : O<sub>2</sub>, la puissance RF la température, la stabilité de la cible s'est révélée être un facteur limitant du dépôt. En effet l'enrichissement en potassium recommandé pour obtenir des couches stœchiométriques limite le frittage de la cible, en raison du bas point de fusion du nitrate de potassium (fusion autour de 300°C de synthèse). Les cibles enrichies étant donc moins denses, elles sont moins stables dans le temps quand soumises à la puissance RF de pulvérisation cathodique. A l'extrême, un enrichissement trop important (ici 100% en potassium et 100% en sodium similaire à l'enrichissement utilisé par d'autres groupes [219], [220]) peut entraîner une fusion durant le dépôt (Figure III.38) : la cible a fondu sur le cercle où le champ magnétique est le plus intense

du fait de l'utilisation d'un magnétron. Cet effet n'est pas reporté dans l'étude de Wang *et al.*, le plus grand diamètre de la cible (50 mm comparé à celui de 25 mm utilisé dans ce travail) peut expliquer que l'effet du magnétron puisse être plus étalé, détériorant moins la cible. Pour protéger la cible, des tests sans l'utilisation du magnétron ont été réalisés. Malgré l'augmentation de la puissance, sans magnétron le champ n'est pas suffisamment intense pour permettre un dépôt efficace de KNN. Ce constat est étayé par l'absence totale (à notre connaissance) d'études n'utilisant pas de magnétron pour les dépôts par pulvérisation cathodique de KNN dans la littérature.

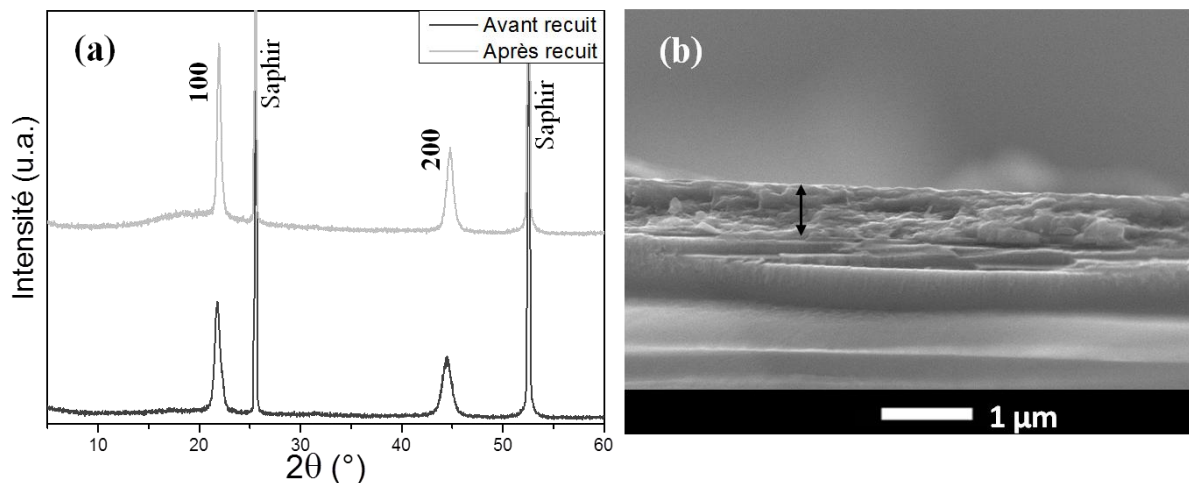


*Figure III.38 : Photographie d'une cible fortement enrichie en alcalin après un dépôt par pulvérisation cathodique radiofréquence utilisant le magnétron*

Afin d'obtenir des dépôts reproductibles, l'amélioration de la qualité de la cible passe par un enrichissement plus faible en alcalins, imposant de jouer sur d'autres paramètres pour contrôler la composition des films. Une solution utilisée pour augmenter la quantité d'alcalins dans la couche est la réduction de la distance cible-substrat. L'utilisation d'une distance de 20 mm (distance minimum sur le bâti utilisé) a permis l'obtention de couches d'une épaisseur de 500 nm en un temps de dépôt de 30 minutes (Figure III.39(b)), et dont certaines non-déficientes en alcalins. De plus, une couche cristallisée en phase perovskite pure et avec une forte orientation ( $h00$ ) sur substrat de saphir R a été obtenue Figure III.39(a), malgré cette fois un déficit en alcalin avec une composition de  $K_{0,68}Na_{0,17}NbO_3$ , illustrant le manque de reproductibilité. Afin d'améliorer la cristallinité des couches, des recuits des couches déposées par pulvérisation cathodique sont généralement réalisés [142], [220], [228]. Un recuit post-dépôt de 2h sous air à 650°C a permis d'améliorer la qualité cristalline de la couche, visible sur le diffractogramme par une réduction de la largeur de pics.

Shibata *et al.* ont reporté une forte orientation préférentielle ( $h00$ ), sur des couches de KNN déposées sur substrats de (111)Pt/(100)MgO et Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si, corrélée à de bonnes propriétés piézoélectriques [221]. Les couches polycristallines sur Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si par Peddigari

*et al.* avaient montré des propriétés en hyperfréquences avec de faibles pertes diélectriques ( $\tan\delta \sim 0,01$  à 10 GHz) mais une permittivité de 287, plus faible que celles fortement orientées et préparées par PLD dans ce travail. Ainsi, les couches fortement orientées sur saphir R obtenues ici par pulvérisation cathodique RF permettent d’espérer une diminution des pertes sans pour autant diminuer la permittivité ou l’agilité.



*Figure III.39 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  présenté en échelle logarithmique avant et après recuit et (b) image par microscopie électronique à balayage de l’épaisseur d’une couche mince réalisée par pulvérisation cathodique*

Dans notre étude, la technique de pulvérisation cathodique a permis d’obtenir des couches minces de KNN lisses et denses. Ces résultats permettent d’espérer de diminuer les pertes encore trop importantes dans le matériau. Des paramètres permettant de réaliser des couches non déficitaires en alcalin et présentant un début de cristallisation ont été établis, avec toutefois un manque de reproductibilité des résultats attribués au mauvais comportement de la cible elle-même.

Ainsi, la perspective principale de ces travaux est l’optimisation de la composition et du frittage de la cible afin d’obtenir un enrichissement permettant une bonne stœchiométrie des couches sans pour autant affaiblir la stabilité de la cible. Suite à cela, un affinement des paramètres de dépôt ou des conditions de recuit des couches devraient permettre d’obtenir des couches minces de KNN adaptées pour des applications en dispositifs, incluant en particulier le dépôt reproductible de couches homogènes sur des surfaces de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  qui n’ont pas été obtenues dans le temps imparti à cette thèse. Une caractérisation des propriétés diélectriques en hyperfréquences sera ainsi nécessaire pour voir l’influence de la technique sur les propriétés des couches.

## **Conclusions et perspectives**

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps sélectionné une composition  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  pour les couches minces réalisées par ablation laser dans le système KNN, montrant une permittivité élevée de 360 à 10 GHz et une agilité allant jusqu'à 15% sous un champ de 80 kV/cm. A basse fréquence, des résultats similaires à ceux de la littérature ont été obtenus.

La qualité structurale, en particulier la texturation des couches, s'est révélée importante pour améliorer les caractéristiques diélectriques par rapport aux couches moins orientées caractérisées dans la littérature. L'étude du dépôt d'une couche de KNN sur substrat de (100)MgO, présentant un plus faible désaccord de paramètre de maille avec le KNN que le saphir R, a par la suite étayé cette conclusion. Une amélioration de l'agilité allant jusqu'à 20% sous un champ de 90 kV/cm liée à la croissance épitaxiale de la couche a pu être atteinte. Lors du dépôt sur substrat de MgO, une diffusion du MgO vers la couche a été mise en évidence par SIMS. Un échantillon de KNN dopé avec du MgO sur substrat de saphir a été réalisé pour discriminer l'effet des propriétés structurales de celui du dopage. Les plus faibles propriétés diélectriques de l'échantillon dopé ont reflété l'importance des propriétés structurales sur les propriétés diélectriques en hyperfréquences. Néanmoins, l'utilisation du substrat de MgO par sa nature moins solide et chimiquement moins stable entraîne des difficultés propres lors des étapes de réalisation, par rapport au saphir.

Une étude en température des propriétés diélectriques du matériau a permis d'observer le fort potentiel du KNN. Si les fortes valeurs de permittivité et d'agilité obtenues à l'ambiante, c'est-à-dire à presque 400°C de sa température de Curie, n'étaient pas une preuve suffisante des potentialités du matériau pour des applications en hyperfréquences, autour de la transition de phase O-T à 200°C, le matériau en couche mince a montré, sur saphir comme sur MgO, une permittivité voisine de 1000 à 10 GHz, une baisse importante des pertes diélectriques et une très forte agilité. Ces résultats suggèrent notamment l'intérêt potentiel d'un dopage afin de diminuer la température de Curie du matériau pour l'utiliser dans sa phase quadratique à température ambiante. Néanmoins une température de Curie trop proche de la température ambiante peut entraîner d'autres inconvénients en conditions d'utilisation réelles des dispositifs. Un compromis entre performance diélectrique et stabilité avec la température doit être établi en fonction des applications visées.

Si une diminution des pertes a pu être identifiée à la transition orthorhombique – quadratique  $T_{O-T}$  du KNN, elles restent un problème pour l'utilisation du matériau dans des dispositifs. Une autre méthode de dépôt comme la pulvérisation cathodique conduit à une morphologie différente des couches obtenues par PLD, en particulier à des films plus lisses. Bien qu'aucune couche de KNN déposée par pulvérisation cathodique n'ait encore pu être caractérisée en hyperfréquences, des conditions de dépôt ont pu être établies. Les couches obtenues ont présenté une bonne densification et une surface très lisse, une épaisseur correcte en un temps relativement court et une cristallisation fortement orientée. L'influence de ces caractéristiques sur le comportement diélectrique permettra de conclure sur la diminution possible ou non des pertes par cette voie. Un travail sur l'optimisation de la composition et stabilité de la cible est cependant encore nécessaire. Cela dans le but d'obtenir des couches de composition  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , denses et lisses en vue d'améliorer les propriétés diélectriques-

Par ailleurs le dépôt chimique en solution mis en œuvre au laboratoire conduit à des dépôts plus lisses, avec un contrôle de la composition plus aisée que la pulvérisation dans le cas présent du matériau KNN étudié, ce qui constitue une autre piste d'étude.

**CHAPITRE IV :**  
**Synthèse et caractérisation de**  
**couches minces de la phase KNN**  
**TTB**





## **Introduction**

Ce chapitre est consacré à l'étude de la phase bronze de tungstène quadratique (TTB pour Tetragonal Tungsten Bronze) dans le système KNN. Cette structure possède dans d'autres systèmes chimiques des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. Dans le système K-Li-Nb-O (KLN) par exemple, voisin de KNN, un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  égal à 52 pC/N et une polarisation ferroélectrique  $P_r$  de 25-30  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ont été reportés [47]. Des coefficients piézoélectriques  $d_{33}$  ont également été mesurés dans le système Sr-Ca-Na-Nb-O (SCNN) atteignant 190 pC/N et 114 pC/N pour des céramiques de phase TTB dopée par l'oxyde  $\text{MnO}_2$  et du potassium K respectivement [229], [230]. Dans le système Sr-Ba-Na-Nb-O (SBNN), la phase TTB a montré une valeur de permittivité diélectrique élevée, égale à 1600 à 1 kHz [231]. De plus, des phases présentant cette structure ont aussi démontré des potentialités pour des applications en optique [232] et en catalyse [233]. Si elle a déjà été identifiée comme phase secondaire dans le système KNN [234]–[236], la phase TTB n'a jamais été étudiée spécifiquement, ni à l'état massif ni sous forme de couches minces.

A partir des travaux déjà amorcés dans le cadre de la thèse de Anne Waroquet au laboratoire [10], des conditions expérimentales de synthèse par ablation laser seront définies et adaptées afin d'obtenir la phase TTB pure de manière reproductible. Les couches minces seront caractérisées par différentes méthodes d'analyse, telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission (MET), nécessaire du fait de la complexité de la structure. Les analyses par MET et leur confrontation aux résultats de diffraction des rayons X ont été réalisées au laboratoire par le Dr Valérie Demange. Les propriétés physiques des couches minces seront ensuite caractérisées, en particulier les propriétés diélectriques en hyperfréquences, en lien avec les objectifs de ce travail de thèse.

La partie suivante présentera les résultats obtenus sur les couches minces déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue d'obtenir la phase TTB. Nous terminerons par des perspectives ouvertes par cette phase très peu étudiée jusqu'à présent et dont la structure cristalline se prête particulièrement à l'insertion ou à la substitution de différents dopants afin de moduler (et contrôler) ses propriétés physico-chimiques.

# **I. Etude des conditions de dépôt des couches minces par ablation laser et caractérisations physicochimiques**

## **I.1. Introduction**

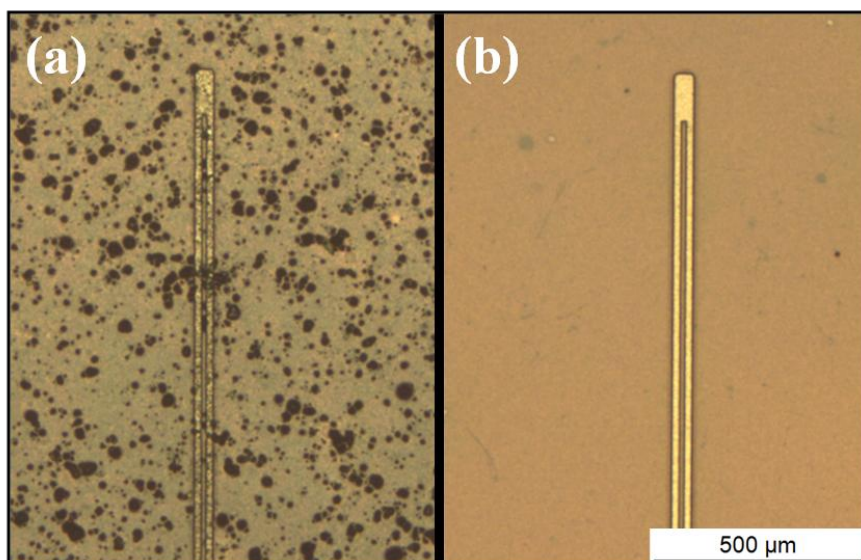
Dans les phases TTB, la teneur en éléments alcalins ou alcalino-terreux est généralement inférieure à la teneur en métaux de transition, contrairement aux phases perovskites, où elles sont identiques. Dans les systèmes KN et KTN les compositions identifiées dans la littérature pour cette phase sont  $K_6Nb_{10,8-10,9}O_{30}$  [237], [238] et  $K_{5,06}(Ta_{0,57}Nb_{0,43})_{10,99}O_{30}$  [239]. Par ailleurs, il existe d'autres phases « déficitaires en alcalins » (teneur en alcalins inférieurs à celle en cations métalliques) dans le système KNN qui ont très peu été étudiées. Nous ferons fréquemment une analogie avec le système  $KNbO_3$  (KN), plus étudié, comme présenté dans le chapitre I, afin de discriminer la phase TTB des autres phases dans le système KNN. L'existence de ces phases de compositions proches, ainsi que la volatilité des alcalins lors de la synthèse, notamment au cours du dépôt par ablation laser, requièrent un contrôle précis des paramètres de dépôt afin d'obtenir la phase pure qui constitue le premier objectif.

Des résultats préliminaires dans le cadre de la thèse de Anne Waroquet au laboratoire avaient notamment montré qu'une cible de KNN de composition  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  sans enrichissement en alcalin permettait d'obtenir la phase TTB majoritaire conjointement avec la phase de structure perovskite. Ainsi, le choix s'était porté sur une composition de la cible plus faible en alcalins, typiquement de composition  $K_{0,35}Na_{0,35}NbO_x$ . Un autre paramètre important avait été identifié lors de ces travaux dans le système KN, à savoir la température de dépôt, la phase TTB pure ne pouvant être obtenue qu'à partir d'une température de 700°C environ. Néanmoins, dans le système KNN, la phase avait pu être obtenue de manière très majoritaire à une température inférieure, de l'ordre de 600°C [10] (température mesurée à la surface de l'échantillon). Si ces travaux avaient permis d'obtenir la phase en couche mince et d'identifier des propriétés piézoélectriques par microscopie AFM en mode piézoélectrique, dit PFM (piezoforce microscopy), différents problèmes rencontrés ici nous ont conduits à réétudier les paramètres de dépôt.

D'une part, des modifications de l'équipement de dépôt ont été réalisées depuis les travaux de thèse d'Anne Waroquet (changement de l'élément chauffant à l'intérieur de l'enceinte, vieillissement du serpentin distribuant l'oxygène durant le dépôt, ...). Ces

changements ont un effet qui peut être négligeable lors de la synthèse de couches minces de matériaux stables dans une assez large gamme de composition, telle que la phase perovskite, dont une légère variation de la température de dépôt par exemple n'empêche pas la formation. Dans le cas de la phase TTB, dont la formation est très sensible à la composition en particulier, ces légères variations impliquent une réoptimisation des conditions de dépôt. En utilisant des conditions de dépôt similaires à celles établies il y a trois ans pour obtenir la phase TTB pure ou quasiment pure, les dépôts ont aujourd'hui montré la présence principalement des phases identifiées comme  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  et  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , et de la phase TTB minoritaire.

Un autre problème a été identifié lors de la réalisation des premiers dispositifs hyperfréquences. Comme mentionné précédemment, lors de l'utilisation d'une cible peu dense et même sans enrichissement en alcalins, la formation de gouttelettes se produit généralement lors des dépôts conduisant à une morphologie accidentée. La figure IV.1(a) présente une image obtenue par microscopie optique d'une couche mince de TTB réalisée à partir d'une cible frittée par voie céramique « classique » et considérée « mal densifiée ». Cette couche présente un nombre de gouttelettes bien supérieur à ce qui avait pu être observé dans le cas de couches de KNN perovskite, compromettant la réalisation d'un dispositif électronique sur sa surface. Nous avons eu recours pour les couches minces de TTB au frittage de cibles par la technique SPS (Spark Plasma Sintering). Les cibles réalisées par frittage SPS ont permis l'obtention de couches avec peu de gouttelettes, (Figure IV.1(b)), et permettant une réalisation plus aisée des dispositifs.



*Figure IV.1 : Photographie au microscope optique de l'extrémité du résonateur à stub imprimé sur une couche de TTB déposée à partir d'une cible (a) par frittage classique ; (b) par frittage SPS*

## **I.2. Influence de la cible et de son mode de frittage (SPS ou classique)**

Deux cibles ont donc été réalisées, l'une par frittage « classique » (Cible\_C1) et l'autre par frittage SPS (Cible\_SPS1) avec la même composition  $(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,8}NbO_x$  visée pour permettre la comparaison. Les étapes de préparation des cibles sont présentées chapitre II. La Figure IV.2 montre les photographies des cibles obtenues. Alors que la cible Cible\_C1 présente la couleur blanche attendue, la cible réalisée par frittage SPS, sous pression partielle d'argon, montre une couleur légèrement orangée attribuée aux lacunes en oxygène. Malgré l'étape de post-recuit de 5h à 900°C sous air permettant de ré-oxygéner la cible [169], le frittage SPS étant réalisé sous atmosphère réductrice et la composition étant plus faible en alcalins que celle de la phase perovskite, la présence de lacunes en oxygène est fort probable. Par analyse EDXS la cible Cible\_SPS1 présente une composition  $(K_{0,54}Na_{0,46})_{0,77}NbO_x$  plus riche en alcalins que celle de la cible Cible\_C1 :  $(K_{0,50}Na_{0,50})_{0,68}NbO_x$ . La teneur supérieure, très proche de la composition visée, indique peu de pertes par évaporation au cours du frittage SPS, confirmant l'intérêt d'un frittage court et en atmosphère confinée.

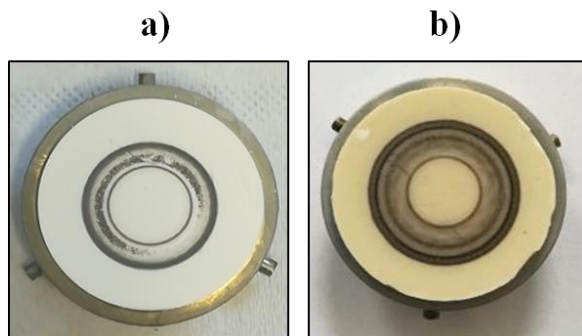


Figure IV.2 : Photographie des cibles (a) Cible\_C1 et (b) Cible\_SPS1

A partir de ces deux cibles, deux couches ont été réalisées sur saphir R dans les mêmes conditions par dépôt PLD, à une énergie de 210 mJ, une fréquence de tirs de 4 Hz, une température de dépôt de 650°C environ, sous une pression de 0,3 mbar d'oxygène et à une distance cible-substrat de 55 mm.

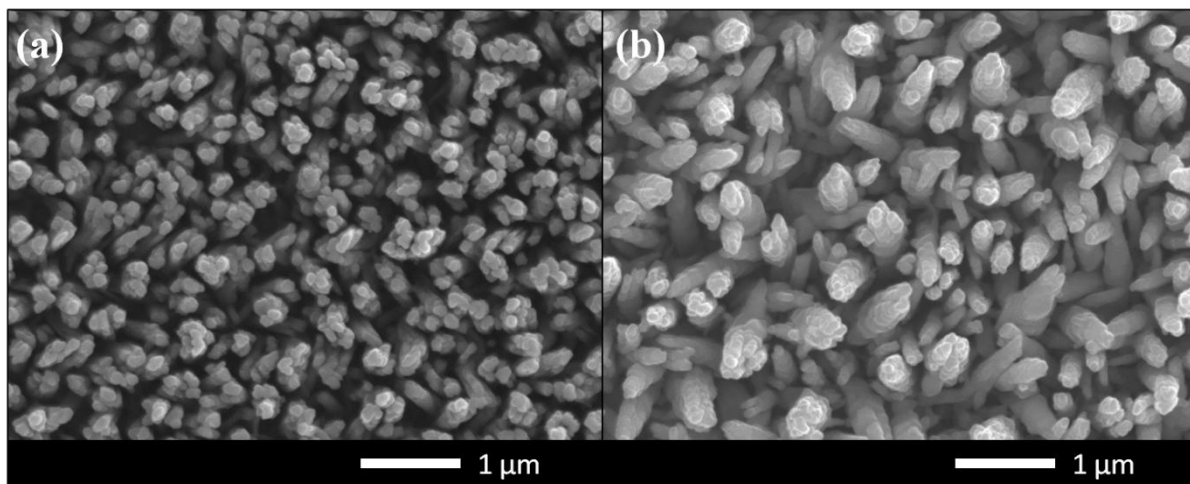


Figure IV.3 : Images par microscopie électronique à balayage des morphologies de surface des couches (a) TTB\_C1\_1 et (b) TTB\_SPS1\_1

La Figure IV.3 montre la morphologie de surface obtenue par microscopie électronique à balayage de la couche issue de la cible Cible\_C1 appelée TTB\_C1\_1 et de la couche réalisée à partir de la cible Cible\_SPS1, appelée TTB\_SPS1\_1. Les morphologies des grains obtenues sont très similaires pour les deux couches. La couche TTB\_SPS1\_1 présente des grains de taille plus importante. Cette morphologie est proche de la forme de « sapins » identifiée dans le système K-Nb-O (KN) lors des travaux de Anne Waroquet au laboratoire, attribuée à la croissance de la phase  $K_4Nb_6O_{17}$  le long des bâtonnets de la phase TTB [10]. Les analyses EDXS des couches minces fournissent les compositions de  $(K_{0,48}Na_{0,52})_{0,49}NbO_x$  et  $(K_{0,53}Na_{0,47})_{0,47}NbO_x$  pour TTB\_C1\_1 et TTB\_SPS1\_1 respectivement. Ces compositions sont

proches de la composition attendue pour la phase TTB. Néanmoins, dans le système KN, les travaux précédents au laboratoire avaient montré que la phase  $K_4Nb_6O_{17}$  avait un domaine d'existence assez large avec un rapport K/Nb compris entre 0,4 et 0,9 ayant une influence sur l'orientation de croissance des grains. Plus spécifiquement, autour d'un ratio K/Nb compris entre 0,52-0,57 environ, la croissance se faisait suivant la direction [100] en formant ces « sapins » [10]. Ici la composition en alcalin légèrement inférieure laisse supposer que bien qu'une correspondance presque directe puisse être faite entre le système KN et le système KNN, les domaines d'existence ou de croissance dépendant des ratios alcalins/niobium puissent légèrement varier en raison de l'influence du sodium dans la structure.

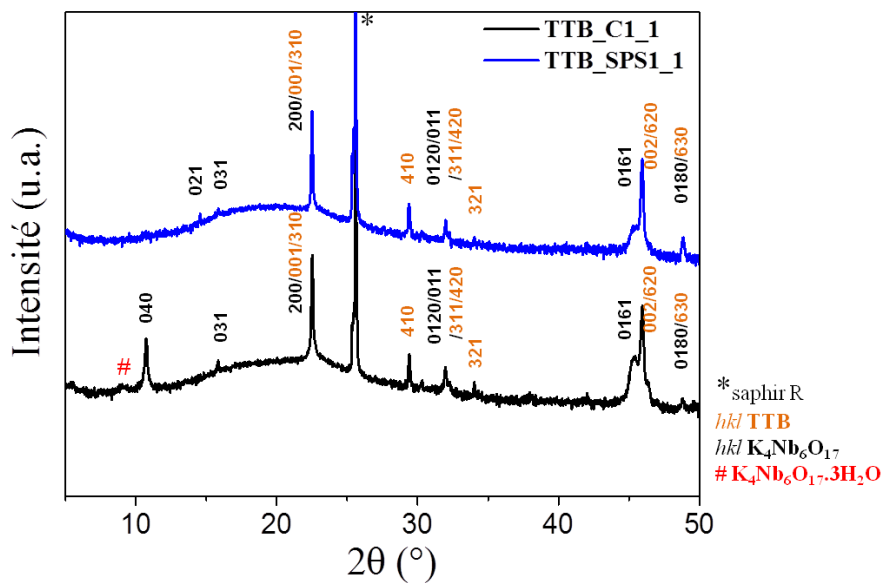


Figure IV.4 : Diagrammes de diffraction de rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des couches minces TTB\_C1\_1 et TTB\_SPS1\_1 (échelle logarithmique)

Les diagrammes de diffraction de rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des couches TTB\_C1\_1 et TTB\_SPS1\_1 sont présentés Figure IV.4. Sur les deux diagrammes, les pics sont indexables en considérant la phase  $K_4Nb_6O_{17}$  (en noir) (fiche JCPDS #01-076-0977) [190], la présence de cette phase est notamment confirmée par la présence de pics larges de faible intensité correspondant à la structure hydratée de cette phase (fiche JCPDS #00-021-1297) [240] visibles en particulier sur le diffractogramme de la couche TTB\_C1\_1. Les autres pics correspondent à la phase TTB (en orange) (fiche JCPDS #01-070-5051) [237]. Lors de l'indexation, plusieurs facteurs doivent être pris en compte. D'une part, l'indexation est effectuée à partir des données du système KN, les intensités et valeurs en  $2\theta$  des pics ne seront donc pas exactement les mêmes que pour les phases référencées dans les bases de données. De plus, le matériau étant déposé en couche mince, un grand nombre de pics de

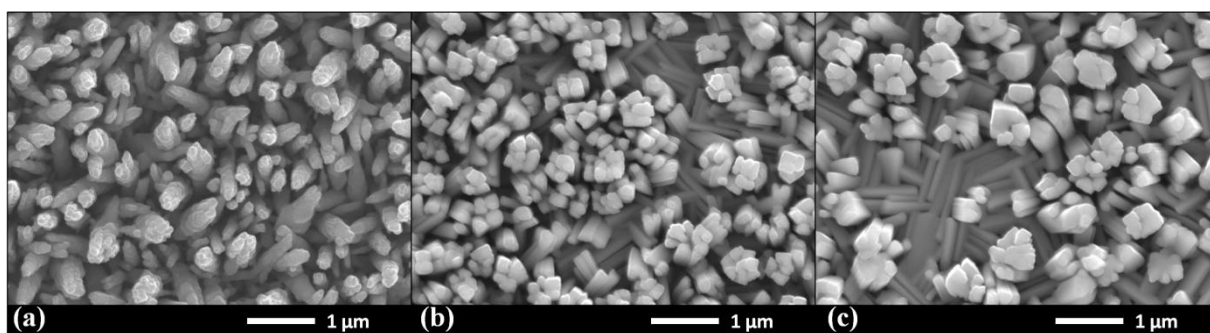
diffraction n'apparaissent pas, en raison des effets d'orientation préférentielle, limitant les données disponibles pour l'indexation. Enfin, de nombreux pics de forte intensité sont présents à des valeurs de  $2\theta$  très proches, comme par exemple les pics 001/310 de la phase TTB et le pic 200 de la phase  $K_4Nb_6O_{17}$ . Les fiches JCPDS sont fournies en Annexe 1.

Les résultats obtenus pour ces deux couches sont proches en utilisant une cible préparée par un frittage céramique « classique » et une préparée par frittage SPS. La couche préparée avec la cible SPS contient moins de phase de type  $K_4Nb_6O_{17}$ . Ce travail valide l'utilisation d'une cible préparée par SPS pour le dépôt de la phase TTB. Ainsi pour améliorer l'état de surface des couches dans l'optique de fabriquer des dispositifs, l'influence des paramètres de dépôt a par la suite été étudiée en utilisant des cibles frittées par SPS.

### **I.3. Influence de la température de dépôt**

#### **I.3.a Dépôts à partir de la cible SPS 1**

La phase TTB est connue dans le système KN pour se former à plus haute température que la phase perovskite. Ainsi des couches ont été réalisées dans des conditions similaires à TTB\_SPS1\_1 sur substrats de saphir R en faisant varier la température de dépôt. TTB\_SPS1\_2 a été réalisée à une température de dépôt de  $\sim 680^\circ\text{C}$  et TTB\_SPS1\_3 à une température de  $\sim 710^\circ\text{C}$ .



*Figure IV.5 : Images par microscopie électronique à balayage des morphologies de surface des couches (a) TTB\_SPS1\_1 ( $\sim 650^\circ\text{C}$ ) (b) TTB\_SPS1\_2 ( $\sim 680^\circ\text{C}$ ) et (c) TTB\_SPS1\_3 ( $\sim 710^\circ\text{C}$ )*

La Figure IV.5 présente les différentes morphologies des couches minces observées par MEB. Comme vu précédemment, TTB\_SPS1\_1 présente une morphologie similaire à la forme de « sapins » caractéristique de la présence de la phase  $K_4Nb_6O_{17}$ . Les couches TTB\_SPS1\_2 et TTB\_SPS1\_3 présentent des morphologies en bâtonnets, dont une partie est alignée sur la surface du substrat. Cette morphologie est caractéristique de la phase TTB [44].



Les analyses EDXS des couches TTB\_SPS1\_2 et TTB\_SPS1\_3 ont montré les compositions  $(K_{0,52}Na_{0,48})_{0,48}NbO_3$  et  $(K_{0,51}Na_{0,49})_{0,51}NbO_3$  respectivement, composition proche de celle de TTB\_SPS1\_1. Ces dépôts permettent de conclure à une faible influence de la température, dans cette gamme, sur la composition des couches.

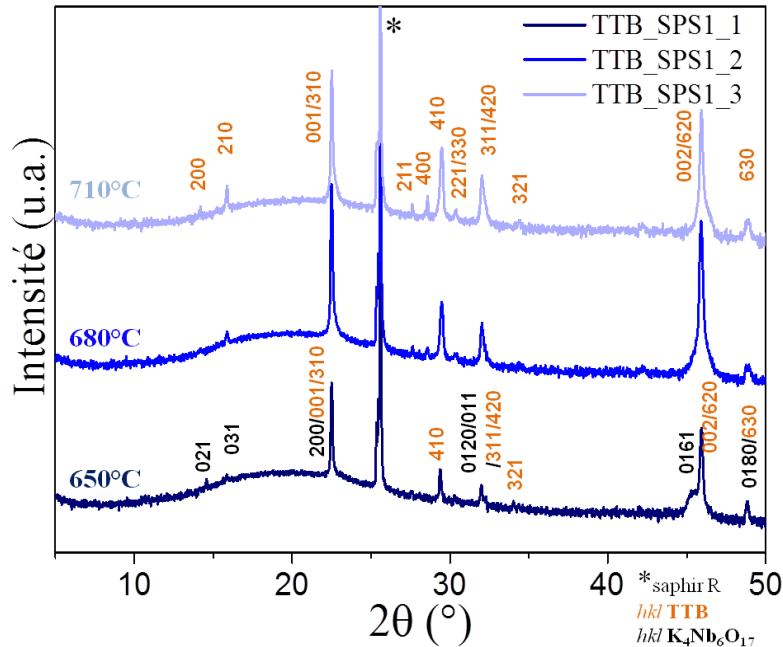


Figure IV.6 : Diagrammes de diffraction de rayons X  $\theta$ - $2\theta$  (échelle logarithmique) des couches minces TTB\_SPS1\_1, TTB\_SPS1\_2 et TTB\_SPS1\_3

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont présentés Figure IV.6. Pour les couches TTB\_SPS1\_2 et TTB\_SPS1\_3, tous les pics correspondent à la phase TTB, en accord avec ce que l'on pouvait anticiper à partir des images obtenues par MEB.

### I.3.b Dépôts à partir de la cible SPS 2

Des tests en température ont également été réalisés sur des couches synthétisées à partir d'une seconde cible frittée par SPS mais avec une teneur inférieure en alcalins de composition  $(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,6}NbO_x$  appelée Cible\_SPS\_2. Des couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions que précédemment. A 650°C, la phase TTB n'étant pas obtenue, des couches ont été réalisées sur substrat de saphir R à des températures supérieures (680°C et 710°C), soit les mêmes températures que TTB\_SPS1\_2 et TTB\_SPS1\_3, donnant les couches notées TTB\_SPS2\_2 et TTB\_SPS2\_3, respectivement.

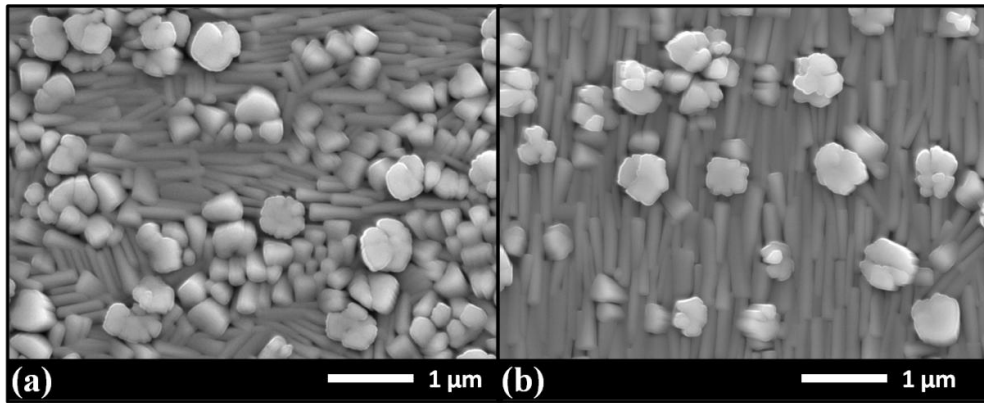


Figure IV.7 : Images par microscopie électronique à balayage des morphologies de surface des couches (a) TTBS2\_2 (~680°C) et (b) TTBS2\_3 (~710°C)

Les images de ces couches par microscopie électronique à balayage, différentes de la série précédente, sont présentées Figure IV.7. Les couches montrent une croissance importante de bâtonnets dans le plan du substrat et d'agglomérats de bâtonnets orientés perpendiculairement au substrat. L'augmentation de la température a permis de diminuer le nombre de bâtonnets croissant à la verticale. Ainsi, l'échantillon TTBS2\_3, réalisé à ~710°C, montre une forte croissance des grains dans le plan du substrat. Pour des applications telles que celles envisagées dans cette thèse, cette orientation est préférable pour obtenir une plus faible rugosité de surface et ainsi une meilleure interface film-dispositif. Par analyse EDXS, les compositions de  $(K_{0,52}Na_{0,48})_{0,41}NbO_3$  et  $(K_{0,50}Na_{0,50})_{0,42}NbO_3$  pour les couches TTBS2\_2 et TTBS2\_3 respectivement ont été mesurées. Ces compositions sont plus faibles qu'attendues en alcalins pour la phase TTBS. Ces résultats montrent qu'indépendamment de la composition, la température influence fortement la direction de croissance des grains pour cette composition spécifique de cible.

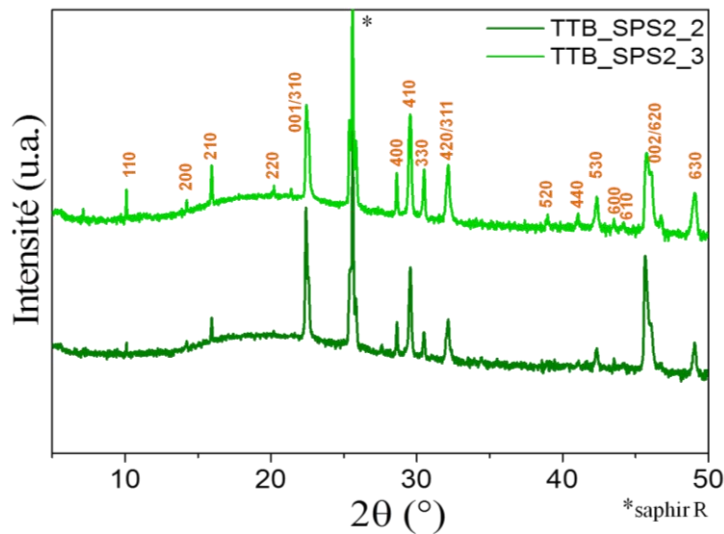


Figure IV.8 : Diagrammes de diffraction de rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des couches minces TTBS2\_2 (~680°C) et TTBS2\_3 (~710°C) (échelle logarithmique)

Les diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  de ces couches sont présentés Figure IV.8. Les observations précédentes sur les images MEB en relation avec l'orientation préférentielle induite par la température sont confirmées avec une plus forte réponse des plans ( $hk0$ ) avec l'augmentation de la température de dépôt. Néanmoins, ceci s'accompagne de l'apparition de la phase  $K_2Nb_8O_{21}$ , surstructure de la phase TTB ( $a_o = 12,5 \text{ \AA}$ ,  $b_o = 3,75 \text{ \AA}$  et  $c_o = 3,96 \text{ \AA}$ , fiche JCPDS #00-031-1060) [241]. Cette phase peut croître simultanément à la phase TTB, avec une morphologie similaire, et présente les mêmes pics de diffraction que la phase TTB, avec de plus, des pics supplémentaires aux petits angles, visibles notamment ici par le pic  $2\theta$  à  $\sim 7,5^\circ$ .

#### **I.4. Influence de la distance cible-substrat**

Bien que l'augmentation de la température améliore l'orientation de la couche constituée de bâtonnets horizontaux, les températures de dépôt atteignent des valeurs élevées, entraînant un vieillissement accéléré du dispositif de chauffage de l'enceinte de dépôt et une dépense énergétique importante. Le choix s'est donc porté sur l'exploration d'autres paramètres afin d'obtenir la phase TTB pure et orientée dans le plan. A  $650^\circ\text{C}$ , la phase  $K_4Nb_6O_{17}$  étant encore présente dans la couche déposée à partir de la cible Cible\_SPS1, nous avons privilégié l'usage de la cible Cible\_SPS2, moins riche en alcalins pour la suite de ce travail. A l'issue de dépôts sur différents substrats, le saphir selon l'orientation C a été sélectionné pour assurer la compatibilité avec les mesures en hyperfréquences tout en favorisant une orientation de la croissance des grains dans le plan.

Des couches ont été réalisées par PLD dans les mêmes conditions que précédemment, à une température de  $\sim 650^\circ\text{C}$ . Différentes distances cible-substrat ont été utilisées, soit 55 mm (distance habituelle), 60 mm et 65 mm correspondant aux couches TTB\_SPS2\_55, TTB\_SPS2\_60 et TTB\_SPS\_65 respectivement.

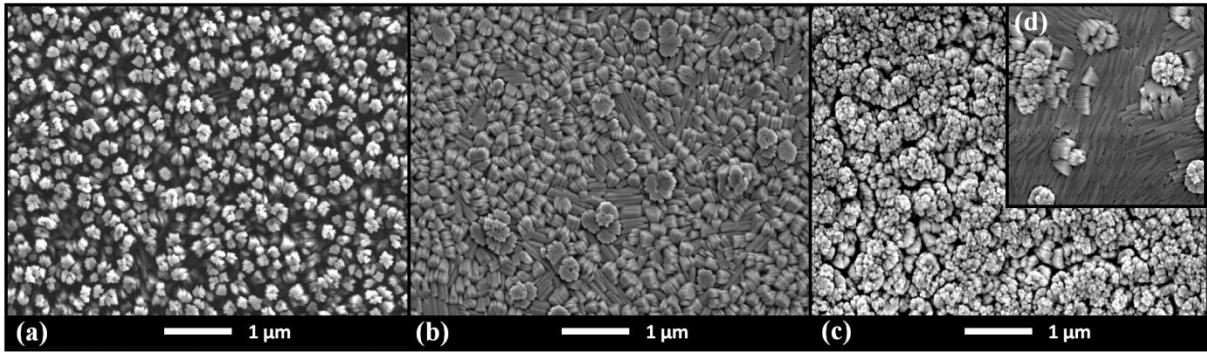


Figure IV.9 : Images par microscopie électronique à balayage des morphologies de surface des couches (a) TTb\_SPS2\_55 (b) TTb\_SPS2\_60 et (c)(d) TTb\_SPS2\_65

La Figure IV.9 présente les morphologies des couches minces observées par MEB. Des morphologies de grains assez proches ont été obtenues sur les différentes couches avec une croissance fortement polyorientée. L'échantillon TTb\_SPS2\_65 présente néanmoins de nombreuses zones où une grande majorité des grains ont une croissance dans le plan du substrat. Les analyses EDXS des couches TTb\_SPS2\_55, TTb\_SPS2\_60 et TTb\_SPS2\_65 fournissent les compositions  $(K_{0,50}Na_{0,50})_{0,45}NbO_x$ ,  $(K_{0,49}Na_{0,51})_{0,40}NbO_x$  et  $(K_{0,49}Na_{0,51})_{0,41}NbO_x$  respectivement.

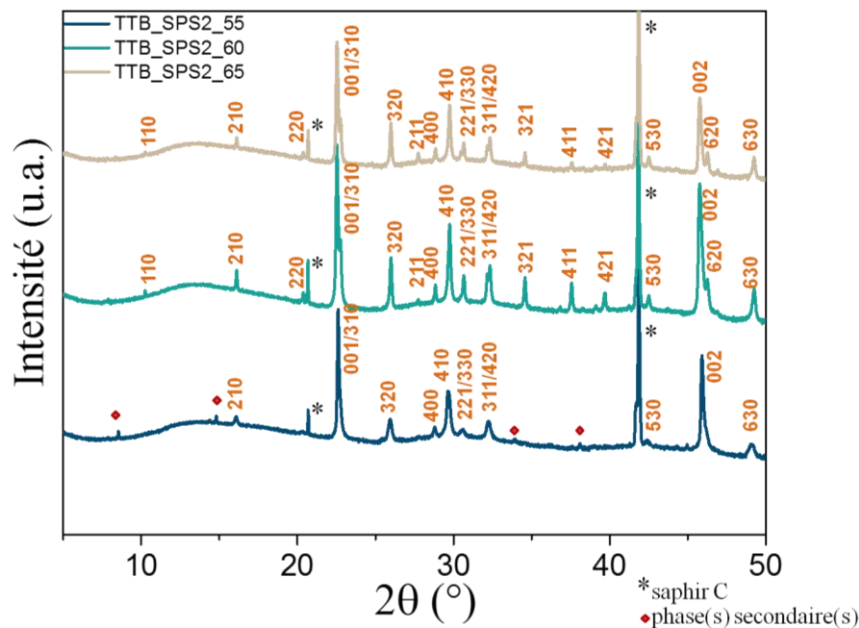
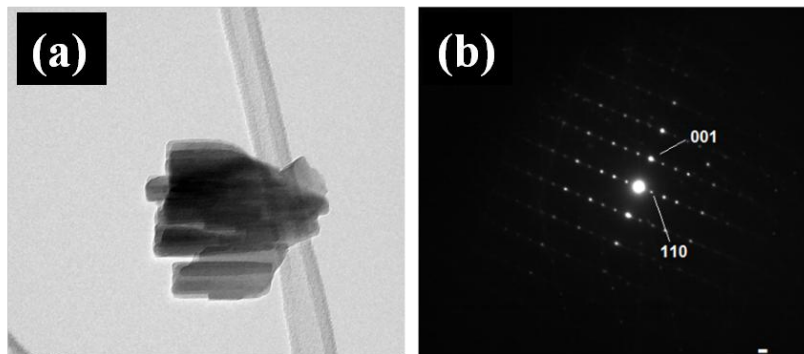


Figure IV.10 : Diagrammes de diffraction de rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des couches minces TTb\_SPS2\_55, TTb\_SPS2\_60 et TTb\_SPS2\_65 (échelle logarithmique)

Tous les pics des diagrammes de diffraction de rayons X  $\theta$ - $2\theta$  (Figure IV.10) des couches déposées avec une distance de 60 et 65 mm sont indexables suivant la phase TTb, avec une distance de 55 mm néanmoins, la présence d'une phase secondaire, identifiée

comme analogue à la phase  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  ( $2\theta \approx 8,3^\circ$ ). La faible quantité de pics de cette phase (ou ces phases) additionnée au fait que les phases ne soient pas référencées dans le système KNN mais uniquement dans le système KN rend l'identification plus difficile. La présence des nombreux pics de la phase TTB corrobore la croissance polyorientée des couches, avec néanmoins une forte orientation préférentielle (001/310). Les analyses par microscopie électronique en transmission (Figure IV.11) réalisées sur l'échantillon TTB\_SPS2\_65 confirment la direction [001] comme la direction d'élongation des bâtonnets de TTB. Si du fait de la complexité de la structure et de l'obtention de couches avec une orientation préférentielle, une identification de la phase reste difficile, ces analyses MET associées aux résultats par diffraction de rayons X permettent de conclure que la phase obtenue sur ces couches est bien la phase TTB.



*Figure IV.11 : (a) Micrographie en champ clair de la couche TTB\_SPS2\_65 et (b) diagramme de diffraction d'électrons le long de l'axe de zone  $[1\bar{1}0]$*

### **I.5. Dépôt des couches sur substrats de $\text{SrTiO}_3$**

Les substrats de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) ne sont pas adaptés aux dispositifs hyperfréquences du fait de leur permittivité diélectrique élevée, voisine de 300 et des pertes diélectriques trop importantes. Par contre, ces substrats présentent un faible désaccord de paramètres de maille avec les phases perovskite et TTB du système KNN et constituent un substrat modèle pour une épitaxie des couches minces de TTB. Des couches ont donc été préparées par PLD sur des substrats (001)STO et (110)STO afin d'étudier la croissance des grains. Suite aux résultats précédents, le choix s'est porté sur la Cible\_SPS2 avec une distance de 65 mm et une température de  $650^\circ\text{C}$  pour synthétiser la phase pure. Les autres paramètres de dépôt ont été maintenus identiques. Les couches déposées sur substrats de (110) STO et (001) STO seront appelées TTB\_SPS2\_(110)STO et TTB\_SPS2\_(001)STO.



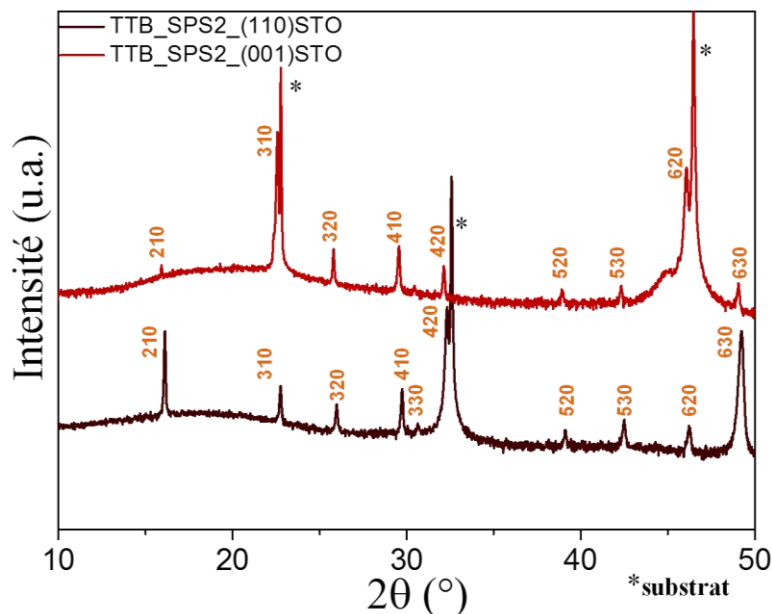


Figure IV.12 : Diagrammes de diffraction de rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des couches minces TTB\_SPS2 (110)STO et TTB\_SPS2 (001)STO (échelle logarithmique)

Les diagrammes  $\theta$ - $2\theta$  des couches (Figure IV.12) montrent une croissance fortement orientée avec uniquement la présence des pics  $\{hk0\}$  de la phase TTB. La couche TTB\_SPS2\_(110)STO présente une orientation préférentielle (210) là où TTB\_SPS2\_(001)STO montre une orientation préférentielle (310) très prononcée.

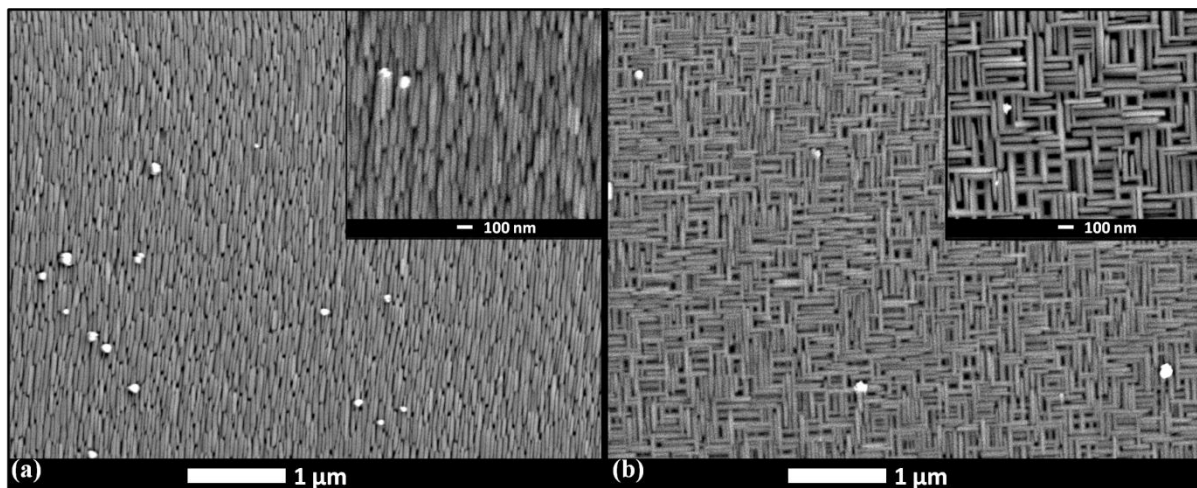


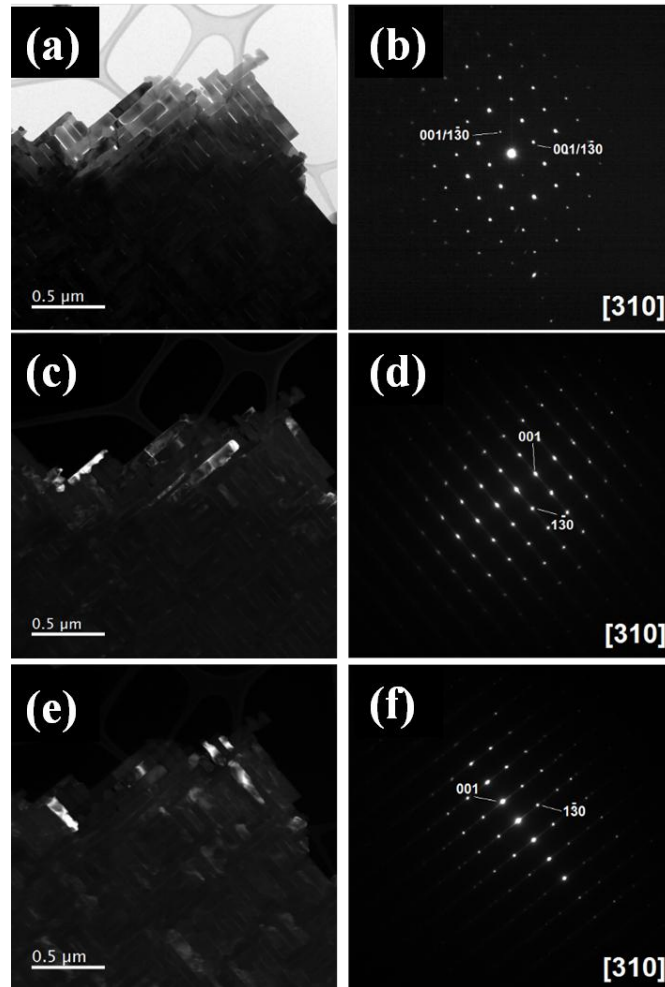
Figure IV.13 : Images par microscopie électronique à balayage des morphologies de surface des couches (a) TTB\_SPS2 (110)STO et (b) TTB\_SPS2 (001)STO

Sur les substrats de  $\text{SrTiO}_3$ , les bâtonnets (50 nm de large et jusqu'à 700 nm de long) ont une croissance dans le plan pratiquement parfaite avec quasiment aucun bâtonnet vertical selon l'axe  $c$  parallèle à la normale du substrat. Ces résultats confirment l'orientation observée

par diffraction de rayons X. Les bâtonnets déposés sur substrat de (110)STO présentent une croissance unidirectionnelle, tous parallèles les uns aux autres (Figure IV.13(a)). Sur le substrat (001)STO, (Figure IV.13(b)), les bâtonnets présentent une croissance selon deux directions dans le plan à 90° l'une de l'autre. Le (001)STO permet cette orientation particulière de la couche en raison du faible désaccord de paramètres de maille entre la maille cubique (100) × (010) de STO de dimensions 3,905 Å × 3,905 Å et la maille pseudo-cubique (001) × (1 $\bar{3}$ 0) de dimensions  $d_{310} \times d_{001} = 3,937 \text{ Å} \times 3,99 \text{ Å}$  de la phase TTB. Ces valeurs ont été calculées à partir de la position du pic (310) du diagramme de diffraction de rayons X (Figure IV.12) et de la réflexion (001) du diagramme de diffraction électronique d'un bâtonnet (Figure IV.14). Ainsi les désaccords calculés sont  $\delta_1 = [d_{(100)STO} - d_{(001)TTB}] / d_{(100)STO} = -2,17 \%$  et  $\delta_2 = [d_{(010)STO} - d_{(130)TTB}] / d_{(010)STO} = -0,84 \%$ . Les paramètres de maille correspondants ont donc pu être calculés :  $a = 12,453 \text{ Å}$  et  $c = 3,99 \text{ Å}$ .

Les analyses EDXS ont montré des compositions similaires pour les deux échantillons avec une quantité légèrement supérieure en alcalins que celles des couches déposées sur saphir avec les compositions  $(K_{0,45}Na_{0,55})_{0,44}NbO_x$  et  $(K_{0,47}Na_{0,53})_{0,43}NbO_x$  pour TTB\_SPS2\_(110)STO et TTB\_SPS2\_(001)STO, respectivement. Cette différence est attribuée à la différence de conductivité thermique entre les substrats de SrTiO<sub>3</sub> et de saphir, alors que la même température de dépôt mesurée au niveau du porte-échantillon a été utilisée.

Les diagrammes de diffraction électronique de l'échantillon TTB\_SPS2\_(001)STO montrent une ligne diffuse le long de la direction de croissance [1 $\bar{3}$ 0], indiquant un désordre dans le plan perpendiculairement à cette direction. Par la méthode d'imagerie en champ sombre, il est possible de mettre en contraste les bâtonnets dans les deux directions coplanaires en choisissant la tache de diffraction correspondante (Figure IV.14).



*Figure IV.14 : (a) Micrographie par microscopie électronique en transmission de la couche TTB\_SPS2 (001)STO en champ clair ; (b) diagramme de diffraction des électrons correspondant en axe de zone [310] ; (c)(e) micrographies en champ sombre montrant les bâtonnets présentant une croissance dans les deux directions du plan ; (d,f) diagrammes de microdiffraction électronique de chaque famille de bâtonnets*

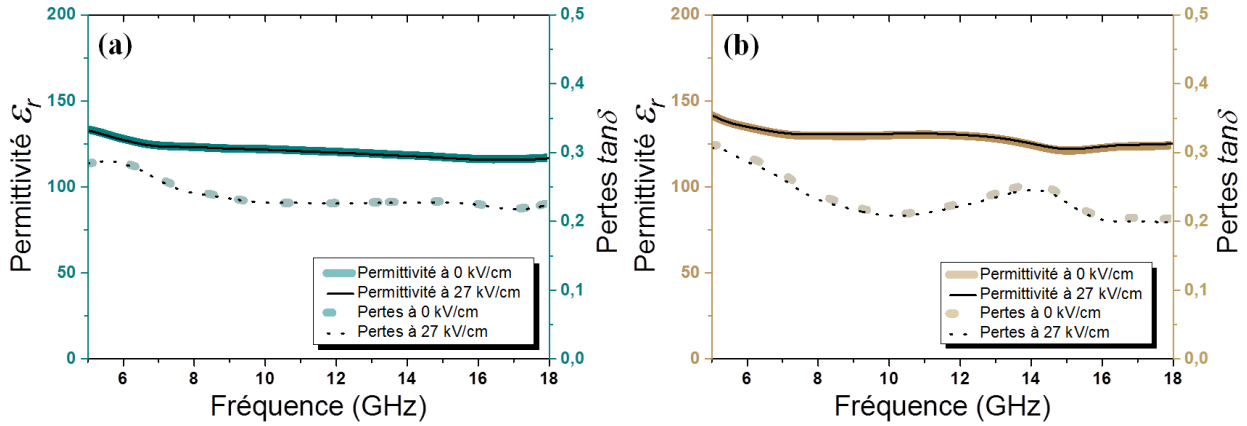
## II. Caractérisations des propriétés de la phase TTB

### II.1. Caractérisation en hyperfréquences

La phase TTB n'ayant que très peu été étudiée dans le système KNN, il n'existe aucune donnée de référence sur sa permittivité  $\epsilon_r$  à basse ou haute fréquence. Dans le cadre de ces travaux de thèse et pour les applications envisagées, les propriétés diélectriques en hyperfréquences (permittivité  $\epsilon_r$ , pertes  $\tan\delta$  et agilité) ont tout d'abord été caractérisées. Les échantillons TTB\_SPS2\_60 et TTB\_SPS2\_65 décrits dans la partie I.4 ont été sélectionnés. Malgré le fait qu'une surface plus lisse, comme celles obtenues sur substrat de STO, aurait été



souhaitable, le substrat de saphir est compatible avec les caractérisations en hyperfréquences et les applications futures, contrairement à  $\text{SrTiO}_3$ . Les caractérisations des couches ont été réalisées à partir des dispositifs décrits dans le chapitre II constitués d'un résonateur à stub et de trois lignes de transmission.



*Figure IV.15 : Valeurs de la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  (ligne pleine) et des pertes  $\tan\delta$  (ligne pointillée) mesurées en fonction de la fréquence avec et sans l'application d'un champ électrique externe de 27 kV/cm des échantillons (a) TTB\_SPS2\_60 et (b) TTB\_SPS2\_65*

La Figure IV.15 présente les résultats de permittivité  $\epsilon_r$  et de pertes  $\tan\delta$  extraits des lignes de transmission des dispositifs. Des valeurs de permittivité autour de 120 et 135 ont été obtenues à 10 GHz pour les couches TTB\_SPS2\_60 et TTB\_SPS2\_65 respectivement. Cette légère différence peut être expliquée par l'inhomogénéité en épaisseur des couches de 700 et 750 nm environ pour TTB\_SPS2\_60 et TTB\_SPS2\_65. Ces valeurs de permittivité restent élevées par rapport à de nombreux matériaux diélectriques. Bien qu'elles soient plus faibles que les valeurs obtenues dans le cas du KNN en phase perovskite [242] lors de ces travaux, ou que celles d'autres matériaux ferroélectriques [243], ces valeurs sont proches de celles obtenues en hyperfréquences sur une céramique de KNN perovskite synthétisée par Gao *et al.* [118] ou encore de couches minces de  $\text{BaTiO}_3$  [243]. Des pertes  $\tan\delta$  de  $\sim 0,23$  et  $\sim 0,20$  à 10 GHz ont été extraites pour les échantillons TTB\_SPS2\_60 et TTB\_SPS2\_65, respectivement. Ces valeurs sont également plus faibles que celles des films de KNN perovskite.

Lors de l'application d'un champ électrique de 27 kV/cm au niveau des lignes coplanaires, une variation négligeable des pertes  $\tan\delta$  et de la permittivité  $\epsilon_r$  a été observée. Même avec l'application d'un champ électrique 3 fois plus important au niveau du résonateur à stub, aucune variation n'a été relevée (Annexe 8). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer le manque d'agilité de ces couches, ainsi que la plus faible valeur de permittivité par rapport aux

autres matériaux ferroélectriques. Comme cela a été montré dans le chapitre précédent, lorsque que l'on s'éloigne de la température de Curie, que ce soit dans l'état ferroélectrique (avant  $T_C$ ) ou dans l'état paraélectrique (après  $T_C$ ),  $\epsilon_r$  peut être largement inférieure à celle attendue au voisinage de  $T_C$  et l'agilité peut être très faible. Il se peut par conséquent que la  $T_C$  potentielle soit très éloignée de la température ambiante. La seconde hypothèse étant que le matériau ne présente pas de propriétés ferroélectriques.

Une caractérisation diélectrique des couches a été effectuée en fonction de la température. Si le matériau est dans son état ferroélectrique, une augmentation de la permittivité devrait être observée à l'approche de la température de Curie. A l'inverse, s'il est dans son état paraélectrique, une diminution de la permittivité est attendue. Les mesures réalisées sur les couches TTB\_SPS2\_60 et TTB\_SPS2\_65 entre 20 et 240°C sont présentées Figure IV.16.

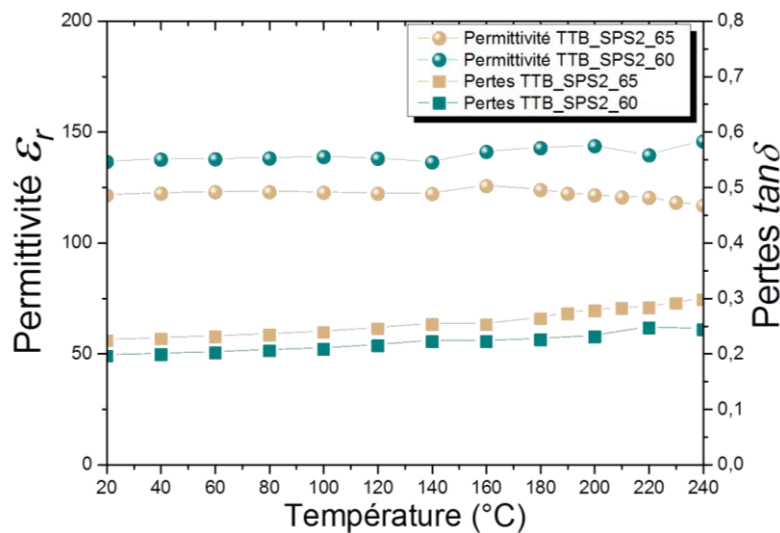


Figure IV.16 : Evolution de la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  (ronds) et des pertes  $\tan\delta$  (carrés) mesurée en fonction de la température et à 10 GHz, pour TTB\_SPS2\_60 (vert) et TTB\_SPS2\_65 (beige)

Aucune variation notable de la permittivité n'a pu être observée dans la plage de température explorée. La légère augmentation des pertes  $\tan\delta$  est attribuée à l'augmentation de la température dans le système de mesure. Ce résultat ne permet pas de trancher entre les deux hypothèses : la température de Curie du matériau serait très éloignée de la température ambiante, soit très en-dessous comme c'est le cas par exemple pour le composé  $K_3Li_2Ta_5O_{15}$  qui présente une température de Curie égale à  $-266^\circ\text{C}$  [244] ou très au-dessus de  $240^\circ\text{C}$  ; ou bien le matériau, avec cette composition précise, sans dopage, ne présente pas de température de Curie, et *de facto* n'est pas ferroélectrique. Soulignons toutefois que les amplitudes de

variation de permittivité ou pertes sous champ électrique ou en température sont affaiblies lorsque l'on augmente la fréquence de mesure.

## II.1. Caractérisation à basses fréquences

Afin de compléter ces résultats, des caractérisations des couches à basses fréquences ont été réalisées. Une couche mince de TTB (TTB\_SPS2\_PtSi) a été réalisée par ablation laser à partir de la Cible\_SPS2, dans les mêmes conditions que précédemment, avec une distance cible-substrat égale à 60 mm. Les couches ont été déposées sur substrat de (111)Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/(001)Si commercial afin de permettre la prise de contact électrique au niveau de l'électrode inférieure.

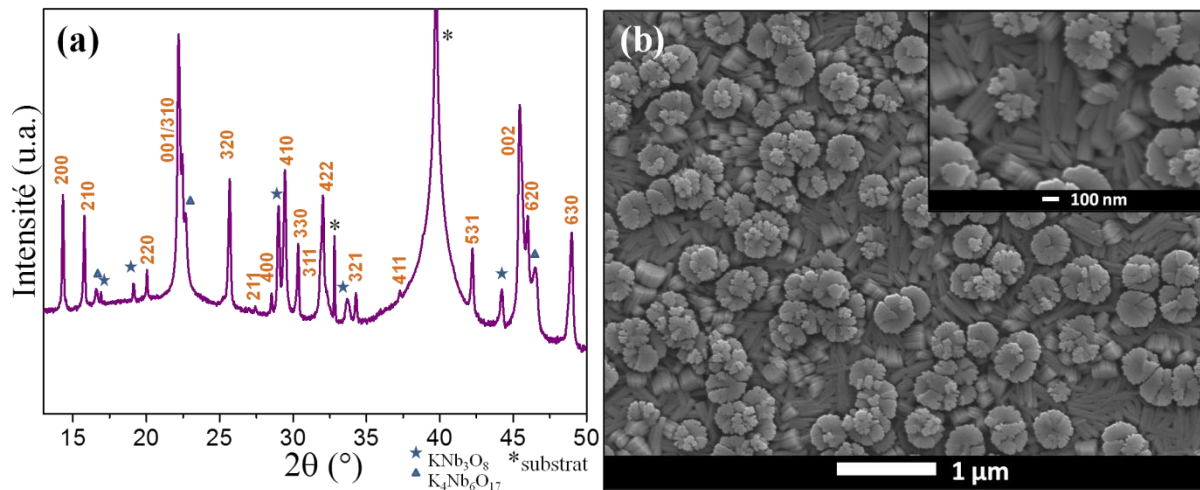
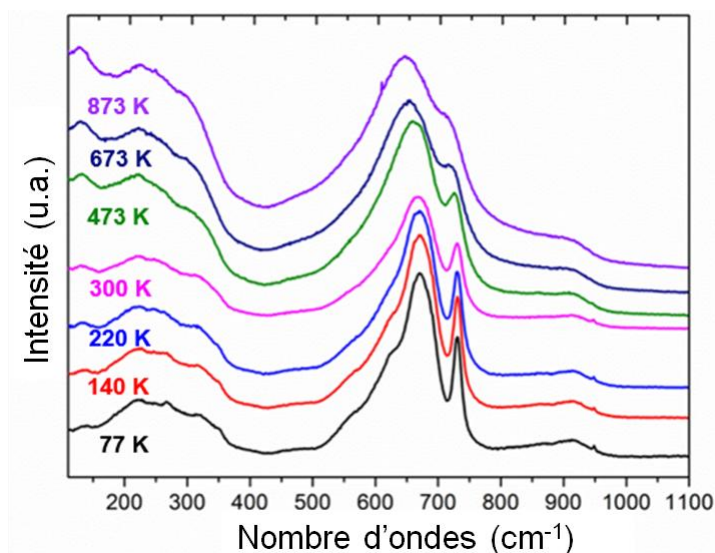


Figure IV.17 : (a) Diagramme de diffraction de rayons X  $\theta$ - $2\theta$  (échelle logarithmique) de la couche TTB\_SPS2\_PtSi (b) images de la surface par microscopie électronique à balayage

Le diagramme de diffraction de rayons X  $\theta$ - $2\theta$  de cette couche et sa morphologie de surface observée par MEB sont présentés Figure IV.17. Si la morphologie est similaire à celle obtenue sur substrat de saphir C avec une croissance de bâtonnets dans le plan du substrat et des agglomérats verticaux, la diffraction de rayons X montre la présence de phases secondaires dans la couche, avec des pics de faible intensité (mis en évidence par l'échelle logarithmique). Les paramètres de dépôt ayant été optimisés pour le substrat de saphir, la différence de substrat explique la présence de ces phases secondaires. Comme dans le cas des couches déposées sur saphir C, une orientation préférentielle (001) est observée. L'épaisseur mesurée est de  $\sim 825$  nm et la composition déterminée par EDXS est  $(K_{0,49}Na_{0,51})_{0,46}NbO_x$ .

Une caractérisation de la couche TTB\_SPS2\_PtSi par spectroscopie RAMAN a été réalisée par le Dr. Mustapha Zaghrioui et le Dr. Quentin Simon du laboratoire GREMAN de l'Université de Tours. Dans un premier temps, un objectif était de caractériser la phase TTB dans ce système pour établir une référence préalable aux futures analyses RAMAN, ce qui à notre connaissance, n'a jamais été réalisée. Dans un second temps, les caractérisations en hyperfréquences en température (20-240°C) ne permettant pas d'observer de variations de la permittivité ou des pertes significatives liées à une transition de phase, une analyse par spectroscopie RAMAN en fonction de la température à des températures inférieures à la température ambiante a été engagée pour observer une potentielle transition de phase, et notamment une transition ferro-paraélectrique.



*Figure IV.18 : Spectre Raman en fonction de la température de la couche TTB\_SPS2\_PtSi*

Les spectres RAMAN sont différents de ceux de la phase KNN perovskite présenté en Annexe 6. Ils sont en accord avec les spectres rapportés pour d'autres phases TTB. Lima *et al.* par exemple ont observé des spectres similaires pour une phase TTB obtenue en céramique dans le système K-Sr-Nb-O dopé avec des éléments de terres-rares (La, Pr et Nd) (Figure IV.19) [245]. Entre 100 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , les pics sont associés aux modes de déformations angulaires O-Nb-O dans les octaèdres  $\text{NbO}_6$ , le nombre important de signaux dans cette zone est notamment attribué au désordre de la structure TTB. Entre 500 et 800  $\text{cm}^{-1}$ , les pics sont attribués aux modes d'élongations Nb-O dans les octaèdres  $\text{NbO}_6$ . Pour une phase TTB, deux bandes sont généralement attendues, ici observées à 670  $\text{cm}^{-1}$  et 730  $\text{cm}^{-1}$ . Ces analyses permettent de confirmer l'obtention de la phase TTB sur substrat de (111)Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/(001)Si dans le système KNN.

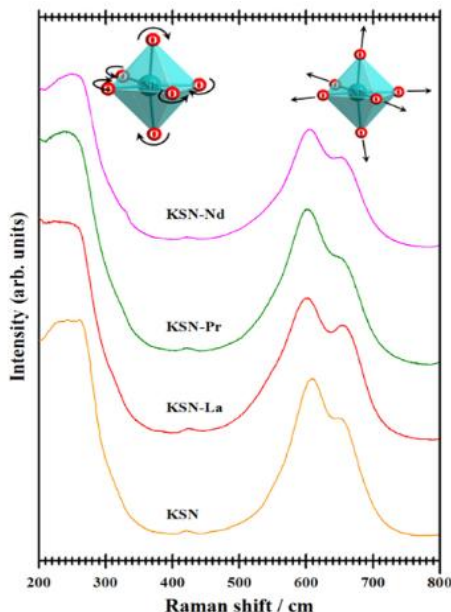
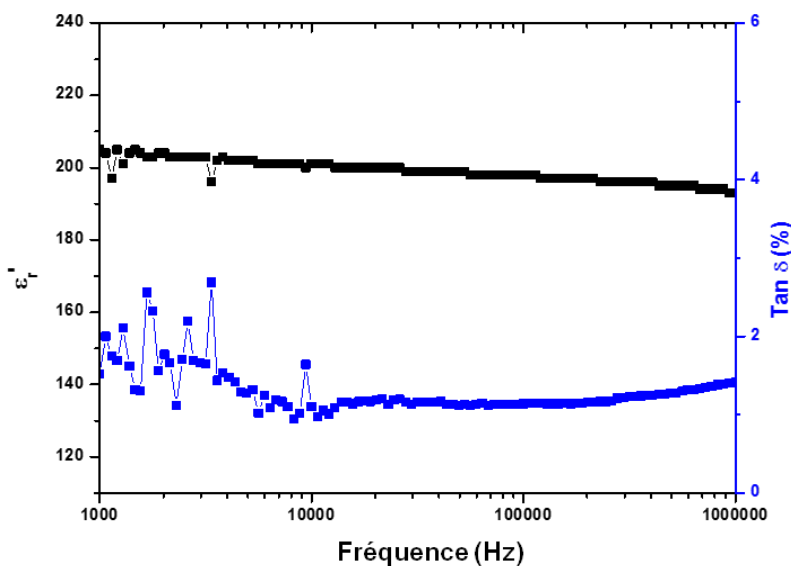


Figure IV.19 : Spectres Raman de phases TTB dans le système KSN [245]

Une interprétation plus poussée des spectres reste cependant difficile en raison du caractère désordonné que peut présenter la structure TTB, résultant en un élargissement et un recouvrement important des pics. De plus, les contraintes et gradients de composition, qui peuvent être présents dans les couches minces, accentuent ces effets. La phase TTB ayant été très peu étudiée en couches minces, peu de données permettent de caractériser précisément la couche par spectroscopie RAMAN. Néanmoins, bien que ces effets ne permettent pas l'obtention d'information sur la centro ou non-centrosymétrie de la phase obtenue, les spectres en fonction de la température ne montrent pas de transition de phase entre 77 K et 873 K.

Les caractérisations basses fréquences de la couche TTB\_SPS2\_PtSi ont été réalisées au laboratoire GREMAN de l'Université de Tours par le Dr. Kevin Nadaud et le Dr. Quentin Simon. A l'instar des couches de KNN perovskite présentées dans le chapitre III, 6 lignes de 13 électrodes d'or d'une épaisseur de 200 nm et de 330  $\mu\text{m}$  de diamètre ont été déposées à la surface de la couche. Les propriétés diélectriques (partie réelle de la permittivité  $\epsilon$  et pertes  $\tan\delta$ ) à basses fréquences sont présentées Figure IV.20 entre 1 kHz et 1 MHz. Les fluctuations des pertes et la légère remontée entre 1 kHz et 10 kHz sont attribuées à des problèmes de courant de fuite.



*Figure IV.20 : Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique (noir) et des pertes  $\tan\delta$  (bleu) de la couche TTB\_SPS2\_PtSi mesurées en fonction de la fréquence*

A 10 kHz une valeur de permittivité égale à 200 a été extraite. Bien qu'élevée, cette valeur n'est pas aussi importante que celle obtenue dans des systèmes plus complexes telles que la valeur de 1600 à 1 kHz mesurée sur une phase TTB dans le système Sr-Ba-Na-Nb-O [231]. Néanmoins cette valeur reste dans la gamme correspondant aux couches minces de matériaux ferroélectriques ou de diélectriques relaxeurs tels que BZN [246]. De plus, l'importance de l'anisotropie de ses propriétés est un point non-négligeable pour la phase TTB, impliquant ici, pour une couche peu orientée, que la valeur mesurée est une valeur « moyenne ». Enfin, ces résultats sont en accord avec ceux que nous avons obtenus en hyperfréquences pour une couche analogue déposée sur saphir-C (TTB\_SPS2\_60). La permittivité à plus basses fréquences reste supérieure, mais du même ordre de grandeur que celle en hyperfréquences, ce qui est fréquemment observé. Les pertes diélectriques  $\tan\delta$  sont, elles bien inférieures aux pertes  $\tan\delta$  en hyperfréquences avec une valeur de 1,1% à 10 kHz, ce qui est aussi fréquemment observé.

En complément, des mesures de capacité sous champ bias à basse fréquence ont été réalisées. Elles sont présentées en Annexe 9. Ces mesures font apparaître une certaine variation de la permittivité en fonction du champ externe avec une ouverture modérée d'un cycle d'hystérésis. Toutefois la qualité des mesures est insuffisante en raison de la présence de courants de fuite. Ces résultats n'excluent pas la présence d'une ferroélectricité mais ne permettent pas de conclure de manière satisfaisante.

Enfin, des mesures de polarisation, de déplacement en fonction du champ  $E_{bias}$  (Annexe 10) au laboratoire GREMAN de Tours n'ont pas permis de discriminer si la couche présentait ou non un caractère ferroélectrique. Ces résultats n'excluent pas la ferroélectricité mais ne permettent pas de conclure.

### **III. Dépôts par pulvérisation cathodique RF**

Lors de la réalisation de couches minces de KNN en phase perovskite (chapitre III), le fort enrichissement des cibles en éléments alcalins, nécessaire à la bonne stœchiométrie de la couche mince, impliquait l'utilisation de cibles peu denses et ainsi moins stables lors des dépôts. La phase bronze de tungstène quadratique (TTB) comporte moins d'alcalins par rapport au niobium que la phase perovskite et ainsi ne nécessite pas un enrichissement important de sa cible, donnant accès à une meilleure qualité de frittage.

#### **III.1. Synthèse et caractérisation des couches minces**

Une cible de KNN de composition visée  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  réalisée par frittage SPS a montré une bien meilleure tenue que les cibles réalisées par frittage classique et ainsi une très bonne reproductibilité des dépôts. A partir de cette cible, des couches ont été préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence couplée à un effet magnétron, à une température de  $\sim 570^\circ\text{C}$ , sous une pression de  $1,6 \times 10^{-2}$  mbar d'un mélange d'argon et d'oxygène avec un rapport 4 : 1, à une puissance de 60 W et à une distance cible-substrat de 40 mm environ. Les couches ont été déposées sur substrats de saphir R (TTB\_P\_SaphirR) et sur substrat de (100)MgO (TTB\_P\_MgO) pour permettre leurs caractérisations en hyperfréquences. Les couches présentent une épaisseur de  $\sim 350$  nm.



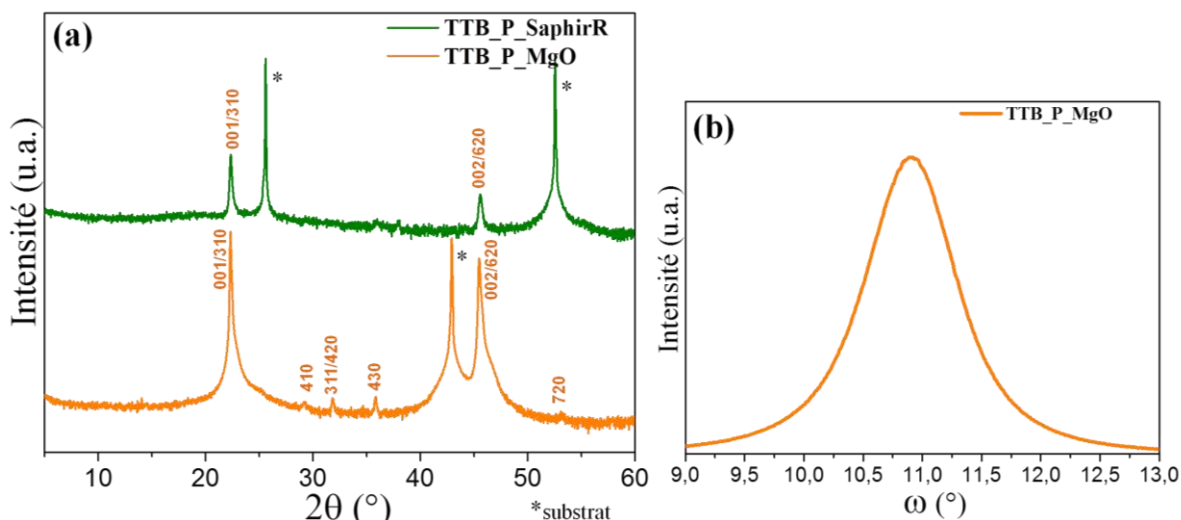


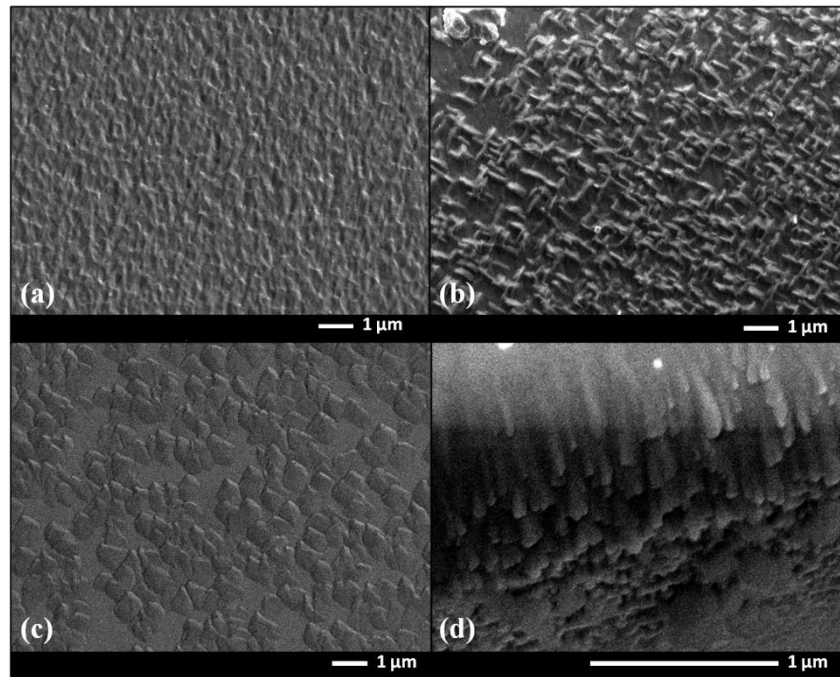
Figure IV.21 : (a) Diagrammes de diffraction de rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des couches minces TTB\_P\_SaphirR et TTB\_P\_MgO (échelle logarithmique) et (b) balayage en  $\omega$  du pic (001) de l'échantillon TTB\_P\_MgO

Les pics des diagrammes de diffraction de rayons X (Figure IV.21) correspondent à la phase TTB avec une orientation préférentielle (001)/(310). Néanmoins, et spécialement sur saphir R, le manque de pics rend la certitude de l'indexation partielle. Si les deux couches présentent une forte orientation préférentielle, celle sur MgO montre également une faible mosaïcité, non présente sur le saphir, avec une largeur à mi-hauteur du balayage en  $\omega$  sur le pic (001) égale à  $0,88^\circ$ .

La microscopie électronique à balayage (Figure IV.22) montre des couches d'aspect sensiblement plus dense et plus lisse que les couches déposées par ablation laser. Les images de la surface de la couche déposée sur saphir (Figure IV.22(a)) ne permettent pas d'observer de géométrie particulière de grains. Cependant les dépôts sur MgO ont montré des surfaces différentes en fonction de la zone analysée (Figure IV.22(b),(c),(d)). Un léger gradient de température du porte substrat explique ce résultat reproduit sur plusieurs échantillons au cours d'expériences différentes. La Figure IV.22(b) présente une image prise sur une zone de l'échantillon la plus centrée par rapport à l'élément chauffant. La morphologie de surface montre des bâtonnets dans le plan du substrat placés à  $90^\circ$  les uns des autres, rappelant les couches TTB déposées sur (001)STO par PLD. Une seconde zone (Figure IV.22(c)) montre cette fois une morphologie différente avec des grains en forme de losange. Enfin la Figure IV.22(d) relative au bord de l'échantillon montre un ensemble de grains en forme de bâtonnets, parallèles les uns aux autres, similaire cette fois aux résultats obtenus sur substrat de (110)STO. Les analyses par EDXS montre une composition voisine de  $(K;Na)_{0,3}NbO_x$ ,



avec une teneur en alcalins plus faible qu'attendue pour la TTB ou observée sur des couches déposées par ablation laser. On peut donc suspecter la présence de phases secondaires pauvres en alcalins, notamment celle de la phase  $K_2Nb_8O_{21}$ . Même si des caractérisations complémentaires sont nécessaires pour conclure à la présence d'autres phases, les analyses par diffraction de rayons X et microscopie à balayage vont dans le sens de l'obtention de la phase TTB et/ou de la surstructure  $K_2Nb_8O_{21}$ .



*Figure IV.22 : Images par microscopie électronique à balayage des morphologies de surface des couches (a) TTB\_P\_SaphirR (b)(c)(d) TTB\_P\_MgO*

### **III.2. Caractérisations en hyperfréquences**

Les couches minces ont ensuite été caractérisées en hyperfréquences. La couche de KNN déposée sur MgO (TTB\_P\_MgO) a d'abord été caractérisée en cavité résonante par le Pr. Dominique Cros, le Pr. Valérie Madrangeas et M. Damien Passerieux au laboratoire XLim de Limoges. Avec une épaisseur de 350 nm, la couche a montré une permittivité  $\epsilon_r$  d'environ 90 et des pertes  $\tan\delta$  de 0,03 à 12,5 GHz. La permittivité et les pertes  $\tan\delta$  ont par la suite été mesurées à partir des dispositifs imprimés (Figure IV.23). Des valeurs de permittivité proches ont été mesurées, égales à 72 et 87 à 10 GHz et similaires à 12,5 GHz pour TTB\_P\_SaphirR et TTB\_P\_MgO respectivement. Les mesures des pertes  $\tan\delta$  ont permis d'extraire des valeurs de 0,30 et 0,25 à 10 GHz et montant à 0,34 à 12,5 GHz pour TTB\_P\_SaphirR et stable pour TTB\_P\_MgO.

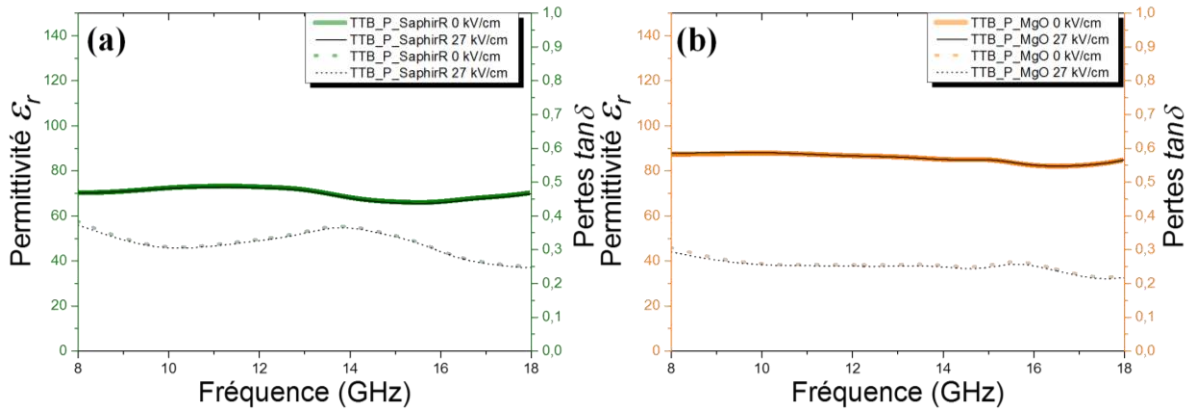


Figure IV.23 : Evolution en fonction de la fréquence de la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  (ligne pleine) et des pertes  $\tan\delta$  (ligne pointillée) avec et sans champ électrique de 27 kV/cm des échantillons (a) TTB\_P\_SaphirR et (b) TTB\_P\_MgO

La couche TTB\_P\_MgO présente une permittivité  $\epsilon_r$  plus élevée que celle sur saphir, et des pertes inférieures, suggérant comme dans le cas de la phase KNN perovskite (chapitre précédent) une amélioration des propriétés diélectriques par l'usage d'un substrat de MgO. Bien que du même ordre de grandeur, les valeurs de permittivité de ces couches de TTB sont plus faibles que celle des couches réalisées par ablation laser décrites précédemment. La composition étant un facteur pouvant jouer sur la permittivité, des lacunes en alcalins, entraînant notamment des lacunes en oxygène peuvent modifier les valeurs de permittivité [247].

Les valeurs de permittivité  $\epsilon_r$  sont très proches de celles mesurées en cavité résonante, ce qui n'est pas le cas des valeurs de pertes  $\tan\delta$  très différentes. Dans le chapitre précédent, les deux méthodes de mesures avaient montré des valeurs de pertes proches, suggérant une influence modérée des pertes liées au dispositif et à l'interface couche-dispositif. Ici, la différence est nettement plus importante, de presque un ordre de grandeur. De plus, les pertes  $\tan\delta$  mesurées en cavité résonante sont beaucoup plus faibles pour les couches déposées par pulvérisation que par PLD. Ces résultats tendent à démontrer, d'une part que les couches plus denses obtenues par pulvérisation cathodique RF présentent moins de pertes que les couches obtenues par ablation laser, mais aussi la possibilité que la phase TTB présente des pertes intrinsèques largement inférieures à celles de la phase perovskite. Les valeurs plus importantes obtenues avec les dispositifs montrent aussi que les pertes liées à l'interface et au dispositif imprimé deviennent prépondérantes dans le cas des couches minces de TTB réalisées par pulvérisation cathodique. Ces résultats devront être approfondis.

Des mesures de permittivité  $\epsilon_r$  et de pertes  $\tan\delta$  ont été réalisées en fonction de la température entre 20 et 220°C sur les dispositifs imprimés sur les couches TTB\_P\_SaphirR et TTB\_P\_MgO (Figure IV.24). Une variation de la permittivité d'environ 10 a pu être observée avec une valeur à 10 GHz passant de 88 à un maximum de 100 à 100°C avant de redescendre pour TTB\_P\_MgO, et une variation similaire mais présentant un maximum égal à 82 à 160°C pour TTB\_P\_SaphirR. Cependant, de manière analogue aux résultats obtenus sur les couches de TTB déposées par ablation laser, cette variation n'est pas suffisamment importante pour être réellement significative. Ces mesures confirment sur toute la gamme de température, que les propriétés de la couche sur substrat de MgO sont meilleures que celles sur substrat de Saphir (permittivité plus élevée, pertes plus faibles).

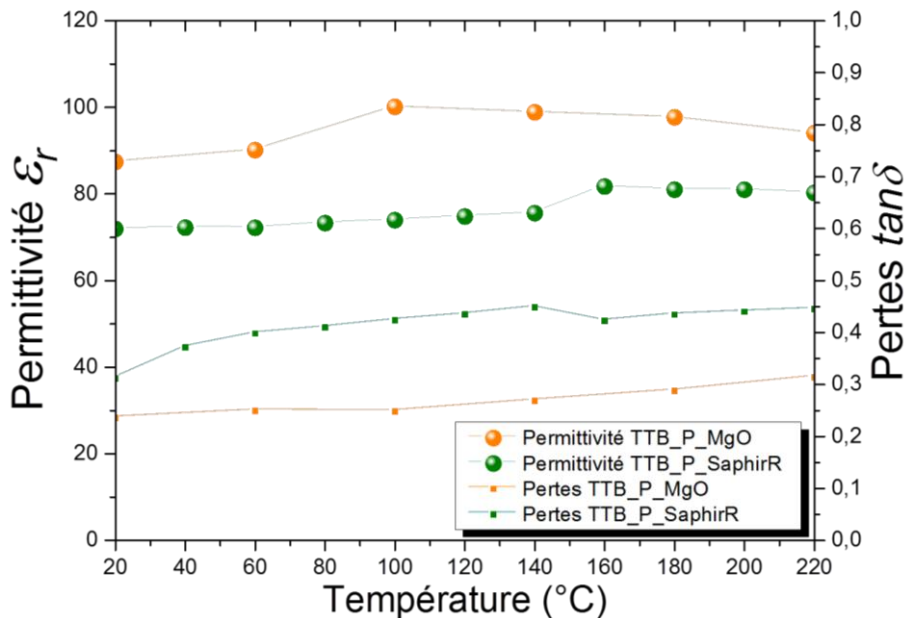


Figure IV.24 : Evolution en fonction de la température et à 10 GHz de la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  (ronds) et des pertes  $\tan\delta$  (carrés) des échantillons TTB\_P\_SaphirR (vert) et TTB\_P\_MgO (orange)

En conclusion, des couches de KNN en phase TTB et/ou  $K_2Nb_8O_{21}$  ont pu être obtenues par pulvérisation cathodique radiofréquence, avec une texturation. Des valeurs de permittivités élevées par comparaison à un matériau diélectrique « classique », avec des valeurs de pertes  $\tan\delta$  faibles obtenues par une mesure en cavité résonnante ont été déterminées.

## **Conclusion et perspectives**

Dans ce chapitre, des couches minces de la phase bronze de tungstène quadratique dans le système KNN ont été déposées par ablation laser pulsé (PLD) et pulvérisation cathodique radiofréquence sur différents types de substrats. Les couches déposées sur SrTiO<sub>3</sub> ont montré une croissance sous forme de bâtonnets allongés dans le plan du substrat. La phase a pu être caractérisée à basse fréquence et en hyperfréquences, montrant une permittivité  $\epsilon_r$  élevée (~200 à 10 kHz et ~130 à 10 GHz) et des pertes  $\tan\delta$  relativement faibles (<0,02 à 10 kHz).

Les différentes analyses complémentaires, telles que les mesures d'agilité, les analyses Raman et de permittivité en température n'ont pas permis d'identifier une transition ferro-paraélectrique ou un caractère ferroélectrique de cette phase comme il aurait pu être attendu. Cependant les analyses AFM en mode piézoréponse (PFM) réalisées durant les travaux de thèse d'Anne Waroquet avaient montré des propriétés piézoélectriques [10], sans basculement par inversion du champ électrique bias. Une explication à cela serait que la phase TTB dans le système KNN est un matériau piézoélectrique non-ferroélectrique. Une seconde explication tient dans la composition des couches, les couches de KNN en phase TTB obtenues par Anne Waroquet comportaient une plus forte teneur en alcalins que celles obtenues dans ces travaux. Des lacunes en alcalins (ou alcalino-terreux) dans une structure aussi complexe que la phase TTB peuvent fortement impacter ses propriétés diélectriques et ferroélectriques [247]–[249]. Cette explication serait plus en accord avec l'obtention de valeurs de permittivité  $\epsilon_r$  aussi élevées que celles obtenues, et moins courantes pour des matériaux non-ferroélectriques. Dans ce sens, des couches de KNN en phase TTB de composition plus riche en alcalins sont en cours de préparation afin de vérifier l'influence de ces lacunes sur l'existence possible de propriétés ferroélectriques. Quelle que soit la conclusion, la présence de courants de fuite assez élevés a perturbé les différentes mesures sous tension bias.

L'obtention d'une permittivité élevée est un avantage pour la réalisation de dispositifs miniatures. Néanmoins, dans le cadre de ces travaux, nous recherchons aussi une agilité des dispositifs apportée par la ferroélectricité. La phase TTB en cela présente l'avantage de comporter de très nombreux sites cationiques permettant un grand nombre d'insertions ou de substitutions de divers éléments chimiques. Ces différentes possibilités peuvent impliquer un grand nombre de modulation des propriétés de la phase, comme rapprocher la température de

Curie de la température ambiante, si elle est très élevée ou très basse (comme dans le cas du composé dans le système KLT ( $T_c = 7$  K) [244]), ou faire apparaître des propriétés ferroélectriques. Les paramètres de dépôt de cette phase étant établis par ablation laser ainsi que par pulvérisation cathodique, nécessitant néanmoins d'augmenter légèrement la teneur en alcalins, en particulier par pulvérisation, les perspectives de ce travail seront l'utilisation de différents dopants tels que le baryum, le manganèse, le lanthane ou encore le lithium dont la petite taille permet une insertion dans certains sites cationiques généralement vides, afin d'observer l'influence de la composition modifiée sur les propriétés, et notamment en vue d'atteindre des propriétés ferroélectriques.

La possibilité de réaliser des cibles par méthode SPS, donc très denses, permet d'obtenir des couches bien plus lisses par ablation laser et facilite l'utilisation de la pulvérisation cathodique. Ceci représente un grand avantage pour son étude et permettra par la suite de pouvoir comparer, par deux techniques de dépôt, les différentes possibilités de modifications structurales et de dopages, dans le système KNN, de cette phase TTB prometteuse pour de nombreuses applications (optiques, photocatalytiques, diélectriques, piézoélectriques, ferroélectriques...).

**CHAPITRE V :**  
**Modélisation, réalisation et mesures**  
**d'une antenne boucle à fente**  
**reconfigurable imprimée sur une**  
**couche mince ferroélectrique de**  
 **$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$**



## **Introduction**

La reconfigurabilité des dispositifs suscite de plus en plus l'intérêt pour des applications en télécommunications. Le nombre d'utilisateurs et la demande pour des systèmes toujours plus petits augmentant, il est important de développer des dispositifs agiles et multifonctionnels pouvant remplacer plusieurs dispositifs au sein d'un même système. L'utilisation d'antennes agiles notamment permettrait de diminuer le nombre d'antennes utilisées, résultant en un gain de place non négligeable. L'utilisation d'éléments tels que les diodes PIN ou les MEMs permet d'obtenir ce type de dispositifs. Ici, nous nous intéressons à une autre solution, les dispositifs intégrant une couche de matériau ferroélectrique permettant ainsi d'offrir une agilité et dotée d'une valeur de permittivité importante, facteur qui assurera également la diminution de la dimension des dispositifs. Le matériau  $K_xNa_{1-x}NbO_3$  (KNN) a été sélectionné pour ces travaux pour les raisons exposées dans le chapitre I.

Une antenne reconfigurable peut montrer différents types d'agilité, une agilité en fréquence (avec le contrôle de sa bande de fréquences de fonctionnement ou de sa fréquence centrale), une agilité en directivité (avec le contrôle de sa directivité), et enfin une agilité en polarisation. Le choix de notre étude s'est porté sur une antenne boucle à fente présentant peu de directivité, l'attention étant plus orientée vers l'obtention d'une agilité en fréquence. Si la littérature présente quelques exemples d'antennes reconfigurables intégrant des matériaux ferroélectriques, il n'existe actuellement à notre connaissance aucun exemple d'antenne fonctionnant en hyperfréquences utilisant le matériau KNN. Un objectif de ces travaux étant donc de montrer les potentialités de ce matériau pour des applications en hyperfréquences en comparaison aux matériaux ferroélectriques déjà très étudiés pour ce type d'applications, notamment  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST).

Ce chapitre est organisé en trois parties. La première partie présentera les différentes étapes de conception menant à la structure d'antenne agile miniature choisie et la description des performances théoriques de l'antenne. Dans un second temps, les différentes étapes de fabrication des antennes et du dispositif permettant d'effectuer les mesures correspondantes seront décrites. Enfin les résultats préliminaires de mesures des antennes seront présentées et comparées aux résultats théoriques.



## **I. Modélisation de l'antenne**

Un grand nombre de structures d'antennes existe dans la littérature permettant d'optimiser les différentes caractéristiques souhaitées. Avant donc de réaliser une antenne, il est nécessaire de choisir une structure de départ à optimiser en tenant compte des contraintes technologiques. Par la suite, afin d'obtenir les performances visées, une partie du travail consiste à faire évoluer les différents paramètres de la structure modélisée et de simuler ses performances, jusqu'à l'obtention des performances souhaitées.

Cette partie présente ces étapes à partir du cahier des charges établissant les possibilités de fabrication de l'antenne et ses limites technologiques. L'optimisation de ce modèle sera ensuite présentée à l'aide des résultats de simulation montrant les variations en fréquence et les diagrammes de rayonnement obtenus au travers des différentes valeurs de permittivité du matériau ferroélectrique.

### **L.1 Choix de la géométrie de l'antenne agile imprimée sur couches minces de KNN et contraintes technologiques**

L'un des objectifs de ce travail est la réalisation d'une antenne agile miniature réalisée en technologie coplanaire basée sur le matériau KNN, afin d'étudier les potentialités de cette technologie, mais aussi de permettre une comparaison des performances de ce matériau par rapport à celles d'autres matériaux ferroélectriques (notamment le BST). Les valeurs d'agilité en fréquence trouvées sur une antenne simple intégrant le matériau BST en technologie coplanaire tel que décrit dans les travaux de Hsiao-Yun Li *et al.* [153] offrent la possibilité d'une comparaison pertinente des deux matériaux. Pour cette raison, une approche de la structure de l'antenne similaire à celle de Hsiao-Yun Li *et al.* a été choisie, soit un modèle d'antenne boucle à fente.

De plus, le travail de ce même groupe sur des structures coplanaires et MIM permettra une meilleure interprétation des résultats et des différences observées entre les deux solutions développées. Ainsi, pour envisager, en perspectives de ces travaux, une transposition à la technologie MIM, des analogies pourront être utilisées.

Toutefois de nombreuses modifications doivent être apportées à une géométrie telle que celle développée par de Hsiao-Yun Li *et al.*, de par la nécessité d'adapter la structure au

matériau KNN, tout en respectant les contraintes de fabrication liées à notre cahier des charges.

L'antenne correspond donc à une structure d'antenne miniature boucle à fente intégrant des condensateurs à capacité variable utilisant un matériau ferroélectrique. Elle doit être réalisable sur un substrat d'un centimètre de côté afin d'assurer une bonne homogénéité en épaisseur de la couche du matériau ferroélectrique KNN déposé par ablation laser, et entièrement en technologie coplanaire pour les avantages décrits dans le chapitre I. Les dimensions de l'antenne seront adaptées pour assurer un fonctionnement dans la bande de fréquence  $Ku$  (12–18 GHz). Les condensateurs sont réalisés en technologie coplanaire interdigitée avec des doigts de 20  $\mu\text{m}$  de largeur ( $L_b$ ) séparés par des gaps ( $G_b$ ) de 15  $\mu\text{m}$ . Ces dimensions ont été sélectionnées pour permettre l'obtention d'un champ électrique de 80 kV/cm au niveau du matériau ferroélectrique, soit équivalent au champ appliqué au sein du résonateur à stub des précédents dispositifs.

Parmi les substrats adaptés aux applications hyperfréquences, le saphir présente les avantages d'une excellente tenue mécanique et chimique, limitant les problèmes de vieillissement. Un second substrat adapté aux applications en hyperfréquences est le substrat de MgO. Dans le chapitre III, les couches de KNN sur MgO ont montré une croissance plus ordonnée entraînant une meilleure agilité en hyperfréquences. Les inconvénients de ce substrat restent néanmoins sa fragilité et sa sensibilité à l'humidité. Pour ces raisons, des antennes seront réalisées en utilisant ces deux substrats afin d'identifier les avantages ou inconvénients liés à leur utilisation.

Une étude antérieure menée au laboratoire dans le système KTN, proche du système KNN a permis de sélectionner une épaisseur de la couche du matériau ferroélectrique proche de 600 nm. Cette valeur est un bon compromis entre une agilité importante et des pertes globales limitées lorsque la technologie coplanaire est utilisée. Les résultats présentés dans le chapitre III ont montré qu'à cette épaisseur le matériau présente une permittivité diélectrique variant de 360 à 320 sous un champ de 27 kV/cm à 10 GHz. Le matériau ayant été testé jusqu'à un champ de 80-90 kV/cm, soit environ 3 fois la valeur du champ de 27 kV/cm, la variation maximale de la permittivité peut être estimée de 360 à 250. Les pertes  $\tan\delta$  du matériau sont comprises entre 0,3 et 0,4 [242]. Elles seront dans un premier temps fixées à 0,3.

Les matériaux ferroélectriques présentent en générale des pertes diélectriques importantes à hautes fréquences, c'est notamment le cas du matériau KNN. Afin de limiter

l'influence de ces pertes sur les pertes globales, le matériau ferroélectrique est utilisé de manière localisée [101] au sein des condensateurs. La surface de matériau ferroélectrique intégrée à la structure sera choisie afin d'obtenir un compromis entre une plus grande reconfigurabilité et des pertes globales acceptables.

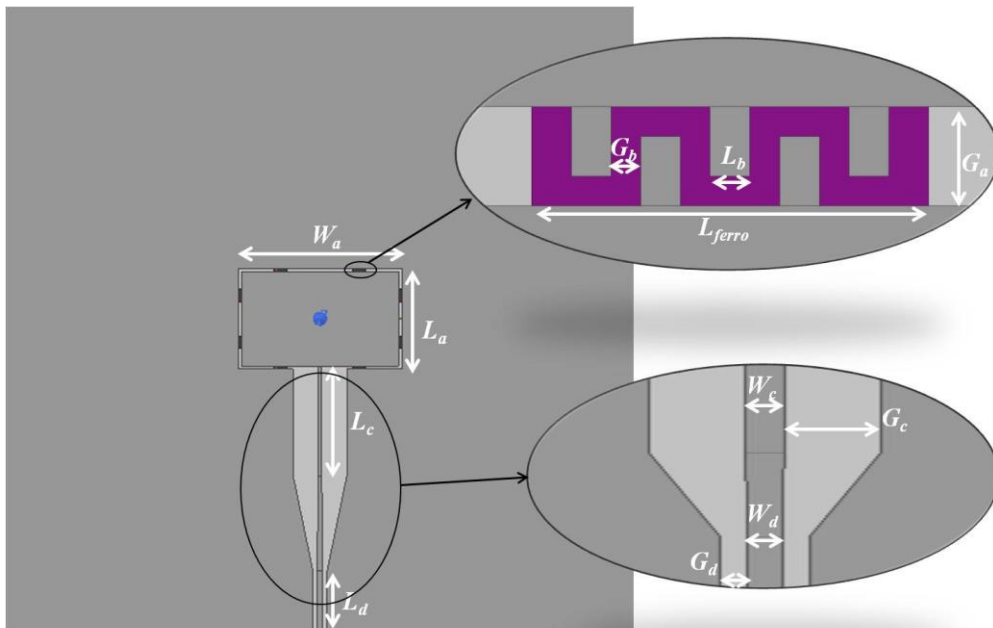
Le métal choisi pour les simulations est l'argent ( $\sigma = 6,1 \times 10^7$  S/m). Meilleur conducteur électrique du tableau périodique, la maîtrise de son dépôt et de sa gravure au laboratoire permettent un transfert de la simulation à la réalisation plus aisé. Une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$  est sélectionnée afin de s'affranchir des pertes par effet de peau dans la gamme de fréquences de travail de l'antenne (épaisseur de peau à 10 GHz :  $\delta \approx 650$  nm).

Enfin l'antenne sera simulée pour obtenir une adaptation classique proche de 50  $\Omega$  dans la gamme de permittivité 360-250 du matériau ferroélectrique.

## **I.2 Géométrie et performances initiales de l'antenne**

### **I.2.a Géométrie initiale de l'antenne**

Les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel HFSS dans la bande de fréquences de 10 GHz à 20 GHz. La largeur minimale des ports correspond à une largeur standard ( $3 \times W_d + 6 \times G_d$ ) pour ce type de simulation permettant l'étude du coefficient de réflexion  $S_{11}$ , du gain et des diagrammes de rayonnement. La bande passante de l'antenne est définie comme la largeur de bande de fréquences où le coefficient de réflexion  $S_{11}$  reste inférieur à -10 dB. Une ligne d'adaptation, de longueur  $L_c = 2,5$  mm, de largeur  $W_c$  et entourée de gaps de largeur  $G_c$ , intégrée entre la ligne d'alimentation et l'élément rayonnant fut systématiquement modifiée lorsque des changements ont été apportés à l'antenne afin de toujours conserver la meilleure adaptation possible (50  $\Omega$ ).



*Figure V.1 : Topologie de l'antenne initialement modélisée (vue de dessus)*

Une première structure, présentée Figure V.1 avec ses dimensions dans le Tableau V.1, a donc été établie pour répondre aux critères précédemment présentés. Une étude paramétrique des dimensions  $W_a$  et  $L_a$  a permis l'obtention d'une fréquence de résonance de l'antenne dans la bande  $Ku$ . Ces paramètres seront par la suite fixés. Du fait de la forte permittivité et des pertes du matériau ferroélectrique, de premiers tests ont montré une forte influence de la présence du matériau dans la structure sur la fréquence de résonance et l'adaptation de l'antenne. Le choix a donc été fait d'intégrer directement le matériau et les condensateurs au sein de la structure simulée. Les condensateurs à capacité variable sont composés de 5 doigts dont la largeur  $L_b$  et la taille des gaps  $G_b$  correspondent aux dimensions utilisées dans les dispositifs tests permettant l'obtention d'un champ électrique de 80-90 kV/cm comme présenté précédemment. Ce choix fut notamment induit afin que les propriétés diélectriques (permittivité, pertes et agilité) du matériau soient précisément déterminées pour procéder à la modélisation.

Les diagrammes de rayonnement seront présentés dans les plans E et H. Le plan E correspondant au plan XoZ ( $\varphi = 0^\circ$ ) et le plan H au plan YoZ ( $\varphi = 90^\circ$ ). Les valeurs de gain pourront donc être données dans ces plans pour différentes valeurs de  $\theta$ . La Figure V.2 montre la topologie de l'antenne en la plaçant dans ces différents repères.

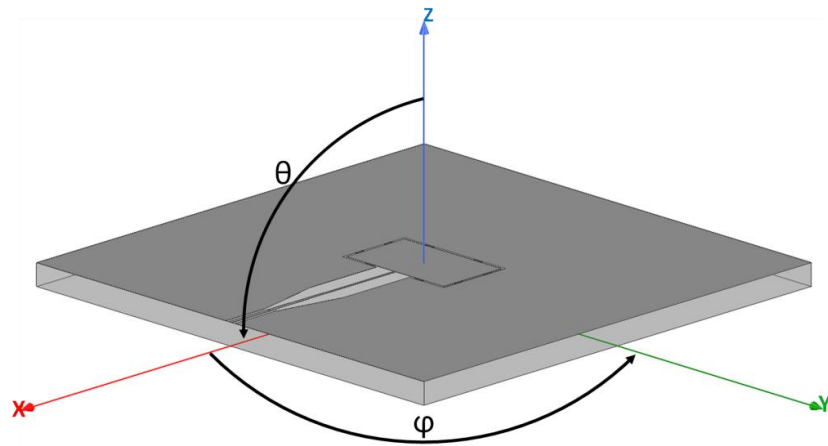


Figure V.2 : Topologie de l'antenne initialement modélisée (repère cartésien et sphérique)

Tableau V.1 : Paramètres et dimensions de l'antenne modélisée

	Dimensions	unité
Substrat	10×10	mm <sup>2</sup>
Epaisseur substrat	0,5	mm
Epaisseur couche ferroélectrique	600	nm
Epaisseur couche métallique	2	μm
Longueur ant. axe X ( $L_a$ )	1,5	mm
Largeur du gap axe X ( $G_a$ )	50	μm
Largeur ant. axe Y ( $W_a$ )	2,5	mm
Largeur du gap axe Y ( $G_a$ )	50	μm
Gap ligne d'adaptation ( $G_c$ )	400	μm
Largeur ligne d'adapt. ( $W_c$ )	55	μm
Longueur ligne d'adapt. ( $L_c$ )	2,5	mm
Gap ligne d'alimentation ( $G_d$ )	70	μm
Largeur ligne d'alim. ( $W_d$ )	90	μm
Longueur ligne d'alim. ( $L_d$ )	1	mm
Largeur ferroélectrique ( $L_{ferro}$ )	200	μm
Gap capacité ( $G_b$ )	15	μm
Largeur doigt capacité ( $L_b$ )	20	μm

### I.2.b Performances initiales de l'antenne

La figure V.3 présente l'évolution du module du coefficient de réflexion  $S_{11}$  de la structure initiale en fonction de la fréquence pour différentes permittivités du matériau ferroélectrique, ainsi que l'impédance d'entrée à la permittivité de 300. Une bande passante d'environ 900 MHz est observée sur cette première structure antennaire. Une agilité de 2,9% avec une variation de 500 MHz peut être notée (Figure V.3) entre les fréquences centrales de 15,4 GHz et 15,9 GHz pour des permittivités évoluant de 360 et 250, respectivement.

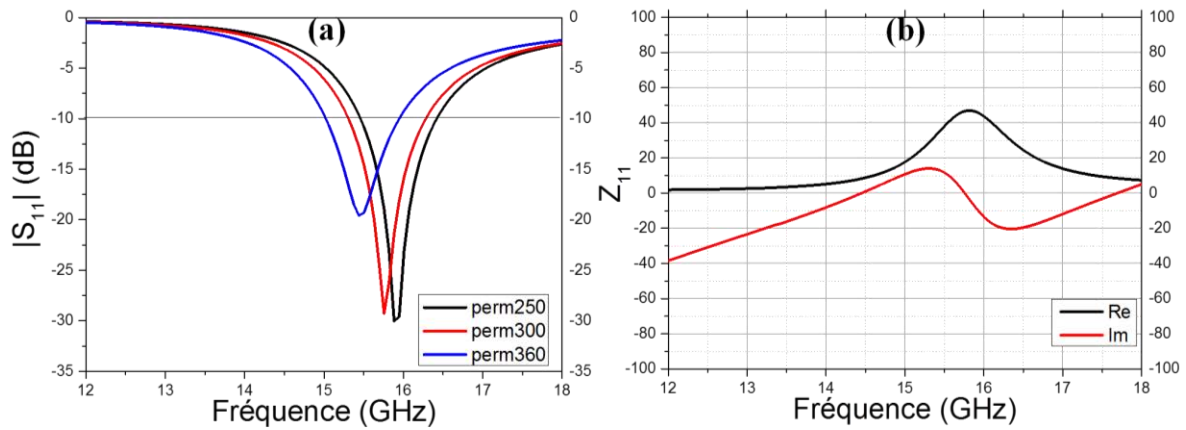


Figure V.3 : (a) Evolution du module du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence pour différentes permittivités du KNN et (b) impédance d'entrée pour la permittivité moyenne de 300

Les diagrammes de rayonnement dans les plans E et H pour une permittivité du KNN  $\epsilon_r = 300$  et à une fréquence de 15,75 GHz sont présentés Figure V.4. Cette fréquence est choisie car elle présente le gain maximum pour  $\epsilon_r = 300$  comme indiquée Figure V.5. Les diagrammes de rayonnement montrent un rayonnement large avec des valeurs maximales autour de  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 180^\circ$  (orienté selon l'axe Z) et sont en accord avec ceux présenté par Li *et al.* [153]. Bien que très proches, la direction du rayonnement est supérieur à  $\theta = 180^\circ$  par rapport à  $\theta = 0^\circ$  (Figure V.4 et V.5). Ainsi, dans la direction du rayonnement maximal, des gains égaux à -1,63 dB, -2,06 dB et -2,38 dB pour les valeurs de permittivité du KNN  $\epsilon_r = 250, 300$  et  $360$  ont été obtenus. Les valeurs de gain présentées par la suite seront systématiquement données dans la direction du maximal de rayonnement. Ces valeurs négatives sont attribuées aux faibles dimensions de l'antenne part rapport à la longueur d'onde d'utilisation ( $\lambda \approx 2$  cm).

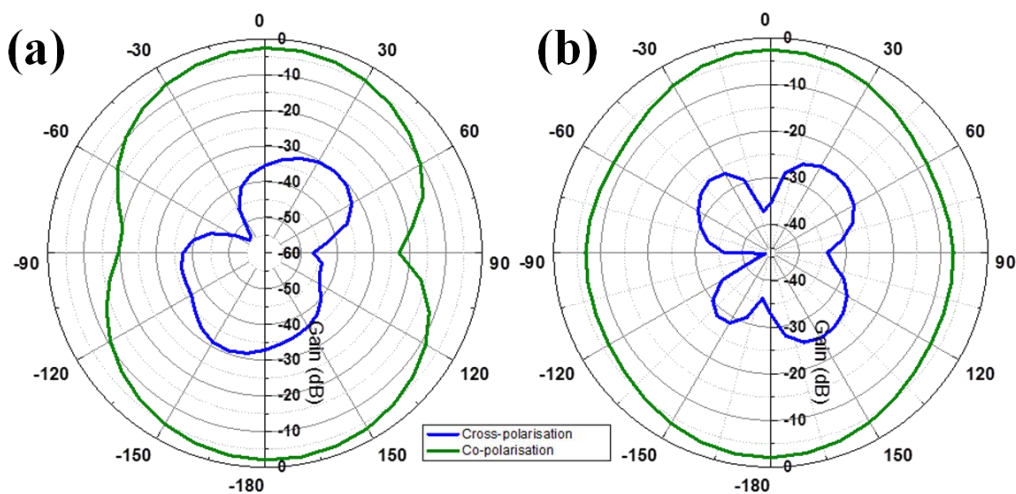


Figure V.4 : Diagrammes de rayonnement (a) dans le plan E et (b) dans le plan H pour  $\epsilon_r = 300$  à la fréquence centrale de 15,75 GHz

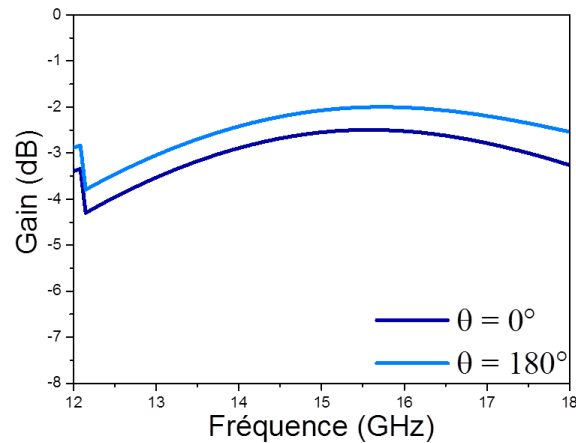


Figure V.5 : Gain de l'antenne initialement modélisée en fonction de la fréquence pour une permittivité du matériau ferroélectrique de 300

La Figure V.6 superpose les diagrammes de rayonnement dans le plan E pour les permittivités du KNN de 360 et 250 à la fréquence centrale de la bande passante. Ce résultat montre que quasiment aucune agilité en directivité n'a été obtenue via la polarisation du matériau. La faible agilité en fréquence obtenue explique que l'agilité en directivité (non recherchée dans cette étude) soit quasiment nulle.

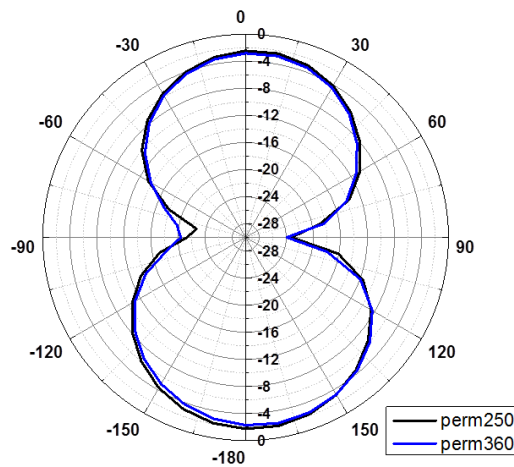


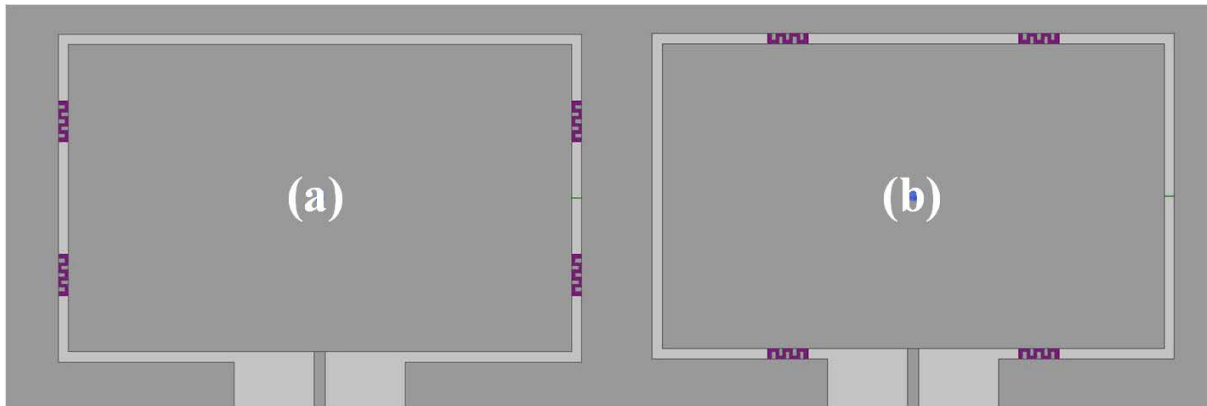
Figure V.6 : Diagrammes de rayonnement dans le plan E pour des permittivités de 360 et 250 du matériau ferroélectrique à la fréquence centrale de fonctionnement

### I.3 Optimisation de la géométrie

#### I.3.a Optimisation des positions, dimensions et nombres de condensateurs

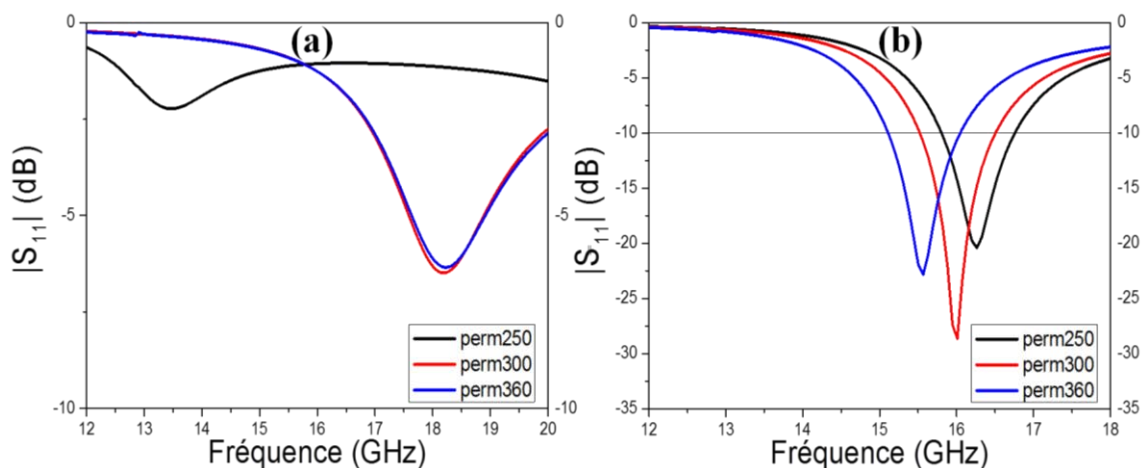
En partant de la géométrie initiale présentée ci-dessus, une comparaison de l'influence des positions des condensateurs à capacité variable a été réalisée. Dans un premier temps, l'asymétrie de l'antenne a conduit à une étude sur l'importance de l'axe dans lequel les

condensateurs sont positionnés. Comme présenté en Figure V.7, deux structures ont été simulées, l'une conservant les condensateurs présents dans les fentes orientées selon l'axe X (antX) et la seconde à l'inverse conservant les condensateurs présents dans les fentes orientées selon l'axe Y (antY).



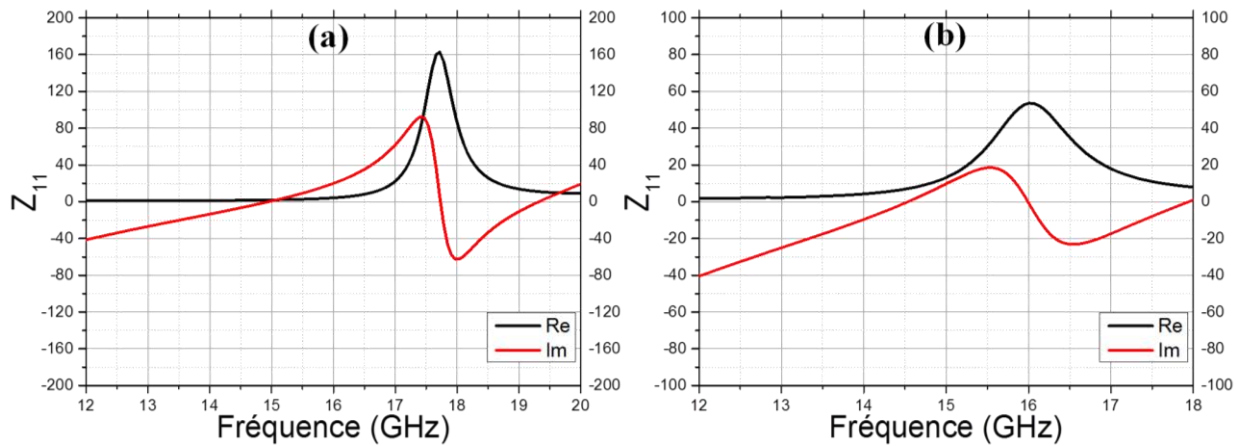
*Figure V.7 : Topologies des antennes (a) antX et (b) antY*

Les coefficients de réflexion  $S_{11}$  de ces structures en fonction de la fréquence, ainsi que l'impédance d'entrée à une permittivité de 300 sont présentés Figure V.8 et Figure V.9. L'antenne antY présente une agilité en fréquence supérieure à l'antenne de géométrie initiale avec une valeur de  $\sim 4,5\%$  (700 MHz) (Figure V.8(b) et Figure V.9(b)). Malgré les modifications de la ligne d'adaptation, aucune dimension n'a pu être trouvée pour adapter correctement l'antenne antX présentant les condensateurs selon l'axe des X, aucune bande passante n'ayant été obtenue (Figure V.8(a) et Figure V.9(a)).



*Figure V.8 : Evolution du module  $S_{11}$  en fonction de la fréquence de résonance de (a) antX et (b) antY*

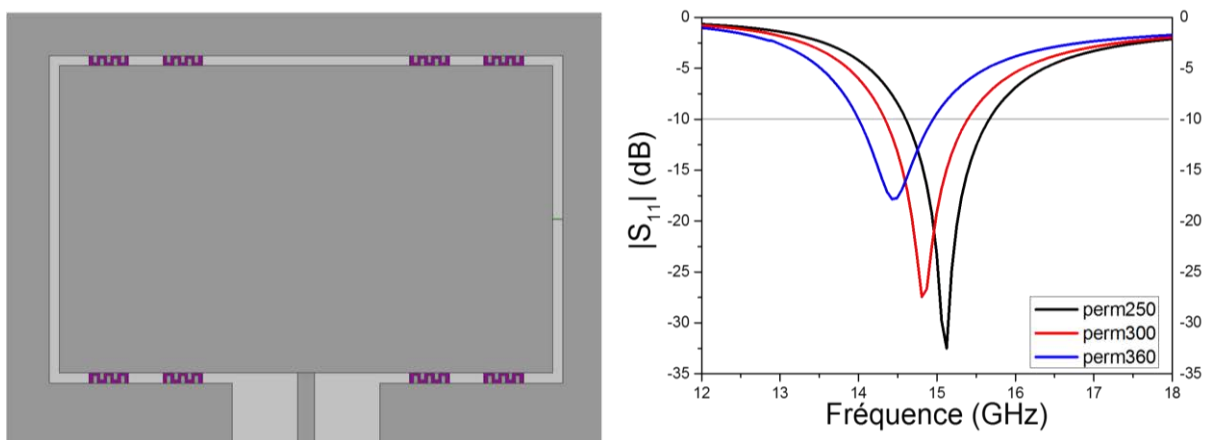




*Figure V.9 : Impédance d'entrée de (a) antX et (b) antY ( $\epsilon_r = 300$ )*

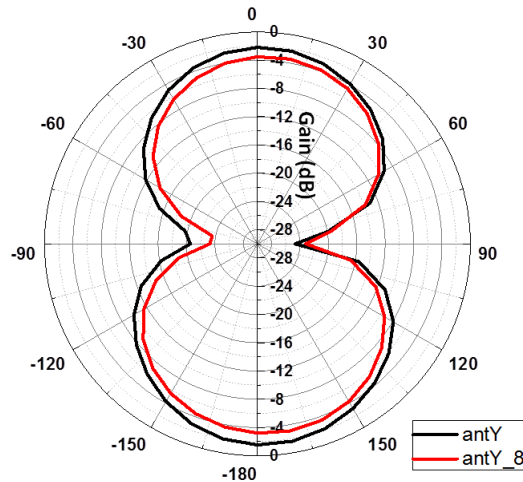
Pour antY, l'utilisation de seulement 4 condensateurs au lieu de 8 (4 en X et 4 en Y), a donc réduit la surface de matériau ferroélectrique (présentant de pertes) intégrée à l'antenne. Cela a permis l'obtention de gains supérieurs pour l'antenne antY, égaux à -0,96 dB, -1,54 dB et -1,86 dB pour les valeurs de permittivité du matériau ferroélectrique KNN de 250, 300 et 360 respectivement.

Afin d'augmenter l'agilité, plusieurs possibilités de modification de la géométrie peuvent être envisagées. Dans ce travail, la solution qui consistait à accroître le champ électrique et donc obtenir une plus grande variation de la permittivité du matériau n'a pas été retenue. En effet, le matériau pouvant présenter des courants de fuite, l'application d'un champ trop important peut résulter en problèmes de court-circuit ; si cette solution pourra être envisagée pour de futurs travaux, le choix fut porté sur deux autres solutions pour améliorer l'agilité.



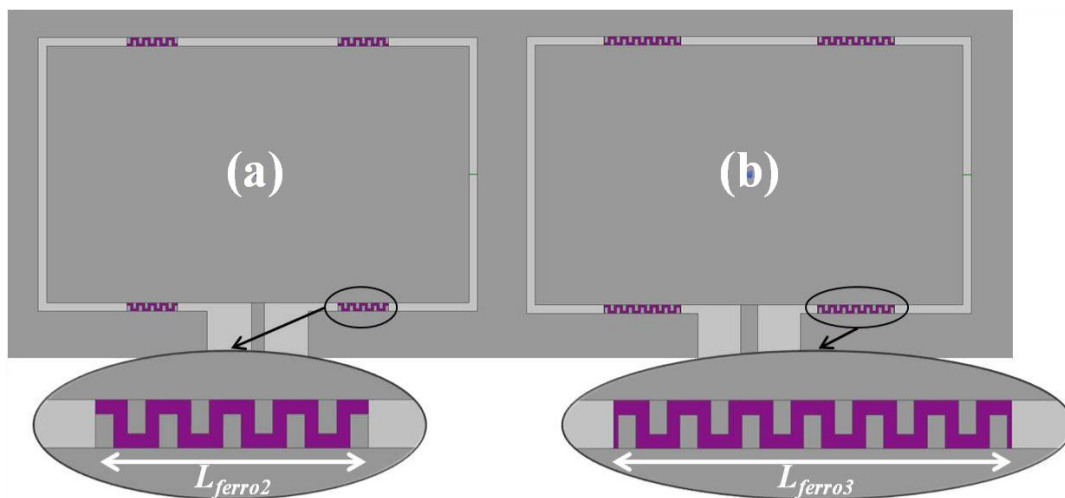
*Figure V.10 : Topologie et module des coefficients de réflexion de la structure antY\_8*

Une structure antennaire présentant 8 condensateurs selon l’axe Y (antY\_8) fut tout d’abord envisagée. La Figure V.10 présente sa structure ainsi que les coefficients de réflexion  $S_{11}$  en fonction de la fréquence. L’augmentation du nombre de condensateurs à capacité variable n’a pas résulté en une augmentation de l’agilité de l’antenne (4,4%) tout en entraînant des valeurs totales de gain plus faibles (entre -2,87 dB et -3,9 dB pour les différentes valeurs de permittivité du matériau ferroélectrique KNN) directement corrélé à la présence de plus de matériau ferroélectrique (Figure V.11).



*Figure V.11 : Gains des structures antY et antY\_8 pour une permittivité moyenne  $\epsilon_r = 300$*

La seconde solution envisagée pour accroître l’agilité fut d’étudier le nombre de doigts et donc la largeur des condensateurs à capacité variable (Figure V.12). Dans un premier cas antY300, des condensateurs à capacité variable ont été modélisés avec 9 doigts au lieu de 5. Le matériau KNN a donc été localisé en conséquence ( $L_{ferro2} = 300 \mu\text{m}$ ). Dans le second cas, antY450, les condensateurs sont composés de 13 doigts ( $L_{ferro3} = 450 \mu\text{m}$ ).



*Figure V.12 : Topologie des antennes (a) antY300 et (b) antY450*

La Figure V.13 présente les modules des coefficients de réflexion  $S_{11}$  de antY300 et antY450, en fonction de la fréquence, aux différentes valeurs de permittivité du KNN. La première structure antY300 montre une légère amélioration de l'agilité, passant à 4,7%, la seconde présente une plus forte augmentation de l'agilité passant à 6,3% et diminuant la fréquence de fonctionnement de l'antenne autour de 13,5 GHz.

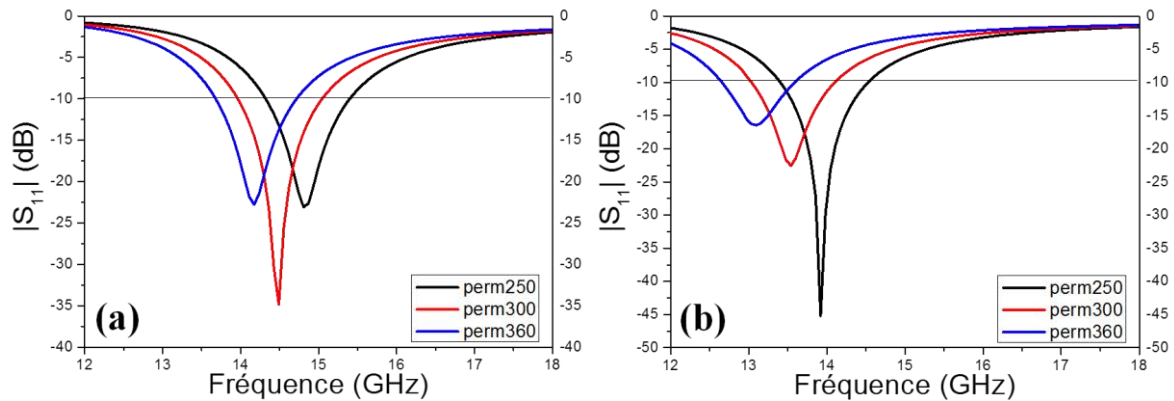


Figure V.13 : Evolution des modules des coefficients de réflexion des structures (a) antY300 et (b) antY450

Couplée à l'augmentation de l'agilité par la surface de matériau ferroélectrique présent dans le dispositif, une diminution du gain total est observée, passant pour antY300 à -2,6 dB, -3,59 dB et -3,98 dB et pour antY450 à -4,54 dB, -5,3 dB et -6,5 dB pour les valeurs de permittivité du matériau ferroélectrique de 250, 300 et 360 respectivement dans la direction du rayonnement maximal. La Figure V.14 présente une comparaison des gains dans le plan E pour une permittivité du KNN  $\epsilon_r = 300$ .

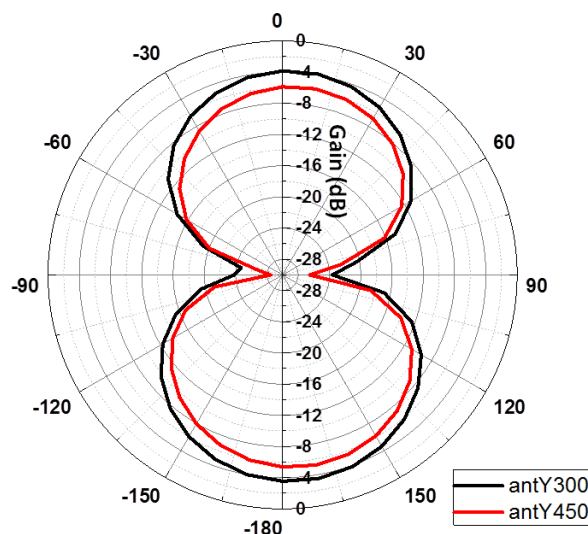
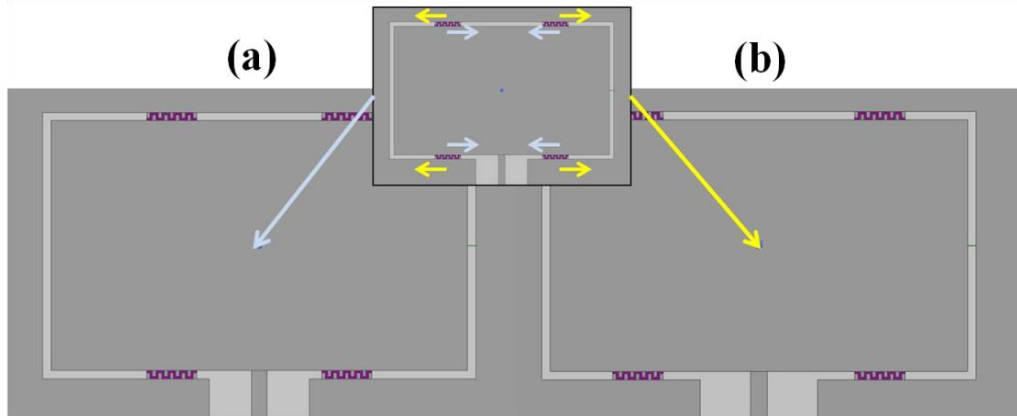


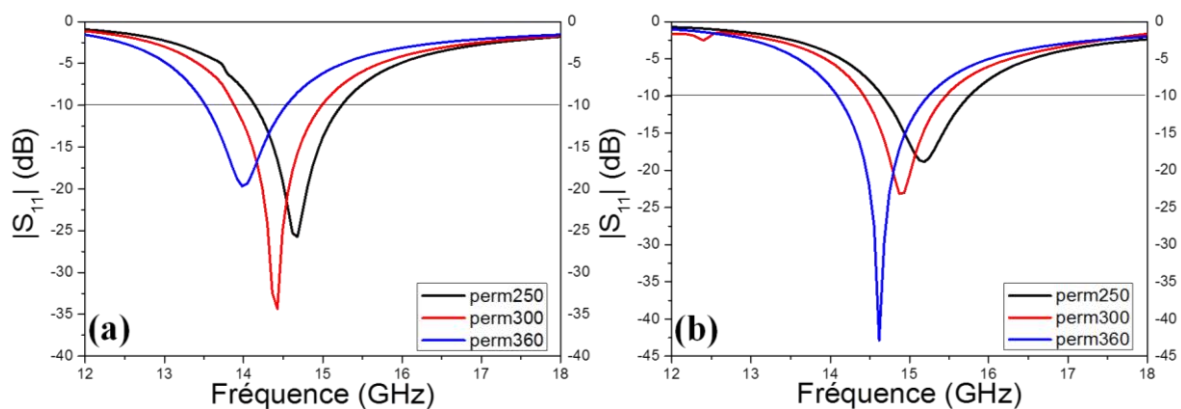
Figure V.14 : Gains des structures antY300 et antY450 ( $\epsilon_r = 300$ )

La localisation des condensateurs peut modifier des caractéristiques de l’antenne et notamment l’agilité ; différents essais ont été effectués à partir des structures les antennes antY300 et antY450 présentant une agilité plus importante que antY. Les quatre condensateurs de l’antenne antY300 ont été décalés de 100  $\mu\text{m}$  vers l’intérieur (antY300d<sub>int</sub>) et 100  $\mu\text{m}$  vers l’extérieur (antY300d<sub>ext</sub>) comme présenté Figure V.15.



*Figure V.15 : Topologie des antennes (a) antY300d<sub>int</sub> et (b) antY300d<sub>ext</sub>*

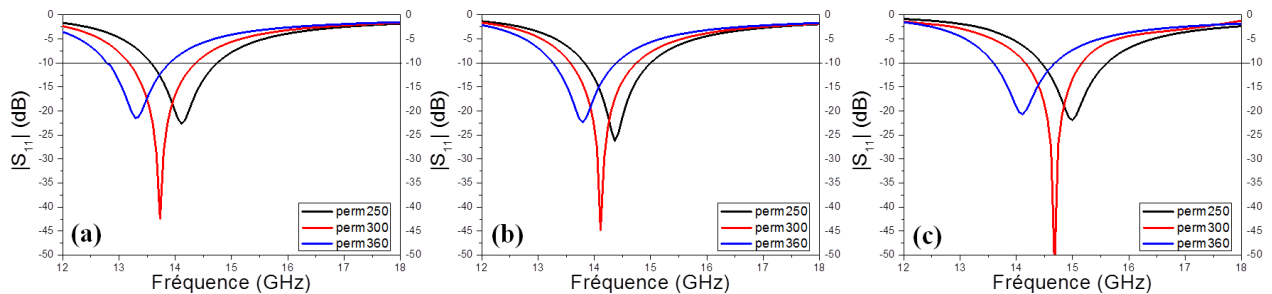
Les valeurs de coefficients de réflexion  $S_{11}$  de ces structures aux différentes valeurs de permittivité du KNN sont présentées Figure V.16. Les simulations de la structure antY300d<sub>int</sub> n’ont pas permis d’observer une amélioration de l’agilité en fréquence avec une valeur de 4,7%. Pour antY300d<sub>ext</sub>, une amélioration de l’agilité jusqu’à 5,4% a été obtenue.



*Figure V.16 : Evolution des modules des coefficients de réflexion des antennes (a) antY300d<sub>int</sub> et (b) antY300d<sub>ext</sub>*

De façon similaire, les condensateurs à capacité variable de la structure antY450 ont été décalés de 100 $\mu\text{m}$  (antY450d<sub>ext1</sub>), 200 $\mu\text{m}$  (antY450d<sub>ext2</sub>) et 300 $\mu\text{m}$  (antY450d<sub>ext3</sub>) uniquement vers l’extérieur, les dimensions de la ligne d’adaptation limitant le décalage vers l’intérieur. Les coefficients de réflexion  $S_{11}$  simulés de ces structures, présentés Figure V.17,

ont montré des valeurs d'agilité de 6,1%, 4,3% et 5,3% respectivement. Ainsi, aucune amélioration de l'agilité n'a pu être observée en modifiant les positions des condensateurs de cette structure.



*Figure V.17 : Evolution des modules des coefficients de réflexion des structures (a)  $antY450d_{ext1}$ , (b)  $antY450d_{ext2}$  et (c)  $antY450d_{ext3}$*

Un compromis entre agilité et gain a mené à la sélection de la structure  $antY300d_{ext}$ ,  $antY450$  montrant des gains trop faibles pour une agilité peu supérieure. D'autres simulations de déplacement des condensateurs de  $antY300d_{ext}$  ont été tentées, néanmoins aucune amélioration n'a pu être relevée. Cette structure a donc été sélectionnée pour la suite de l'étude.

### I.3.b Etudes de sensibilité de la structure antennaire

#### Etudes de la sensibilité de la structure aux variations des pertes du matériau ferroélectrique

Lors des précédentes simulations, les pertes  $\tan\delta$  du matériau KNN ont été considérées à 0,3. Néanmoins, le matériau peut présenter des pertes plus élevées allant jusqu'à  $\tan\delta = 0,4$  et pouvant varier en fonction du champ appliqué. Considérant ce facteur, des simulations ont été effectuées avec le matériau KNN présentant des angles de pertes  $\tan\delta$  de 0,2, 0,3 et 0,4. L'antenne  $antY450$ , bien que présentant la meilleure agilité, correspond à une surface importante de matériau ferroélectrique au sein de sa structure, résultant en une diminution du gain ainsi qu'une augmentation de l'influence de la variation de  $\tan\delta$  du matériau ferroélectrique. Un compromis des dimensions de la ligne d'adaptation pour limiter l'influence de cette variation tout en conservant l'adaptation à  $50 \Omega$  n'a pas été trouvé. L'antenne  $antY300d_{ext}$  a donc été retenue avec une agilité égale à 5,4%.

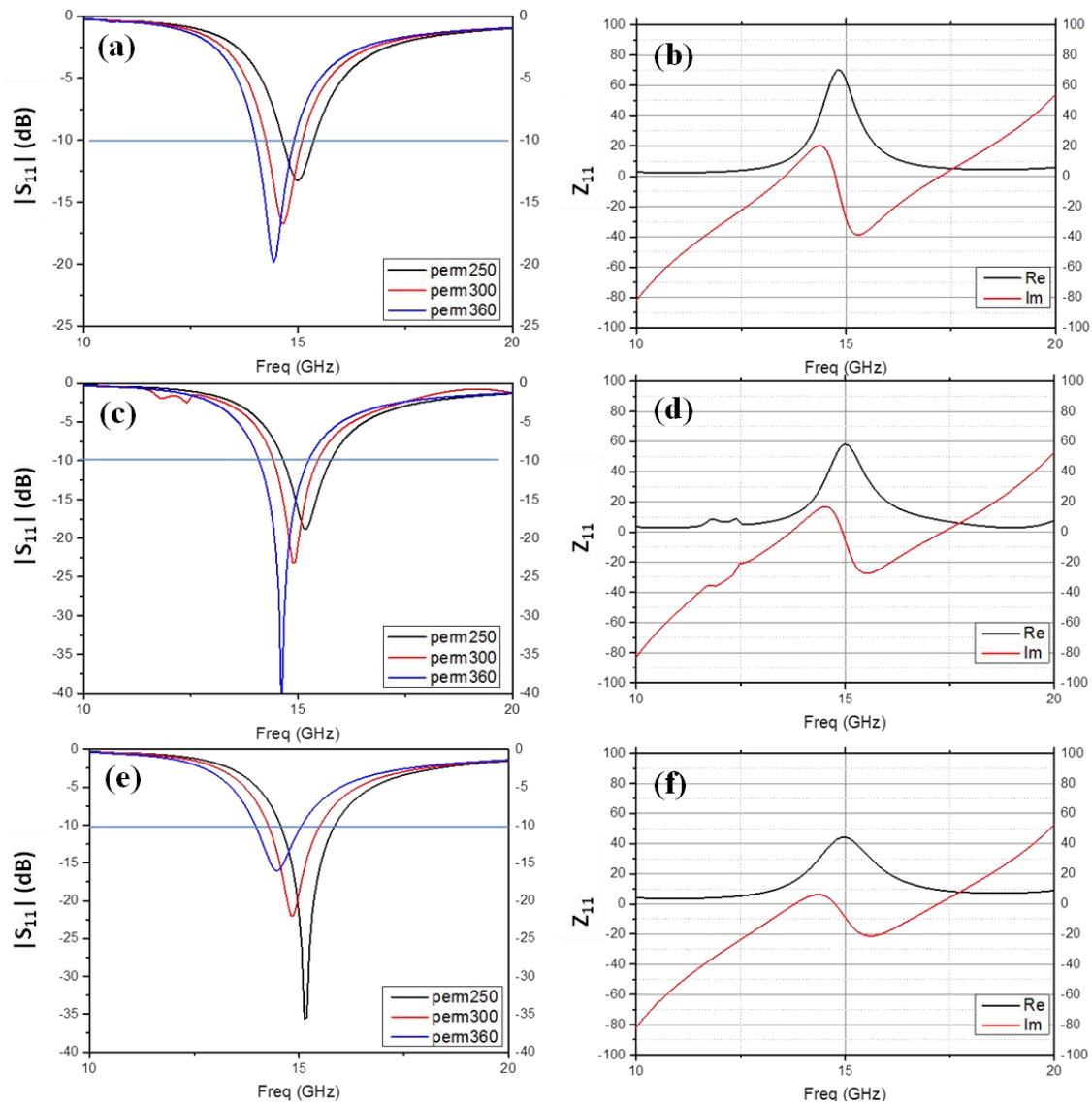


Figure V.18 : Evolution des modules des coefficients de réflexion (gauche) et impédance ( $\epsilon_r = 300$ ) (droite) de l'antenne  $antY300d_{ext}$  pour des valeurs de pertes du matériau KNN de (a,b) 0,2, (c,d) 0,3 et (e,f) 0,4

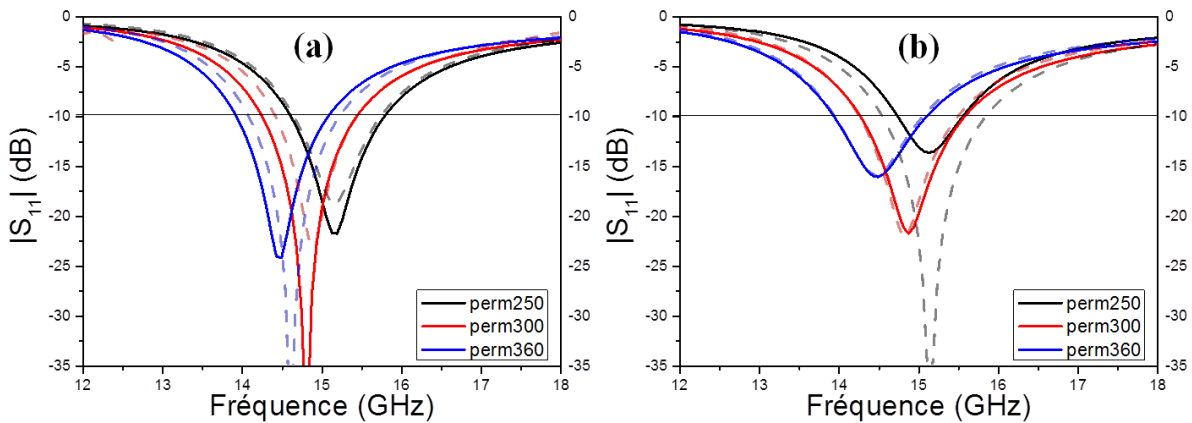
Avec les modifications apportées, les agilités obtenues sont de 3,9%, 4,7% et 4,6% pour des valeurs de pertes de 0,2, 0,3 et 0,4 respectivement (Figure V.18). Cette diminution de l'agilité pour  $\tan\delta = 0,3$  est attribuée à une moins bonne adaptation de l'antenne à cette valeur précise.

Les valeurs de gain, obtenues dans la direction du maximal de rayonnement, varient elles aussi en fonction des pertes du matériau avec des valeurs (i) de -1,31 dB, -1,98 dB et -2,54 dB pour les valeurs de permittivité du matériau ferroélectrique KNN de  $\epsilon_r = 250, 300$  et 360 respectivement et des pertes  $\tan\delta = 0,2$  ; (ii) de -2,5 dB, -2,88 dB et -3,75 dB pour

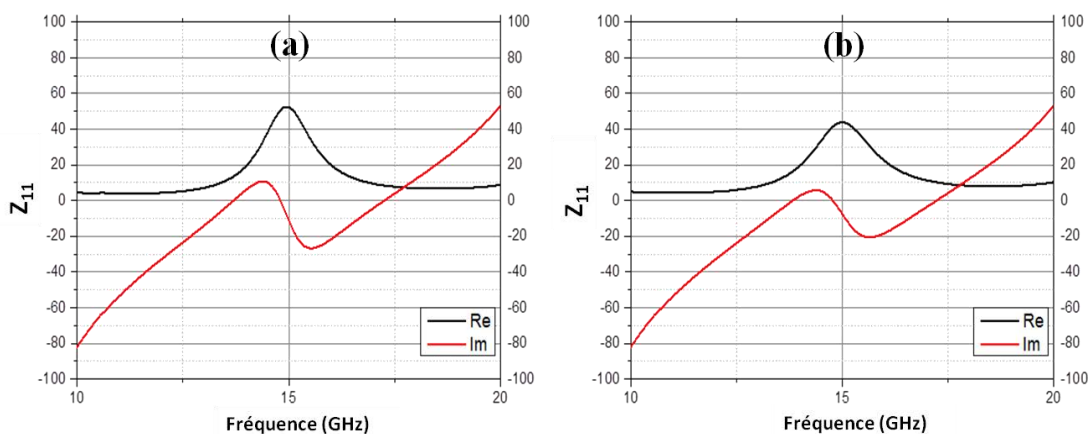
$\epsilon_r = 250, 300$  et  $360$  respectivement et  $\tan\delta = 0,3$  ; (iii) de  $-3,4$  dB,  $-4,32$  dB et  $-4,6$  dB pour  $\epsilon_r = 250, 300$  et  $360$  respectivement et  $\tan\delta = 0,4$ .

*Etude de la sensibilité de la structure aux variations des pertes métalliques*

La conductivité de l’argent considérée pour les simulations précédentes est de  $6,1 \times 10^7$  S/m, valeur intégrée dans le logiciel HFSS utilisé. Pour s’assurer que l’influence des pertes métalliques dans le dispositif soit négligeable lors de la mesure de l’antenne, des simulations ont été effectuées en considérant une conductivité plus faible de  $2,0 \times 10^7$  S/m. Ces simulations ont été effectuées avec la structure antennaire  $Y300d_{ext}$  avec les pertes du matériau ferroélectrique fixée à  $\tan\delta = 0,3$  et  $0,4$ .



*Figure V.19 : Evolution des modules des coefficients de réflexion de la structure antY300d<sub>ext</sub> avec des pertes dans le matériau KNN (a) de 0,3 et (b) de 0,4 en considérant les pertes métalliques  $\sigma = 2 \times 10^{-7}$  (traits plein) et sans  $\sigma = 6,1 \times 10^{-7}$  (traits pointillés).*



*Figure V.20 : Impédance de la structure antY300d<sub>ext</sub> avec  $\tan\delta = (a) 0,3$  et (b)  $0,4$  en considérant les pertes métalliques ( $\epsilon_r = 300$ ).*



La diminution de la conductivité de l'argent à  $2,0 \times 10^7$  S/m n'a pas d'influence importante sur l'agilité. Avec des agilités obtenues de 4,8% pour des pertes de KNN  $\tan\delta = 0,3$  et 4,6% avec  $\tan\delta = 0,4$  (Figure V.19), une légère diminution des gains a été observée avec des valeurs de -2,87 dB, -3,25 dB et -4,0 dB pour les valeurs de permittivité du matériau ferroélectrique KNN  $\epsilon_r = 250, 300$  et  $360$  respectivement et  $\tan\delta = 0,3$  et dans le cas du matériau présentant des pertes de 0,4, des gains égaux à -1,43 dB, -4,32 dB et -4,9 dB pour  $\epsilon_r = 250, 300$  et  $360$  respectivement. Cette diminution est expliquée par une moins bonne adaptation de l'antenne à  $50 \Omega$  (Figure V.20).

### I.3.c Modification de la structure pour faciliter sa fabrication et les mesures

#### Adaptation au système de connexion

Afin de correspondre aux dimensions du connecteur G-S-G (pour Ground-Signal-Ground) utilisé lors de travaux précédents au laboratoire tout en laissant la possibilité des mesures sous pointes, les largeurs de la ligne d'alimentation  $W_d$  et des gaps  $G_d$  ont été modifiées pour devenir égales à  $150 \mu\text{m}$  et  $68 \mu\text{m}$  respectivement. Ces valeurs ont été établies dans le cadre de la thèse de Fatou Cissé [9]. La structure a donc dû être réadaptée à  $50 \Omega$ . Avec ces modifications, une agilité autour de 5% a été conservée avec  $\tan\delta = 0,3$  et  $0,4$ . Les valeurs de gain ont néanmoins baissées à -3,47 dB, -4,54 dB et -5,2 dB pour  $\epsilon_r = 250, 300$  et  $360$  respectivement.

#### Augmentation des dimensions des zones de KNN non ablaté

Lors de la fabrication de l'antenne, l'alignement et le centrage des doigts des condensateurs sur les surfaces de KNN non ablaté peuvent présenter une difficulté lorsque les dimensions sont trop étroites. Afin de faciliter l'alignement,  $10 \mu\text{m}$  de chaque côté ont été ajoutés aux surfaces de KNN, passant donc de  $300 \times 50 \mu\text{m}^2$  à  $320 \times 70 \mu\text{m}^2$  (Figure V.21). Afin d'étudier l'influence de cette modification, les simulations ont été réalisées (en considérant  $\tan\delta = 0,4$ ) avec l'antenne appelée ici antY320d<sub>ext</sub>. La Figure V.22 montre une légère diminution de l'agilité découlant d'une diminution de la fréquence de travail de l'antenne lorsque la permittivité du KNN  $\epsilon_r = 250$ . Les résultats restent néanmoins très proches des précédents.



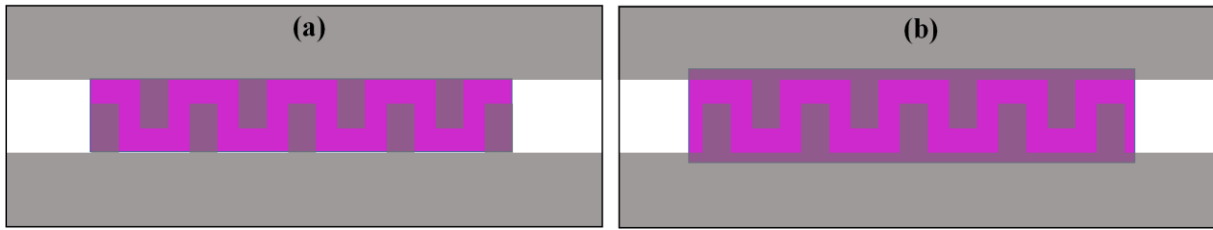


Figure V.21 : Schéma d'alignement des doigts du condensateur à la surface du film de KNN localisé de dimension (a)  $300 \times 50 \mu\text{m}^2$  et (b)  $320 \times 70 \mu\text{m}^2$

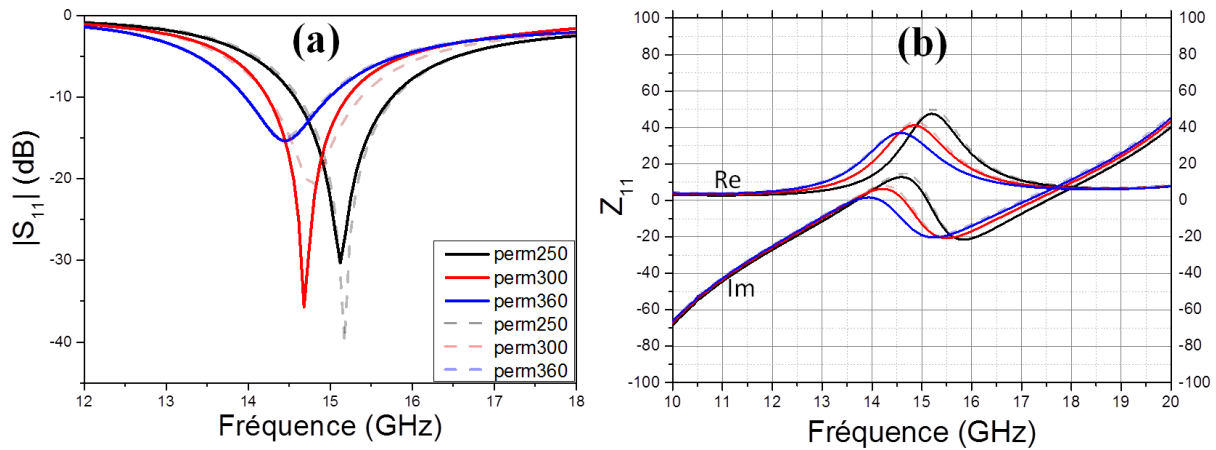


Figure V.22 : Evolution (a) du module des coefficients de réflexion et (b) de l'impédance de la structure antY320dext (traits pleins) par rapport à antY300dext (traits pointillés).

## I.4 Résultats des simulations

Les dimensions de structure finale sélectionnée sont présentées Tableau V.2 et Figure V.23. L'optimisation de la structure initiale a permis d'aboutir à une structure adaptée aux caractéristiques spécifiques du matériau ferroélectrique KNN tout en préservant une agilité de  $\sim 5\%$  avec une variation de la fréquence de travail de 700 MHz à 15 GHz (Figure V.24). Le gain est estimé autour de -4 dB (pour  $\theta = 0^\circ$ ) en tenant compte des pertes diélectriques du matériau ferroélectrique, de celles de l'argent, et des différentes valeurs de permittivité (Figure V.25).

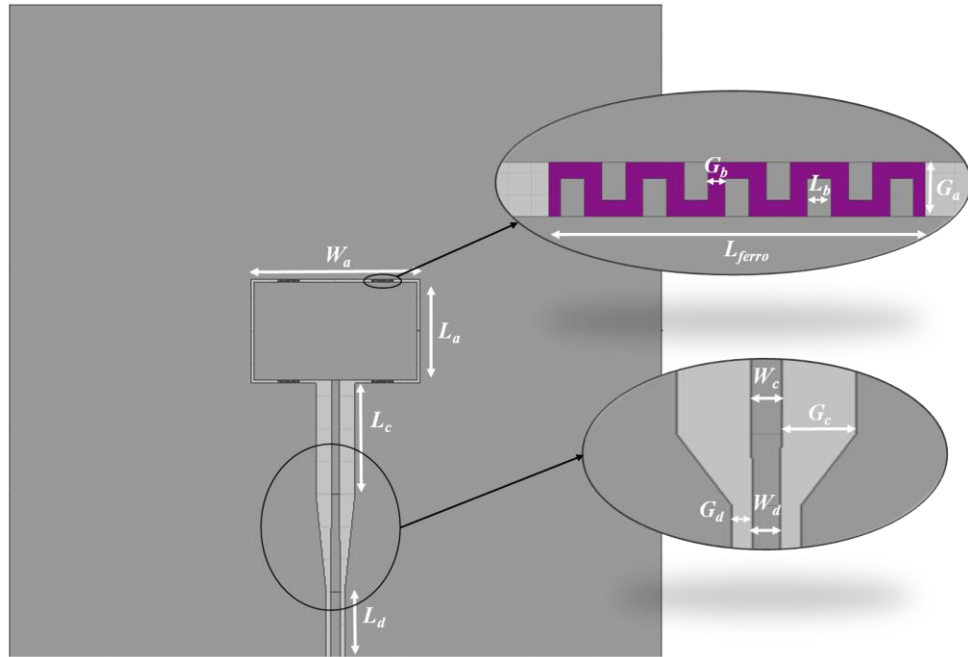


Figure V.23 : Topologie de l'antenne finale modélisée (vue de dessus)

Tableau V.2 : Paramètres et dimensions de l'antenne finale modélisée

	Dimensions	unité
Substrat	10×10	mm <sup>2</sup>
Epaisseur substrat	0,5	mm
Epaisseur couche ferroélectrique	600	nm
Epaisseur couche métallique	2	μm
Longueur ant. axe X ( $L_a$ )	1,5	mm
Longueur du gap axe X ( $G_a$ )	50	μm
Largeur ant. axe Y ( $W_a$ )	2,5	mm
Largeur du gap axe Y ( $G_a$ )	50	μm
Gap ligne d'adaptation ( $G_c$ )	300	μm
Largeur ligne d'adapt. ( $W_c$ )	100	μm
Longueur ligne d'adapt. ( $L_c$ )	2,5	mm
Gap ligne d'alimentation ( $G_d$ )	68	μm
Largeur ligne d'alim. ( $W_d$ )	150	μm
Longueur ligne d'alim. ( $L_d$ )	1	mm
Largeur ferroélectrique ( $L_{ferro}$ )	320×70	μm <sup>2</sup>
Gap capacité ( $G_b$ )	15	μm
Largeur doigt capacité ( $L_b$ )	20	μm

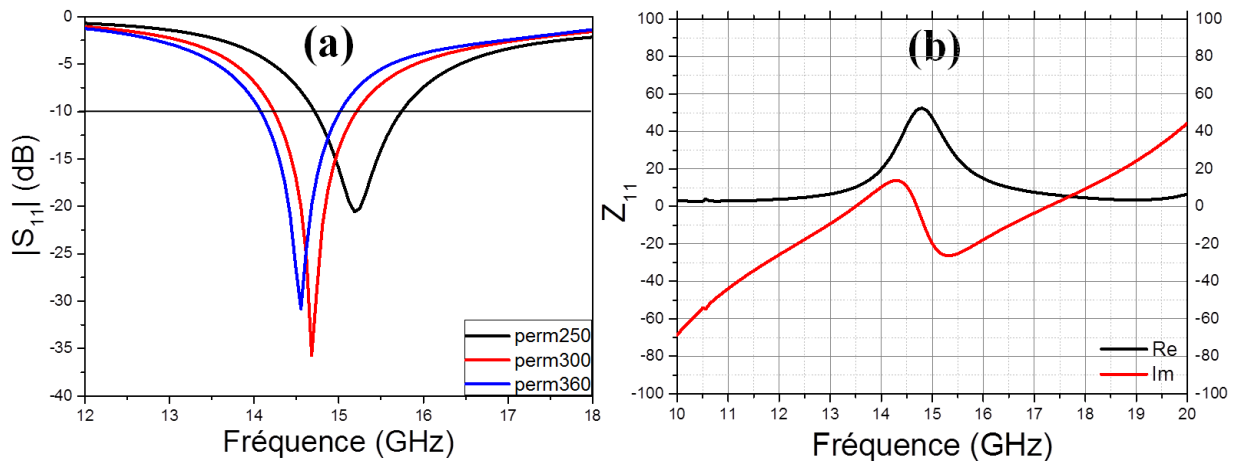


Figure V.24 : Evolution (a) du module du coefficient de réflexion et (b) de l'impédance pour une permittivité moyenne de 300 de la structure antennaire optimisée

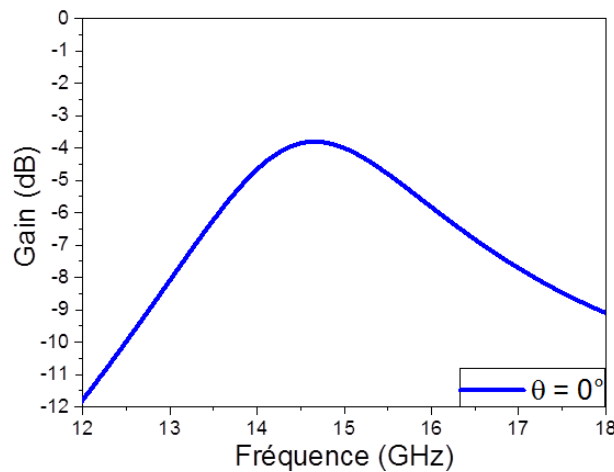
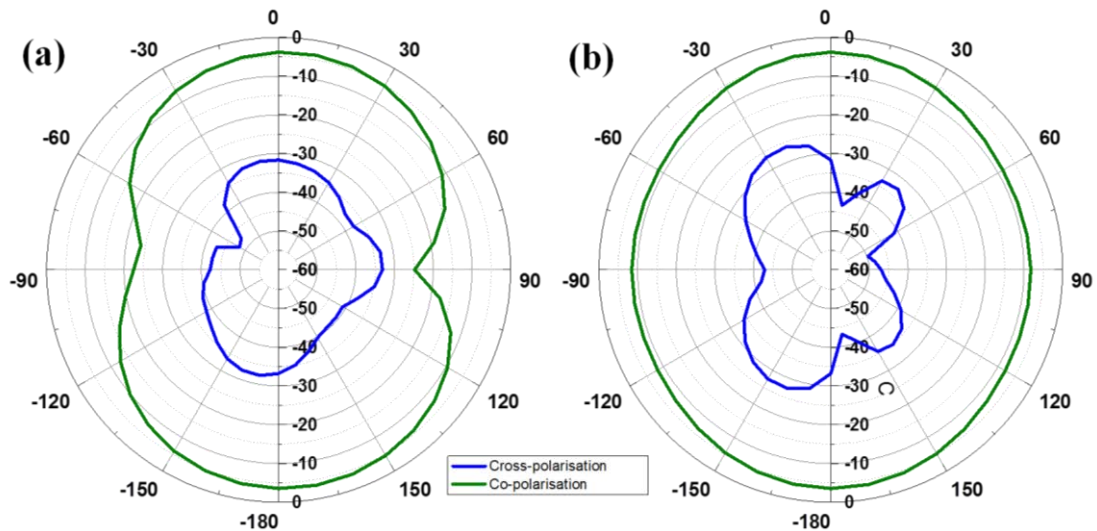


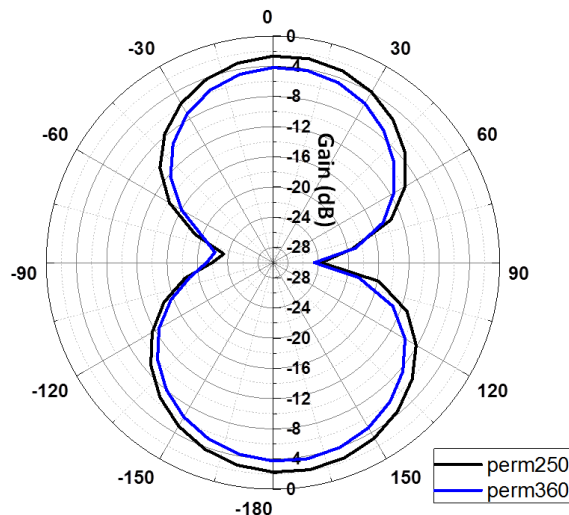
Figure V.25 : Gain en fonction de la fréquence de l'antenne optimisée pour une permittivité moyenne de 300

A l'instar de l'antenne initiale, les diagrammes de rayonnement montrent un rayonnement large avec des valeurs maximales autour de  $0^\circ$  et  $180^\circ$  (orienté suivant l'axe Z) (Figure V.25 et Figure V.26), ainsi qu'aucune agilité en directivité (Figure V.27).

Les travaux de H.-Y. Li *et al.* sur l'antenne réalisée en technologie coplanaire intégrant du BST montrent une agilité trois fois plus faible sous un champ électrique pourtant plus de deux fois plus important [153]. Une hypothèse expliquant ce résultat est à imputer à notre structure présentant un nombre de condensateurs plus important et en conséquence, plus de surface de matériau ferroélectrique impliquant un gain plus faible comparativement, mais une agilité plus élevée.



*Figure V.26 : Diagrammes de rayonnement (a) dans le plan E et (b) dans le plan H pour une permittivité moyenne de 300*

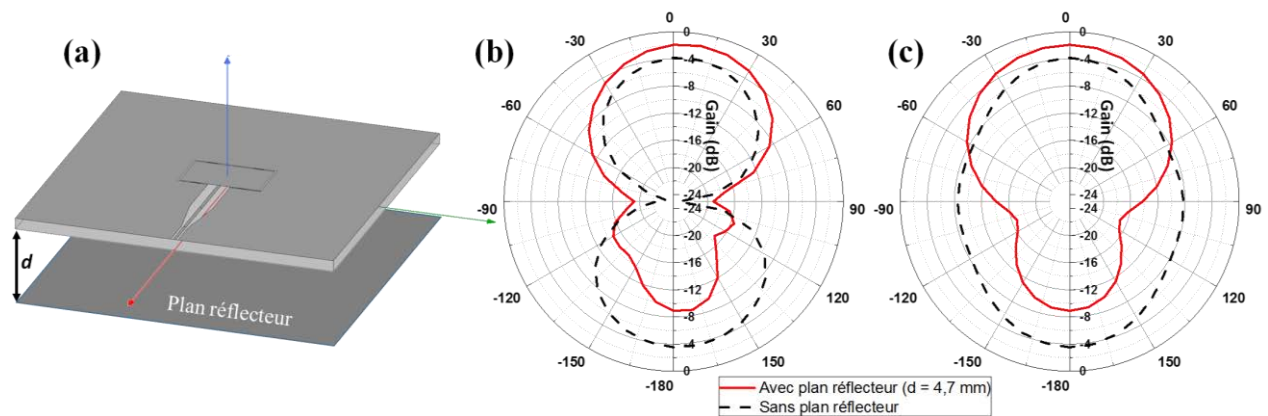


*Figure V.27 : Diagrammes de rayonnement dans le plan E  $\epsilon_r = 360$  et 250*

## **Conclusion**

Si ces résultats sont confirmés lors de la mesure de l'antenne, ils démontreront la compétitivité et l'intérêt du matériau KNN pour les applications en hyperfréquences. Une structure présentant une agilité supérieure à ce que l'on peut trouver en technologie coplanaire pour des antennes basées sur le matériau BST a été obtenue avec un gain comparable malgré les pertes plus importantes du matériau KNN. Il serait ainsi bénéfique d'accorder autant d'attention au matériau KNN qu'à BST pour les applications de type dispositifs reconfigurables en hyperfréquences.

Cette étude s’est davantage concentrée sur l’optimisation de la géométrie afin d’améliorer les valeurs d’agilité que celles du gain. Néanmoins, l’utilisation d’un plan réflecteur métallique, sera une solution à envisager pour réfléchir le champ rayonné en face arrière et le combiner au champ rayonné en face avant et ainsi améliorer le gain dans une direction ( $\theta = 0^\circ$ ). Une pré-étude a effectivement démontré une augmentation du gain de -4 dB à -1,7 dB ( $\theta = 0^\circ$ ) en positionnant un plan réflecteur à  $d \approx \lambda/4 \approx 5$  mm (Figure V.28). Bien que ces résultats soient trop récents pour être utilisés lors des mesures de l’antenne, ils seront une voie d’optimisation des performances de cette antenne au-delà de ces travaux.

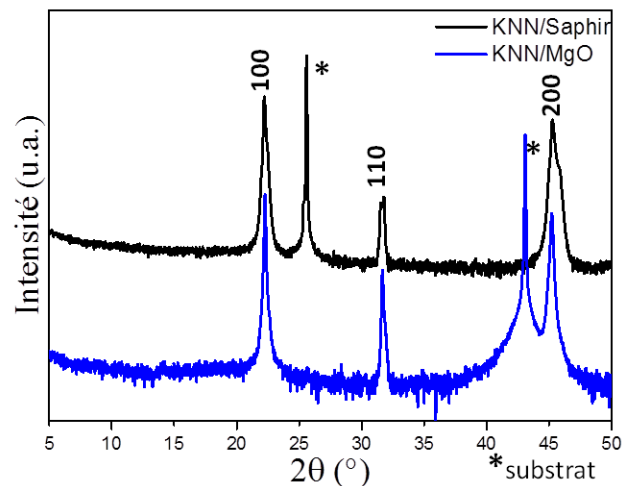


*Figure V.28 : (a) Schéma du positionnement du plan réflecteur par rapport à l’antenne et diagramme de rayonnement : (b) dans le plan E ; (c) dans le plan H de la structure finale avec et sans plan réflecteur ( $\epsilon_r = 300$ )*

## II. Fabrication de l’antenne

### II.1 Dépôt et caractérisation des couches minces de KNN

Les couches minces de KNN ont été déposées par ablation laser sur substrat de saphir R et sur substrat de (100) MgO. La diffraction des rayons X (Figure V.29) montre l’obtention de la phase perovskite monophasées avec l’orientation préférentielle attendue ( $h00$ ). Afin de ne pas détériorer les couches avant la réalisation des antennes, un minimum de caractérisations a été effectué sur les couches elles-mêmes, les différents paramètres (composition, morphologie de surface,...) ayant été préalablement vérifiés sur des échantillons tests. Ils permettent de conclure que les couches présentent des caractéristiques similaires à celles obtenues dans le chapitre III.



*Figure V.29 : Diagrammes de diffraction de rayons X des couches de KNN préparées pour la fabrication des antennes*

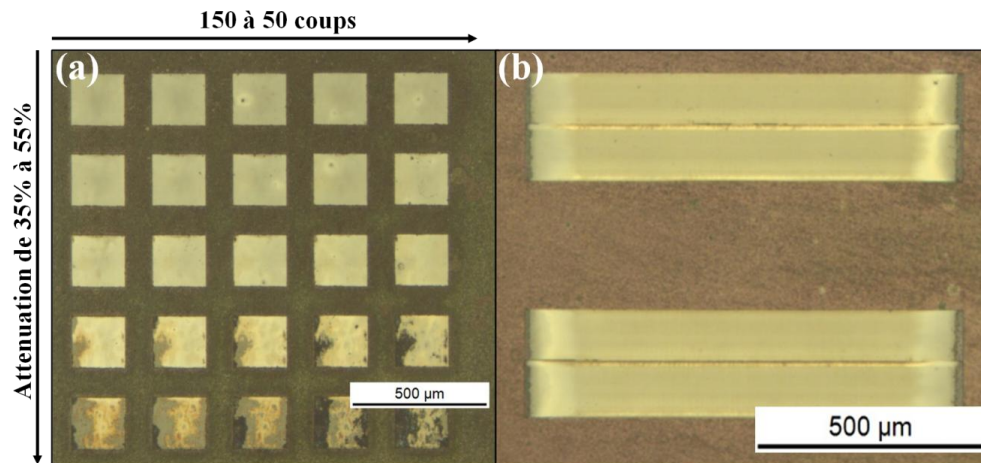
Il est important de noter que la caractérisation tient compte de la couche dans son intégralité, néanmoins, sur une surface de  $100 \times 10^6 \mu\text{m}^2$  déposée, l'antenne prévue ne comporte que 4 zones de  $320 \times 70 \mu\text{m}^2$  de KNN. Ainsi  $\sim 1\%$  de la couche est en réalité utilisée pour fabriquer l'antenne.

## **II.2 Procédé de microgravure laser**

Comme présenté lors des simulations de la topologie antennaire, à partir d'une couche mince recouvrant initialement l'ensemble du substrat, le matériau KNN doit être localisé afin de limiter les pertes globales de l'antenne [9], [101]. De nombreux oxydes, dont le KNN fait partie, présentent une stabilité chimique intéressante. Cette stabilité, généralement considérée comme un avantage, rend difficile la gravure chimique du matériau et nécessite l'utilisation d'autres techniques pour le confinement du matériau. Un procédé permettant d'ablater localement le matériau KNN, de manière sélective et contrôlée avec une précision micrométrique, est la technique de microgravure laser. La description détaillée de l'équipement est présentée en Annexe 11, associé aux spectres de transmittance des substrats nus et d'une couche de KNN déposée sur Saphir.

Dans un premier temps, il est nécessaire d'adapter les paramètres de gravure à notre besoin. Ainsi après une analogie avec la microgravure laser de KTN [101], l'énergie du laser a été fixée à 3 mJ. Afin de faciliter la gravure des motifs, une dimension d'impact de  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$  a été sélectionnée. Différents tests basés sur le nombre de tirs laser et l'atténuation optique du laser ont été engagés afin d'assurer la gravure sèche de la couche mince de KNN

sans détériorer le substrat sous-jacent. De premiers tests statiques ont été réalisés sur une couche de KNN de  $\sim 600$  nm d'épaisseur déposée sur substrat de saphir (Figure V.30(a)) en faisant varier le nombre de tirs de 150 à 50 par pas de 25 tirs (de gauche à droite sur la V.30(a)) et l'atténuation de l'énergie du laser de 35% à 55% par pas de 5% (de haut en bas sur la Figure V.30(a)).



*Figure V.30 : Image par microscopie optique des différents tests de microgravure laser du matériau KNN déposé sur saphir (a) en mode statique (b) en mode dynamique*

Ces tests ont été suivis de tests en mode « dynamique » (Figure V.30(b)) afin de s'approcher des conditions réelles de gravure de la couche. Lors de la gravure en mode « dynamique », un double balayage est nécessaire pour obtenir une gravure la plus propre possible et évacuer les suies produites lors du premier passage. Ainsi, il est préférable de réaliser deux passages de 50 tirs si un nombre total de 100 tirs est nécessaire. Un autre point que les tests en mode dynamique permettent d'identifier est le recouvrement lors de la gravure. Ici un recouvrement de  $20 \mu\text{m}$  sur une largeur d'impact de  $150 \mu\text{m}$  de côté a été sélectionné comme recouvrement minimal pour assurer la gravure propre. Ces différents tests ont permis d'établir les paramètres optimaux de la gravure sèche des couches minces de KNN sur saphir. Ces paramètres sont regroupés dans le Tableau V.3.

Ces paramètres ayant été optimisés sur substrats de saphir (transmittance optique =  $83,5 \%$  à  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ), lors de la gravure des couches minces de KNN sur substrats de MgO (transmittance optique =  $71,5 \%$  à  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ), les paramètres ont été à nouveau optimisés. En effet, dans les mêmes conditions que pour le saphir, le substrat de MgO était fortement détérioré après gravure du KNN (Figure V.31(b)). Différents tests ont donc été réalisés (Figure V.31(a)) afin d'obtenir des conditions permettant une gravure propre du KNN sur chacun des substrats. Elles sont présentées dans le Tableau V.3.



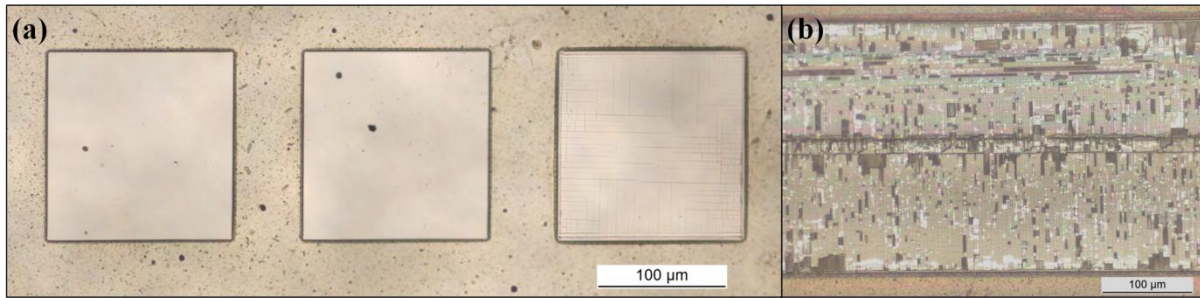


Figure V.31 : Image par microscopie optique des différents tests de gravure laser du matériau KNN déposé sur MgO (a) en mode statique adapté au MgO (b) en mode dynamique (paramètres de gravure du KNN déposé sur saphir)

Tableau V.3 : Paramètres de microgravure laser du KNN en fonction du substrat utilisé

Substrats	Saphir	MgO
Dimensions de l'impact ( $\mu\text{m}^2$ )	150 × 150	150 × 150
Energie du laser (mJ)	3	3
Nombre de tirs par passage	50	25
Atténuation (%)	35	45
Transmission (%) (1 – Atténuation)	65	55

Les conditions ayant été paramétrées, le logiciel *OptecCAD* couplé aux logiciels *autoCAD* et *Process Power* ont permis le dessin des motifs à graver et donc la microgravure du KNN afin de correspondre à la structure simulée. Un schéma simplifié (pas à l'échelle) est présenté Figure V.32(a). Les photographies par microscopie optique montrent la zone de KNN non ablatée (Figure V.32(b)) ainsi que le détail d'une zone complètement ablatée (Figure V.32(c)).

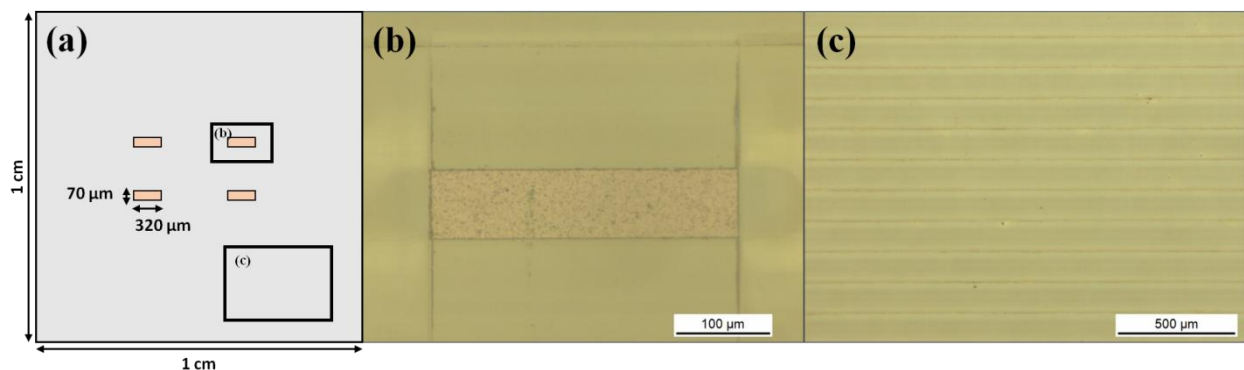


Figure V.32 : (a) Schéma des zones de KNN non ablatées sur les substrats après microgravure laser du KNN (b) photo d'une zone de KNN après microgravure laser (c) photo d'une zone du substrat sans KNN après sa gravure laser

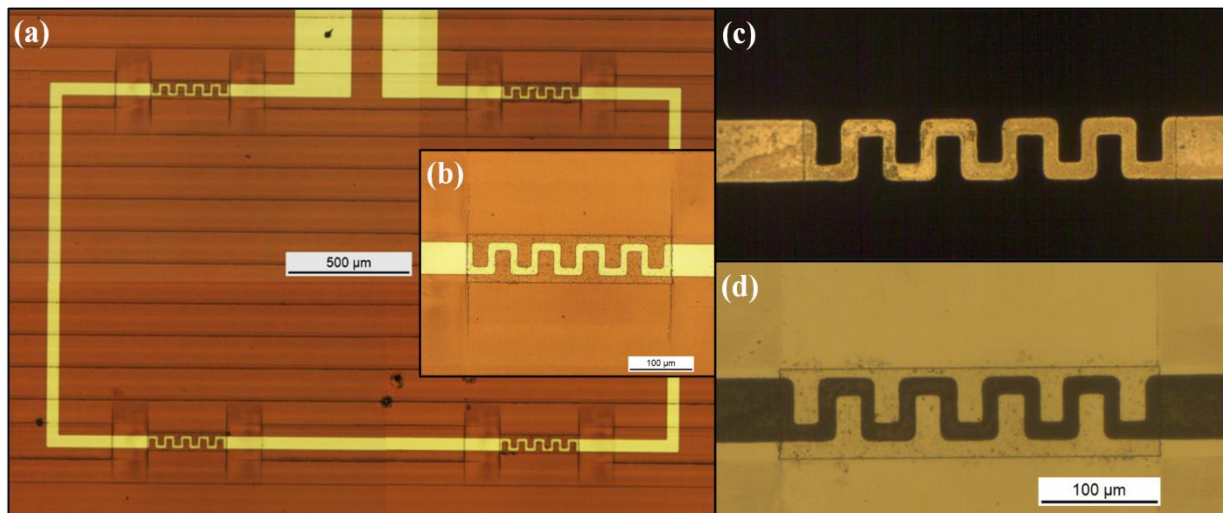


### **II.3 Photolithographie et gravure chimique**

Après la microgravure laser de la couche de KNN, le procédé de photolithogravure classiquement utilisé pour la réalisation des dispositifs dans le cadre de cette thèse et décrit dans le chapitre II a été utilisé, à savoir :

- une étape de métallisation (5 nm de titane + 2  $\mu\text{m}$  d'argent) ;
- une étape de photolithographie ;
- une étape de gravure successive de l'argent et du titane par voie humide.

La différence avec les dispositifs précédents provient du fait que les condensateurs interdigités doivent être alignés simultanément au niveau des 4 surfaces de KNN non-ablatées comme présenté Figure V.33 lors de l'étape de photolithographie.

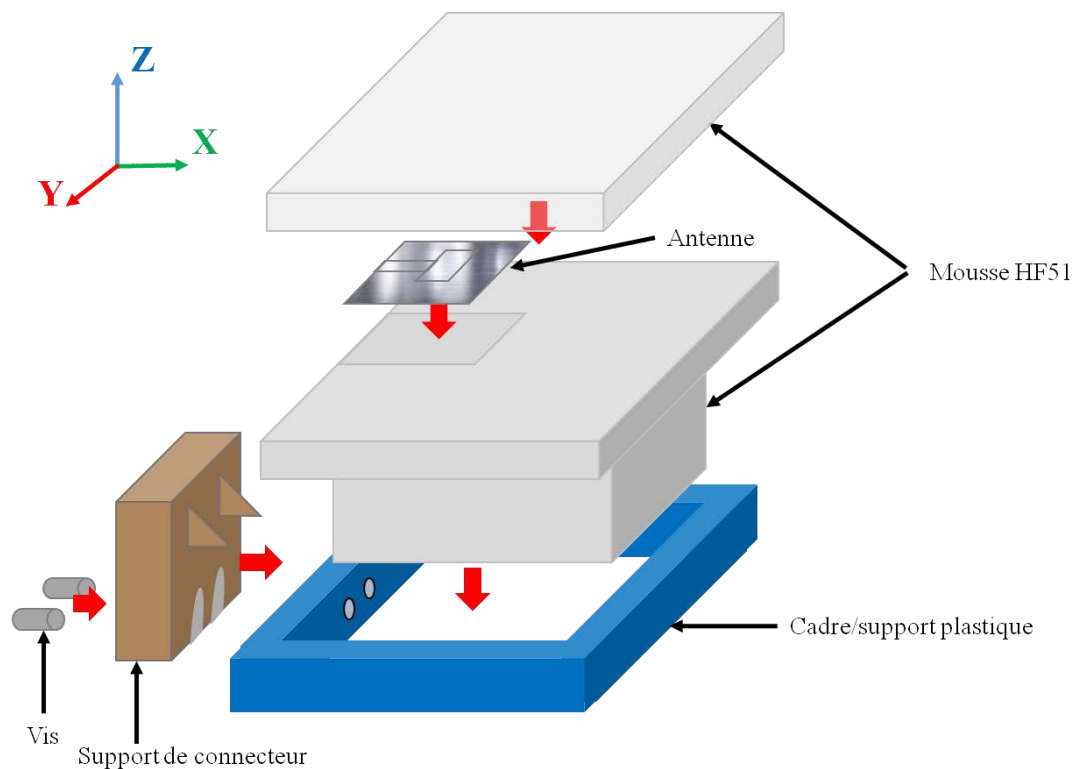


*Figure V.33 : Photos par microscopie optique de (a) l'élément rayonnant de l'antenne et (b) d'un condensateur imprimé sur le film de KNN avant gravure chimique du métal ; Photos par microscopie optique d'un condensateur imprimé sur le film de KNN après gravure chimique du métal (c) avec éclairage diascopique et (d) avec éclairage episcopique*

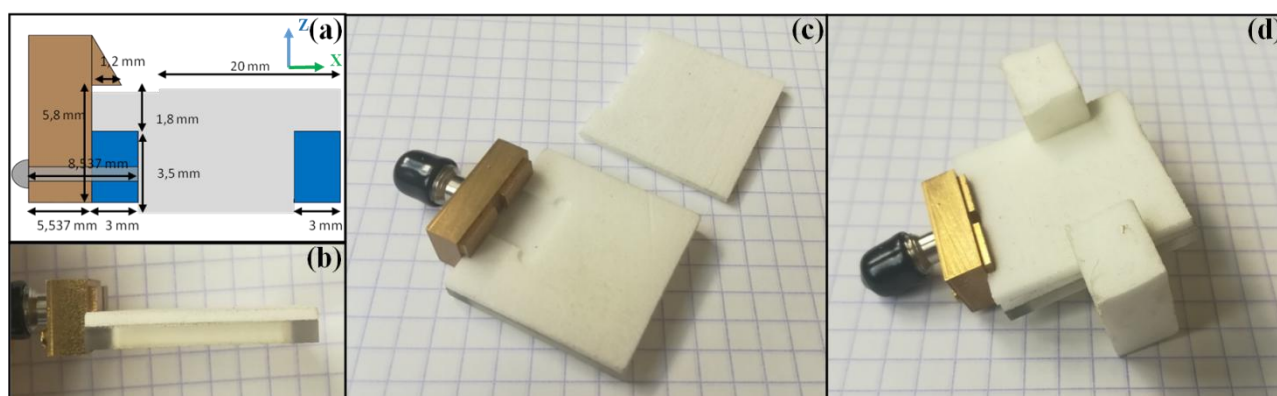
### **II.4 Support de mesure**

Pour la mesure en chambre anéchoïque, un support permettant de maintenir l'antenne a été réalisée à l'IETR de Rennes avec M. Xavier Morvan, suivant la structure présentée Figure V.34. Une mousse Rohacell HF51 est utilisée pour maintenir parfaitement l'antenne. La particularité de cette mousse est de présenter des propriétés diélectriques très proches de l'air [250], soit une permittivité  $\epsilon = 1,08$  et des pertes  $\tan\delta = 0,0021$  à 10 GHz. Un cadre en

plastique a été utilisé pour maintenir la mousse au connecteur. Une plaque de cette mousse est placée au-dessus et maintenue par des « pinces » en mousse (Figure V.35).



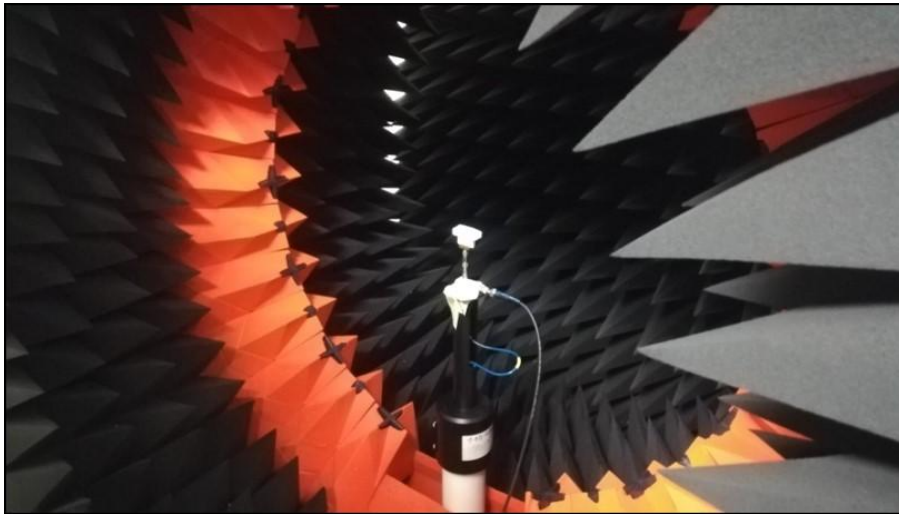
*Figure V.34 : Schéma (pas à l'échelle) du dispositif de maintien et de connexion de l'antenne pour la mesure en chambre anéchoïque*



*Figure V.35 : (a) Schéma (pas à l'échelle) des dimensions (vue de côté) et (b)(c)(d) photographies du dispositif de maintien et de connexion de l'antenne pour la mesure en chambre anéchoïque*

### III. Mesure de l'antenne

Les mesures des antennes ont été réalisées à l'IETR (pôle INSA de Rennes) avec le concours de M. Jérôme Sol dans une arche StarLab (Microwave Vision Group - MVG) (Figure V.36) entre 12 GHz et 18 GHz. Le gain de l'antenne et son coefficient de réflexion  $S_{11}$  sont mesurés.



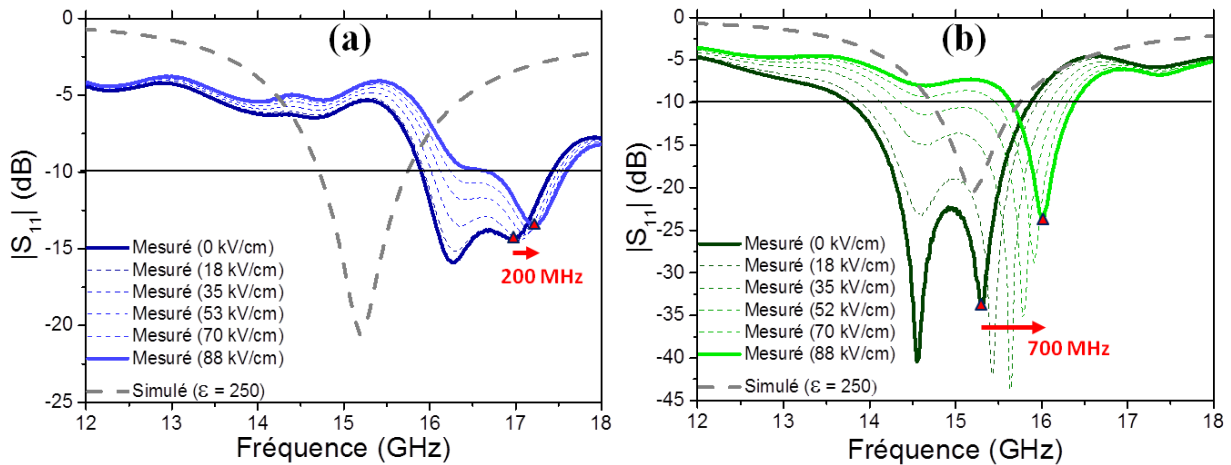
*Figure V.36 : Photographie de l'antenne dans son dispositif de maintien installé dans l'arche StarLab*

L'antenne\_KNN/Saphir présente une bande passante de 16,0 GHz à 17,4 GHz (pour  $S_{11} < -10$  dB), avec une valeur de  $S_{11}$  minimale égale à -16 dB (Figure V.37(a)). L'antenne\_KNN/MgO présente quant à elle une bande passante de 13,9 GHz à 15,9 GHz avec une valeur minimale largement inférieure à -25 dB, traduisant une meilleure adaptation à 50  $\Omega$  une fois les antennes connectées (Figure V.37(b)). Dans les deux cas la bande passante montre la présence de deux minimums d'adaptation. La présence du premier minimum, qui n'apparaît pas sur les résultats de simulation, diminue sous champ  $E_{bias}$ . Cette présence peut avoir pour origine le connecteur de l'antenne et son système-support. Aussi, pour les résultats de variations fréquentielles sous champ  $E_{bias}$  et le gain, uniquement le second minimum sera pris en compte.

L'antenne imprimée sur saphir, soumise à un champ électrique de 88 kV/cm, présente une faible agilité en fréquence avec une variation de 200 MHz (Figure V.37(a)). L'antenne imprimée sur substrat de MgO, quant à elle, présente une variation d'environ 700 MHz sous un champ  $E_{bias}$  de 88 kV/cm (Figure V.37(b)) soit une agilité de 4,5%, conforme aux simulations.

La mesure de l’antenne\_KNN/MgO, sans champ  $E_{bias}$ , présente une bande passante à des fréquences légèrement plus élevées que celles obtenues par simulation. Elle est cependant en accord avec celle obtenue sous champ  $E_{bias}$  maximum, associée à une permittivité du film ferroélectrique de 250. L’antenne\_KNN/Saphir présente, elle, une bande passante fortement décalée par rapport aux simulations. Si les valeurs de permittivité des couches, suivant la nature des substrats utilisés, peuvent être une explication à ces décalages fréquentiels, d’autres paramètres sont aussi à prendre en considération pour expliquer ce phénomène résultat (épaisseur de la couche, influence des propriétés diélectriques des substrats, ...).

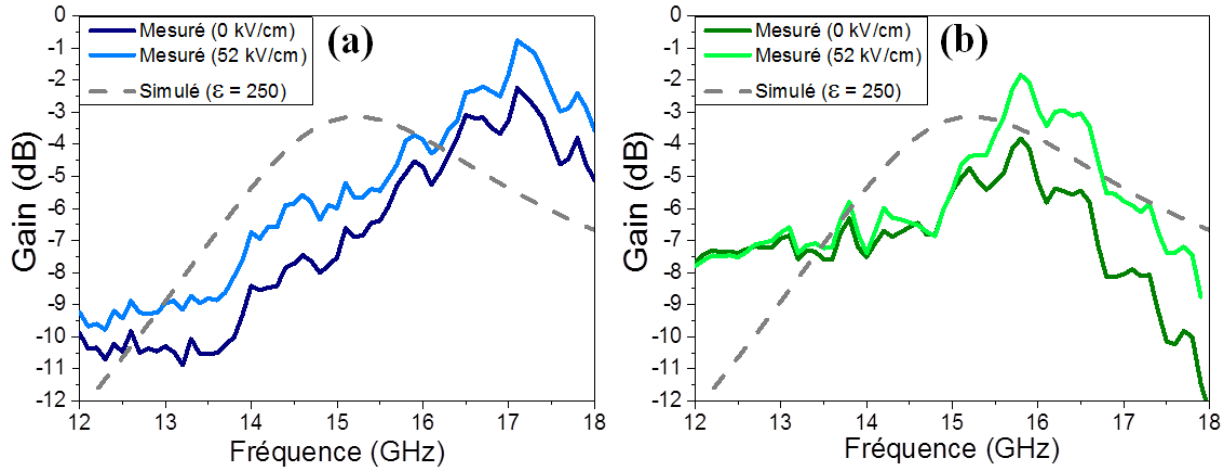
Des investigations complémentaires sur le matériau ferroélectrique et des rétro-simulations sont en cours avec l’objectif de mieux appréhender ce décalage en fréquence et la présence du premier minimum au sein de la bande passante.



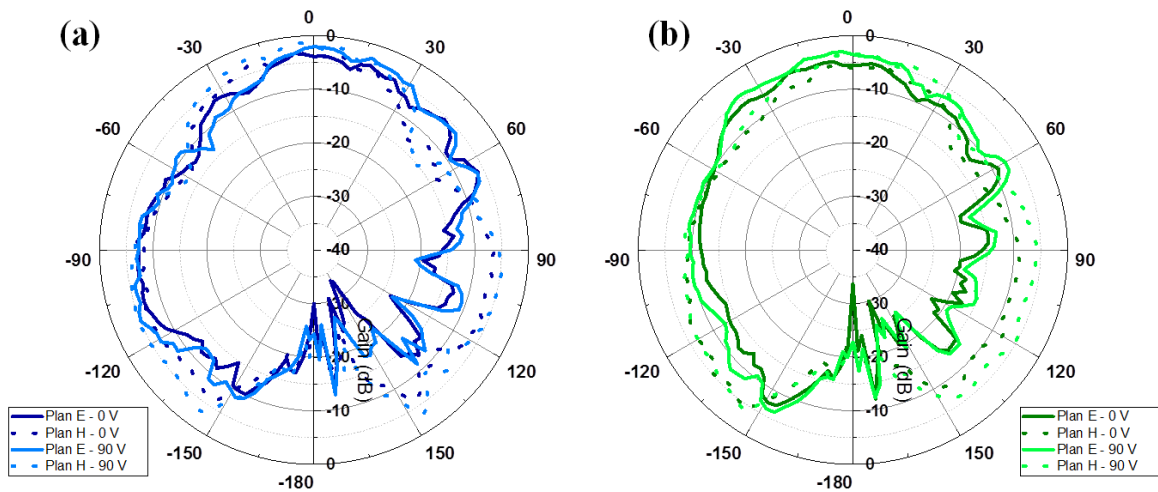
*Figure V.37 : Evolution du coefficient de réflexion  $S_{11}$  pour (a) Antenne KNN/Saphir et (b) Antenne KNN/MgO en fonction du champ  $E_{bias}$  appliqué*

Les mesures de gain en fonction de la fréquence (dans la direction du rayonnement maximum) sont présentées Figure V.38, ainsi que dans les plans E et H (Figure V.39) aux fréquences d’adaptation optimale (17,0 GHz pour antenne\_KNN/Saphir et 15,3 GHz pour antenne\_KNN/MgO). Dans les deux cas, un gain proche de celui estimé par simulation (~ -4 dB) a été obtenu. Des gains supérieurs à -1 dB et -2 dB ont même été atteints aux fréquences de fonctionnement des deux antennes, antenne\_KNN/Saphir et antenne\_KNN/MgO respectivement. Les diagrammes de rayonnement des antennes dans les plans E et H (Figure V.39) ne présentent pas de directivité particulière. Cette caractéristique n’avait pas été visée lors de la conception de l’antenne. La présence du connecteur métallique, non pris en compte lors des simulations, peut impacter les diagrammes de rayonnement. La faible directivité des

antennes ainsi que leurs petites dimensions ( $L_a = 1,5$  mm et  $W_a = 2,5$  mm) par rapport à la longueur d'onde de travail ( $\lambda \approx 20$  mm à une fréquence proche de 15 GHz) explique les faibles valeurs de gain mesurées. Ces valeurs restent néanmoins du même ordre de grandeur de ceux reportés sur les antennes agiles intégrant des matériaux ferroélectriques en couche mince [150], [151], [153]-[155].



*Figure V.38 : Gains mesurés en fonction de la fréquence dans la direction du rayonnement maximum de (a) Antenne KNN/Saphir et (b) Antenne KNN/MgO*



*Figure V.39 : Diagrammes de rayonnement mesurés dans le plan E et dans le plan H, avec et sans  $E_{bias}$  de (a) Antenne KNN/Saphir (17,0 GHz) et (b) Antenne KNN/MgO (15,3 GHz)*

## Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, les résultats de simulation d’une antenne miniature et reconfigurable ont tout d’abord été présentés. Ils permettent d’appréhender les performances d’une antenne miniature reconfigurable intégrant le matériau KNN. Cette antenne présente une agilité de  $\sim 4,5\%$  sous un champ de 80 kV/cm, et donc devient concurrentielle aux solutions antennaires intégrant des matériaux ferroélectriques [153], notamment basées sur le matériau BST, employé depuis longtemps pour ce type d’applications. Le procédé de fabrication des antennes imprimées sur substrats de saphir et MgO a ensuite été détaillé. Dans cette seconde partie, une attention particulière a été portée sur les étapes différant de celles utilisées pour la fabrication des dispositifs de caractérisation, tel que le confinement par ablation laser. Enfin, les mesures hyperfréquences des antennes ont été présentées, montrant des performances cohérentes avec celles attendues par simulation pour l’antenne imprimée sur substrat de MgO. Une agilité de la fréquence de fonctionnement de l’antenne de 700 MHz a été mise en évidence sous  $E_{bias}$  avec un gain supérieur à -2 dB.

L’utilisation du substrat de MgO a ainsi permis l’obtention d’une antenne agile comparativement à celle imprimée sur substrat de saphir. Ces résultats confirment la pertinence du substrat MgO dans l’obtention d’une meilleure reproductibilité et d’une meilleure agilité des couches minces de KNN.

D’autres perspectives à ce travail sont aussi envisagées afin d’améliorer encore l’agilité des antennes intégrant le matériau KNN. D’une part, la réalisation d’une structure avec des gaps plus étroits peut être envisagée. D’autre part, la réalisation d’une antenne en structure métal-isolant-métal (MIM), peut, tel qu’expliqué dans le chapitre I, contribuer à l’augmentation du champ  $E_{bias}$  au sein du matériau, augmentant ainsi sa polarisation. Li *et al.* par exemple, ont reporté une agilité en fréquence de 1% (autour de 15 GHz) avec une antenne à structure coplanaire intégrant des condensateurs interdigités [153], et une agilité égale à 27,3% (autour de 6 GHz) avec une antenne à configuration proche de la technologie MIM [154], [155]. Ce fort accroissement est en partie dû à l’augmentation du nombre de condensateurs à capacité variable et à la sophistication de la structure, mais aussi à la possibilité qu’offre la technologie MIM d’accroître de manière conséquente le champ électrique appliqué au sein du matériau ferroélectrique (un facteur 10).

Afin de réaliser une antenne agile à base de condensateurs à capacité variable en technologie MIM, des études sur le dépôt de platine sur substrat de saphir et de MgO par

pulvérisation cathodique sont actuellement en cours. Ces études ont pour objectif l'obtention de couches de platine fortement orientées afin de favoriser une croissance également orientée du matériau ferroélectrique à sa surface. Par la suite, les propriétés et l'agilité du matériau ferroélectrique sous fort champ bias devront être étudiées sans négliger le caractère anisotrope du matériau et la présence d'importants courants de fuite. Ceci renforce l'importance du travail à développer en s'appuyant sur la technique de dépôt par pulvérisation cathodique RF, technique pouvant limiter ces pertes grâce à la qualité de l'état de surface et de la densité des couches. Enfin, une étude sur différents dopants sera à engager afin de diminuer ces courants de fuite et améliorer les caractéristiques diélectriques du matériau KNN à température ambiante, assurant une forte miniaturisation et une reconfigurabilité accrue des antennes élaborées, aussi bien en structure MIM qu'en structure coplanaire.

Enfin, une augmentation du gain, encore faible pour certaines applications, pourrait être obtenue par la fabrication d'antennes de plus grandes dimensions, ou encore par le développement de réseaux d'antennes.

**CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES**





Cette thèse a été effectuée dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) et l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes (IETR), avec le soutien financier de la Direction Générale de l'Armement (DGA) et de la région Bretagne.

Ce travail s'inscrit dans le contexte du développement de dispositifs miniatures agiles en hyperfréquences à base de matériaux ferroélectriques sans plomb. Très peu d'études en hyperfréquences sont rapportées dans la littérature sur le matériau  $K_xNa_{1-x}NbO_3$ , qui fait l'objet de notre étude, *a fortiori* en couches minces.

L'objectif de ces travaux était l'élaboration de couches minces dans le système K-Na-Nb-O (KNN), en phase perovskite et bronze de tungstène quadratique, et leur intégration dans des antennes miniature et reconfigurables.

Au cours de cette thèse nous avons utilisé deux méthodes de dépôt, l'ablation laser (PLD), antérieurement utilisée au laboratoire pour le dépôt d'oxydes ferroélectriques, en particulier de niobates, dont quelques études préliminaires sur le système KNN, et la pulvérisation cathodique qui n'avait pas encore été mise en œuvre au laboratoire pour cette famille de matériaux.

Des couches minces de KNN en phase perovskite ont tout d'abord été déposées par PLD.

Une première étude, sur différentes compositions du matériau (différents rapports K/Na), déposé sur saphir, a montré que de meilleures propriétés diélectriques en hyperfréquences étaient obtenues avec la composition de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ . En effet, avec cette composition, une permittivité  $\epsilon_r$  et des tangentes de pertes  $\tan\delta$  égales à 360 et 0,35 respectivement ont été extraites à 10 GHz des mesures de dispositifs dédiés à la caractérisation (lignes de transmission). De plus, une agilité en fréquence de 15% a pu être mise en évidence sous un champ de 80 kV/cm sur résonateur à stub. A partir de cette étude, la composition citée plus haut a été sélectionnée pour le reste de ce travail.

Les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des matériaux sont intimement liées à la structure du matériau et à son anisotropie, induisant un rôle important de l'orientation des couches minces mais également de la qualité structurale associée. En effet, à partir des premiers résultats de nos travaux, le rôle de la qualité structurale des couches minces, induite

par le substrat, s'est avérée jouer un rôle sur les propriétés diélectriques. Ainsi, les propriétés diélectriques de KNN ont été étudiées en comparant les caractéristiques de couches déposées sur deux types de substrats monocristallins, le saphir R et le (100) MgO. Ces deux substrats sont adaptés aux applications en hyperfréquences. Néanmoins, si le saphir présente de meilleures propriétés mécaniques et une meilleure stabilité chimique pour la fabrication de dispositifs, le MgO, quant à lui, présente des paramètres de mailles proches de ceux du KNN, permettant l'obtention d'une croissance épitaxiale des couches. La croissance épitaxiale n'a pas montré d'influence significative sur la permittivité et les pertes par rapport aux couches texturées sur saphir R. Cependant, la meilleure qualité de l'ordre structural a permis une amélioration de l'agilité jusqu'à 20% sous un champ électrique modéré de 90 kV/cm.

Lors du dépôt de KNN sur MgO, une diffusion de MgO au sein de la couche a été mise en évidence par analyse SIMS. Une étude antérieure, menée au laboratoire dans le système K-Ta-Nb-O (KTN), avait montré que cette diffusion permettait une diminution des pertes diélectriques. Un échantillon de KNN dopé avec du MgO et déposé sur saphir a donc été réalisé afin de discriminer l'influence de la diffusion de celle de la croissance épitaxiale sur les propriétés diélectriques. Contrairement à ce qui avait été observé dans le système KTN, la présence de MgO au sein de la couche a montré une détérioration des propriétés diélectriques en hyperfréquences. Le MgO ne se présentant donc pas comme un dopant bénéfique pour ce type d'application et le mécanisme n'est pas comparable à celui du système KTN. Dans les deux systèmes chimiques, il n'a pas été possible de déterminer à ce stade où se localise le MgO (dans la maille, aux joints de grains, etc.), ce qui ne permet pas à ce jour d'apporter d'explication à cette différence de comportement.

Les échantillons ont par la suite été caractérisés en hyperfréquences et en température, de 20°C à 240°C. La transition polymorphique diffuse entre les symétries orthorhombique et tétragonale ( $T_{O-T}$ ) du KNN en structure perovskite a été mise en évidence autour de 200°C. Cette transition, connue à basse fréquence pour exalter les propriétés du matériau, montre un comportement similaire en hyperfréquences avec une importante diminution des pertes et une augmentation de la permittivité jusqu'à une valeur de  $\epsilon_r \approx 1000$ . De plus, une augmentation de l'agilité a été observée en s'approchant de cette transition. Au travers de l'étude des différents échantillons, plusieurs points ont pu être soulevés quant aux effets de l'épitaxie et du dopage par MgO. La croissance épitaxiale a montré une augmentation plus diffuse des propriétés diélectriques avec la température, la présence de MgO a entraîné une diminution de la température de transition  $T_{O-T}$  telle qu'observée dans la littérature sur céramiques.

Une comparaison des propriétés diélectriques des matériaux KTN et KNN, notamment au regard de la stabilité en température, a été menée. Elle a montré que si, à ce stade, le matériau KTN est plus intéressant pour des applications en hyperfréquences avec, à température ambiante, une permittivité et une agilité supérieure, le potentiel identifié du matériau KNN suggère qu'une optimisation du matériau pourrait permettre d'obtenir des propriétés diélectriques supérieures à celles de KTN.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'obtention de la phase bronze de tungstène quadratique (TTB) dans le système KNN. Cette structure cristalline, permet d'espérer des propriétés ferroélectriques de la phase, et d'envisager de larges possibilités d'optimisation par dopage ou substitution. Des études antérieures ont été menées au laboratoire dans d'autres systèmes tels que K-Nb-O et KTN, ainsi qu'une étude préliminaire dans le système KNN. Au cours de cette thèse, la phase TTB pure a été déposée par ablation laser sur différents substrats afin d'obtenir une croissance orientée et/ou de permettre différentes caractérisations spécifiques. A ce stade de l'étude, il n'a pas été possible d'affirmer ou d'infirmer avec certitude si la phase présentait des propriétés ferroélectriques. Néanmoins, les caractérisations à basses et hautes fréquences ont montré une permittivité élevée ( $\epsilon_r \approx 200$  à 10 kHz et  $\epsilon_r \approx 130$  à 10 GHz) compatible avec celle d'un matériau ferroélectrique, spécialement s'il présente une température de Curie éloignée de la température ambiante. Les différentes analyses (par spectroscopie RAMAN et mesures diélectriques en température) n'ont pas permis d'identifier de transition de phase entre -200°C et 600°C. En conséquence, s'il existe une température de Curie, elle se trouve éloignée de la température ambiante. Il s'agit ici des premières caractérisations diélectriques et RAMAN de la phase TTB dans le système KNN.

Enfin, en vue de comparer la microstructure des films et de tendre vers une méthode déjà bien implantée industriellement, la préparation de couches minces de KNN, en structures perovskite et TTB, a été initiée par pulvérisation cathodique radiofréquence. Alors que la PLD le permet aisément, au détriment peut-être de la qualité de surface, la nécessité du fort enrichissement des cibles en alcalins, pour obtenir la phase perovskite stœchiométrique, a entraîné une instabilité de la cible, résultant en une mauvaise reproductibilité des dépôts par pulvérisation. Néanmoins, des conditions ont été établies pour le dépôt lui-même, permettant d'obtenir des couches lisses et fortement orientées sur saphir R. Les cibles visant à obtenir la phase TTB ne nécessitent pas d'être enrichies, ainsi elles ont pu être frittées par *Spark Plasma Sintering* et des couches lisses ont été obtenues de façon reproductible et caractérisées en

hyperfréquences montrant des valeurs de permittivité  $\epsilon_r \approx 90$  à 10 GHz. Ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues sur les couches préparées par PLD. Une étude complémentaire, nécessaire pour ajuster la composition de la phase obtenue par pulvérisation cathodique en augmentant la teneur en alcalins, est en cours.

Les résultats de ces différentes études sur le matériau, incluant la réalisation des dispositifs tels que des résonateurs à stub et des lignes de transmission dédiés aux caractérisations hyperfréquences et à la mise en évidence de l'agilité, ont permis d'aborder la conception et la réalisation d'antennes miniatures reconfigurables à partir de condensateurs interdigités à capacité variable intégrant des films de KNN déposés sur substrats de saphir R et de (100)MgO, afin d'identifier les difficultés de mise en œuvre et/ou l'influence des substrats sur les performances des antennes réalisées. Les résultats numériques et expérimentaux ont démontré la compétitivité du matériau KNN dans ce domaine, notamment comparativement au matériau  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  étudié depuis de nombreuses années pour ce type d'applications. L'échantillon imprimé sur substrat de MgO a permis l'obtention d'une antenne agile en fréquence (700 MHz sous un champ externe de 88 kV/cm), avec un gain allant jusqu'à -2 dB aux fréquences de fonctionnement visées.

Ces différentes études ont ouvert des perspectives sur l'optimisation du matériau KNN et la conception de dispositifs antennaires pour envisager de futures applications en hyperfréquences :

- Les études en température ont démontré le fort potentiel du matériau KNN perovskite pour ce type d'applications. Diminuer les températures de transition de phases, à savoir la transition polymorphique O-T ou même la température de Curie, vers une température plus proche de la température ambiante permettrait d'augmenter la permittivité du matériau, jusqu'à des valeurs de 1000 voire supérieures, ainsi que l'agilité de manière conséquente. Pour cela, la littérature a pu déjà montrer que l'utilisation du dopage ou de la substitution dans le système KNN était une solution. De plus, une modification de la composition pourrait permettre une diminution des pertes diélectriques ou des courants de fuite, problèmes récurrents dans le cas de KNN. Des caractérisations diélectriques en fonction de différents dopages sont donc envisagées, en particulier par la maîtrise des dépôts de KNN par ablation laser en tant qu'étape de cartographie de compositions.

- Approfondir l'étude de la phase TTB dans le système KNN, notamment sur ses potentielles propriétés ferroélectriques et sa structure, apportera des réponses aux questions

ouvertes sur cette phase. De plus, de par sa structure un grand nombre de substitutions ou dopages sont possibles. Bien que pour l'instant la phase TTB n'ait pas démontré des propriétés intéressantes pour obtenir la reconfigurabilité des dispositifs, un travail d'optimisation de la composition de cette phase pourrait ici permettre d'obtenir des propriétés ferroélectriques à température ambiante, préalable nécessaire à des applications en hyperfréquences. La littérature permet déjà de s'orienter vers certains dopants, tels que le lithium, le manganèse et le baryum.

- Si la structure antennaire coplanaire peut encore être optimisée, le transfert vers une technologie Métal-Isolant-Métal (MIM) est envisagé pour accroître le champ appliqué au matériau et ainsi l'agilité du dispositif. Pour cela, une étude du dépôt sur platine, afin de servir d'électrode tout en permettant une croissance orientée des couches, a déjà débuté au laboratoire. Néanmoins, il reste crucial de travailler sur le matériau lui-même et notamment sur la méthode de dépôt. Bien que l'ablation laser soit une méthode très adaptée à la préparation de matériaux complexes et à la croissance orientée des couches, d'autres méthodes peuvent être envisagées pour un transfert plus aisé vers l'industrialisation, ou pour l'obtention de couches plus lisses et plus denses. Ces deux derniers points sont importants pour faciliter la réalisation d'antennes agiles intégrant des structures MIM.

- Ainsi, la préparation de couches minces par pulvérisation cathodique et par dépôt en solution est en cours au laboratoire. Pour les deux méthodes, des conditions de dépôt ont pu être identifiées. Concernant la pulvérisation cathodique, un travail s'impose sur les cibles, nécessaire pour obtenir une bonne reproductibilité des couches. Des pistes sur l'enrichissement et le frittage ont été établies. Par voie de spin coating à partir de la voie polymères type citrates, des couches ont été obtenues mais avec une composition excédentaire en alcalins et présentant une moins bonne orientation préférentielle que par ablation laser ou pulvérisation cathodique (travaux de stage de Master 1 de Maxime Lopez). Une optimisation du procédé de préparation des couches est sans doute à prévoir, néanmoins la fabrication des dispositifs destinés à la caractérisation en hyperfréquences, et la mesure de ces derniers, sont prévues afin d'explorer l'influence de la technique de dépôts en vue des applications.

- Par ailleurs, le matériau KNN est connu pour présenter de forts coefficients piézoélectriques et pyroélectriques. Des mesures piézoélectriques n'ont pas pu être réalisées au cours de cette thèse malgré les essais réalisés au laboratoire GREMAN, en raison de forts courants de fuite. Le dopage envisagé pour diminuer les pertes diélectriques peut également contribuer à diminuer ces courants de fuite. Poursuivre l'étude des couches minces de KNN

piézoélectriques présente un autre volet particulièrement intéressant de ces matériaux en vue d'autres types d'applications (conversion d'énergie ou MEMS par exemple).

# **ANNEXES**





## Annexe 1 : Fiches JCPDS

## 00-061-0315

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>  
 Empirical Formula: K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> Weight %: K11.37 Na6.69 Nb54.03 O27.91  
 Atomic %: K10.00 Na10.00 Nb20.00 O60.00 Compound Name: Potassium Sodium Niobium Oxide

Radiation: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.5405Å Filter: Ge Mono d-Spacing: Diff. Cutoff: 17.70  
 Intensity: Diffractometer

SYS: Monoclinic SPGR: Pm (6)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 4.00462(4)Å AuthCell b: 3.94464(3)Å AuthCell c: 4.00200(5)Å  
 AuthCell  $\beta$ : 90.3327(5) $^\circ$  AuthCell Vol: 63.22Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 1.00 AuthCell MolVol: 63.22 ]  
 Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 0.999 a/b: 1.015 c/b: 1.015 ] Density [ Dcalc: 4.517g/cm<sup>3</sup> ]  
 SS/FOM: F(30) = 65.8(0.0093, 49) Temp: 298.000K (Author provided temperature)

Space Group: Pm (6) Molecular Weight: 171.95  
 Crystal Data [ XtlCell a: 4.005Å XtlCell b: 3.945Å XtlCell c: 4.002Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00 $^\circ$  XtlCell  $\beta$ : 90.33 $^\circ$   
 XtlCell  $\gamma$ : 90.00 $^\circ$  XtlCell Vol: 63.22Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 1.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.999 a/b: 1.015 c/b: 1.014 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 3.945Å RedCell b: 4.002Å RedCell c: 4.005Å RedCell  $\alpha$ : 90.33 $^\circ$   
 RedCell  $\beta$ : 90.00 $^\circ$  RedCell  $\gamma$ : 90.00 $^\circ$  RedCell Vol: 63.22Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Optical Activity, Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

Pearson: mP5.00 Subfile(s): Ceramic (Ferroelectric), Inorganic, Primary Pattern Entry Date: 03/15/2010  
 Last Modification Date: 01/12/2013

## References:

## Type DOI Reference

Primary Reference Tellier, J., Inst. Jozef Stefan, Ljubljana, Slovenia. Private Communication (2009).  
 Unit Cell "Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites." Tellier, J., Malic, B., Dkhil, B., Jenko, D., Cilensek, J., Kosec, M. Solid State Sci. 11, 320 (2009).

Database Comments: Sample Preparation: Prepared by the solid-state reaction of "Na Nb O<sub>3</sub>" and "K Nb O<sub>3</sub>" and annealed for 4 hours at 1373 K. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K.

d-Spacings (34) - 00-061-0315 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$  1.54056Å

2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*
22.1897	4.002830	67	1	0	0		51.6178	1.769250	19	1	2	0		71.1514	1.324010	13	2	2	1	
22.5197	3.944910	24	0	1	0		56.2672	1.633580	46	-2	1	1		71.7159	1.314970	3	0	3	0	
31.4870	2.838890	28	-1	0	1		56.5090	1.627160	33	2	1	1		74.7986	1.268230	21	-3	0	1	
31.6570	2.824030	20	1	0	1		56.7829	1.619960	14	-1	2	1		75.0949	1.263960	38	3	1	0	
31.8260	2.809420	100	1	1	0		56.9102	1.616640	22	1	2	1		76.1378	1.249220	20	1	3	0	
39.0573	2.304310	3	-1	1	1		65.7231	1.419580	11	-2	0	2		79.2853	1.207340	6	-3	1	1	
39.2033	2.296060	<1	1	1	1		66.1516	1.411420	10	2	0	2		79.5712	1.203720	3	3	1	1	
45.2626	2.001770	89	2	0	0		66.4962	1.404940	50	2	2	0		80.4809	1.192390	2	-1	3	1	
45.9786	1.972250	33	0	2	0		70.4054	1.336200	4	-2	1	2		83.9110	1.152160	11	-2	2	2	
50.8369	1.794580	15	-2	0	1		70.4853	1.334880	9	3	0	0		84.3110	1.147710	12	2	2	2	
51.0729	1.786840	20	2	0	1		70.8378	1.329100	1	2	1	2								
51.1216	1.785250	18	2	1	0		70.9477	1.327310	14	-2	2	1								

01-076-0977

Feb 26, 2015 2:21 PM (Izenkhri)

Status Primary QM: Blank Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: K4 Nb6 O17  
 Empirical Formula: K4 Nb6 O17 Weight %: K15.86 Nb56.55 O27.59 Atomic %: K14.81 Nb22.22 O62.96  
 ANX: A4B6X17 Compound Name: Potassium Niobium Oxide  
 Common Name: tetrapotassium hexaniobium oxide

Radiation: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 3.02

SYS: Orthorhombic SPGR: P21nb (33)

Author's Cell [ AuthCell a: 7.83Å AuthCell b: 33.20999Å AuthCell c: 6.46Å AuthCell Vol: 1679.82Å<sup>3</sup>

AuthCell Z: 4,00 AuthCell MolVol: 419,95 ]

Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 0.825 a/b: 0.236 c/b: 0.195 ]

Density [ Dcalc: 3.898g/cm<sup>3</sup> Dstruc: 3.9g/cm<sup>3</sup> SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 36)

Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.147

Space Group: P21nb (33) Molecular Weight: 985.82

Crystal Data [ XtiCell a: 7.830Å XtiCell b: 33.210Å XtiCell c: 6.460Å XtiCell  $\alpha$ : 90.00° XtiCell  $\beta$ : 90.00°

XtiCell  $\gamma$ : 90.00° XtiCell Vol: 1679.82Å<sup>3</sup> XtiCell Z: 4,00 ]

Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.825 a/b: 0.236 c/b: 0.195 ]

Reduced Cell [ RedCell a: 6.460Å RedCell b: 7.830Å RedCell c: 33.210Å RedCell  $\alpha$ : 90.00°

RedCell  $\beta$ : 90.00° RedCell  $\gamma$ : 90.00° RedCell Vol: 1679.82Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Optical Activity, Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

Pearson: oP108.00 Subfile(s): ICSD Pattern, Inorganic, Ionic Conductors Entry Date: 07/26/2010

Last Modification Date: 01/17/2013 Cross-Ref PDF #'s: 00-031-1064 (Primary)

## References:

Type	DOI	Reference
------	-----	-----------

Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004).
-------------------	--	--

Structure		"Mecanisme d'hydratation des niobates alcalins lamellaires de formule A4 Nb4 O17 (A=K,Rb,Cs)". Gasperin, M., le Bihan, M.T. J. Solid State Chem. 43, 346 (1982).
-----------	--	--

Database Comments: ANX: A4B6X17. Analysis: K4 Nb6 O17. Formula from original source: K4 Nb6 O17. ICSD Collection Code: 35030. Calculated Pattern Original Remarks: Cell of Rb4-compound with 3(H2 O): 7.83, 39.06, 6.57, cf. 14224. Cell of K2 Rb2-compound with 5(H2 O): 7.84, 41.75, 6.60. Cell of Rb4-analogue: 7.85, 34.11, 6.51, cf. 38040. Cell of K4-compound with 3(H2 O): 7.78, 37.60, 6.46. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. Significant Warning: 12%<R factor (for single crystal). Reported displacement parameters on non H atoms are outside the range 0.001<U<0.1. Ueq=0.012 used in the calculation. Wyckoff Sequence: a27(P21NB). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (198) - 01-076-0977 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$  1.54056Å

2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*
5.3176	16.605000	32	0	2	0		29.8601	2.989760	59	2	5	1	
10.6468	<b>8.302500</b>	999	0	4	0		30.0229	2.973920	166	1	1	2	
12.4881	7.082120	201	1	2	0		30.2347	<b>2.953560</b>	475	0	10	1	
13.9543	6.341150	16	0	1	1		30.7553	2.904740	9	0	5	2	
14.7016	6.020440	15	0	2	1		30.9943	2.882890	30	1	3	2	
15.5431	5.696360	183	1	4	0		31.1951	<b>2.864790</b>	532	2	6	1	
15.8708	5.579460	74	0	3	1		31.8223	2.809740	3	1	4	2	
15.9991	5.535000	12	0	6	0		32.0567	2.789730	14	0	6	2	
17.3791	5.098470	280	0	4	1		32.3694	2.763490	63m	0	12	0	
17.9858	4.927830	18	1	1	1		32.3694	2.763490	m	1	10	1	
18.5754	4.772720	12	1	2	1		32.7144	2.735130	71m	0	11	1	
19.1495	4.630920	19	0	5	1		32.7144	2.735130	m	2	7	1	
19.5199	4.543870	32	1	3	1		32.8595	2.723380	26	1	5	2	
19.6251	4.519760	12	1	6	0		33.5362	2.669960	4	0	7	2	
20.7729	4.272540	31	1	4	1		34.0890	2.627920	2	1	6	2	
21.1196	4.203170	14	0	6	1		34.3829	2.606120	60m	1	12	0	
21.3868	4.151250	3	0	8	0		34.3829	2.606120	m	2	8	1	
22.2848	3.985960	5	1	5	1		34.7651	2.578340	27m	1	11	1	
22.6941	3.915000	11	2	0	0		34.7651	2.578340	m	3	2	0	
23.3249	3.810520	282	2	2	0		35.2512	2.543890	47m	0	8	2	
24.0099	3.703330	3	1	6	1		35.2512	2.543890	m	0	12	1	
24.2469	3.667670	8	1	8	0		35.4143	2.532550	9	2	10	0	
25.1278	3.541060	271	2	4	0		35.4935	2.527080	14	1	7	2	
25.4842	3.492340	4	0	8	1		36.0176	2.491500	35m	2	0	2	
25.9092	3.438010	47	1	7	1		36.0176	2.491500	m	3	4	0	
26.7388	3.331250	9	2	1	1		36.4348	2.463920	43	2	2	2	
27.1470	3.282080	28	2	2	1		36.9552	2.430410	14m	0	9	2	
27.5933	3.230000	351	0	0	2		36.9552	2.430410	m	2	3	2	
27.7261	3.214830	111	0	1	2		37.1295	2.419400	10m	1	12	1	
27.8904	3.196270	250m	1	8	1		37.1295	2.419400	m	3	0	1	
27.8904	3.196270	m	2	6	0		37.2228	2.413550	5	3	1	1	
28.7261	3.105150	163m	0	3	2		37.6628	2.386360	58	2	4	2	
28.7261	3.105150	m	2	4	1		37.8397	2.375610	29m	0	13	1	
29.1849	3.057370	4	1	10	0		37.8397	2.375610	m	0	14	0	
29.6525	3.010220	68	0	4	2		38.0306	2.364120	7	3	3	1	

Pattern : 01-070-2011		Radiation = 1.540598		Quality : Calculated		
<p><b>KTa<sub>0.77</sub>Nb<sub>0.23</sub>O<sub>3</sub></b></p> <p>Potassium Tantalum Niobium Oxide</p>		<p><b>2th</b></p> <p>22.235 31.649 39.021 45.368 51.083 56.370 66.102 70.686 75.144 79.513 83.820 88.092</p>	<p><b>i</b></p> <p>669 999 42 300 226 314 145 88 109 19 40 32</p>	<p><b>h</b></p> <p>1 1 1 2 2 2 2 2 3 3 2 3</p>	<p><b>k</b></p> <p>0 1 1 0 1 1 2 2 1 1 2 2</p>	<p><b>l</b></p> <p>0 0 1 0 0 1 0 1 0 1 2 0</p>
<p>Lattice : Cubic</p> <p>S.G. : Pm-3m (221)</p> <p>a = 3.99485</p>		<p>Mol. weight = 247.79</p> <p>Volume [CD] = 63.75</p> <p>Dx = 6.454</p> <p>l/cor = 12.23</p>		<p>Z = 1</p>		
<p>ICSD collection code: 006122</p> <p>Temperature factor: ATF</p> <p>Cancel:</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Abrahams, S.C., Bernstein, J.L., Ferroelectrics, volume 6, page 247 (1974)</p> <p>Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)</p>						
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54060</p> <p>SS/FOM : F12=1000(0.0000,12)</p>		<p>Filter : Not specified</p> <p>d-sp : Calculated spacings</p>				



00-021-1297

Feb 27, 2015 2:49 PM (Izenkhri)

Status Primary QM: Blank Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: K4 Nb6 O17 · 3 H2 O  
 Empirical Formula: H6 K4 Nb6 O20 Weight %: H0.58 K15.04 Nb53.61 O30.77  
 Atomic %: H16.67 K11.11 Nb16.67 O55.56 Compound Name: Potassium Niobium Oxide Hydrate

Radiation: CrK $\alpha$   $\lambda$ : 2.2909Å Filter: V Beta d-Spacing: D.S. Intensity: Visual  
 Camera Diameter: 114.60

SYS: Orthorhombic SPGR: P2212 (17)

Author's Cell [ AuthCell a: 7.85Å AuthCell b: 37.67Å AuthCell c: 6.46Å AuthCell Vol: 1910.28Å<sup>3</sup>

AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 477.57 ]

Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 0.823 a/b: 0.208 c/b: 0.171 ]

Density [ Dcalc: 3.616g/cm<sup>3</sup> Dmeas: 3.37g/cm<sup>3</sup> ] SS/FOM: F(13) = 0.6(0.069, 341)

Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: P2212 (17) Molecular Weight: 1039.87

Crystal Data [ XtlCell a: 7.850Å XtlCell b: 37.670Å XtlCell c: 6.460Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00° XtlCell  $\beta$ : 90.00°

XtlCell  $\gamma$ : 90.00° XtlCell Vol: 1910.28Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ]

Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.823 a/b: 0.208 c/b: 0.171 ]

Reduced Cell [ RedCell a: 6.460Å RedCell b: 7.850Å RedCell c: 37.670Å RedCell  $\alpha$ : 90.00°

RedCell  $\beta$ : 90.00° RedCell  $\gamma$ : 90.00° RedCell Vol: 1910.28Å<sup>3</sup> ]

$\epsilon\alpha$ : =2.22  $\pi\omega\beta$ : =2.36  $\epsilon\gamma$ : =2.43

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Enantiomorphic, Optical Activity, Piezo (2nd Harm.)

Pearson: oP144.00 Pearson w/o H: oP120 Subfile(s): Primary Pattern, Inorganic

Last Modification Date: 01/11/2013

#### References:

Type DOI Reference

Primary Reference Nassau, Shiever, Bemstein. J. Electrochem. Soc. 116, 348 (1969).

Database Comments: Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

#### d-Spacings (13) - 00-021-1297 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056Å

$2\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*	$2\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*	$2\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*
4.6469	19.000000	60	0	2	0		31.5656	2.832000	80	0	12	1		47.9948	1.894000	60	0	19	1	
9.3015	9.500000	100	0	4	0		38.2005	2.354000	40	0	16	0		53.4110	1.714000	60	1	18	2	
14.0012	6.320000	80	0	6	0		40.7003	2.215000	40	0	16	1		58.3148	1.581000	60	1	1	4	
21.3413	4.160000	20	1	5	1		43.1014	2.097000	40	0	17	1								
27.5065	3.240000	40	2	3	1		45.4247	1.995000	40	0	18	1								

01-070-5051

Oct 8, 2012 4:41 PM (vdmange)

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: K6 Nb10.8 O30  
 Empirical Formula: K6 Nb10.8 O30 Weight %: K13.66 Nb58.41 O27.94 Atomic %: K12.82 Nb23.08 O64.10  
 ANX: A6B11X30 Compound Name: Potassium Niobium Oxide

Radiation: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/lc: 2.25

SYS: Tetragonal SPGR: P4/mbm (127)

Author's Cell [ AuthCell a: 12.5370(20)Å AuthCell c: 3.9730(1)Å AuthCell Vol: 624.46Å<sup>3</sup>  
 AuthCell Z: 1.00 AuthCell MolVol: 624.46 ] Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 0.317 ] Dcalc: 4.568g/cm<sup>3</sup>  
 Dstruc: 4.57g/cm<sup>3</sup> SS/FOM: F(30) = 112.8(0.0070, 38) R-factor: 0.057

Space Group: P4/mbm (127) Molecular Weight: 1717.96  
 Crystal Data [ XtlCell a: 12.537Å XtlCell b: 12.537Å XtlCell c: 3.973Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00°  
 XtlCell  $\beta$ : 90.00° XtlCell  $\gamma$ : 90.00° XtlCell Vol: 624.46Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 1.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.317 a/b: 1.000 c/b: 0.317 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 3.973Å RedCell b: 12.537Å RedCell c: 12.537Å RedCell  $\alpha$ : 90.00°  
 RedCell  $\beta$ : 90.00° RedCell  $\gamma$ : 90.00° RedCell Vol: 624.46Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tP46.80 Subfile(s): ICSD Pattern, Primary Pattern, Inorganic Entry Date: 11/20/2008  
 Last Modification Date: 01/19/2011

## References:

Type	Reference
------	-----------

Primary Reference	Calculated from ICSD using POWD-12++.
-------------------	---------------------------------------

Structure	"Crystal structure of potassium niobate, K6 Nb10.8 O30, a partially filled tetragonal tungsten bronze-type structure". Becker, P., Held, P. Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct. 215, 319 (2000).
-----------	--

Database Comments: ANX: A6B11X30. Analysis: K6 Nb10.8 O30. Formula from original source: K6 Nb10.8 O30. ICSD Collection Code: 409464. Wyckoff Sequence: j3 i h g2 d c a(P4/MBM). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (183) - 01-070-5051 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056Å

2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*
9.9694	8.865000	1	1	1	0		52.5978	1.738570	4	6	4	0	
14.1168	6.268500	61	2	0	0		53.0483	1.724860	62	3	2	2	
15.7931	5.606720	348	2	1	0		54.1916	1.691140	82	6	3	1	
20.0153	4.432500	27	2	2	0		54.6554	1.677880	10	4	0	2	
22.3585	3.973000	676m	0	0	1		55.1841	1.663050	150	4	1	2	
22.3585	3.973000	m	3	1	0		55.7093	1.648610	33	3	3	2	
24.5330	3.625550	1	1	1	1		56.8162	1.619090	248	7	1	1	
25.5975	3.477140	386	3	2	0		57.3532	1.605200	7	6	5	0	
26.5400	3.355750	19	2	0	1		57.8437	1.592750	1	6	4	1	
27.4923	3.241640	283	2	1	1		58.3533	1.580050	34	7	2	1	
28.4538	3.134250	50	4	0	0		58.8818	1.567120	8	8	0	0	
29.3488	3.040670	667	4	1	0		59.3857	1.555020	12	8	1	0	
30.1832	2.958490	207m	2	2	1		59.8019	1.545190	2	5	1	2	
30.1832	2.958490	m	3	3	0		60.8823	1.520330	43m	7	3	1	
31.8619	2.806340	999m	3	1	1		60.8823	1.520330	m	8	2	0	
31.8619	2.806340	m	4	2	0		61.2923	1.511140	2	5	2	2	
34.2415	2.616560	343	3	2	1		62.3366	1.488310	22	6	5	1	
35.7815	2.507400	6	4	3	0		62.8444	1.477500	14m	4	4	2	
36.4839	2.460720	53m	4	0	1		62.8444	1.477500	m	6	6	0	
36.4839	2.460720	m	5	1	0		63.3297	1.467340	58	8	3	0	
37.2053	2.414650	45	4	1	1		63.7308	1.459070	25	5	3	2	
37.9149	2.371070	2	3	3	1		63.7919	1.457820	27m	8	0	1	
38.6429	2.328060	9	5	2	0		63.7919	1.457820	m	7	5	0	
39.3013	2.290560	11	4	2	1		64.2732	1.448060	1	8	1	1	
40.6763	2.216250	11	4	4	0		64.6916	1.439700	1	6	0	2	
41.9863	2.150080	67	5	3	0		65.1692	1.430300	5	6	1	2	
42.6018	2.120430	6	4	3	1		65.7054	1.419920	8	8	2	1	
43.2372	2.090730	15m	5	1	1		66.5910	1.403170	74m	6	2	2	
43.2372	2.090730	m	6	0	0		66.5910	1.403170	m	8	4	0	
43.8915	2.061070	11	6	1	0		67.0617	1.394460	15	5	4	2	
45.6301	1.986500	314	0	0	2		67.6099	1.384480	1m	6	6	1	
45.7329	1.982270	218	6	2	0		67.6099	1.384480	m	9	1	0	
46.3339	1.957950	35	5	4	0		68.0570	1.376470	54	8	3	1	
46.9038	1.935480	10m	4	4	1		68.5225	1.368250	23	7	5	1	
46.9038	1.935480	m	1	1	2		68.9278	1.361190	73m	7	6	0	
48.0031	1.893690	4m	2	0	2		68.9278	1.361190	m	6	3	2	
48.0031	1.893690	m	5	3	1		70.8488	1.328920	7	8	5	0	
48.6805	1.868910	169	6	3	0		71.2283	1.322770	131	7	1	2	
49.2299	1.849330	24	6	0	1		72.1981	1.307370	2m	6	4	2	
49.7985	1.829540	1	6	1	1		72.1981	1.307370	m	9	1	1	
50.2910	1.812770	3	2	2	2		72.5935	1.301220	1	7	2	2	
51.4772	1.773750	408m	6	2	1		72.9505	1.295730	1	2	0	3	
51.4772	1.773750	m	5	5	0		73.4021	1.288870	7	2	1	3	
52.0280	1.756260	95	5	4	1		73.5555	1.286560	8	9	2	1	

Pattern : 01-087-1856		Radiation = 1.540598					Quality : Calculated				
K <sub>5</sub> (Nb <sub>10.88</sub> O <sub>30</sub> )		2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l
Potassium Niobium Oxide		9.934	5	1	1	0	72.564	1	2	0	3
		14.066	68	2	0	0	73.004	7	2	1	3
		15.737	442	2	1	0	73.241	11	9	2	1
		19.944	25	2	2	0	74.168	32	9	4	0
		22.251	666	0	0	1	74.347	20	2	2	3
		22.326	687	3	1	0	74.494	9	7	3	2
		24.420	1	1	1	1	74.612	9	7	7	0
		25.505	413	3	2	0	75.237	37	3	1	3
		26.421	14	2	0	1	75.501	37	10	0	0
		27.371	295	2	1	1	75.944	6	10	1	0
		28.351	44	4	0	0	76.565	18	3	2	3
		29.242	695	4	1	0	77.152	5	8	0	2
		30.053	172	2	2	1	77.268	8	10	2	0
		30.110	184	3	3	0	77.592	8	8	1	2
		31.726	999	3	1	1	77.886	6	4	0	3
		*31.726	999	4	2	0	78.148	9	9	5	0
		34.098	372	3	2	1	78.325	8	4	1	3
		35.650	7	4	3	0	78.558	35	9	4	1
		36.333	47	4	0	1	78.784	20	3	3	3
		*36.333	47	5	1	0	78.908	30	8	2	2
37.051	47	4	1	1	79.461	3	10	3	0		
37.759	1	3	3	1	79.638	5	4	2	3		
38.500	12	5	2	0	79.869	27	8	6	1		
39.140	13	4	2	1	80.305	25	10	1	1		
40.526	11	4	4	0	80.654	11	6	6	2		
41.830	65	5	3	0	81.089	42	8	3	2		
42.428	8	4	3	1	81.524	7	7	5	2		
43.061	16	5	1	1	81.814	3	4	3	3		
*43.061	16	6	0	0	82.477	43	9	5	1		
43.727	16	6	1	0	*82.477	43	10	4	0		
45.402	314	0	0	2	82.939	5	9	6	0		
45.561	299	6	2	0	83.775	1	10	3	1		
46.160	33	5	4	0	84.122	2	8	4	2		
46.713	14	4	4	1	84.842	1	4	4	3		
47.767	4	2	0	2	85.098	2	11	1	0		
47.882	4	5	3	1	85.500	1	8	7	1		
48.345	37	2	1	2	85.703	1	5	3	3		
48.497	177	6	3	0	86.390	25	11	2	0		
49.030	25	6	0	1	87.223	9	9	6	1		
50.047	3	2	2	2	87.681	10	8	8	0		
51.268	412	6	2	1	87.997	9	8	5	2		
*51.268	412	5	5	0	88.284	19	6	2	3		
51.816	93	5	4	1	88.541	13	9	7	0		
52.397	4	6	4	0	88.714	11	5	4	3		
52.794	66	3	2	2	89.371	4	11	1	1		
52.937	36	7	2	0							
53.971	78	6	3	1							
54.395	10	4	0	2							
54.922	158	4	1	2							
55.445	29	3	3	2							
55.583	25	7	3	0							
56.482	117	4	2	2							
56.584	263	7	1	1							
57.131	8	6	5	0							
58.114	45	7	2	1							
58.652	7	8	0	0							
59.021	4	4	3	2							
59.153	13	8	1	0							
59.521	3	5	1	2							
60.643	43	7	3	1							
*60.643	43	8	2	0							
61.005	4	5	2	2							
62.079	18	6	5	1							
62.468	8	4	4	2							
62.596	16	6	6	0							
63.079	64	8	3	0							
63.432	22	5	3	2							
63.528	24	8	0	1							
*63.528	24	7	5	0							
64.006	2	8	1	1							
64.389	1	6	0	2							
64.864	7	6	1	2							
65.431	6	9	2	1							
66.280	81	6	2	2							
66.404	44	8	4	0							
66.748	15	5	4	2							
67.338	2	6	6	1							
*67.338	2	9	1	0							
67.772	65	8	3	1							
68.235	22	7	5	1							
68.605	75	6	3	2							
70.580	9	8	5	0							
70.894	140	7	1	2							
71.801	2	6	4	2							
71.890	2	9	1	1							
72.253	1	7	2	2							
Lattice : Tetragonal		Mol. weight = 1725.39									
S.G. : P4/mbm (127)		Volume [CD] = 631.96									
a = 12.58200	Z = 1	Dx = 4.534									
c = 3.99200		Mcor = 2.34									
ICSD collection code: 083600											
Temperature factor: ATF											
Temperature of data collection: REM TEM 23 C.											
Test from ICSD: At least one TF implausible.											
Cancel:											
Data collection flag: Ambient.											
Kumada, N., Kinomura, N., Eur. J. Solid State Inorg. Chem., volume 34, page 65 (1997)											
Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)											
Radiation : CuKα1		Filter : Not specified									
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings									
SS/FOM : F30=202(0.0044,34)											

00-031-1060

Feb 26, 2015 2:12 PM (Izenkhri)

Status Primary QM: Indexed Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: K<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>21</sub>  
 Structural Formula: K<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Empirical Formula: K<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>21</sub> Weight %: K6.76 Nb64.22 O29.03  
 Atomic %: K6.45 Nb25.81 O67.74 Compound Name: Potassium Niobium Oxide

Radiation: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.5418 $\text{\AA}$  Filter: Ni Beta Intensity: Diffractometer

SYS: Orthorhombic

Author's Cell [ AuthCell a: 12.5 $\text{\AA}$  AuthCell b: 37.5 $\text{\AA}$  AuthCell c: 3.9617 $\text{\AA}$  AuthCell Vol: 1857.05 $\text{\AA}^3$  ]

Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 0.317 a/b: 0.333 c/b: 0.106 ] SS/FOM: F(30) = 8.7(0.035, 99)

Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) Melting Point: 1498 K

Molecular Weight: 1157.44

Crystal Data [ XtlCell a: 12.500 $\text{\AA}$  XtlCell b: 37.500 $\text{\AA}$  XtlCell c: 3.962 $\text{\AA}$  XtlCell  $\alpha$ : 90.00°

XtlCell  $\beta$ : 90.00° XtlCell  $\gamma$ : 90.00° XtlCell Vol: 1857.05 $\text{\AA}^3$  ]

Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.317 a/b: 0.333 c/b: 0.106 ]

Reduced Cell [ RedCell a: 3.962 $\text{\AA}$  RedCell b: 12.500 $\text{\AA}$  RedCell c: 37.500 $\text{\AA}$  RedCell  $\alpha$ : 90.00°

RedCell  $\beta$ : 90.00° RedCell  $\gamma$ : 90.00° RedCell Vol: 1857.05 $\text{\AA}^3$  ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: o?? Subfile(s): Primary Pattern, Inorganic Last Modification Date: 01/11/2013

Cross-Ref PDF #'s: 00-014-0351 (Deleted)

## References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Appendino, P. et al. Ann. Chim. (Rome) 66, 417 (1976).

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-014-0351. General Comments: Superlattice of the tetragonal tungsten bronze type with tripled b. All strong and medium intensity reflections have k=3n. Melting Point: 1498 K. Unit Cell: Teng, C. et al., J. Electron Microsc. Suppl. No.1, 35 815-816 (1986). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (40) - 00-031-1060 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$  1.54056 $\text{\AA}$ 

2 $\theta$	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2 $\theta$	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2 $\theta$	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*
7.4856	11.800000	2	1	1	0		24.0385	3.699000	4	1	2	1		38.0661	2.362000	2	3	9	1	
8.3345	10.600000	12	1	2	0		24.4000	3.645000	3	3	5	0		38.8696	2.315000	1	5	6	0	
9.4410	9.360000	4	0	4	0		25.6435	3.471000	55	3	6	0		39.4369	2.283000	3	2	12	1	
10.0433	8.800000	10	1	3	0		26.6593	3.341000	3	2	0	1		42.1522	2.142000	15	5	9	0	
11.8373	7.470000	1	0	5	0		27.5846	3.231000	7	1	6	1		43.4496	2.081000	1	6	1	0	
13.7820	6.420000	1	1	5	0		29.4445	3.031000	100	4	3	0		45.7152	1.983000	20	0	0	2	
14.3902	6.150000	1	2	1	0		30.3036	2.947000	35	3	9	0		45.8373	1.978000	25	6	6	0	
15.8692	5.580000	10	2	3	0		31.2263	2.862000	2	3	1	1		46.4582	1.953000	2	5	12	0	
17.0703	5.190000	1	2	4	0		31.9594	2.798000	55	3	3	1		48.3476	1.881000	3	2	19	0	
20.1185	4.410000	12	2	6	0		32.9264	2.718000	2	0	10	1		48.8450	1.863000	15	3	18	0	
21.4982	4.130000	1	3	1	0		33.4454	2.677000	1	0	14	0		51.6570	1.768000	45	7	3	0	
21.8190	4.070000	2	3	2	0		34.3438	2.609000	30	3	6	1		52.1961	1.751000	5	4	15	1	
22.4385	3.959000	90	0	0	1		36.6492	2.450000	5	1	15	0								
23.7582	3.742000	4	0	10	0		37.3439	2.406000	10	1	12	1								



01-075-2182

Feb 26, 2015 2:21 PM (Izenkhri)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: K Nb3 O8  
 Empirical Formula: K Nb3 O8 Weight %: K8.77 Nb62.52 O28.71 Atomic %: K8.33 Nb25.00 O66.67  
 ANX: AB3X8 Compound Name: Potassium Niobium Oxide Common Name: potassium triniobium oxide

Radiation: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 3.4

SYS: Orthorhombic SPGR: Amam (63)

Author's Cell [ AuthCell a: 8.903(3)Å AuthCell b: 21.16(2)Å AuthCell c: 3.799(2)Å

AuthCell Vol: 715.68Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 178.92 ]

Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 0.427 a/b: 0.421 c/b: 0.180 ]

Density [ Dcalc: 4.138g/cm<sup>3</sup> Dstruc: 4.14g/cm<sup>3</sup> ] SS/FOM: F(30) = 236.5(0.0038, 33)

Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.055

Space Group: Amam (63) Molecular Weight: 445.81

Crystal Data [ XtlCell a: 8.903Å XtlCell b: 21.160Å XtlCell c: 3.799Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00° XtlCell  $\beta$ : 90.00°

XtlCell  $\gamma$ : 90.00° XtlCell Vol: 715.68Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ]

Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.427 a/b: 0.421 c/b: 0.180 ]

Reduced Cell [ RedCell a: 3.799Å RedCell b: 8.903Å RedCell c: 10.749Å RedCell  $\alpha$ : 90.00°

RedCell  $\beta$ : 100.18° RedCell  $\gamma$ : 90.00° RedCell Vol: 357.84Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: oC48.00 Subfile(s): ICSD Pattern, Inorganic Entry Date: 07/26/2010

Last Modification Date: 01/17/2013 Cross-Ref PDF #'s: 00-038-0296 (Primary)

## References:

Type	DOI	Reference
------	-----	-----------

Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997).
-------------------	--	--

Structure		"Structure du Triniobate(V) de Potassium K Nb3 O8, un Niobate Lamellaire". Gasperin, M. Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 38, 2024 (1982).
-----------	--	---

Database Comments: ANX: AB3X8. Analysis: K1 Nb3 O8. Formula from original source: K Nb3 O8. ICSD Collection Code: 31994. Wyckoff Sequence: f4 c4(AMAM). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (198) - 01-075-2182 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$  1.54056Å

2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*
8.3503	10.580000	873	0	2	0		49.9677	1.823740	46	2	9	1	
12.9853	6.812060	602	1	2	0		51.0453	1.787740	10	0	4	2	
16.7453	5.290000	98	0	4	0		51.8039	1.763330	6	0	12	0	
19.5030	4.547770	90	1	4	0		52.0392	1.755910	59	5	2	0	
19.9290	4.451500	6	2	0	0		52.2670	1.748790	17m	2	0	2	
21.6408	4.103110	55	2	2	0		52.2670	1.748790	m	4	5	1	
23.7762	3.739210	264	0	1	1		52.8874	1.729730	29	1	12	0	
25.2320	3.526670	5	0	6	0		53.1138	1.722890	38m	2	2	2	
25.8214	3.447490	94	1	1	1		53.1138	1.722890	m	3	10	0	
26.1412	3.406030	999	2	4	0		53.3381	1.716170	30	0	11	1	
26.6293	3.344700	384	0	3	1		53.7833	1.703010	21	4	8	0	
27.1748	3.278790	75	1	6	0		54.4001	1.685150	67m	1	11	1	
28.4835	3.131040	467	1	3	1		54.4001	1.685150	m	5	4	0	
31.2134	2.863150	339m	2	1	1		54.8513	1.672350	3	0	6	2	
31.2134	2.863150	m	3	2	0		55.3318	1.658960	344m	2	4	2	
31.6226	2.827030	200	0	5	1		55.3318	1.658960	m	3	9	1	
32.3598	2.764290	88	2	6	0		55.8936	1.643610	19	1	6	2	
33.2225	2.694450	177	1	5	1		56.0497	1.639400	56	2	12	0	
33.4839	2.674010	65	2	3	1		56.7443	1.620970	3	4	7	1	
33.8622	2.645000	173	0	8	0		57.2585	1.607630	7	5	1	1	
34.6284	2.588210	3	3	4	0		57.5063	1.601290	72	2	11	1	
35.3722	2.535470	8	1	8	0		57.9736	1.589490	30	5	6	0	
37.6613	2.386450	5	2	5	1		58.2801	1.581860	49	3	2	2	
38.0091	2.365410	14	0	7	1		58.6914	1.571750	79	5	3	1	
38.7039	2.324530	145	3	1	1		58.9480	1.565520	29	2	6	2	
39.3812	2.286100	28	1	7	1		59.9014	1.542860	63	0	8	2	
39.6596	2.270690	241m	2	8	0		60.3018	1.533570	4	4	10	0	
39.6596	2.270690	m	3	6	0		60.8876	1.520210	3	1	8	2	
40.4951	2.225750	28	4	0	0		61.2792	1.511430	9	0	14	0	
41.4218	2.178070	9	4	2	0		61.4947	1.506650	97	5	5	1	
42.6954	2.116000	28	0	10	0		61.9737	1.496150	14	0	13	1	
43.2787	2.088820	68	2	7	1		62.3827	1.487320	10	4	9	1	
43.9457	2.058650	21	1	10	0		62.5460	1.483830	36m	3	11	1	
44.1058	2.051550	39	4	4	0		62.5460	1.483830	m	6	0	0	
44.2108	2.046920	40	3	5	1		62.9412	1.475460	18m	1	13	1	
45.3235	1.999220	5	0	9	1		62.9412	1.475460	m	5	8	0	
45.9217	1.974560	102	3	8	0		63.2283	1.469450	9	6	2	0	
47.8471	1.899500	234	0	0	2		63.8349	1.456940	92m	2	8	2	
48.3137	1.882240	21	4	6	0		63.8349	1.456940	m	3	6	2	
48.6611	1.869610	22	0	2	2		64.4327	1.444860	12	4	0	2	
49.2189	1.849720	176	3	7	1		65.1242	1.431180	22m	2	14	0	
49.7938	1.829700	34	1	2	2		65.1242	1.431180	m	4	2	2	

## Annexe 2 : Principe de la microscopie à force atomique AFM

La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) permet d'identifier la topographie des couches minces. Elle fonctionne par la mesure des forces d'interaction entre la surface de l'échantillon et la pointe du microscope AFM. L'extrémité de la pointe (généralement composée de silicium ou diamant) de très faible dimension, pouvant aller jusqu'à être monoatomique, balaye la surface de l'échantillon. Elle est attachée à un levier (cantilever en anglais) dont le déplacement est enregistré à l'aide d'un laser et d'un photo-détecteur comme présenté Figure A1. Le déplacement du levier étant dû au déplacement de la pointe à la surface de l'échantillon, cela permet de retracer la topographie de la couche. Il existe différents modes d'analyse, dont le mode contact intermittent (tapping), mis en œuvre dans cette thèse, le plus utilisé, permet notamment de limiter le risque de briser la pointe dans le cas de couches relativement rugueuses. Il consiste en une oscillation du levier à une fréquence donnée (quelques centaines de kHz). Lors du balayage de l'échantillon, l'amplitude de l'oscillation étant fixée, le levier retracera la topographie de la couche.

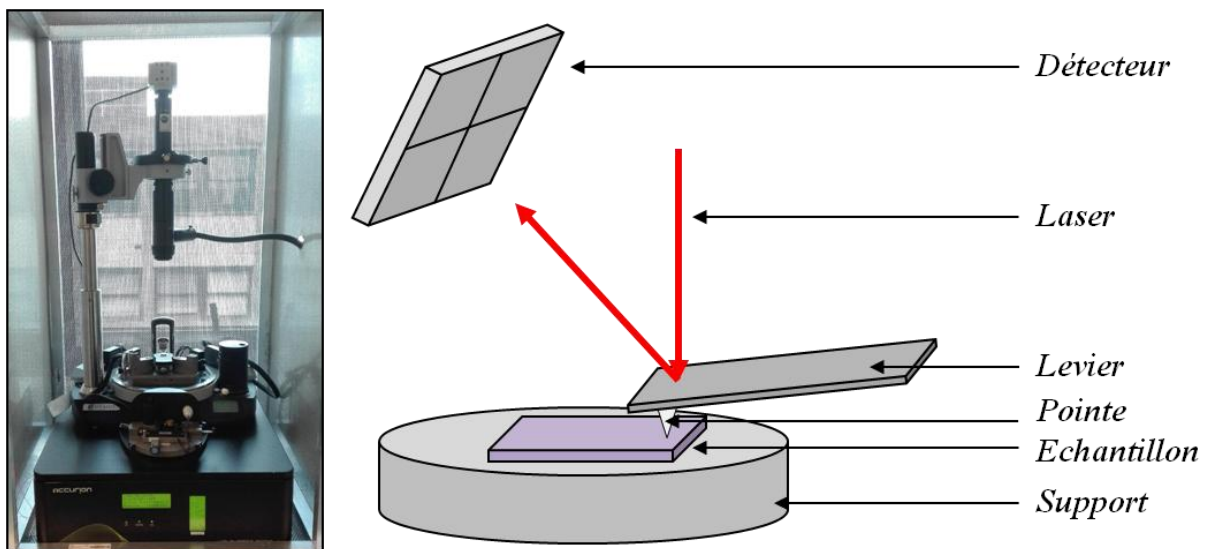
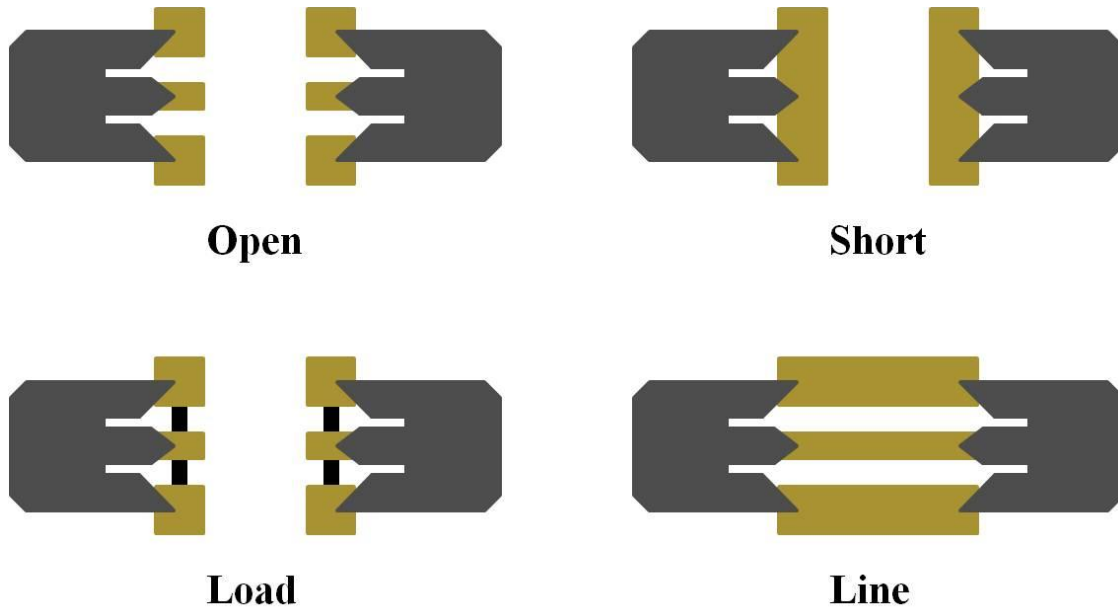


Figure A1 : Photographie et schéma de principe du fonctionnement d'un microscope AFM

La résolution verticale (de l'ordre de l'angström) et la résolution latérale (dépendante de la taille de la pointe, ici de l'ordre de la dizaine de nanomètres), permettent d'obtenir différentes caractéristiques telles que la dimension des grains et la rugosité de surface (rugosité quadratique moyenne :  $R_{\text{rms}}$  pour Root-Mean-Square roughness). Dans ces travaux, les analyses ont été réalisées au laboratoire par Sophie Ollivier, assistante Ingénieur au CNRS, sur un microscope AFM NT-MDT Ntegra, et extraite à l'aide du logiciel Gwyddion.

Annexe 3 : Méthode de calibration de l'analyseur de réseau (pointes et câbles)

Le kit de calibration utilisé pour soustraire les erreurs et les transitions inhérentes au système est de type SOLT (Short Open Load Transmission). La calibration se fait donc à partir d'un circuit-ouvert (Open), un court-circuit (Short), d'une charge adaptée à 50  $\Omega$  (Load) et d'une ligne de transmission. La Figure A2 présente, de manière schématique, les circuits de calibration utilisés avec la position des pointes.



*Figure A2 : Circuits utilisés dans le kit de calibration de type SOLT*

### Annexe 4 : Méthode d'extraction des données hyperfréquences

Le principe d'extraction des données à partir des lignes de transmission se divise principalement en 4 étapes :

- La mesure des paramètres  $S_{ij}$
- Le calcul de la constante de propagation
- Le calcul des caractéristiques diélectriques de la structure multicouche
- Le calcul des caractéristiques diélectriques de la couche mince

Pour la méthode d'extraction, il faut modéliser une ligne de transmission de longueur  $l$ , d'impédance caractéristique  $Z_c$  et de longueur de propagation  $\gamma$  en un quadripôle [176]. La matrice ABCD de ce quadripôle est présentée dans l'équation A.1 :

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(\gamma l) & \sinh(\gamma l) \\ \frac{\sinh(\gamma l)}{Z_c} & \cosh(\gamma l) \end{bmatrix} \quad \text{Eq.A.1}$$

Les lignes de transmission étant symétriques,  $S_{11} = S_{22}$  et  $S_{12} = S_{21}$ . La matrice de dispersion peut être simplifiée et les éléments ABCD seront exprimés en fonction des paramètres  $S$  avec  $Z_0$  l'impédance d'entrée et de sortie du quadripôle :

$$A = \frac{1 - S_{11}^2 + S_{21}^2}{2S_{21}} \quad \text{Eq.A.2}$$

$$B = \frac{(1 + 2S_{11} + S_{11}^2 + S_{21}^2) \times Z_0}{2S_{21}} \quad \text{Eq.A.3}$$

$$C = \frac{1 - 2S_{11} + S_{11}^2 - S_{21}^2}{2S_{21} \times Z_0} \quad \text{Eq.A.4}$$

$$D = \frac{1 - S_{11}^2 + S_{21}^2}{2S_{21}} \quad \text{Eq.A.5}$$

A partir de ces équations, la constante de propagation  $\gamma$  peut s'écrire en fonction de la longueur  $l$  de la ligne de transmission et des paramètres  $S_{ij}$  :

$$\gamma = -\frac{1}{l} \times \text{Ln} \left[ \frac{2S_{21}}{1 - S_{11}^2 + S_{21}^2 \pm \sqrt{(1 + S_{11}^2 - S_{21}^2)^2 - 4S_{11}^2}} \right] \quad \text{Eq.A6}$$

Dans notre cas, l'onde électromagnétique va se propager dans un milieu constitué d'air, de métal, de l'oxyde ferroélectrique et du substrat. Ces quatre couches de natures différentes présentent donc des propriétés diélectriques elles aussi différentes. La

connaissance de la constante de propagation  $\gamma = \alpha + j\beta$  permet alors de déterminer la permittivité effective et la tangente effective de pertes de l'hétérostructure [180] avec :

$$\varepsilon_{eff}^* = -\left(\frac{\gamma c}{2\pi f}\right)^2 = \varepsilon_{eff} - j\varepsilon_{eff}'' \quad \text{Eq.A7}$$

$$\tan\delta_{eff} = \frac{\varepsilon_{eff}''}{\varepsilon_{eff}} = \frac{2\alpha\beta}{\alpha^2 - \beta^2} \quad \text{Eq.A8}$$

A partir des caractéristiques diélectriques (permittivité  $\varepsilon_{eff}$  et pertes  $\tan\delta_{eff}$ ) de l'hétérostructure ainsi déterminées, il est possible de calculer celles de la couche mince ferroélectrique ( $\varepsilon_r$  et  $\tan\delta$ ) par transformation conforme (méthode analytique modélisant la propagation d'une onde électromagnétique dans un dispositif coplanaire multicouche [177]). Cette méthode a été mise en place à l'IETR lors de la thèse de Yonathan Corredores [78] et validée sur des dispositifs coplanaires [9], [38], [78].

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_{eff} - 1 - q_1(\varepsilon_s - 1)}{q_2} + \varepsilon_s \quad \text{Eq.A9}$$

$$\tan\delta = \frac{\tan\delta_{eff} - k_3 \tan\delta_s}{k_4} \quad \text{Eq.A10}$$

Avec :

- $\varepsilon_s$  la permittivité du substrat,
- $\tan\delta_s$  la tangente de pertes du substrat,
- $q_1$  et  $q_2$  les facteurs de forme associés à la couche mince ferroélectrique et au substrat,
- $k_3$  un facteur reliant la permittivité du substrat et celle de l'hétérostructure,
- $k_4$  un facteur reliant la permittivité de la couche mince et celle de l'hétérostructure.

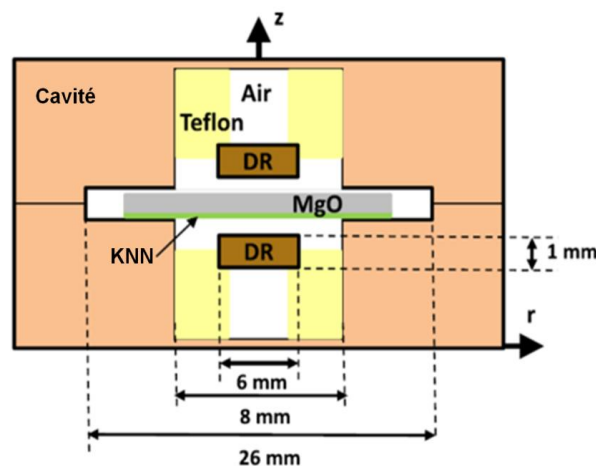
## Annexe 5 : Principe de caractérisation hyperfréquences en cavité résonnante

La méthode de caractérisation en cavité résonnante cylindrique fonctionne en utilisant deux résonateurs diélectriques identiques placés en regard l'un de l'autre dans cette cavité et permet de caractériser l'échantillon à 12 GHz (Figure A3). Ces caractérisations ont été menées au laboratoire XLim de Limoges, par D. Passerieux, D. Cros et V. Madrangeas.

La mise en place de l'échantillon dans la cavité entre les deux résonateurs entraîne une variation de la fréquence de résonance et du facteur de qualité. Cela permet l'extraction des propriétés diélectriques (la permittivité et les tangentes de pertes) à l'aide d'un logiciel de simulation basé sur la méthode des lignes (MOL). Afin d'obtenir les propriétés diélectriques de la couche elle-même, il faut au préalable mesurer un substrat vierge pour extraire ses propriétés lors du calcul.

De plus, l'un des facteurs critiques, influençant les résultats, est l'épaisseur de l'échantillon mesuré. Ainsi les inhomogénéités en épaisseur des échantillons présentés dans ce manuscrit peuvent engendrer une erreur sur les valeurs extraites de permittivité et de pertes.

Contrairement à la méthode de caractérisation sous pointes, cette méthode ne nécessite pas la réalisation d'un dispositif à la surface de l'échantillon. En comparant donc les pertes obtenues avec les deux méthodes, et en tenant compte de l'erreur possible provenant de l'inhomogénéité en épaisseur, il est possible de discriminer la partie des pertes due au dispositif, et à l'interface dispositif-film, de celle des pertes due uniquement à la couche mince de KNN. Une comparaison entre plusieurs méthodes de caractérisation en hyperfréquences avait déjà été menée à partir d'un échantillon de KTN préparé à l'ISCR, plus d'informations sur la pertinence des comparaisons sont décrites dans la publication résultant de cette étude [251].



*Figure A3 : Schéma de mesure diélectrique d'un échantillon de KNN/MgO en cavité résonnante [251]*

## Annexe 6 : Caractérisation par spectroscopie RAMAN d'une couche de KNN de phase perovskite

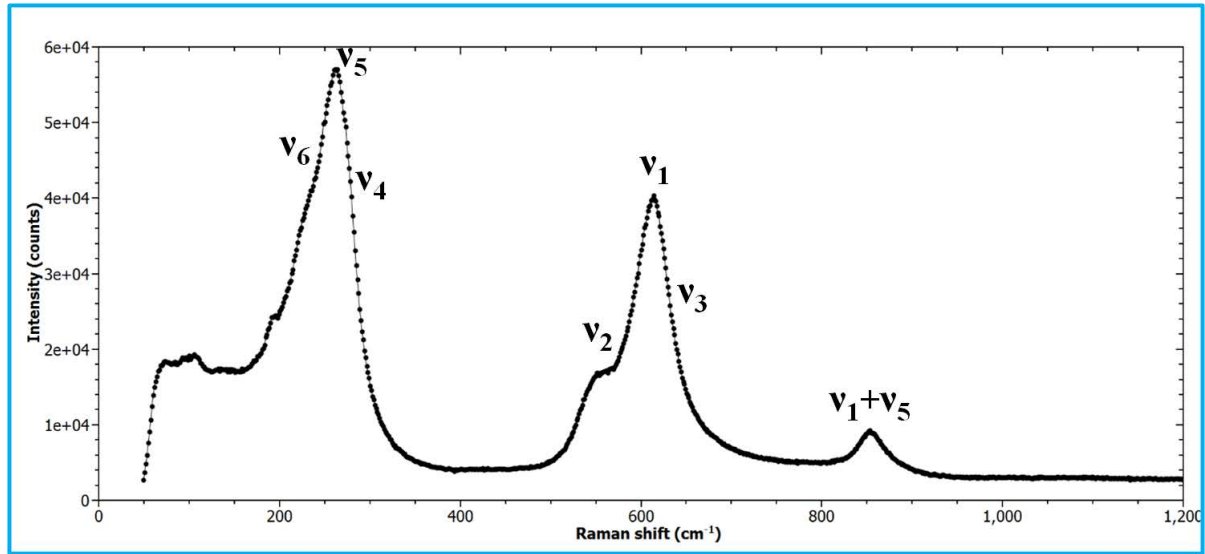


Figure A4 : Spectres RAMAN de l'échantillon KNN/Pt/Si\_01 (a) à température ambiante

Des analyses par spectroscopie RAMAN ont été effectuées au laboratoire GREMAN de l'université de Tours par le Dr. Quentin Simon et le Dr. Mustapha Zaghrioui du site de l'IUT de Blois. Des mesures ont pu être effectuées jusqu'à 500°C mettant en évidence l'évolution des différentes phases de KNN. Les résultats de ces analyses sont présentés Figure A4. Le spectre RAMAN à température ambiante est en accord avec les spectres de KNN de la littérature obtenus sur poudres [252], en couches minces [253], [254] et sur un monocristal de composition très proche à celle de l'échantillon KNN/PtSi\_01 [255]. En-dessous de 160 cm<sup>-1</sup>, les réponses sont notamment attribuées aux modes de translations des cations Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>. Les autres modes ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ , et  $\nu_6$ ) sont associés aux modes vibrationnels internes des octaèdres NbO<sub>6</sub> avec  $\nu_1$  (1A<sub>1g</sub>),  $\nu_2$  (1E<sub>g</sub>) et  $\nu_3$  (1F<sub>1u</sub>) des modes d'élongation and  $\nu_4$  (1F<sub>1u</sub>),  $\nu_5$  (F<sub>2g</sub>),  $\nu_6$  (F<sub>2u</sub>) des modes de déformation des angles. Les modes  $\nu_1$  et  $\nu_5$  sont les plus intenses. Une description plus détaillée est disponible dans la littérature [254], [256], [257].



## Annexe 7 : Variations en permittivité de l'échantillon KTN50/50 à différentes températures

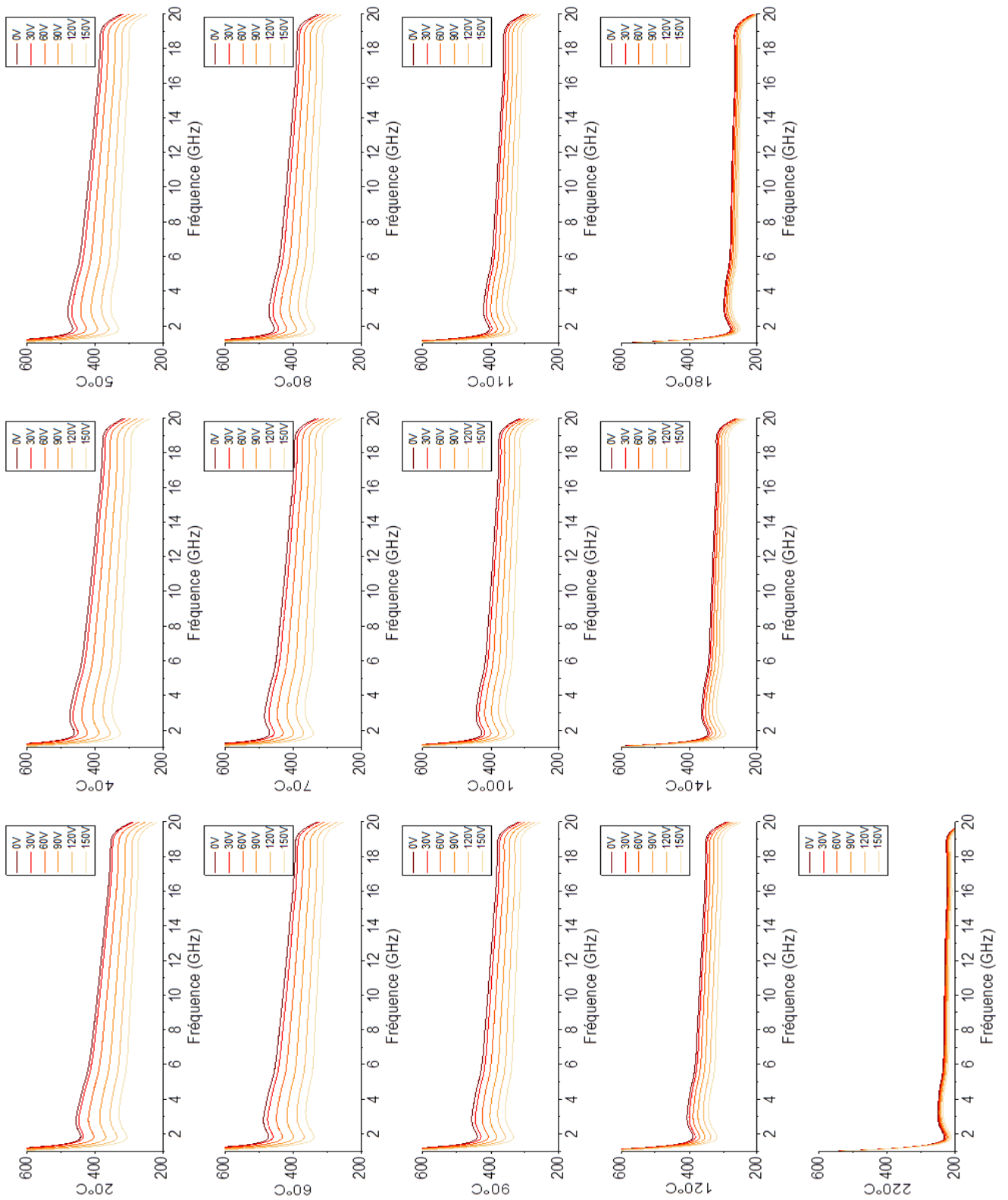
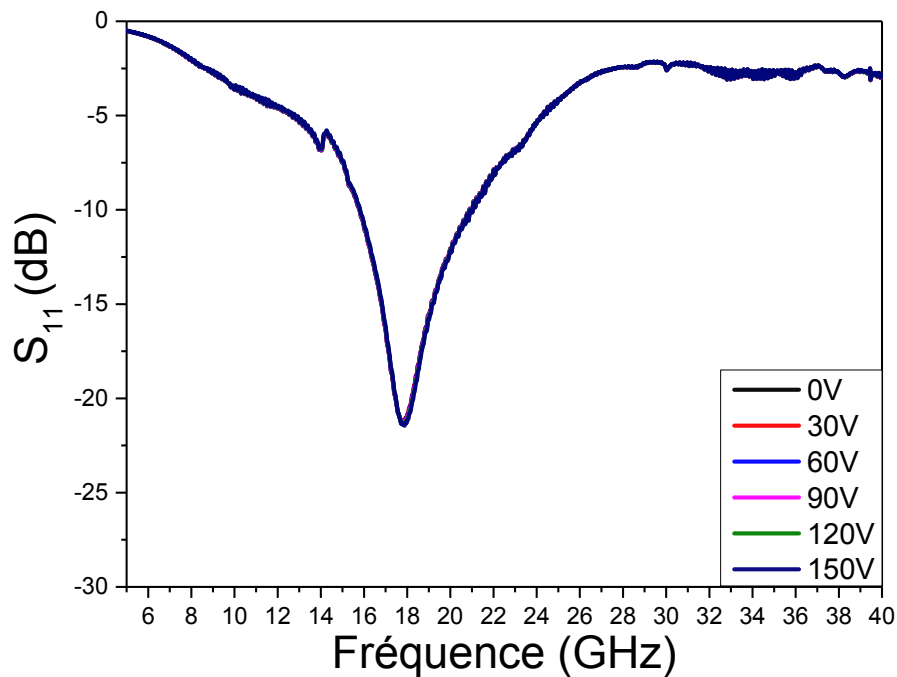


Figure A5 : Variations en permittivité de l'échantillon KTN50/50 à différentes températures



### Annexe 8 : Coefficient de réflexion $S_{11}$ , en fonction du champ électrique extérieur, mesurés sur le résonateur à stub imprimé sur une couche de phase TTB

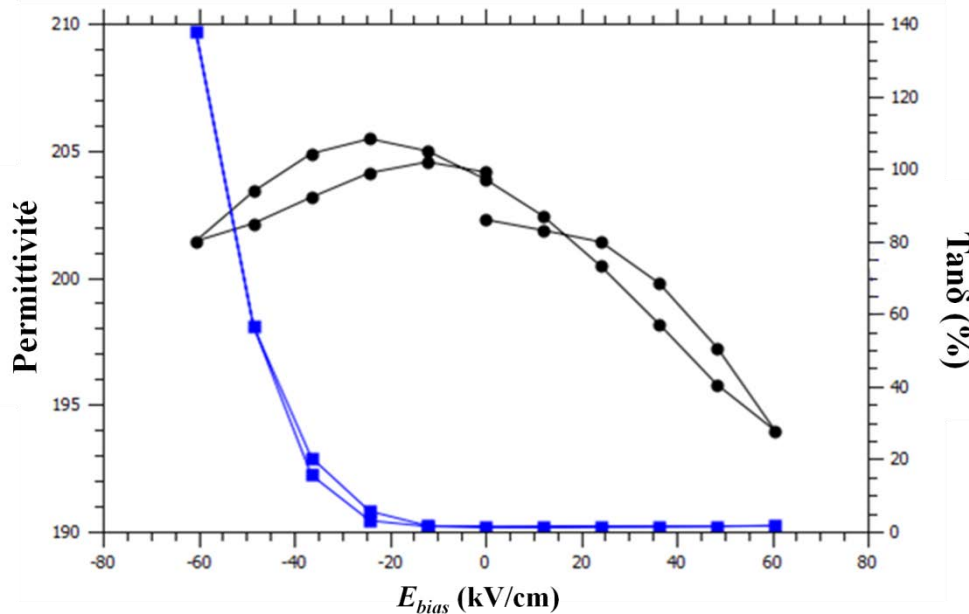
Aucune variation de la fréquence de fonctionnement du résonateur à stub n'a pu être obtenue, même avec l'application d'une tension de 150 V résultant en un champ  $E_{bias}$  d'environ 80 kV/cm. Les résultats présentés Figure A6, correspondent à ceux mesurés sur l'échantillon TTB\_SPS2\_65 décrit dans le chapitre IV de ce manuscrit.



*Figure A6 : Coefficient de réflexion  $S_{11}$  avec et sans l'application d'un champ électrique mesurés sur le résonateur à stub imprimé sur l'échantillon TTB\_SPS2\_65*

### Annexe 9 : Mesure des propriétés diélectriques à basses fréquences en fonction du champ appliqué sur une couche mince de KNN en phase TTB

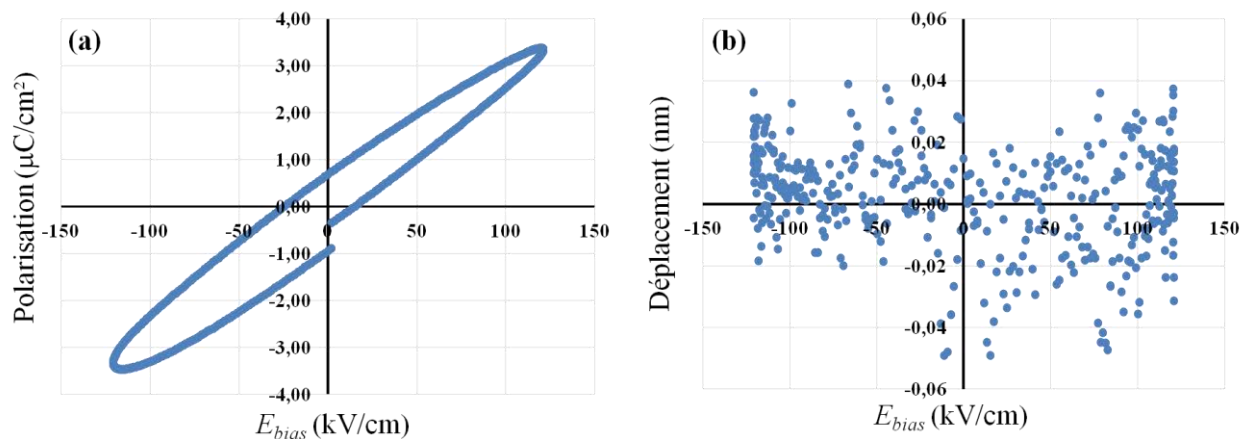
Les analyses à basses fréquences (10 kHz) sous champ bias ( $C(E)$ ,  $P(E)$ ) ont été réalisées au laboratoire GREMAN pas le Dr. Quentin Simon et le Dr. Kevin Nadaud (Figure A7). La variation sous un champ électrique  $E_{bias}$  de 85 kV/cm (de 60 kV/cm à -25 kV/cm) montre une variation relative de permittivité de 5,8% (aussi appelée « agilité »). Cette valeur est significative, avec une faible ouverture de cycle d'hystérésis. Néanmoins, le caractère très asymétrique de la courbe et l'augmentation importante des pertes en deçà d'une valeur de champ de -25 kV/cm ne permet pas de conclure véritablement au caractère ferroélectrique de la couche, ce qui souligne à nouveau les difficultés engendrées par la présence de courants de fuite.



*Figure A7 : Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique (noir) et des pertes  $\tan\delta$  (bleu) de la couche TTB\_SPS2\_PtS mesurées à 10 kHz en fonction du champ  $E_{bias}$  appliqué*

## Annexe 10 : Mesures de polarisation et de déplacement en fonction du champ $E_{bias}$ d'une couche mince de KNN en phase TTB

Les mesures de polarisation et de déplacement en fonction du champ et à 1 KHz de la couche TTB\_SPS2\_PtSi (décrite dans le chapitre IV) sont présentées Figure A8. Les mesures de polarisation ont montré une ouverture du cycle, qui peut néanmoins être attribuée au courant de fuite. Une polarisation rémanente très faible  $\sim 0,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a été mesurée. Les polarisations rémanentes observées dans le cas d'autres matériaux ferroélectriques sont généralement plus élevées (typiquement de l'ordre de 5-15  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour  $\text{BaTiO}_3$  et supérieur à 50  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour PZT), ainsi la faible valeur mesurée ici peut être liée à un artefact de mesure. Aucune saturation nette n'a pu être mesurée, l'échantillon semblant présenter trop de courants de fuite pour atteindre la saturation. Cette analyse ne permet pas de conclure à un caractère ferroélectrique de la couche mince. Ces conclusions sont de plus en accord avec les mesures de déplacements donnant des résultats non significatifs.



*Figure A8 : (a) Polarisation et (b) déplacement en fonction de  $E_{bias}$  (kV/cm) à 1 kHz*

## Annexe 11 : Système de microgravure laser

Le laser utilisé à l'IETR à Saint-Brieuc (*MLase modèle MLI-200*) fonctionne à une longueur d'onde de 248 nm, à une fréquence allant jusque 200 Hz, à une puissance maximale de 2 W et peut être utilisé avec une énergie jusqu'à 10 mJ stabilisée à 2% (l'énergie minimale accessible étant égale à 0,2 mJ). Un atténuateur externe motorisé contrôle en plus la valeur de sortie de cette énergie. Cette dernière est ajustable de 2% à 100% de l'énergie disponible par pas de 1%. Les dimensions des motifs ablatés à la surface de l'échantillon peuvent varier d'une surface de 6,6  $\mu\text{m}$  de diamètre à 500  $\mu\text{m}$   $\times$  500  $\mu\text{m}$ . Un système de contrôle motorisé du coefficient de réduction du faisceau laser fait varier sa valeur de manière continue de 5 à 15. Les paramètres laser sont contrôlés par le logiciel *Process Power*.

La zone de travail sous les tirs laser est dotée d'un jeu de tables X-Y Jenny Science LXC 135 mm  $\times$  135 mm se déplaçant à une vitesse maximale limitée à 0,2 m/s. La détection de la position des tables est réalisée avec précision grâce à un encodeur optique ayant une résolution de 1  $\mu\text{m}$  et une précision de 2  $\mu\text{m}$ . Un porte-échantillon de surface 100 mm  $\times$  100 mm assure le maintien de l'échantillon sous les tirs laser par dépression (- 0,5 bar) à l'aide d'une pompe à vide. Une première caméra de navigation sans grossissement ( $\times 1$ ) aide au positionnement grossier de l'échantillon. Une seconde caméra couplée à un système de grossissement optique (réglable de  $\times 15,93$  à coefficient de réduction 10 à  $\times 5,28$  à coefficient de réduction 5) assure le suivi dynamique de la microgravure laser (le laser et la vision machine sont confocaux afin de faciliter le suivi pendant le process). Les paramètres sont contrôlés par le logiciel *OptecCAD*. Le laser couplé à la station de travail crée la station de microgravure laser *MicroMaster* fournie par la société *Optec Laser Systems* localisée en Belgique (Figure A9).

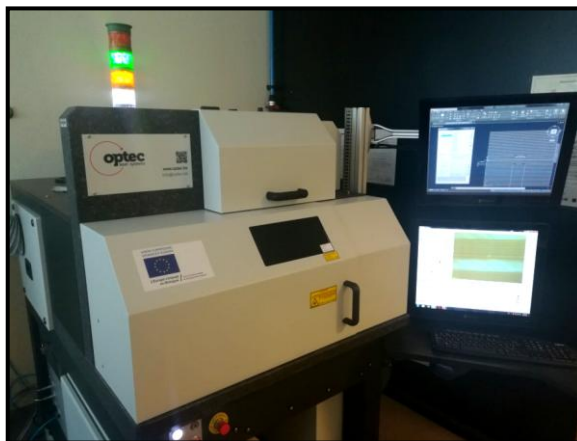
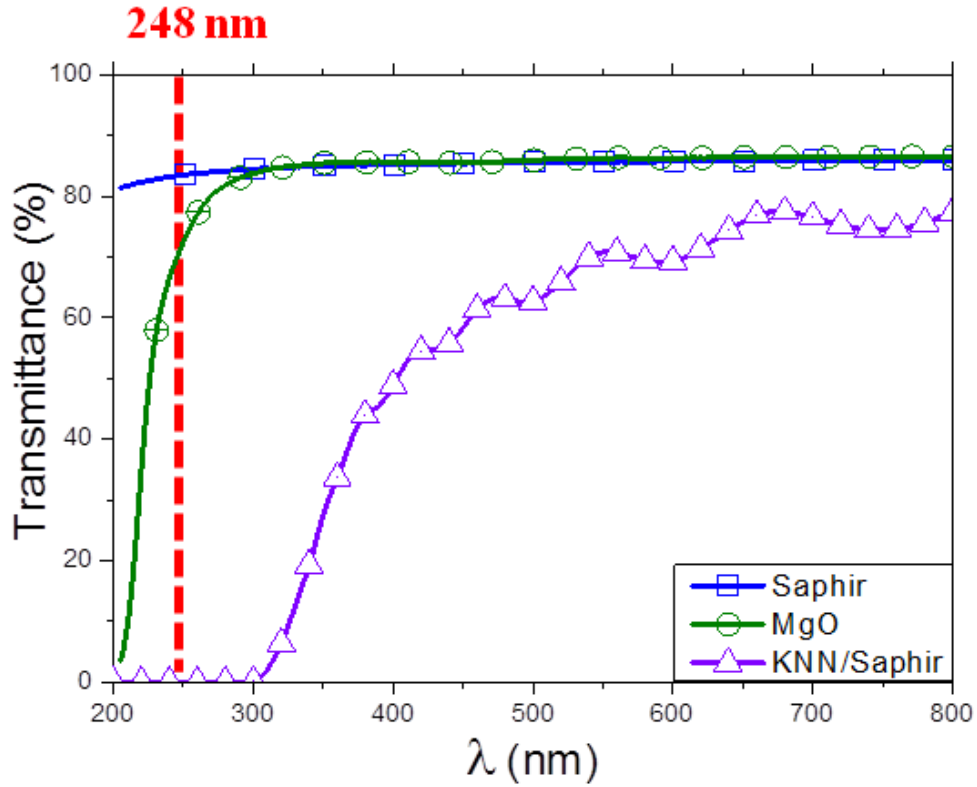


Figure A9 : Système de microgravure laser (Station d'usinage MicroMaster de la société Optec)

La gravure laser est basé sur la différence de transmittance (et donc d'absorbance) entre le substrat et le matériau déposé en couche mince. La Figure A10 présente les spectres de transmittance des substrats utilisés pour la réalisation d'antennes (Saphir R et (100)MgO), ainsi que celui d'une couche de KNN déposé sur substrat de Saphir R.



*Figure A10 : Spectre de transmittance d'une couche de KNN sur saphir en comparaison avec ceux des substrats utilisé pour la réalisation d'antennes*

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**



- [1] S. Gevorgian, *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems*. London: Springer London, 2009.
- [2] A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, J. Venkatesh, and N. Setter, “Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications” *J. Electroceramics*, vol. 11, no. 1/2, pp. 5–66, 2003.
- [3] V. Ishchuk, D. Kuzenko, V. Sobolev, “Piezoelectric and functional properties of materials with coexisting ferroelectric and antiferroelectric phases” *AIMS Mater. Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 711–741, 2018.
- [4] RoHS, “UE-Directive 2002/95/EC,” *Off. J. Eur. Union*, pp. 19–23, 2003.
- [5] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, “Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 6, pp. 1153–1177, 2009.
- [6] J.-F. Li, K. Wang, F.-Y. Zhu, L.-Q. Cheng, and F.-Z. Yao, “(K,Na)NbO<sub>3</sub>-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 12, pp. 3677–3696, 2013.
- [7] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, “Lead-free piezoceramics” *Nature*, vol. 432, no. 7013, pp. 84–87, 2004.
- [8] G. Shirane, R. Newnham, and R. Pepinsky, “Dielectric Properties and Phase Transitions of NaNbO<sub>3</sub> and (Na,K)NbO<sub>3</sub>” *Phys. Rev.*, vol. 96, no. 3, pp. 581–588, 1954.
- [9] F. Cissé, “Intégration de matériaux agiles pour dispositifs hyperfréquences reconfigurables,” Université de Rennes 1, 2017.
- [10] A. Waroquet, “Couches-minces dans le système K-Nb-O : croissance épitaxiale et nanostructuration par PLD de phases pérovskite, TTB et lamellaires” Université de Rennes 1, 2015.
- [11] C. Janot and B. Ilschner, *Matériaux émergents*. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [12] M. Gerl, J.-P. Issi, and M. Gerl, *Physique des matériaux*, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.
- [13] C. Elissalde and J. Ravez, “Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations” *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 8, pp. 1957–1967, 2001.
- [14] J. Ravez, “Ferroelectricity in solid state chemistry” *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIC - Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 267–283, 2000.
- [15] A. K. Jonscher, “A new understanding of the dielectric relaxation of solids” *J. Mater. Sci.*, vol. 16, no. 8, pp. 2037–2060, 1981.
- [16] C. I-Wei, L. Ping, and W. Ying, “Structural origin of relaxor perovskites” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, no. 10, pp. 1525–1536, 1996.
- [17] T. R. Shrout and J. Fielding, “Relaxor ferroelectric materials” in *IEEE Symposium on Ultrasonics*, Honolulu, HI, USA, pp. 711–720, 1990.
- [18] N. M. Alford, J. Breeze, X. Wang, S.J. Penn, S. Dalla, S.J. Webb, N. Ljepojevic, and X. Aupì, “Dielectric loss of oxide single crystals and polycrystalline analogues from 10 to 320 K” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 15, pp. 2605–2611, 2001.
- [19] Y. Fukuda, H. Haneda, I. Sakaguchi, K. Numata, K. Aoki, and A. Nishimura, “Dielectric Properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films and their Correlation with Oxygen Vacancy Density” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. Part 2, No. 11B, pp. L1514–L1516, 1997.
- [20] J. D. Baniecki, R.B. Laibowitz, T.M. Shaw, P.R. Duncombe, D.A. Neumayer, D.E. Kotecki, H. Shen, and Q.Y. Ma, “Dielectric relaxation of Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> thin films from 1 MHz to 20 GHz” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 4, pp. 498–500, 1998.
- [21] J. Curie and P. Curie, “Développement par compression de l’électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées” *Bull. Société Minéralogique Fr.*, vol. 3, no. 4, pp. 90–93, 1880.
- [22] G. Lippmann, “Principe de la conservation de l’électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques” *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 10, no. 1, pp. 381–394, 1881.
- [23] J. Valasek, “Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt” *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 4, pp. 475–481, 1921.
- [24] H. Mueller, “Properties of Rochelle Salt” *Phys. Rev.*, vol. 47, no. 2, pp. 175–191, 1935.
- [25] H. Mueller, “Properties of Rochelle Salt” *Phys. Rev.*, vol. 57, no. 9, pp. 829–839, 1940.



- [26] H. Mueller, "Properties of Rochelle Salt. III" *Phys. Rev.*, vol. 58, no. 6, pp. 565–573, 1940.
- [27] H. Mueller, "Properties of Rochelle Salt. IV" *Phys. Rev.*, vol. 58, no. 9, pp. 805–811, 1940.
- [28] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G.A. Rossetti Jr., and J. Rödel, "BaTiO<sub>3</sub> -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives" *Appl. Phys. Rev.*, vol. 4, no. 4, p. 041305, 2017.
- [29] T. Hans and D. James, "Insulating material" US2429588A, 21-Oct-1947.
- [30] P. R. Coursey and K. G. Brand, "Dielectric Constants of Some Titanates," *Nature*, vol. 157, no. 3984, pp. 297–298, 1946.
- [31] B. Wul and I. M. Goldman, "C. R. Acad. Sci. URSS" *C. R. Acad. Sci. URSS*, vol. 51, p. 21, 1946.
- [32] T. Ogawa and Busseiron Kenkyu, "On barium titanate ceramics", 6, 1. 1947.
- [33] C. A. Randall, R. E. Newnham, and L. E. Cross, *History of the First Ferroelectric Oxide, BaTiO<sub>3</sub>* Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, PA, USA, 2004.
- [34] J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W. J. James, "Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-ray and neutron diffraction study" *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32, no. 6, pp. 1315–1320, 1971.
- [35] A. F. Devonshire, "XCVI. Theory of barium titanate: Part I" *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 40, no. 309, pp. 1040–1063, 1949.
- [36] A. F. Devonshire, "CIX. Theory of barium titanate: Part II" *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 42, no. 333, pp. 1065–1079, 1951.
- [37] K. M. Rabe, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone, *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*. Berlin; New York: Springer, 2007.
- [38] Q. Simon, "Croissance et caractérisations de couches minces ferroélectriques de KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> pour des applications hyperfréquences : contribution à la diminution des pertes diélectriques" Université de Rennes 1, 2009.
- [39] F. Wöhler, "Natriumwolframbronzen" *Ann. Phys.* 2, p. 350-358, 1824.
- [40] E. Castel, "Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formule Ba<sub>2</sub>LnFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>" Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009.
- [41] A. Magnéli, "Crystal structure studies on gamma tungsten oxide" *Arkiv For Kemi*, vol. 1, no 3, pp. 223-230, 1949.
- [42] J. Ravez, J.-P. Budin, and P. Hagemuller, "Etude comparative des propriétés cristallographiques, diélectriques et d'optique non linéaire des phases ABCNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (A = Ca, Sr, Ba, B = Ca, Sr, Ba, C = Na, K) de type 'bronzes oxygénés de tungstène quadratiques'" *J. Solid State Chem.*, vol. 5, no. 2, pp. 239–246, 1972.
- [43] J. Ravez, A. Perron-Simon, and P. Hagemuller, "Les phases de structure 'bronzes de tungstène quadratiques' : règles cristallographiques, relations entre propriétés ferroélectriques et distorsions structurales" *Ann. Chim.*, vol. 1, pp. 251–268, 1976.
- [44] Y. Miseki and A. Kudo, "Water Splitting over New Niobate Photocatalysts with Tungsten-Bronze-Type Structure and Effect of Transition Metal-Doping" *ChemSusChem*, vol. 4, pp. 245-251, 2010.
- [45] M. H. Francombe and B. Lewis, "Structural, dielectric and optical properties of ferroelectric lead metaniobate" *Acta Crystallogr.*, vol. 11, no. 10, pp. 696–703, 1958.
- [46] G. Goodman, "Ferroelectric Properties of Lead Metaniobate" *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 11, pp. 368–372, 1953.
- [47] R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory, J. R. Oliver, and L. E. Cross, "Growth and properties of tungsten bronze K<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> single crystals," *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, no. 8, pp. 1025–1030, 1989.
- [48] B. Allouche, Y. Gagou, A. Belboukhari, F. Le Marrec, and M. El Marssi, "Structural and electrical properties of K<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> thin film grown by pulsed laser deposition" *Mater. Res. Bull.*, vol. 94, pp. 287–290, 2017.
- [49] J. Hou, P. Chen, G. Zhang, Y. Fang, W. Jiang, F. Huang, and Z. Ma "Synthesis, structure and photoluminescence properties of tetragonal tungsten bronze-type Eu<sup>3+</sup>-doped K<sub>2</sub>LaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> niobate phosphor" *J. Lumin.*, vol. 146, pp. 97–101, 2014.

- [50] X. Yin, L. Shi, A. Wei, D. Wan, Y. Wang, and F. Huang, “Effect of structural packing on the luminescence properties in tungsten bronze compounds  $M_2KNb_5O_{15}$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ )” *J. Solid State Chem.*, vol. 192, pp. 182–185, 2012.
- [51] A. B. Catalan, J. V. Mantese, A. L. Micheli, N. W. Schubring, and C. A. Wong, “Effects of Sintering Temperature and Time on Grain Size and Dielectric Constant of Potassium Tantalum Niobate Films” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 11, pp. 3007–3010, 1992.
- [52] L. Szymczak, Z. Ujma, J. Hańderek, and J. Kapusta, “Sintering effects on dielectric properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics” *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 6, pp. 1003–1008, 2004.
- [53] D. Rytz and H. J. Scheel, “Crystal growth of  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  ( $0 < x \leq 0.04$ ) solid solutions by a slow-cooling method” *J. Cryst. Growth*, vol. 59, no. 3, pp. 468–484, 1982.
- [54] K. Suzuki, W. Sakamoto, T. Yogo, and S. Hirano, “Processing of Oriented  $K(Ta,Nb)O_3$  Films Using Chemical Solution Deposition” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 6, pp. 1463–1466, 2004.
- [55] H.-C. Li, W. Si, A. D. West, and X. X. Xi, “Thickness dependence of dielectric loss in SrTiO<sub>3</sub> thin films” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 4, pp. 464–466, 1998.
- [56] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. TagansteV, X. Q. Pan, S. K. Steiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, and D. G. Schlom, “Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO<sub>3</sub>” *Nature*, vol. 430, no. 7001, pp. 758–761, 2004.
- [57] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, and A. K. Tagantsev, “Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 9, pp. 1988–1991, 1998.
- [58] A. Le Febvrier, “Couches minces et multicouches d’oxydes ferroélectrique (KTN) et diélectrique (BZN) pour applications en hyperfréquences,” Université de Rennes 1, 2012.
- [59] M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, “Physics of thin-film ferroelectric oxides” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 77, no. 4, pp. 1083–1130, 2005.
- [60] M. Mai, S. Ke, P. Lin, and X. Zeng, “Ferroelectric Polymer Thin Films for Organic Electronics” *J. Nanomater.*, vol. 2015, pp. 1–14, 2015.
- [61] S. Ducharme, T. J. Reece, C. M. Othon, and R. K. Rannow, “Ferroelectric polymer Langmuir-Blodgett films for nonvolatile memory applications” *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 5, no. 4, pp. 720–735, 2005.
- [62] R. C. G. Naber, K. Asadi, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, and B. de Boer, “Organic Nonvolatile Memory Devices Based on Ferroelectricity” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 9, pp. 933–945, 2010.
- [63] Y. Yuan, T. J. Reece, P. Sharma, S. Poddar, S. Ducharme, A. Guverman, Y. Yang, and J. Huang, “Efficiency enhancement in organic solar cells with ferroelectric polymers” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 4, pp. 296–302, 2011.
- [64] K. Yu, H. Wang, Y. Zhou, Y. Bai, and Y. Niu, “Enhanced dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites for energy storage applications” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 3, p. 034105, 2013.
- [65] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. L. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*. London, New York: Academic Press, 1971.
- [66] A. Safari and E. K. Akdoğan, *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*. Boston, MA: Springer US, 2008.
- [67] N. J. Donnelly, T. R. Shrout, and C. A. Randall, “Addition of a Sr, K, Nb (SKN) Combination to PZT(53/47) for High Strain Applications” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 2, pp. 490–495, 2007.
- [68] H. Kungl and M. J. Hoffmann, “Temperature dependence of poling strain and strain under high electric fields in LaSr-doped morphotropic PZT and its relation to changes in structural characteristics” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 17, pp. 5780–5791, 2007.
- [69] S. Liu, L. Zhang, J. Wang, Y. Zhao, and X. Wang, “Structure, dielectric, ferroelectric and diffuse phase transition properties of the Ce, Ca hybrid doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics” *Ceram. Int.*, vol. 43, pp. S36–S42, 2017.
- [70] W. Liu and X. Ren, “Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 25, 2009.

- [71] J. Gao, D. Xue, W. Liu, C. Zhou, and X. Ren, “Recent Progress on BaTiO<sub>3</sub>-Based Piezoelectric Ceramics for Actuator Applications” *Actuators*, vol. 6, no. 3, p. 24, 2017.
- [72] O. G. Vendik, E. K. Hollmann, A. B. Kozyrev, and A. M. Prudan, “Ferroelectric Tuning of Planar and Bulk Microwave Devices” *J. Supercond.*, vol. 12, no. 2, pp. 325–338, 1999.
- [73] O. G. Vendik and S. P. Zubko, “Ferroelectric phase transition and maximum dielectric permittivity of displacement type ferroelectrics (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>)” *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 9, pp. 5343–5350, 2000.
- [74] L. B. Kong, S. Li, T. S. Zhang, J. W. Zhai, F. Y. C. Boey, and J. Ma, “Electrically tunable dielectric materials and strategies to improve their performances,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 8, pp. 840–893, 2010.
- [75] J. Zhang, J. Zhai, X. Chou, J. Shao, X. Lu, and X. Yao, “Microwave and infrared dielectric response of tunable Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 15, pp. 4491–4499, 2009.
- [76] A. Rousseau, “Couches minces d’oxydes ferroélectriques pour les dispositifs agiles en hyperfréquences : croissance par ablation laser et caractérisations”, Université de Rennes 1, 2005.
- [77] A.-G. Moussavou, “Couches Minces Ferroélectriques KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (KTN) : Applications à la Reconfigurabilité de Dispositifs Hyperfréquences et des Antennes BIE.” Université de Rennes 1, 2008.
- [78] Y. Corredores, “Etude et amélioration des performances de dispositifs hyperfréquences accordables à base de films minces ferroélectriques KTN et diélectriques BZN” Université de Rennes 1, 2012.
- [79] B. Perlman, J. Laskar, and K. Lim, “Fine-tuning commercial and military radio design” *IEEE Microw. Mag.*, vol. 9, no. 4, pp. 95–106, 2008.
- [80] M. T. Sebastian, *Dielectric Materials for Wireless Communication*. Burlington: Elsevier Science, 2010.
- [81] L.-R. Tan, R.-X. Wu, C.-Y. Wang, and Y. Poo, “Magnetically Tunable Ferrite Loaded SIW Antenna” *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.*, vol. 12, pp. 273–275, 2013.
- [82] A. Petosa, “An Overview of Tuning Techniques for Frequency-Agile Antennas” *IEEE Antennas Propag. Mag.*, vol. 54, no. 5, pp. 271–296, 2012.
- [83] J. Sokoloff, O. Pascal, T. Callegari, R. Pascaud, F. Pizarro, L. Liard, J. Lo, A. Kallel, “Non-thermal plasma potentialities for microwave device reconfigurability” *Comptes Rendus Phys.*, vol. 15, no. 5, pp. 468–478, 2014.
- [84] F. Zimmermann, W. Menesklou, and E. Ivers-Tiffée, “Investigation of Ag(Ta,Nb)O<sub>3</sub> as tunable microwave dielectric” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 6, pp. 1811–1814, 2004.
- [85] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, “Dielectric properties and tunability of (Sr,Bi)TiO<sub>3</sub> with MgO additive” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 19, pp. 2927–2931, 2003.
- [86] L. P. Yong, X. H. Zhu, F. B. Wang, S. L. Li, X. S. Sun, and D. N. Zheng, “Effect of lattice-mismatch strain on the structural and dielectric properties of (Pb,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films grown by pulsed laser deposition” *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 2, pp. 542–546, 2007.
- [87] F. Zimmermann, M. Voigts, W. Menesklou, and E. Ivers-Tiffée, “Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> and BaZr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> thick films as tunable microwave dielectrics” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 6, pp. 1729–1733, 2004.
- [88] W. Chang, J. S. Horwitz, A. C. Carter, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, “The effect of annealing on the microwave properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 7, pp. 1033–1035, 1999.
- [89] H.-S. Kim, H.-G. Kim, I.-D. Kim, K.-B. Kim, and J.-C. Lee, “High-tunability and low-microwave-loss Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thin films grown on high-resistivity Si substrates using TiO<sub>2</sub> buffer layers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 21, p. 212903, 2005.
- [90] S. E. Moon, E.-K. Kim, M.-H. Kwak, H.-C. Ryu, Y.-T. Kim, K.-Y. Kang, and S.-J. Lee, “Orientation dependent microwave dielectric properties of ferroelectric Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 11, pp. 2166–2168, 2003.
- [91] R. Gupta, V. Gupta, and M. Tomar, “Structural and dielectric properties of PLD grown BST thin films” *Vacuum*, vol. 159, pp. 69–75, 2019.

- [92] K. Nadaud, C. Borderon, R. Renoud, A. Ghalem, A. Crunteanu, L. Huiteman F. Dumas-Bouchiat, P. Marchet, C. Champeaux, and H. W. Gundel, “Diffuse phase transition of BST thin films in the microwave domain” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 26, p. 262901, 2018.
- [93] C. V. Varanasi, K. D. Leedy, D. H. Tomich, and G. Subramanyam, “Large area Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for microwave applications deposited by pulsed laser ablation” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 9, pp. 2878–2881, 2009.
- [94] T. Pecnik, S. Glinek, B. Kmet, and B. Malic, “Influences of Ba/Sr ratio and Mn doping on microwave dielectric properties of Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films,” *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 63, no. 5–6, pp. 393–400, 2018.
- [95] J. Papapolymerou, C. Lugo, Z. Zhao, X. Wang, and A. Hunt, “A Miniature Low-Loss Slow-Wave Tunable Ferroelectric BandPass Filter From 11-14 GHz” in *2006 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*, San Francisco, CA, pp. 556–559, 2006.
- [96] Yong-Kyu Yoon, Dongsu Kim, M. G. Allen, J. S. Kenney, and A. T. Hunt, “A reduced intermodulation distortion tunable ferroelectric capacitor-architecture and demonstration” *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 51, no. 12, pp. 2568–2576, 2003.
- [97] W. Williamson III, C. H. Daniel, E. L. Cross, and B. K. Gilbert, “High frequency dielectric properties of PLZT thin films” *Integr. Ferroelectr.*, vol. 17, no. 1–4, pp. 197–203, 1997.
- [98] T. Wang, W. Jiang, R. Divan, D. Rosenmann, L. E. Ocola, Y. Peng, and G. Wang “Novel Electrically Tunable Microwave Solenoid Inductor and Compact Phase Shifter Utilizing Permalloy and PZT Thin Films” *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 65, no. 10, pp. 3569–3577, 2017.
- [99] Q. Simon, Y. Corredores, X. Castel, R. Benzega, R. Sauleau, M. Mahdjoubi, A. Le Febvrier, S. Députier, M. Guilloux-Viry, L. Y. Zhang, P. Laurent, and G. Tanné, “Highly tunable microwave stub resonator on ferroelectric KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> thin film” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 9, p. 092904, 2011.
- [100] Y. Corredores, Q. Simon, R. Benzega, X. Castel, R. Sauleau, A. Le Febvrier, S. Députier, M. Guilloux-Viry, L. Y. Zhang, and G. Tanné “Loss Reduction Technique in Ferroelectric Tunable Devices by Laser Microetching. Application to a CPW Stub Resonator in X-Band” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 61, no. 12, pp. 4166–4170, 2014.
- [101] F. Cissé, X. Castel, R. Sauleau, R. Benzega, S. Députier, V. Bouquet, and M. Guilloux-Viry, “A Twofold Approach in Loss Reduction of KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> Ferroelectric Layers for Low-Loss Tunable Devices at Microwaves” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 65, no. 4, pp. 665–671, 2018.
- [102] Q. Simon, V. Bouquet, W. Peng, J.-M. Le Floch, F. Houdonougbo, S. Députier, S. Weber, A. Dauscher, V. Madrangeas, D. Cros, and M. Guilloux-Viry, “Reduction of microwave dielectric losses in KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films by MgO-doping” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 20, pp. 5940–5942, 2009.
- [103] L. Y. Zhang, V. Laur, A. Pothier, Q. Simon, P. Laurent, N. Martin, M. Guilloux-Viry, and G. Tanné, “KTN ferroelectrics-based microwave tunable phase shifter” *Microw. Opt. Technol. Lett.*, vol. 52, no. 5, pp. 1148–1150, 2010.
- [104] M. Ahtee and A. M. Glazer, “Lattice parameters and tilted octahedra in sodium–potassium niobate solid solutions” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 3, pp. 434–446, 1976.
- [105] V. J. Tennery and K. W. Hang, “Thermal and X-Ray Diffraction Studies of the NaNbO<sub>3</sub>–KNbO<sub>3</sub> System” *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 10, pp. 4749–4753, 1968.
- [106] J. Tellier, B. Malic, B. Dkhil, D. Jenko, J. Cilensek, and M. Kosec, “Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites” *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 2, pp. 320–324, 2009.
- [107] H. Du, W. Zhou, D. Zhu, L. Fa, S. Qu, Y. Li, and Z. Pei; “Sintering Characteristic, Microstructure, and Dielectric Relaxor Behavior of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>–(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 9, pp. 2903–2909, 2008.
- [108] A. Hussain, N. Sinha, K. Dhankhar, A. J. Joseph, and B. Kumar, “Giant piezoelectric behavior in relaxor ferroelectric environment friendly Na<sub>0.52</sub>K<sub>0.44</sub>Li<sub>0.04</sub>Nb<sub>0.84</sub>Ta<sub>0.10</sub>Sb<sub>0.06</sub>O<sub>3</sub> ceramics for high temperature applications” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 8, pp. 6403–6411, 2018.

- [109] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, “Ferroelectric-relaxor behavior of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based ceramics,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 65, no. 11, pp. 1831–1835, 2004.
- [110] G. Zhang, Y. Hu, X. Ding, J. Zhou, and J. Xie, “Wet chemical synthesis and photocatalytic activity of potassium niobate  $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$  powders,” *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 9, pp. 2133–2138, 2008.
- [111] G. Zhang, X. Zou, J. Gong, F. He, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, X. Yang, and B. Hu “Preparation and photocatalytic property of potassium niobate  $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$ ,” *J. Alloys Compd.*, vol. 425, no. 1–2, pp. 76–80, 2006.
- [112] M. C. Sarahan, E. C. Carroll, M. Allen, D. S. Larsen, N. D. Browning, and F. E. Osterloh, “ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -derived photocatalysts for hydrogen evolution from water: Nanoscrolls versus nanosheets” *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 7, pp. 1678–1683, 2008.
- [113] K. Teshima, Y. Niina, K. Yubuta, T. Nakazawa, T. Suzuki, T. Shishido, N. Ishizawa, and S. Oishi, “Environmentally friendly growth and characterization of photocatalytic  $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$  crystals” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 1, pp. 629–632, 2008.
- [114] G. Zhang, J. Gong, H. Gan, and F. Lü, “The induced synthesis of mixed phase niobate by Cu doping and its photocatalytic property” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 41, pp. 9791–9797, 2011.
- [115] R. Blachnik and E. Irle, “Das System  $\text{KNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ” *J. Therm. Anal.*, vol. 35, no. 2, pp. 609–615, 1989.
- [116] P. Muralt, “PZT thin films for microsensors and actuators: Where do we stand?” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 47, no. 4, pp. 903–915, 2000.
- [117] L. Egerton and D. M. Dillon, “Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 42, no. 9, pp. 438–442, 1959.
- [118] L. Gao, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, and Z. Yang, “Microwave dielectric properties of potassium sodium niobate ceramics with different K/Na ratios” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 16, pp. 19105–19109, 2016.
- [119] H. Uršič, A. Benčan, M. Škarabot, M. Godec, and M. Kosec, “Dielectric, ferroelectric, piezoelectric, and electrostrictive properties of  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  single crystals” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 3, p. 033705, 2010.
- [120] J. Wu, D. Xiao, and J. Zhu, “Potassium–Sodium Niobate Lead-Free Piezoelectric Materials: Past, Present, and Future of Phase Boundaries” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 7, pp. 2559–2595, 2015.
- [121] M. R. Bafandeh, R. Gharakhani, and J.-S. Lee, “Dielectric and piezoelectric properties of sodium potassium niobate-based ceramics sintered in microwave furnace” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 156, pp. 254–260, 2015.
- [122] X. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Cheng, T. Zheng, B. Zhang, X. Lou, and X. Wang, “Giant Piezoelectricity in Potassium–Sodium Niobate Lead-Free Ceramics,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 7, pp. 2905–2910, 2014.
- [123] S. Bagdzevicius, R. Grigalaitis, J. Banys, A. Sternberg, and K. Bormanis, “Dielectric investigation of sodium potassium niobate ceramic doped 7% of antimony” *Solid State Ion.*, vol. 225, pp. 667–671, 2012.
- [124] L.-S. Kang, L.-S. Kang, B.-Y. Kim, I.-T. Seo, T.-G. Seong, J.-S. Kim, J.-W. Sun, D.-S. Paik, I. Hwang, B. H. Park, and S. Nahm, “Growth Behavior and Electrical Properties of a  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  Thin Film Deposited on a Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si Substrate Using RF Magnetron Sputtering: Rapid Communications of the American Ceramic Society” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 7, pp. 1970–1973, 2011.
- [125] N. T. Chua, L. You, J. Ma, and J. Wang, “Properties of  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoelectric films prepared by pulsed laser deposition” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 23, pp. 6777–6780, 2010.
- [126] Q. Yu, J.-F. Li, W. Sun, Z. Zhou, Y. Xu, Z.-K. Xie, F.-P. Lai, and Q.-M. Wang, “Electrical properties of  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  thin films grown on  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  single-crystalline substrates with different crystallographic orientations” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 2, p. 024101, 2013.
- [127] J. Ryu, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, D.-S. Park, W.-H. Yoon, and K.-H. Kim, “Fabrication and ferroelectric properties of highly dense lead-free piezoelectric  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  thick films by aerosol deposition” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 15, p. 152901, 2007.

- [128] T. Shiraishi, H. Einishi, T. Shimizu, H. Funakubo, M. Kurosawa, H. Uchida, N. Kumada, T. Kiguchi, and T. J. Konno, “Crystal structure and compositional analysis of epitaxial  $(K_{0.56}Na_{0.44})NbO_3$  films prepared by hydrothermal method” *J. Mater. Res.*, vol. 31, no. 06, pp. 693–701, 2016.
- [129] M. Dolhen, A. Mahajan, R. Pinho, M. E. Costa, G. Trolliard, and P. M. Vilarinho, “Sodium potassium niobate  $(K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3)$ , KNN) thick films by electrophoretic deposition,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 6, pp. 4698–4706, 2015.
- [130] J. Pavlič, B. Malič, and T. Rojac, “Small Reduction of the Piezoelectric  $d_{33}$  Response in Potassium Sodium Niobate Thick Films” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 5, pp. 1497–1503, 2014.
- [131] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, and D. Damjanovic, “Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 6, pp. 1659–1681, 2015.
- [132] Y. Sun, F. Guo, Q. Lu, and S. Zhao, “Improved ferroelectric photovoltaic effect in Mn-doped lead-free  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  films” *Ceram. Int.*, 2018.
- [133] Q. Zhang, F. Xu, Maji Xu, L. Li, Y. Lu, M. Li, P. Li, M. Li, G. Chang, and Y. He “Lead-free perovskite ferroelectric thin films with narrow direct band gap suitable for solar cell applications” *Mater. Res. Bull.*, vol. 95, pp. 56–60, 2017.
- [134] S. Garroni, N. Senes, A. Iacomini, S. Enzo, G. Mulas, L. Pardo, and S. Cuesta-Lopez, “Advanced Synthesis on Lead-Free  $K_xNa_{(1-x)}NbO_3$  Piezoceramics for Medical Imaging Applications” *Phys. Status Solidi A*, p. 1700896, 2018.
- [135] F. Fan, X. Zhao, F. Wang, Q. Yue, H. Zhou, H. Luo, Y. Tang, Z. Duan, W. Shi, and B. Fang “Design and fabrication of high frequency ultrasonic transducer based on lead-free Mn-doped  $(K_{0.44}Na_{0.56})NbO_3$  single crystal” *Sens. Actuators Phys.*, vol. 267, pp. 182–186, 2017.
- [136] J.-C. Grivel, K. Thydén, J. R. Bowen, and A. B. Haugen, “Deposition of highly oriented  $(K,Na)NbO_3$  films on flexible metal substrates” *Thin Solid Films*, vol. 650, pp. 7–10, 2018.
- [137] M. Chandrasekhar and P. Kumar, “Synthesis and characterizations of  $SrTiO_3$  modified BNT-KNN ceramics for energy storage applications” *J. Electroceramics*, vol. 38, no. 1, pp. 111–118, 2017.
- [138] R. Castañeda-Guzmán, R. López-Juárez, J. J. Gervacio, M. P. Cruz, S. Díaz de la Torre, and S. J. Pérez-Ruiz, “Structural and piezo-ferroelectric properties of  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  thin films grown by pulsed laser deposition and tested as sensors” *Thin Solid Films*, vol. 636, pp. 458–463, 2017.
- [139] H. Sun, J. Liu, X. Wang, Q. Zhang, X. Hao, and S. An, “ $(K,Na)NbO_3$  ferroelectrics: a new class of solid-state photochromic materials with reversible luminescence switching behavior” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 35, pp. 9080–9087, 2017.
- [140] J. Du, Z. Xu, R. Chu, J. Hao, W. Li, G. Jiang, and P. Zheng, “Rare-earth doped  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  multifunctional ceramics” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 7, pp. 5288–5294, 2017.
- [141] S. Sharma, A. Kumar, V. Gupta, and M. Tomar, “Dielectric and ferroelectric studies of KNN thin film grown by pulsed laser deposition technique” *Vacuum*, vol. 160, pp. 233–237, 2019.
- [142] M. Peddigari, B. Sindam, K. C. J. Raju, and P. Dobbidi, “Optical and Microwave Dielectric Properties of Phase Pure  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 5, pp. 1444–1452, 2015.
- [143] J. Krupka, “Precise measurements of the complex permittivity of dielectric materials at microwave frequencies” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 79, no. 2–3, pp. 195–198, 2003.
- [144] M. Peddigari, V. Patel, G. P. Bharti, A. Khare, and D. Pamu, “Microwave dielectric and nonlinear optical studies on radio-frequency sputtered  $Dy_2O_3$ -doped KNN thin films” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 7, pp. 3013–3023, 2017.
- [145] J.-Y. Kim and A. M. Grishin, “Niobate-tantalate thin films microwave varactors” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 2, pp. 619–622, 2006.
- [146] S. W. Kirchoefer, J. M. Pond, A. C. Carter, W. Chang, K. K. Agarwal, J. S. Horwitz, and D. B. Chrisey, “Microwave properties of  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}TiO_3$  thin-film interdigitated capacitors” *Microw. Opt. Technol. Lett.*, vol. 18, no. 3, pp. 168–171, 1998.
- [147] C. Kohler, M. Nikfalazar, A. Friederich, A. Wiens, M. Sazegar, R. Jokaby, and J. R. Binder, “Fully Screen-Printed Tunable Microwave Components Based on Optimized Barium Strontium Titanate Thick Films” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, pp. E96–E105, 2015.

- [148] S. Sheng, X.-Z. Wang, H.-R. Liu, C. Jiang, and C. K. Ong, “Design of a hybrid ferroelectric thin film varactor for tunable microwave applications” *Thin Solid Films*, vol. 585, pp. 1–4, 2015.
- [149] V. K. Varadan, V. V. Varadan, K. A. Jose, and J. F. Kelly, “Electronically steerable leaky wave antenna using a tunable ferroelectric material” *Smart Mater. Struct.*, vol. 3, no. 4, pp. 470–475, 1994.
- [150] H. Jiang, M. Patterson, D. Brown, C. Zhang, K. Pan G. Subramanyam, D. Kuhl, K. Leedy, and C. Cerny, “Miniaturized and reconfigurable CPW square-ring slot antenna using thin film varactor technology” *2011 IEEE MTT-S International Microwave Symposium*, pp. 1–4, 2011.
- [151] H. Jiang, M. Patterson, D. Brown, C. Zhang, K. Pan G. Subramanyam, D. Kuhl, K. Leedy, and C. Cerny, “Miniaturized and Reconfigurable CPW Square-Ring Slot Antenna Loaded With Ferroelectric BST Thin Film Varactors” *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 60, no. 7, pp. 3111–3119, 2012.
- [152] K. C. Pan, D. Brown, G. Subramanyam, R. Penno, H. Jiang, C. H. Zhang, M. Patterson, D. Kuhl, K. Leddy, and C. Cerny “A Reconfigurable Coplanar Waveguide Bowtie Antenna Using an Integrated Ferroelectric Thin-Film Varactor” *Int. J. Antennas Propag.*, vol. 2012, pp. 1–6, 2012.
- [153] H.-Y. Li, H.-P. Chen, S.-C. Chen, C.-H. Tai, and J.-S. Fu, “A tunable slot loop antenna using interdigitated ferroelectric varactors”, pp. 1–2, 2012.
- [154] H.-Y. Li, S.-C. Chen, H.-P. Chen, W.-C. Ran, and J.-S. Fu, “A frequency-reconfigurable slot loop antenna using ferroelectric MIM capacitors” *IEICE Electron. Express*, vol. 10, no. 16, pp. 20130521–20130521, 2013.
- [155] H.-Y. Li, C.-T. Yeh, J.-J. Huang, C.-W. Chang, C.-T. Yu, and J.-S. Fu, “CPW-Fed Frequency-Reconfigurable Slot-Loop Antenna With a Tunable Matching Network Based on Ferroelectric Varactors” *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.*, vol. 14, pp. 614–617, 2015.
- [156] F. Breech and L. Cross, “Optical microemission stimulated by a ruby maser” *Applied Spectroscopy*, p. 59, 1962.
- [157] H. M. Smith and A. F. Turner, “Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser” *Appl. Opt.*, vol. 4, no. 1, p. 147, 1965.
- [158] D. Auciello, *Handbook of Crystal Growth*, vol. A., 2014.
- [159] D. H. A. Blank, M. Dekkers, and G. Rijnders, “Pulsed laser deposition in Twente: from research tool towards industrial deposition” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 3, p. 034006, 2014.
- [160] T. Yoshitake, G. Shiraishi, and K. Nagayama, “Droplet-Free Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition Using a Vane Velocity Filter” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. Part 1, No. 2A, pp. 836–837, 2002.
- [161] H. Nakatsuka, H. Ishibashi, and T. Kobayashi, “Dynamics of laser-ablated particles in newly developed eclipse PLD” in *AIP Conference Proceedings*, Osaka, Japan, vol. 369, pp. 1286–1290, 1996.
- [162] A. A. Gorbunov, W. Pompe, A. Sewing, S. V. Gaponov, A. D. Akhsakhalyan, I. G. Zabrodin, I. A. Kas'kov, E. B. Klyenkov, A. P. Morozov, N. N. Salaschenko, R. Dietsch, H. Mai, and S. Vo'llmar, “Ultrathin film deposition by pulsed laser ablation using crossed beams” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 96–98, pp. 649–655, 1996.
- [163] A.-G. Moussavou, S. Députier, V. Bouquet, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, R. Sauleau and K. Mahdjoubli, “Structural Characteristics of  $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  Ferroelectric Thin Films and Applications to Planar Transmission Lines” *Ferroelectrics*, vol. 362, no. 1, pp. 137–144, 2008.
- [164] Grove, “VII. On the electro-chemical polarity of gases” *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 142, pp. 87–101, 1852.
- [165] P. J. Kelly and R. D. Arnell, “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications” *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000.
- [166] G. Delhaye, C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, L. Largeau, and G. Patriarche, “Structural properties of epitaxial  $\text{SrTiO}_3$  thin films grown by molecular beam epitaxy on  $\text{Si}(001)$ ” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 12, p. 124109, 2006.

- [167] A. Rousseau, V. Laur, M. Guilloux-Viry, G. Tanné, F. Huret, S. Députer, A. Perrin, F. Lalu, and P. Laurent, “Pulsed laser deposited KNbO<sub>3</sub> thin films for applications in high frequency range” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 2353–2360, 2006.
- [168] A. Perrin, A. Rousseau, J. R. Duclère, and M. Guilloux-Viry, “Epitaxial Regrowth of Ferroelectric Thin Films on Bottom Electrodes” *Ferroelectrics*, vol. 316, no. 1, pp. 71–82, 2005.
- [169] M. Bah, F. Giovannelli, F. Schoenstein, G. Feuillard, E. Le Clezio, and I. Monot-Laffez, “High electromechanical performance with spark plasma sintering of undoped K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> ceramics” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 5, pp. 7473–7480, 2014.
- [170] “<http://crystal-gmbh.com/en/customers/datasheets/substrates.php>.”
- [171] F. K. Lotgering “Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 9, no. 2, pp. 113–123, 1959.
- [172] Z. Ma, A. J. Becker, P. Polakos, H. Huggins, J. Pastalan, H. Wu, K. Watts, Y. H. Wong, and P. Mankiewich, “RF measurement technique for characterizing thin dielectric films” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 45, no. 8, pp. 1811–1816, 1998.
- [173] S. Sheng, P. Wang, X. Y. Zhang, and C. K. Ong, “Characterization of microwave dielectric properties of ferroelectric parallel plate varactors” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 1, p. 015501, 2009.
- [174] Y. C. Lee and K. H. Ko, “Tunable coplanar waveguide (CPW) line integrating bismuth zinc niobate (BZN) thin films,” *Prog. Electromagn. Res. Lett.*, vol. 19, pp. 75–82, 2010.
- [175] N. A. Hoog-Antonyuk, W. Olthuis, M. J. J. Mayer, D. Yntema, H. Miedema, and A. van den Berg, “On-line fingerprinting of fluids using coaxial stub resonator technology” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 163, no. 1, pp. 90–96, 2012.
- [176] J. Zhang and T. Y. Hsiang, “Extraction of Subterahertz Transmission-line Parameters of Coplanar Waveguides” *PIERS Online*, vol. 3, no. 7, pp. 1102–1106, 2007.
- [177] E. Carlsson and S. Gevorgian, “Conformal mapping of the field and charge distributions in multilayered substrate CPWs” *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 47, no. 8, pp. 1544–1552, 1999.
- [178] Jinchang Zhao, Yu Tian, Yan Chen, Bo Gao, and Ling Tong, “The analysis of electromagnetic characteristics of coplanar waveguide in different models using Finite-Difference Time-Domain method” in *2008 International Conference on Microwave and Millimeter Wave Technology*, Nanjing, China, pp. 730–733, 2008.
- [179] Ming-Hua Mao, Ruey-Beei Wu, Chun-Hsiung Chen, and Chao-Hui Lin, “Characterization of coplanar waveguide open end capacitance-theory and experiment” *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 42, no. 6, pp. 1016–1024, 1994.
- [180] P. M. Suherman, T. J. Jackson, Y. Y. Tse, I. P. Jones, R. I. Chakalova, and J. Lancaster, “Microwave properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin film coplanar phase shifters” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 10, p. 104101, 2006.
- [181] L. Wu, J. L. Zhang, C. L. Wang, and J. C. Li, “Influence of compositional ratio K/Na on physical properties in (K<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 8, p. 084116, 2008.
- [182] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: materials, properties, applications*. Wiley, 2003.
- [183] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, “Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics” *J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 6, pp. 809–810, 1954.
- [184] X. Du, J. Zheng, U. Belegundu, and K. Uchino, “Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 19, pp. 2421–2423, 1998.
- [185] G.-Z. Zang, X.-J. Yi, J. Du, and Y.-F. Wang, “Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped (Na<sub>0.65</sub>K<sub>0.35</sub>)NbO<sub>3</sub> piezoceramics,” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 12, pp. 1394–1397, 2010.
- [186] H. E. Mgbemere, R.-P. Herber, and G. A. Schneider, “Investigation of the dielectric and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics close to the phase boundary at (K<sub>0.35</sub>Na<sub>0.65</sub>)NbO<sub>3</sub> and partial substitutions with lithium and antimony,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 15, pp. 3273–3278, 2009.



- [187] P. Mahesh and D. Pamu "Structural, mechanical and optical properties of nanocrystalline ( $K_{0.34}Na_{0.65}$ ) $NbO_{3.01}$  thin films deposited by RF sputtering". *J. of Ceramic sc. and tech.*, vol. 5, no 1, p. 23-29, 2014.
- [188] K. Singh, V. Lingwal, S. C. Bhatt, N. S. Panwar, and B. S. Semwal, "Dielectric properties of potassium sodium niobate mixed system" *Mater. Res. Bull.*, vol. 36, no. 13–14, pp. 2365–2374, 2001.
- [189] R. Schwarz, R. Ayouchi, S. R. Bhattacharyya, M. Leal, U. Mardolcar, L. Santos, I. Bdikin, R. Rai, I. Coondoo, A. Kholkin, "Complex dielectric function in lead-free NKN films" in *Proceedings of ISAF-ECAPD-PFM 2012*, Aveiro, Portugal, pp. 1–3, 2012.
- [190] M. Gasperin and M. T. Le Bihan, "Mecanisme d'hydratation des niobates alcalins lamellaires de formule  $A_4Nb_4O_{17}$  ( $A = K, Rb, Cs$ )," *J. Solid State Chem.*, vol. 43, no. 3, pp. 346–353, 1982.
- [191] A. D. Handoko and G. K. L. Goh, "Hydrothermal synthesis of sodium potassium niobate solid solutions at 200 °C" *Green Chem.*, vol. 12, no. 4, p. 680, 2010.
- [192] J. Luo, W. Sun, Z. Zhou, Y. Bai, Z. J. Wang, G. Tian, D. Chen, X. Gao, F. Zhu, and J.-F. Li, "Domain Evolution and Piezoelectric Response across Thermotropic Phase Boundary in (K,Na) $NbO_3$ -Based Epitaxial Thin Films" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 15, pp. 13315–13322, 2017.
- [193] M. Abazari, T. Choi, S.-W. Cheong, and A. Safari, "Nanoscale characterization and local piezoelectric properties of lead-free KNN-LT-LS thin films" *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 2, p. 025405, 2010.
- [194] B. Malič, H. Razpotnik, J. Koruza, S. Kokalj, J. Cilenšek, and M. Kosec, "Linear Thermal Expansion of Lead-Free Piezoelectric  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  Ceramics in a Wide Temperature Range" *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 8, pp. 2273–2275, 2011.
- [195] J. Pavlič, B. Malič, and T. Rojac, "Microstructural, structural, dielectric and piezoelectric properties of potassium sodium niobate thick films" *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 2, pp. 285–295, 2014.
- [196] A. Rousseau, V. Laur, S. Députier, V. Bouquet, M. Guilloux-Viry, G. Tanné, P. Laurent, F. Huret, and A. Perrin, "Influence of substrate on the pulsed laser deposition growth and microwave behaviour of  $KTa_{0.6}Nb_{0.4}O_3$  potassium tantalate niobate ferroelectric thin films," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 15, pp. 4882–4888, 2008.
- [197] A. C. Carter, J. S. Horwitz, D. B. Chrisey, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, and W. Chang, "Pulsed laser deposition of ferroelectric thin films for room temperature active microwave electronics," *Integr. Ferroelectr.*, vol. 17, no. 1–4, pp. 273–285, 1997.
- [198] S. Triebwasser, "Study of Ferroelectric Transitions of Solid-Solution Single Crystals of  $KNbO_3$ - $KTaO_3$ ," *Phys. Rev.*, vol. 114, no. 1, pp. 63–70, 1959.
- [199] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, and M. Ouyang, "A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles" *J. Power Sources*, vol. 226, pp. 272–288, 2013.
- [200] R. Spotnitz and J. Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells" *J. Power Sources*, vol. 113, no. 1, pp. 81–100, 2003.
- [201] Y. Dai, X. Zhang, and G. Zhou, "Phase transitional behavior in  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $LiTaO_3$  ceramics" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 26, p. 262903, 2007.
- [202] S. Zhang, R. Xia, T. R. Shrout, G. Zang, and J. Wang, "Piezoelectric properties in perovskite  $0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$  lead-free ceramics" *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 10, p. 104108, 2006.
- [203] S. Zhang, R. Xia, H. Hao, H. Liu, and T. R. Shrout, "Mitigation of thermal and fatigue behavior in  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -based lead free piezoceramics" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 15, p. 152904, 2008.
- [204] H. E. Mgbemere, M. Hinterstein, and G. A. Schneider, "Structural phase transitions and electrical properties of  $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ -based ceramics modified with Mn," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 16, pp. 4341–4352, 2012.
- [205] Y. Huan, T. Wei, Z. Wang, C. Lei, F. Chen, and X. Wang, "Polarization switching and rotation in KNN-based lead-free piezoelectric ceramics near the polymorphic phase boundary" *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 4, pp. 1002–1010, 2019.

- [206] A. W. Hewat, “Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate: neutron powder profile refinement of the structures” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 6, no. 16, pp. 2559–2572, 1973.
- [207] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, “Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  ceramics” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 18, p. 182905, 2005.
- [208] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, “Phase transitional behavior and piezoelectric properties of  $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ – $LiNbO_3$  ceramics” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 18, pp. 4121–4123, 2004.
- [209] Y. Xu, K. Zhang, L. Fu, T. Tong, L. Cao, Q. Zhang, and L. Chen, “Effect of MgO addition on sintering temperature, crystal structure, dielectric and ferroelectric properties of lead-free BZT ceramics” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 8, pp. 7582–7589, 2019.
- [210] B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, and M. Kosec, “Alkaline-earth doping in  $(K,Na)NbO_3$  based piezoceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12, pp. 2707–2711, 2005.
- [211] Z. Cen, Y. Zhen, W. Feng, P. Zhao, L. Chen, X. Wang, and L. Li, “Sintering temperature effect on microstructure, electrical properties and temperature stability of MnO-modified KNN-based ceramics” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 9, pp. 3136–3146, 2018.
- [212] Y. Chang, S. Poterala, Z. Yang, and G. L. Messing, “Enhanced Electromechanical Properties and Temperature Stability of Textured  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ -Based Piezoelectric Ceramics” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 8, pp. 2494–2498, 2011.
- [213] Q. Liu, L. Zhao, Y. Zhang, J. Gao, W. Sun, K. Wang, and L. Li, “Niobate-based lead-free piezoceramics: a diffused phase transition boundary leading to temperature-insensitive high piezoelectric voltage coefficients” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 5, pp. 1116–1125, 2018.
- [214] Y. Lee, J. Cho, B. Kim, and D. Choi, “Piezoelectric Properties and Densification Based on Control of Volatile Mass of Potassium and Sodium in  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  Ceramics” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 6, pp. 4620–4622, 2008.
- [215] J. Acker, H. Kungl, and M. J. Hoffmann, “Influence of Alkaline and Niobium Excess on Sintering and Microstructure of Sodium-Potassium Niobate  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010.
- [216] D. Jenko, A. Bencan, B. Malic, J. Holc, and M. Kosec, “Electron Microscopy Studies of Potassium Sodium Niobate Ceramics,” *Microsc. Microanal.*, vol. 11, no. 06, pp. 572–580, 2005.
- [217] J. Hao, W. Bai, B. Shen, and J. Zhai, “Improved piezoelectric properties of  $(K_xNa_{1-x})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$  lead-free ceramics fabricated by combining two-step sintering” *J. Alloys Compd.*, vol. 534, pp. 13–19, 2012.
- [218] X. Pang, J. Qiu, K. Zhu, and J. Du, “ $(K,Na)NbO_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 3, pp. 2521–2527, 2012.
- [219] X. Wang, S. Olafsson, L. D. Madsen, S. Rudner, I. P. Ivanov, A. Grishin, and U. Helmerson, “Growth and Characterization of  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$  Thin Films on Polycrystalline  $Pt_{80}Ir_{20}$  Substrates” *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 5, pp. 1183–1191, 2002.
- [220] H. J. Lee, I. W. Kim, J. S. Kim, C. W. Ahn, and B. H. Park, “Ferroelectric and piezoelectric properties of  $Na_{0.52}K_{0.48}NbO_3$  thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 9, p. 092902, 2009.
- [221] K. Shibata, F. Oka, A. Ohishi, T. Mishima, and I. Kanno, “Piezoelectric Properties of  $(K,Na)NbO_3$  Films Deposited by RF Magnetron Sputtering” *Appl. Phys. Express*, vol. 1, no. 1, p. 011501, 2008.
- [222] K. Shibata, F. Oka, A. Nomoto, T. Mishima, and I. Kanno, “Crystalline Structure of Highly Piezoelectric  $(K,Na)NbO_3$  Films Deposited by RF Magnetron Sputtering” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 12, pp. 8909–8913, 2008.
- [223] K. Shibata, K. Suenaga, A. Nomoto, and T. Mishima, “Curie Temperature, Biaxial Elastic Modulus, and Thermal Expansion Coefficient of  $(K,Na)NbO_3$  Piezoelectric Thin Films” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 12, p. 121408, 2009.
- [224] K. Shibata, K. Suenaga, K. Watanabe, F. Horikiri, T. Mishima, and M. Shiratani, “Evaluation of Crystal Orientation for  $(K,Na)NbO_3$  Films Using X-ray Diffraction Reciprocal Space Map and Relationship between Crystal Orientation and Piezoelectric Coefficient” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 075502, 2012.

- [225] B.-Y. Kim, T.-G. Seong, I.-T. Seo, M.-S. Jang, S. Nahm, J.-Y. Kang, and S.-J. Yoon, “Effects of annealing atmosphere on the structural and electrical properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  thin films grown by RF magnetron sputtering” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 6–7, pp. 3107–3112, 2012.
- [226] P. Mahesh and D. Pamu, “Effect of deposition temperature on structural, mechanical, optical and dielectric properties of radio frequency sputtered nanocrystalline  $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$  thin films” *Thin Solid Films*, vol. 562, pp. 471–477, 2014.
- [227] H. J. Seog, A. Ullah, C. W. Ahn, I. W. Kim, S. Y. Lee, J. Park, H. J. Lee, S. S. Won, and S.-H. Kim, “Recent Progress in Potassium Sodium Niobate Lead-free Thin Films” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 72, no. 12, pp. 1467–1483, 2018.
- [228] T. Li, G. Wang, D. Remiens, and X. Dong, “Characteristics of highly (001) oriented  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  films grown on  $\text{LaNiO}_3$  bottom electrodes by RF magnetron sputtering” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 2, pp. 1359–1363, 2013.
- [229] X. Fan, Y. Wang, and Y. Jiang, “Structure and electrical properties of  $\text{MnO}_2$ -doped  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  lead-free piezoelectric ceramics” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 23, pp. 6652–6658, 2011.
- [230] R. Q. Yin, P. Zheng, J. C. Wang, B. W. Dai, L. M. Zheng, J. Du, L. Zheng, J. X. Deng, K. X. Song, and H. B. Quin, “Structural and electrical properties of K-doped  $\text{Sr}_{1.85}\text{Ca}_{0.15}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  lead-free piezoelectric ceramics” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 8, pp. 10349–10354, 2016.
- [231] R. Z. Mehdiyeva, A. I. Mammadov, R. E. Huseynov, S. Kafarova, T. Çoşkun, and M. Yu. Seyidov, “Preparation, structure analysis and dielectric characteristics of the novel ferroelectric ceramics  $(1-x)\text{Sr}_{3.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}(\text{SBN})-(x)\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}(\text{BNN})$  with potassium tungsten - bronze structure” *J. Alloys Compd.*, vol. 711, pp. 169–183, 2017.
- [232] G. Zhu, Z. Ci, C. Ma, Y. Shi, and Y. Wang, “A novel red emitting phosphor of  $\text{Eu}^{3+}$  doped TTB-type niobate  $\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  for white LEDs,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 5, pp. 1995–1998, 2013.
- [233] A. Kudo, H. Okutomi, and H. Kato, “Photocatalytic Water Splitting into  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  over  $\text{K}_2\text{LnTa}_5\text{O}_{15}$  Powder” *Chem. Lett.*, vol. 29, no. 10, pp. 1212–1213, 2000.
- [234] J. Hreščak, B. Malič, J. Cilenšek, and A. Benčan, “Solid-state synthesis of undoped and Sr-doped  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ : Study by thermal analysis and in situ high-temperature X-ray diffraction” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 127, no. 1, pp. 129–136, 2017.
- [235] F. Rubio-Marcos, P. Marchet, T. Merle-Méjean, and J. F. Fernandez, “Role of sintering time, crystalline phases and symmetry in the piezoelectric properties of lead-free KNN-modified ceramics” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 1, pp. 91–97, 2010.
- [236] J. Fuentes, J. Portelles, M. D. Durruthy-Rodriguez, H. H'Mok, O. Raymond, J. Heiras, M. P. Cruz, and J. M. Siqueiros, “Dielectric and piezoelectric properties of the KNN ceramic compound doped with Li, La and Ta” *Appl. Phys. A*, vol. 118, no. 2, pp. 709–715, 2015.
- [237] P. Becker and P. Held, “Crystal structure of potassium niobate,  $\text{K}_6\text{Nb}_{10.80}\text{O}_{30}$ , a partially filled tetragonal tungsten bronze-type structure” *Z. Für Krist. - New Cryst. Struct.*, vol. 215, no. 3, 2000.
- [238] N. Kumada and N. Kinomura, “Preparation and Crystal Structure of  $\text{K}_6\text{Nb}_{10.9}\text{O}_{30}$ ” *ChemInform*, vol. 28, no. 24, 1997.
- [239] Q. Simon, V. Dorcet, P. Boullay, V. Demange, S. Députier, V. Bouquet, and M. Guilloux-Viry, “Nanorods of Potassium Tantalum Niobate Tetragonal Tungsten Bronze Phase Grown by Pulsed Laser Deposition” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 14, pp. 2793–2802, 2013.
- [240] K. Nassau, J. W. Shiever, and J. L. Bernstein, “Crystal Growth and Properties of Mica-Like Potassium Niobates” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 116, no. 3, p. 348, 1969.
- [241] P. Appendino, M. Montorsi, and M. Vallino, “The Niobium Oxide–Potassium Metanoiobate System” *Ann. Chim.*, no 66, p. 417, 1976.
- [242] B. Aspe, F. Cissé, X. Castel, V. Demange, S. Députier, S. Ollivier, V. Bouquet, L. Joanny, R. Sauleau, and M. Guilloux-Viry, “ $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  perovskite thin films grown by pulsed laser deposition on R-plane sapphire for tunable microwave devices” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 18, pp. 13042–13052, 2018.
- [243] L. M. B. Alldredge, W. Chang, S. W. Kirchoefer, and J. M. Pond, “Microwave dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films on (001)  $\text{MgO}$ ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 22, p. 222902, 2009.

- [244] T. Fukuda, “Structural and Dielectric Studies of Ferroelectric  $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ ” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 6, pp. 599–606, 1970.
- [245] A. R. F. Lima, J. C. Sczancoski, M. Siu Li, E. Longo, and E. R. Camargo, “Structural characterization and photoluminescence behavior of pure and doped potassium strontium niobates ceramics with tetragonal tungsten–bronze structure” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 4, pp. 4709–4714, 2016.
- [246] A. Le Febvrier, S. Députier, V. Demange, V. Bouquet, A. C. Galca, A. Luga, L. Pintilie, and M. Guilloux-Viry, “Effect of in-plane ordering on dielectric properties of highly {111}-oriented bismuth–zinc–niobate thin films” *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 19, pp. 11306–11313, 2017.
- [247] P. Yang, B. Yang, S. Hao, L. Wei, and Z. Yang, “Variation of electrical properties with structural vacancies in ferroelectric niobates  $(Sr_{0.53}Ba_{0.47})_{2.5-0.5}NaNb_5O_{15}$  ceramics” *J. Alloys Compd.*, vol. 685, pp. 175–185, 2016.
- [248] T. S. Velayutham, N. I. F. Salim, W. C. Gan, and W. H. Abd. Majid, “Effect of cerium addition on the microstructure, electrical and relaxor behavior of  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 666, pp. 334–340, 2016.
- [249] X. L. Zhu, K. Li, and X. M. Chen, “Ferroelectric Transition and Low-Temperature Dielectric Relaxations in Filled Tungsten Bronzes” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 2, pp. 329–338, 2014.
- [250] “Société Evonik.”- <http://www.rohacell.com/sites/lists/RE/DocumentsHP/ROHACELL-Dielectric-Properties-EN.pdf>
- [251] P. Queffelec, V. Laur, A. Chevalier, J.-M. Le Floch, D. Passerieux, D. Cros, V. Madrangeas, A. Le Febvrier, S. Députier, M. Guilloux-Viry, G. Houzet, T. Lacrevez, C. Bermond, and B. Fléchet, “Intercomparison of permittivity measurement techniques for ferroelectric thin layers” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 2, p. 024103, 2014.
- [252] M. Połomska, B. Hilczer, M. Kosec, and B. Malič, “Raman Scattering Studies of Lead Free  $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xSrTiO_3$  Relaxors” *Ferroelectrics*, vol. 369, no. 1, pp. 149–156, 2008.
- [253] Y. Nakashima, W. Sakamoto, T. Shimura, and T. Yogo, “Chemical Processing and Characterization of Ferroelectric  $(K,Na)NbO_3$  Thin Films” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 10B, pp. 6971–6975, 2007.
- [254] A. Kupec, P. Gemeiner, B. Dkhil, and B. Malič, “Phase transitional behavior of potassium sodium niobate thin films” *Thin Solid Films*, vol. 539, pp. 317–322, 2013.
- [255] H. J. Trodahl, N. Klein, D. Damjanovic, N. Setter, B. Ludbrook, D. Rytz, and M. Kuball, “Raman spectroscopy of  $(K,Na)NbO_3$  and  $(K,Na)_{1-x}Li_xNbO_3$ ” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 26, p. 262901, 2008.
- [256] J. G. Fisher, D. Rout, K.-S. Moon, and S.-J. L. Kang, “Structural changes in potassium sodium niobate ceramics sintered in different atmospheres” *J. Alloys Compd.*, vol. 479, no. 1–2, pp. 467–472, 2009.
- [257] J. G. Fisher, D. Rout, K.-S. Moon, and S.-J. L. Kang, “High-temperature X-ray diffraction and Raman spectroscopy study of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  ceramics sintered in oxidizing and reducing atmospheres” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 2–3, pp. 263–271, 2010.





## Développement de couches minces ferroélectriques sans plomb et intégration dans des antennes miniatures reconfigurables

**Mots clés :**  $K_xNa_{1-x}NbO_3$  (KNN) – couches minces – ablation laser – dispositifs agiles – hyperfréquences – antenne miniature

**Résumé :** L'intégration d'oxydes ferroélectriques permet la réduction des dimensions de dispositifs électroniques pour des applications en télécommunications, tout en leur apportant la reconfigurabilité. Parmi ces matériaux multifonctionnels,  $K_xNa_{1-x}NbO_3$  (KNN) se présente comme un candidat oxyde sans plomb prometteur pour un grand nombre d'applications. L'objectif de cette thèse est l'élaboration de couches minces de KNN et l'étude de leurs propriétés diélectriques en hyperfréquences en vue de leur intégration dans des antennes miniatures et reconfigurables. La permittivité  $\epsilon_r$ , les pertes  $\tan\delta$  et l'agilité seront caractérisées à partir de couches minces de KNN déposées par la technique d'ablation laser. De plus, les avancements sur les dépôts par pulvérisation cathodique seront présentés.

Après une étude sur la composition du matériau, l'influence des propriétés structurales sur les propriétés diélectriques à travers l'utilisation de deux types de substrats a permis l'obtention d'une agilité de 20% sous un champ  $E_{bias}$  de 90 kV/cm. Une caractérisation diélectrique en température aura permis d'observer, à 10 GHz, une augmentation de la permittivité de 360 à 20°C jusqu'à 1000 à 240°C au niveau de la transition de phase polymorphique. Lors de ces travaux, la phase bronze de tungstène tétragonale (TTB), encore très peu étudiée dans le système K-Na-Nb-O a été préparée en couches minces fortement orientées et une permittivité élevée a été obtenue à basses (~200 à 10 kHz) et hautes fréquences (~130 à 10 GHz). Enfin la conception, la réalisation et la mesure d'antennes miniatures intégrant du KNN ont été effectuées.

## Elaboration of lead-free ferroelectric thin films and their integration in tunable miniature antennas working at microwave frequencies

**Keywords :**  $K_xNa_{1-x}NbO_3$  (KNN) – thin films – pulsed laser deposition – tunable device – microwave frequencies – miniature antenna

**Abstract:** Ferroelectric materials are a solution for reducing the size of electronic devices for telecommunication applications while also enabling reconfigurability. Among the multifunctional materials,  $K_xNa_{1-x}NbO_3$  (KNN) is a promising lead-free oxide for a large number of applications. The main goal of this work is the elaboration of KNN thin films and their dielectric characterisations in order to integrate the thin film to obtain miniature reconfigurable antennas. The permittivity  $\epsilon_r$ , the loss  $\tan\delta$  and the tunability, at microwave frequencies, of the KNN were retrieved from thin films prepared by pulsed laser deposition. Also, the progress on the deposition of KNN thin films by RF magnetron sputtering will be presented.

After the investigation of the effect of the composition and the structural properties of the KNN thin films on their dielectric properties, the tunability has been increased up to 20% under a 90 kV/cm electric field for  $x = 0.5$ . A dielectric characterisation of depending on the temperature, at 10 GHz, has shown an increase of the permittivity value from 360 at 20°C up to 1000 at 240°C, indicating the polymorphic phase transition. The tetragonal tungsten bronze phase (TTB), barely studied in the K-Na-Nb-O system, has been prepared in thin film and exhibiting high values of permittivity at both low and microwave frequencies (~200 à 10 kHz and ~130 à 10 GHz). Finally the design, realisation and measurements of miniature antennas integrating KNN has been done.