



**HAL**  
open science

# Étude de matériaux innovants ferroélectriques en céramiques et couches minces pour une intégration dans des dispositifs miniatures et agiles en fréquences

Mohamad Haydoura

► **To cite this version:**

Mohamad Haydoura. Étude de matériaux innovants ferroélectriques en céramiques et couches minces pour une intégration dans des dispositifs miniatures et agiles en fréquences. Electronique. Université Rennes 1, 2022. Français. NNT : 2022REN1S018 . tel-03854862

**HAL Id: tel-03854862**

**<https://theses.hal.science/tel-03854862v1>**

Submitted on 16 Nov 2022

**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.

# Thèse de doctorat de L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 601

*Mathématiques et Sciences et Technologies  
de l'Information et de la Communication*

Spécialité : *Electronique*

Présentée Par

**Mohamad HAYDOURA**

**Etude de matériaux innovants ferroélectriques en céramiques et couches minces pour une intégration dans des dispositifs miniatures et agiles en fréquences**

Thèse présentée et soutenue à Saint-Brieuc,

Unité de recherche : UMR CNRS-6164, Institut d'Electronique et des Technologies du numéRique (IETR)

Thèse N° :

## Rapporteurs avant soutenance :

Thierry MONEDIERE

Professeur d'Université, Université de Limoges

Sébastien SAITZEK

Professeur d'Université, Université d'Artois

## Composition du Jury :

Président :

Examineurs : Angélique BOUSQUET

Maitre de conférences HDR, Université Clermont-Auvergne

Fabien CAPON

Maitre de conférences HDR, Université de Lorraine

Vincent LAUR

Professeur d'Université, Université de Bretagne occidentale

Thierry MONEDIERE

Professeur d'Université, Université de Limoges

Sébastien SAITZEK

Professeur d'Université, Université d'Artois

Ratiba BENZERGA

Maitre de conférences, Université de Rennes 1

Dir. de thèse : Ala SHARAIHA

Professeur d'Université, Université de Rennes 1

Co-dir. de thèse : Claire LE PAVEN

Maitre de conférences HDR, Université de Rennes 1

## Invités :

Stéphanie DEPUTIER

Maitre de conférences, Université de Rennes 1

Laurent LE GENDRE

Maitre de conférences, Université de Rennes 1



## **Remerciements**

*Ce travail a été effectué au sein de l'Institut d'Electronique et des Technologies du numéRique (IETR, UMR-CNRS 6164), de l'Université de Rennes 1 sur le site de l'IUT de Saint-Brieuc. Je tiens à remercier Monsieur Ronan Sauleau, Professeur et Directeur de l'IETR, et Monsieur Loïc Jegou, Directeur de l'IUT de Saint-Brieuc, pour l'accueil qu'ils m'ont fait au sein de leurs structures.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur le Professeur Vincent Laur, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je le remercie également pour son intérêt scientifique pour mon sujet de thèse et pour m'avoir aidé dans la réalisation de certaines mesures.*

*Je suis également très reconnaissant envers Monsieur Thierry Monediere, professeur à l'Université de Limoges, et Monsieur Sébastian Saitzek, professeur à l'Université d'Artois, qui ont accepté de rapporter et d'évaluer cette thèse.*

*Je tiens également à remercier Angélique Bousquet, Maître de Conférences HDR à l'Université Clermont-Auvergne et Fabien Capon, Maître de Conférences HDR à l'Université de Lorraine qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ma thèse et participer à la soutenance de mes travaux de thèse.*

*Je tiens à remercier, Ala Sharaiha, Professeur à l'Université de Rennes, pour avoir dirigé mes travaux de thèse, pour son expérience en électromagnétisme et ses conseils tout au long de ce parcours et pour m'avoir permis de découvrir le monde de l'électronique.*

*J'adresse également, mes remerciements les plus sincères à Claire Le Paven, Maître de Conférences HDR à l'Université de Rennes, pour m'avoir permis de réaliser mes travaux de stage de Master 2 et ensuite de thèse dans l'équipe FunMAT. Je la remercie pour sa disponibilité, gentillesse et patience tout au long de ses quatre années. Et également, de m'avoir permis de découvrir le monde des céramiques et des films minces. Je lui en suis très reconnaissant.*

*Je tiens à remercier énormément Ratiba Benzerga, Maitre de Conférences à l'Université de Rennes, pour son aide, ses conseils et sa participation dans mes travaux de recherche, tout au long de mon stage de fin d'étude et de ma thèse et aussi, pour sa bonne humeur, l'organisation de soirées et son couscous et gâteaux maison.*

*Je remercie Laurent Le Gendre, Maître de Conférences à l'Université de Rennes, pour sa vision de la chimie, pour son intérêt et participation à mes travaux et surtout son sens de l'humour. Nos échanges sur la structure chimique des matériaux et sur les sciences ont été pour moi un vrai plaisir.*

*J'adresse mes remerciements à Xavier Castel, Professeur à l'Université de Rennes, qui m'a formé sur la photolithographie et la gravure chimique, pour son aide scientifique, son énergie journalière et pour les moments très amicaux durant ma thèse.*

*Je souhaite remercier, Vincent Laur et Alexis Chevalier du Lab-STICC de Brest, pour leur aide lors de mon stage de Master 2, de m'avoir encouragé à effectuer une thèse et également pour leurs conseils en ce qui concernant les techniques de caractérisations diélectriques hautes fréquences.*

*Je remercie également Madame Stéphanie Deputier de m'avoir encouragé à poursuivre mes travaux et pour ses conseils constructifs tout au long de cette thèse.*

*Je tiens à remercier Jérôme Sol Assistant Ingénieur à l'INSA de Rennes, responsable du plateau technique QOSC de l'IETR, pour sa patience et pour son aide précieuse sur les mesures d'antennes en chambre anéchoïque.*

*Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel de l'IUT de Saint-Brieuc. Merci à Stéphane Galasso, Chef du département SGM «Science et Génie des matériaux», mais également à Côme, Philippe, Loïc, Florence, Tual, Josselin, Charles, Ernest, Quentin (x2) Jean-Pierre et Maël. Sans oublier les «doctorants» et stagiaires: Quentin, Erwan, Kazuya, Heejong, Hugo, Mathieu, Matthew, Tanguy, Maëlle, Barthelemy, Alexis, Fatou, Hanadi, Aïcha et Adnan sans qui, cette thèse n'aurait pas été aussi agréable.*

*Je souhaite remercier mes amis, sur qui j'ai toujours pu compter pour passer de bons moments de joie et de fête, de Brest à Toulouse et à Paris. Et pour finir, je souhaite remercier ma famille et tout particulièrement mes parents, C'est avec une joie immense et le cœur ému que je dédie cette thèse à mes chers parents pour son leur affection inépuisable et leurs précieux conseils. Mes mots ne seront jamais à la hauteur de l'amour et de l'affection que vous m'avez témoignée tout au long de mes études. J'aimerais vous exprimer ici toute ma gratitude et reconnaissance.*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>7</b>
---------------------------	----------

<b>CHAPITRE 1 .....</b>	<b>13</b>
-------------------------	-----------

<b>GENERALITES SUR LES MATERIAUX DIELECTRIQUES ET FERROELECTRIQUES ET LEUR INTEGRATION DANS DES DISPOSITIFS MINIATURES ET AGILES EN FREQUENCE .....</b>	<b>13</b>
---	-----------

<b>I. PROPRIETES DI/FERRO-ELECTRIQUES DES MATERIAUX.....</b>	<b>15</b>
<b>I.1. Propriétés diélectriques des matériaux.....</b>	<b>15</b>
<b>I.2. Propriétés et matériaux ferroélectriques .....</b>	<b>17</b>
<b>II. LES COMPOSES ETUDIES DANS CES TRAVAUX DE THESE .....</b>	<b>21</b>
<b>II.1. Matériaux perovskites .....</b>	<b>21</b>
II.1.1. Généralités .....	21
II.1.2. Matériaux perovskites en feuillets .....	23
<b>II.2. Matériaux Bronze de Tungstène Quadratiques (TTB).....</b>	<b>25</b>
<b>III. LES APPLICATIONS VISEES DANS CES TRAVAUX DE THESE .....</b>	<b>26</b>
<b>III.1. Miniaturisation des antennes .....</b>	<b>26</b>
<b>III.2. Antenne à résonateur diélectrique .....</b>	<b>28</b>
III.2.1. Généralités .....	28
III.2.2. Les formes des ARD .....	29
III.2.3. Matériaux à permittivité élevée pour une utilisation dans les ARD.....	30
<b>IV. OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE.....</b>	<b>33</b>
<b>IV.1. Travaux antérieurs.....</b>	<b>33</b>
<b>IV.2. Objectifs de la thèse .....</b>	<b>37</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>39</b>

<b>CHAPITRE 2 .....</b>	<b>47</b>
-------------------------	-----------

<b>TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA SYNTHESE, LA CARACTERISATION ET L'INTEGRATION DES COMPOSES STLTO EN CERAMIQUES ET COUCHES MINCES.....</b>	<b>47</b>
--	-----------

<b>I. METHODES DE SYNTHESE DES MATERIAUX STLTO .....</b>	<b>49</b>
<b>I.1. Céramiques STLTO .....</b>	<b>49</b>
I.1.1. Synthèse des poudres STLTO.....	49

I.1.2. Mise en œuvre des céramiques STLTO.....	51
I.1.3. Détermination de la densité relative des céramiques STLTO.....	52
I.1.4. Polissage des céramiques STLTO .....	53
<b>I.2. Couches minces STLTO .....</b>	<b>54</b>
I.2.1. Principe de dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique.....	54
I.2.2. Paramètres de dépôt des couches minces STLTO .....	56
I.2.3. Substrats utilisés pour le dépôt des couches minces STLTO .....	57
<b>II.    METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX.....</b>	<b>58</b>
<b>II.1. Diffraction des rayons X.....</b>	<b>58</b>
<b>II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie dispersive d'énergie (EDS) .....</b>	<b>59</b>
<b>II.3. Spectroscopie UV-Visible .....</b>	<b>61</b>
<b>III.    METHODES DE CARACTERISATION DIELECTRIQUE DES MATERIAUX.....</b>	<b>62</b>
<b>III.1. Technique de caractérisation diélectrique en basses fréquences .....</b>	<b>62</b>
<b>III.2. Techniques de caractérisation diélectrique en hautes fréquences .....</b>	<b>66</b>
III.2.1. Caractérisation diélectrique des céramiques par la méthode de cavité résonante.....	66
III.2.2. Caractérisation diélectrique en hautes fréquences des couches minces.....	70
III.2.2.1. Géométries des dispositifs de mesure.....	70
III.2.2.2. Réalisation des dispositifs.....	71
III.2.2.3. Caractérisation diélectrique en hautes fréquences des couches minces.....	74
III.2.2.4. technique d'extraction des propriétés diélectriques en hautes fréquences.....	76
1. Méthode de capacité MIM.....	76
2. Technique d'extraction des propriétés diélectriques sur MgO.....	78
<b>IV.    OUTILS DE SIMULATION ET TECHNIQUES DE REALISATION ET DE CARACTERISATION DES</b>	
<b>ANTENNES .....</b>	<b>79</b>
<b>IV.1. Outils de simulation.....</b>	<b>79</b>
<b>IV.2. Réalisation et mesures d'impédance d'antenne à résonateur.....</b>	<b>80</b>
<b>IV.3. Mesures en chambre anéchoïque .....</b>	<b>81</b>
<b>V.    CONCLUSION .....</b>	<b>82</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>83</b>

## **CHAPITRE 3 ..... 85**

### **SYNTHESE, CARACTERISATION ET INTEGRATION DE CERAMIQUES A FAIBLES PERTES DANS DES DISPOSITIFS**

#### **ANTENNAIRES DE TYPE ARD ..... 85**

<b>I.    CERAMIQUES : SYNTHESE ET CARACTERISATION .....</b>	<b>87</b>
<b>I.1.    Mesures diélectriques à 2 MHz .....</b>	<b>87</b>
<b>I.2.    Réalisation des céramiques STLTO .....</b>	<b>88</b>
I.2.1. Synthèse des poudres STLTO.....	88
I.2.2. Analyse structurale des poudres STLTO synthétisées .....	89

I.2.3.	Mise en œuvre des céramiques STLTO .....	90
<b>I.3.</b>	<b>Caractérisation diélectrique des céramiques STLTO .....</b>	<b>90</b>
I.3.1.	Mesures diélectriques autour de 3 GHz .....	90
I.3.2.	Mesures du coefficient de température $\tau_f$ .....	93
<b>I.4.</b>	<b>Céramiques TTB <math>\beta'</math>-SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> .....</b>	<b>95</b>
I.4.1.	Synthèse de poudres $\beta'$ -SrTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .....	95
I.4.2.	Caractérisation diélectrique basses fréquences de céramiques SrTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .....	96
I.4.3.	Caractérisation diélectrique hautes fréquences de céramiques SrTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .....	98
<b>I.5.</b>	<b>Discussion .....</b>	<b>100</b>
<b>II.</b>	<b>INTEGRATION DES CERAMIQUES DANS DES ANTENNES A RESONATEUR DIELECTRIQUE .....</b>	<b>101</b>
<b>II.1.</b>	<b>Conception d'une antenne à résonateur diélectrique .....</b>	<b>101</b>
II.1.1.	Bases de conception .....	101
II.1.1.1.	ARD et modes de fonctionnement.....	101
II.1.1.2.	Mode TE <sub>01<math>\delta</math></sub> .....	104
II.1.1.3.	Mode TM <sub>01<math>\delta</math></sub> .....	105
II.1.1.4.	Mode HEM <sub>11<math>\delta</math></sub> .....	106
II.1.2.	Techniques d'excitation des antennes à résonateur diélectrique.....	106
II.1.2.1.	Alimentation par sonde coaxiale.....	106
II.1.2.2.	Alimentation par fente.....	107
II.1.2.3.	Alimentation par ligne micro-ruban.....	107
II.1.2.4.	Modes HEM et TM.....	108
II.1.3.	Etude paramétrique en fonction des caractéristiques du résonateur diélectrique .....	109
II.1.3.1.	Positionnement du résonateur sur la ligne micro-ruban.....	110
II.1.3.2.	Epaisseur du résonateur diélectrique.....	110
II.1.3.3.	Permittivité du résonateur diélectrique.....	112
<b>II.2.</b>	<b>Antenne ARD à base de céramiques STLTO .....</b>	<b>113</b>
II.2.1.	Résultats des simulations .....	113
II.2.2.	Réalisation et mesures.....	114
II.2.3.	Analyse modale .....	117
<b>II.3.</b>	<b>Discussion : comparaison aux résultats de la littérature .....</b>	<b>119</b>
<b>III.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>121</b>
	<b>REFERENCES .....</b>	<b>123</b>

## **CHAPITRE 4 ..... 127**

### **CROISSANCE ET DEPOT DE COUCHES MINCES OXYNITRURES ET OXYDES DU SYSTEME (SR,LA)-(TA,TI)-O-N..... 127**

<b>I.</b>	<b>FILMS MINCES OXYNITRURES .....</b>	<b>129</b>
<b>I.1.</b>	<b>Recuits ex-situ (dans un four ATG) .....</b>	<b>130</b>
I.1.1.	Recuits « Moyenne Temperature » .....	131
I.1.2.	Recuits « Basses Températures » .....	133



I.1.3. Refroidissement in-situ sous O <sub>2</sub> .....	137
I.1.4. Recuits in-situ (dans le bâti de dépôt) .....	139
I.1.5. Recuits in situ sous dioxygène de couches déposées sur MgO et Nb:SrTiO <sub>3</sub> .....	140
I.1.6. Recuits in situ de couches déposées sur saphir Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	141
<b>II. FILMS MINCES OXYDES DEPOSES SOUS ARGON.....</b>	<b>143</b>
<b>II. 1. Influence de la puissance radiofréquence .....</b>	<b>143</b>
<b>II.2. Influence de la température de dépôt.....</b>	<b>146</b>
<b>II.3. Recuit des films déposés sous argon .....</b>	<b>148</b>
<b>III. FILMS MINCES OXYDES DEPOSES SOUS ARGON ET DIOXYGENE.....</b>	<b>150</b>
<b>III.1. Influence du pourcentage de dioxygène dans le gaz réactif .....</b>	<b>151</b>
<b>III.2. Influence de la température du substrat.....</b>	<b>153</b>
<b>III.3. Influence de l'épaisseur des films .....</b>	<b>156</b>
<b>III. 4. Dépôts sur silicium platiné Si/SiO<sub>2</sub>/Pt .....</b>	<b>160</b>
<b>III.5. Caractérisation des films minces oxydes TTB aux hautes fréquences .....</b>	<b>162</b>
III.5.1. Propriétés diélectriques aux hautes fréquences des films STLTO TTB déposés sur silicium platiné.....	162
III.5.2. Propriétés diélectriques aux hautes fréquences de films STLTO déposés sur MgO.....	164
<b>IV. CONCLUSION .....</b>	<b>167</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>169</b>

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES..... 171**

## **BIBLIOGRAPHIE DE L'AUTEUR..... 179**

## **ANNEXES ..... 181**

# **INTRODUCTION**



L'augmentation rapide du nombre d'appareils mobiles, de connexions sans fil et des nouveaux services Internet associés à des applications aux exigences de communication très diverses (réseau intelligent, santé mobile, villes intelligentes, ...) a accru le besoin en réseaux de communication plus performants et plus efficaces énergétiquement. Les recherches actuelles ont pour objectif de proposer, d'étudier, d'optimiser, d'évaluer et de comparer quantitativement les avantages et les inconvénients des architectures, topologies et technologies matériaux qui façonneront de manière significative les normes de demain et permettront d'augmenter l'efficacité spectrale et de réduire la consommation d'énergie des dispositifs électroniques et de télécommunication.

La conception d'objets nomades et communicants est au cœur des recherches effectuées au Département Antennes et Dispositifs Hyperfréquences de l'Institut d'Electronique et des Technologies du numéRique (IETR) dans lequel émerge l'équipe de recherche Functional Materials (FunMAT) dans laquelle j'ai réalisé ma thèse. Pour répondre à un cahier des charges complexe, de nouvelles technologies (infrastructures réseau et systèmes) doivent être développées, avec, au final, un dispositif travaillant sur plusieurs bandes de fréquences. L'utilisation de diverses bandes de fréquences nécessite usuellement plusieurs antennes à l'intérieur de l'appareil, ce qui va à l'encontre de la miniaturisation des systèmes. Deux voies sont alors possibles : soit dédié à chaque fréquence une antenne spécifique et la miniaturiser au mieux, soit en réduire le nombre en utilisant une ou plusieurs antennes reconfigurables en fréquence, c'est-à-dire pouvant fonctionner sur plusieurs bandes de fréquences. Dans ce dernier cas, on imagine pouvoir abaisser le nombre d'antennes d'un téléphone mobile, par exemple, en remplaçant les antennes existantes par une seule balayant l'intégralité des bandes 5G - 4G, Wifi, Bluetooth, LTE, GSM .... C'est sur la solution « Matériau » à cette problématique que se portent les études de l'équipe FunMAT, en intégrant dans la topologie de l'antenne un matériau remarquable dont les propriétés mènent à la miniaturisation et/ou à la reconfigurabilité.

Pour la miniaturisation, on recherche des matériaux diélectriques à forte permittivité permettant de diminuer la dimension électrique du composant et donc de réduire sa taille. Pour la reconfigurabilité, on recherche un matériau accordable, agile, tel un ferroélectrique dont la permittivité peut varier sous l'actionnement externe d'un champ électrique et qui modifiera la fréquence de résonance de l'antenne. Dans les deux cas, des pertes diélectriques faibles sont requises afin de réduire les pertes d'insertion de l'antenne et donc augmenter son rendement. Diélectriques et ferroélectriques peuvent être intégrés dans les dispositifs antennaires, soit comme support de l'élément rayonnant, soit intégrés dans des composants localisés, par exemple des capacités. La mise en œuvre des matériaux sous forme de films minces présente alors l'intérêt de pouvoir réaliser des dispositifs planaires, miniatures, facilement intégrables et manœuvrables.

Les travaux de l'équipe FunMAT se sont portés sur la combinaison de deux composés perovskites ferroélectriques,  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , ayant des températures de transition ferroélectrique - paraélectrique (Température de Curie  $T_C$ ) très différentes :  $T_C(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7) = -107^\circ\text{C}$  [1] et  $T_C(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7) = 1461^\circ\text{C}$  [2]. L'objectif de notre première étude de cette famille de matériaux, de formulation  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  (ci-après dénommé STLTO) et décrite dans la thèse de Florent Marlec [3], a été de déterminer la composition  $x$  optimale permettant d'obtenir une  $T_C$  proche de la température ambiante. Nous avons démontré sur céramiques une transition para-ferroélectrique à température ambiante pour  $x \sim 1,65$  ; une agilité remarquable ( $A = 54\%$  @30kV/cm) a été mesurée aux basses fréquences, à 10 kHz. Le dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF) réactive à partir d'une cible STLTO de composition  $x = 1,65$  a mis en évidence une sous-stœchiométrie en strontium des films déposés, qui sont alors apparentés à une phase de type bronze de tungstène quadratique (« Tetragonal Tungsten Bronze » ou TTB). Ces films montrent une accordabilité modérée ( $A = 14\%$  à 800 kV/cm) en basses fréquences, mais avec des pertes faibles, inférieures à  $10^{-2}$  à 10 kHz.

L'objectif de mes travaux de thèse est de poursuivre l'étude de ces matériaux pour montrer leur potentiel dans des applications antennaires miniatures. Mon étude se focalisera sur deux axes principaux, un premier portant sur les céramiques, un deuxième sur les films minces.

Pour les céramiques, on étudiera les compositions paraélectriques de composition  $0 \leq x \leq 1$  pour lesquelles les pertes diélectriques sont minimales et les permittivités modérées. Ces céramiques feront l'objet d'une intégration dans un démonstrateur antennaire, un dispositif « simple » d'antenne à résonateur diélectrique. Ici, notre objectif n'est pas de réaliser une antenne avec une topologie innovante, mais de montrer le potentiel de matériaux innovants synthétisés dans notre laboratoire. Mes travaux ont porté sur la synthèse et la caractérisation des échantillons massifs, sur la conception, à l'aide d'un logiciel de simulation électromagnétique, d'antennes à résonateur diélectrique, de la réalisation et de la mesure de ces antennes. Il est à souligner que ce travail d'intégration d'une céramique diélectrique dans une antenne n'avait jamais été entrepris auparavant dans l'équipe FunMAT.

Sur les films minces, pour débloquer le verrou de la sous-stœchiométrie en strontium des films minces, j'ai réalisé différents types de recuits sous air et j'ai entrepris, en parallèle, une nouvelle optimisation du dépôt des couches oxydes sous atmosphère réactive de dioxygène. J'ai procédé aux premières mesures diélectriques de ces couches en hautes fréquences. Ce travail sur couches minces n'a pas fait l'objet d'une intégration dans un démonstrateur.

Ces différentes études vont être présentées dans les quatre chapitres suivants.

Le Chapitre 1 présentera succinctement les propriétés diélectriques et ferroélectriques des milieux et matériaux, puis détaillera les composés étudiés dans ces travaux de thèse, à savoir les matériaux perovskites, et plus particulièrement les perovskites en feuillets, et les matériaux

bronze de tungstène quadratiques. Il définira ensuite l'application visée pour les céramiques, une antenne à résonateur diélectrique, puis se terminera par la présentation des objectifs de la thèse.

Le Chapitre 2 abordera les méthodes de synthèse des matériaux, céramiques et couches minces, puis exposera les techniques de caractérisation physico-chimique utilisées, ainsi que celles de caractérisation diélectrique en basses et hautes fréquences. Les outils de simulation et techniques de réalisation et de caractérisation des antennes seront ensuite abordés.

Le Chapitre 3 exposera les résultats de synthèse et de caractérisation des céramiques perovskites STLTO et TTB. L'intégration de certaines de ces céramiques dans des démonstrateurs d'antennes à résonateur diélectrique sera décrite.

Le Chapitre 4 présentera, tout d'abord, les voies alternatives pour obtenir des couches oxydes STLTO perovskites, c'est-à-dire des recuits sous air de couches oxynitrides STLTON et oxydes déposées sous argon pur ; les couches oxydes TTB et leur caractérisation chimique, optique, structurale et diélectrique en basses et hautes fréquences seront ensuite exposées.

Une conclusion et des perspectives concluront ce manuscrit.

[1] Hushur, A.; Shabbir, G.; Ko, J.-H.; Kojima, S. The Phase Transitions of Ferroelectric  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  Crystals by MDSC, Brillouin and Dielectric Spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2004, 37(7), 1127.

[2] Yan, H.; Ning, H.; Kan, Y.; Wang, P.; Reece, M. J. Piezoelectric Ceramics with Super-High Curie Points. *Journal of the American Ceramic Society* 2009, 92(10), 2270–2275.

[3] Florent Marlec. Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ . Electronique. Université Rennes 1, octobre 2018. Français. [\(NNT : 2018REN1S024\)](#). [\(tel-01917556\)](#)



# **CHAPITRE 1**

## **GENERALITES SUR LES MATERIAUX DIELECTRIQUES ET FERROELECTRIQUES ET LEUR INTEGRATION DANS DES DISPOSITIFS MINIATURES ET AGILES EN FREQUENCE**





Les travaux de cette thèse portent sur la recherche de nouveaux matériaux diélectriques ou ferroélectriques afin de les intégrer dans des dispositifs antennaires. Ce chapitre a pour objectif d'exposer les propriétés diélectriques et ferroélectriques des matériaux, puis de présenter les matériaux perovskites et bronzes de tungstène quadratique sur lesquels nous avons travaillé. S'ensuivra une description de l'application visée, puis nous définirons les objectifs de notre étude.

## I. PROPRIETES DI/FERRO-ELECTRIQUES DES MATERIAUX

### I.1. Propriétés diélectriques des matériaux

Les diélectriques sont des matériaux qui n'assurent pas la conductivité du courant électrique ; c'est un milieu qui ne contient pas de charges électriques libres susceptibles de se déplacer de façon macroscopique, ce sont donc des isolants électriques.

La permittivité ( $\epsilon$ ) (ou constante diélectrique) relie la réponse du milieu diélectrique (déplacement électrique  $\vec{D}$ ) à un champ électrique appliqué  $\vec{E}$ , tel que :

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (1)$$

La permittivité est un nombre complexe : la partie réelle est liée au phénomène de stockage d'énergie dans le milieu diélectrique, alors que la partie imaginaire correspond au déphasage d'angle  $\delta$  entre le champ  $\vec{E}$  et le déplacement  $\vec{D}$ , qui conduit à l'atténuation des ondes électromagnétiques qui traversent le matériau et qui décrit donc le degré de dissipation des ondes dans le milieu en termes de pertes diélectriques. La permittivité est exprimée sous sa forme complexe en fonction de la pulsation du champ  $\omega$  sous la forme :

$$\epsilon = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (2)$$

Avec :  $\epsilon'$ , partie réelle de la permittivité,  $\epsilon''$ , partie imaginaire de la permittivité, et  $\omega = 2\pi f$  où  $f$  est la fréquence de mesure.

Les pertes diélectriques peuvent être quantifiées par le terme  $\tan\delta$  qui représente la tangente de pertes, définie telle que :

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (3)$$

On définit enfin la permittivité relative ( $\epsilon'_r$ ), grandeur sans unité, telle que :

$$\epsilon'_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \quad (4)$$

Avec :  $\epsilon_0 =$  permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m [1])

La Figure 1.1 montre le comportement typique de la permittivité (parties réelle ( $\epsilon'$ ) et imaginaire ( $\epsilon''$ )) d'un milieu diélectrique en fonction de la fréquence. Divers phénomènes physiques peuvent affecter les valeurs de la permittivité d'un matériau, telles que la

conduction ionique, la relaxation dipolaire, la polarisation atomique et la polarisation électronique. Lorsque la fréquence augmente, les mécanismes les plus lents ne peuvent suivre la dynamique du signal et ne contribuent donc pas à la capacité de stockage du matériau, d'où la diminution de la partie réelle  $\epsilon'$  et l'apparition d'un pic dans la partie imaginaire  $\epsilon''$ . Dans la gamme de fréquence comprise entre 1 Hz et  $10^6$  Hz, la permittivité dépendra des charges d'espace et de la polarisation des dipôles existants ; dans le domaine des micro-ondes, la variation de permittivité relative est principalement causée par la relaxation dipolaire ; dans la région infrarouge et au-dessus, les mécanismes sont principalement dus aux polarisations électroniques.

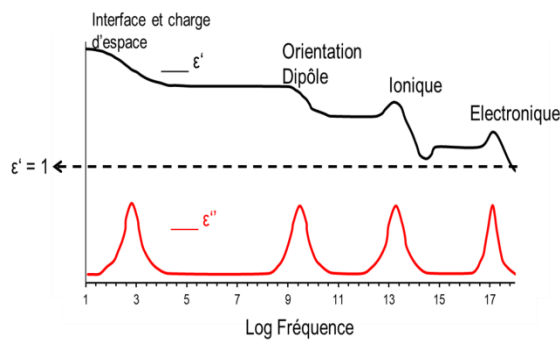


Figure 1.1 : Dépendance fréquentielle de la permittivité complexe.

L'onde électromagnétique qui traverse un milieu sans pertes voit sa longueur d'onde varier (Figure 1.2), tel que :

$$\lambda_d = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r \cdot \mu_r}} \rightarrow \lambda_d = \frac{c}{f \sqrt{\epsilon_r' \cdot \mu_r'}} \quad (5)$$

avec  $\lambda_0$  = longueur d'onde dans l'espace libre,  $\lambda_d$  = longueur d'onde dans le milieu diélectrique,  $\epsilon_r'$  = permittivité du milieu,  $\mu_r'$  = perméabilité magnétique du milieu  $c$  = célérité de l'onde électromagnétique dans le vide ( $3 \cdot 10^8$  m/s) et  $f$  = fréquence de l'onde (exprimée en Hertz).

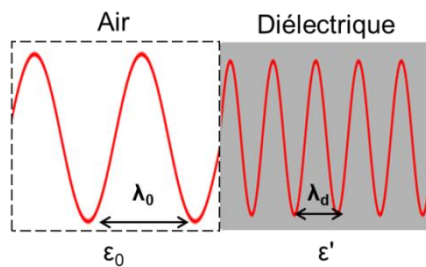


Figure 1.2 : Evolution de la longueur d'onde  $\lambda$  entre l'air ( $\epsilon_0$ ) et un milieu diélectrique ( $\epsilon' > 1$ ).

Ce concept est utilisé pour diminuer la longueur électrique d'un circuit électrique et ainsi le miniaturiser.

La permittivité est un paramètre essentiel lors de la conception de condensateurs, où le milieu (matériau) diélectrique est inséré entre 2 plaques métalliques, de surfaces  $S$  et distantes d'une distance  $D$ . La capacité  $C$  de ce dispositif est donnée par la relation :

$$C = \epsilon_0 \frac{\epsilon_r'}{D} S \quad (6)$$

Les matériaux diélectriques à permittivité élevée sont utilisés pour augmenter la capacité des condensateurs et ainsi stocker un maximum d'énergie dans un dispositif de taille réduite. C'est le cas des matériaux pérovskites [2] que nous présenterons plus en détail par la suite.

## I.2. Propriétés et matériaux ferroélectriques

La polarisation  $\vec{P}$  induite par l'application d'un champ  $\vec{E}$  est définie au travers de la susceptibilité électrique du milieu ( $\chi$ ), et par la même au travers de la permittivité du milieu, selon la relation :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \quad (7)$$

Les matériaux ferroélectriques, qui constituent une des 21 classes cristallines non-centrosymétriques (Figure 1.3), présentent des propriétés non linéaires de la polarisation, sous contrainte mécanique, dépendant de la température et sous champ électrique. Les matériaux ferroélectriques possèdent donc des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques [3 – 4].

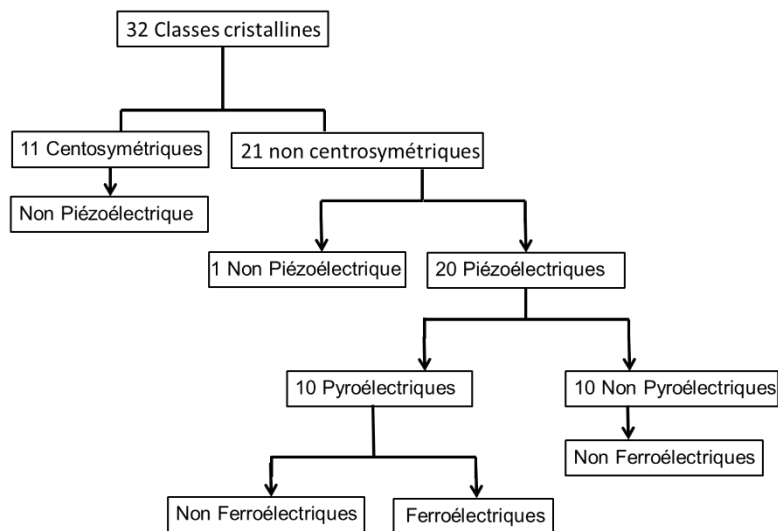


Figure 1.3 : Classement des classes cristallines selon leurs propriétés physiques.

La Figure 1.4(a) montre le comportement d'hystérésis de la polarisation  $P$  d'un matériau ferroélectrique en fonction du champ électrique  $\vec{E}$ . Il existe, à champ électrique nul, une polarisation non nulle, appelée polarisation rémanente, qui a deux valeurs stables  $+P_S$  et  $-P_S$ . Le champ coercitif  $E_c$  doit être appliqué pour annuler la polarisation existante et obtenir une polarisation nulle. Ainsi, après une première étape de polarisation initiale, les matériaux ferroélectriques possèdent une polarisation électrique spontanée, dont la direction peut être modifiée par un champ électrique externe. Le matériau ferroélectrique a une structure de domaines internes, dits domaines ferroélectriques (Figure 1.4 (b)) ; ces domaines sont séparés par des parois dites parois de domaines qui délimitent la transition d'orientation de la polarisation entre domaines voisins. L'application d'un champ électrique externe affecte la

polarisation des domaines, qui s'orientent au fur-et-à-mesure selon la direction du champ appliqué ; les domaines disposant d'une orientation parallèle au champ appliqué vont croître aux dépens des autres, et coalescer en un domaine unique parfaitement aligné avec le champ appliqué. On atteint alors dans le matériau la polarisation à saturation notée.

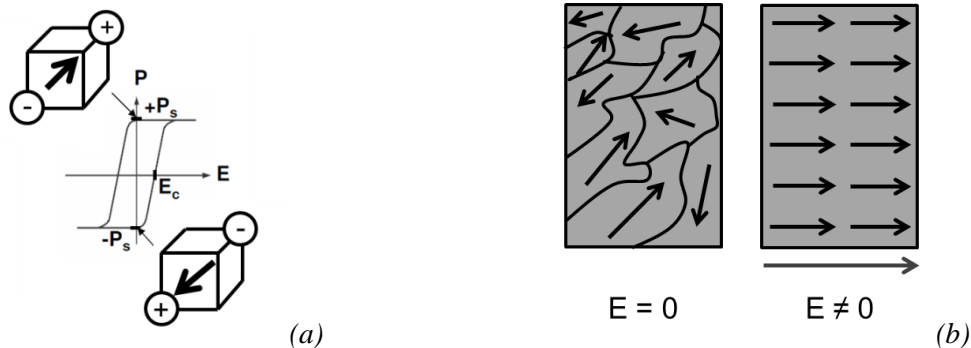


Figure 1.4 : (a) Cycle P-E d'un matériau ferroélectrique et (b) orientation de ses domaines ferroélectriques.

Un matériau ferroélectrique possède une température de Curie  $T_C$ , au-dessus de laquelle il devient para électrique. Pour des températures inférieures à  $T_C$ , i.e. quand le matériau est dans son état ferroélectrique, une hystérésis de la polarisation sous champ existe (Figure 1.5.(a)). Au-delà de  $T_C$ , la boucle d'hystérésis disparaît (Figure 1.5(b)).

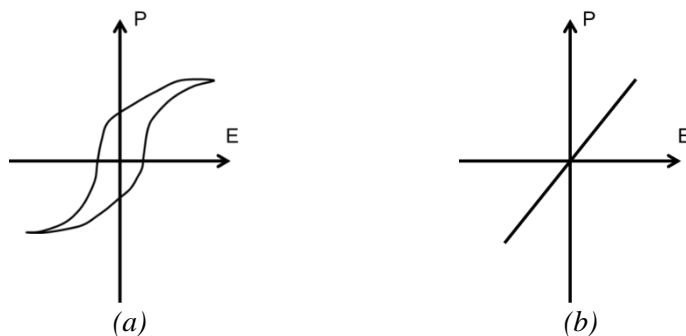


Figure 1.5 : Evolution de la polarisation d'un matériau ferroélectrique en fonction d'un champ E pour (a)  $T \leq T_C$  et pour (b)  $T > T_C$ .

La Figure 1.6 présente l'évolution de la polarisation sous champ pour divers diélectriques, et certains peuvent être confondus avec des ferroélectriques tels les diélectriques à fortes pertes linéaires (Figure 1.6 (b)) et non linéaires (Figure 1.6 (d)) (adaptée de la ref [5]).

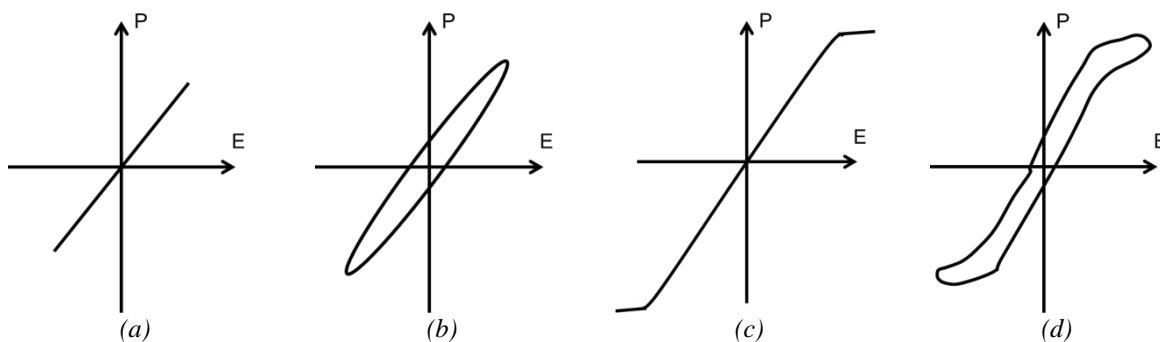


Figure 1.6 : Evolution de la polarisation P en fonction du champ électrique E pour (a) un diélectrique linéaire à faibles pertes, (b) pour un diélectrique linéaire à fortes pertes, (c) d'un diélectrique non-linéaire à faible pertes et (d) d'un diélectrique non linéaire à fortes pertes. ([5]).

Une caractéristique importante des matériaux ferroélectriques est la dépendance en température de leurs propriétés. Ainsi, la permittivité d'un matériau ferroélectrique dépend de la température, comme montré en Figure 1.7 pour BaTiO<sub>3</sub> [6]. Le changement de permittivité est dû aux transformations de phase que subit ce composé en fonction de la température. Au-dessus de 120°C, BaTiO<sub>3</sub> a une structure cubique, il est centrosymétrique et paraélectrique. A 120°C a lieu une transition vers une structure quadratique (tétragonale), à 0°C vers une structure orthorhombique et à -90°C vers une structure rhomboédrique. A chaque transition, la permittivité du BaTiO<sub>3</sub> montre un pic.

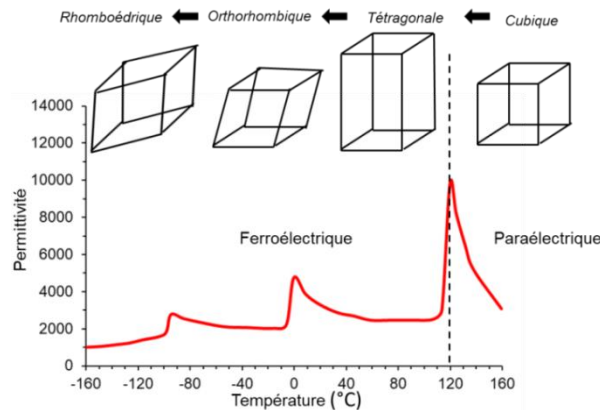


Figure 1.7 ; Evolution de la permittivité du titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la température [6].

Les ferroélectriques se divisent en plusieurs types. Le type dit displacif est caractérisé, par exemple pour un composé perovskite ABO<sub>3</sub>, par un mouvement du cation B dans la maille autour de sa position centrale d'équilibre. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, le cation B est susceptible d'évoluer entre deux positions énergétiques autour de la position énergétique d'équilibre U<sub>0</sub> (Figure 1.8), provoquant la modification de la structure en créant des dipôles et par la suite une polarisation.

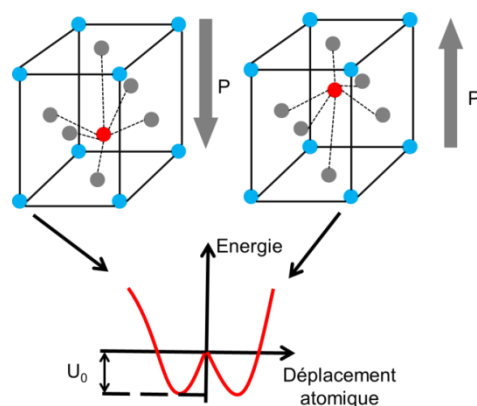


Figure 1.8 : Configurations du déplacement, dans une maille perovskite ferroélectrique ABO<sub>3</sub> et sous l'action d'un champ électrique, du cation B (en rouge) et correspondances en énergie.

La ferroélectricité de type displacive se distingue par une évolution de la permittivité en fonction de la température indépendante de la fréquence de mesure. C'est le cas de CaTiO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> (Figure 1.9 (a)) [7 – 8].

Le type ferroélectrique dit relaxeur est caractérisé par une évolution de la permittivité en fonction de la température qui diffère d'une fréquence de mesure à une autre ; cela se traduit par l'apparition d'un pic diffus de permittivité qui se décale avec la fréquence. Un exemple est donné Figure 1.9(b) pour le composé  $0,9\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,1\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$  [9].

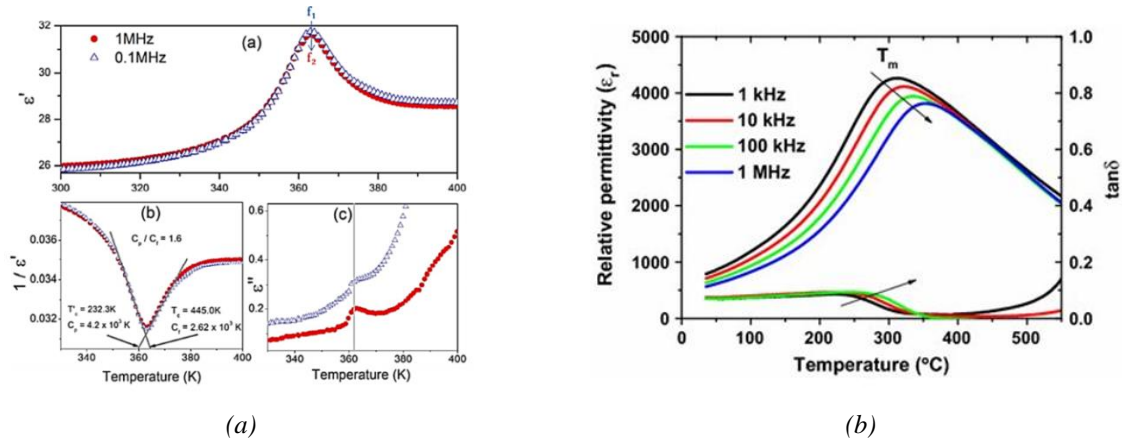


Figure 1.9 : Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la température pour plusieurs fréquences de mesure pour (a) un ferroélectrique displacif [8] et (b) pour un ferroélectrique relaxeur [9].

La permittivité des matériaux ferroélectriques peut être modifiée en appliquant un champ électrique continu externe. Cette variation est décrite par le terme d'accordabilité ( $A$ ), telle que définie ci-dessous :

$$A(\%) = \frac{\varepsilon'(E_{Bias} = 0) - \varepsilon'(E_{Bias})}{\varepsilon'(E_{Bias} = 0)} \times 100 \quad (8)$$

Avec  $\varepsilon'(E_{Bias} = 0)$  : permittivité sans application de champ externe,  $\varepsilon'(E_{Bias})$  : permittivité sous le champ appliqué.

Les pertes diélectriques d'un matériau ferroélectrique dépendent également du champ électrique continu appliqué ; généralement, les pertes diélectriques diminuent avec l'augmentation du champ électrique. Les expériences montrent qu'un matériau ferroélectrique avec une tangente de perte plus élevée possède généralement une plus grande accordabilité [10]. Les pertes sont importantes à des fréquences microondes relativement basses ( $f < 10$  GHz) et sont associées aux mouvements des parois des domaines ferroélectriques.

La propriété d'accordabilité est utilisée pour le développement de dispositifs électroniques accordables, en utilisant des ferroélectriques comme  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$  et  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ , sous forme de films ou de céramiques minces [11 – 14]. Ils sont utilisés à des fréquences microondes, supérieures à la plage utile des dispositifs à base de silicium [15 – 18]. Dans ces dispositifs accordables (ou agiles), les ferroélectriques sont souvent dans leur phase paraélectrique [19] afin d'éviter le phénomène d'hystérésis, qui existe aussi pour la permittivité. En effet, pour  $T < T_C$  (Figure 1.10.(a)), la variation de la permittivité en fonction du champ électrique appliqué forme un cycle en ailes de papillon. Cette forme disparaît quand  $T \geq T_C$  (Figure 1.10.(b)) où le matériau est dans sa phase paraélectrique ; la variation est non linéaire mais sans hystérésis.

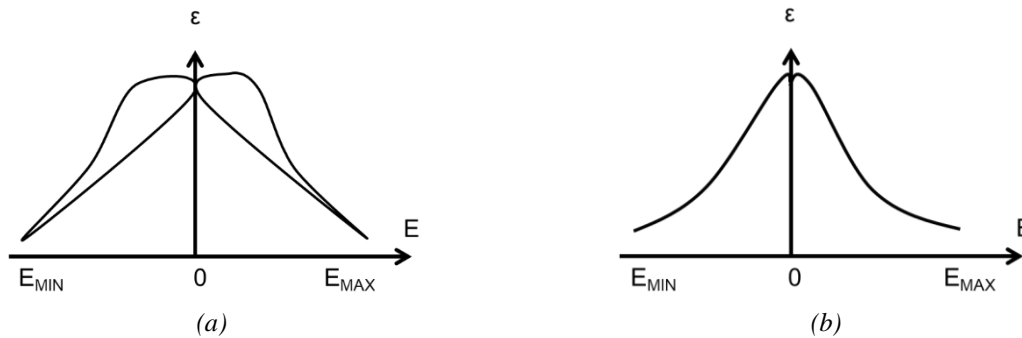


Figure 1.10 : Evolution de la permittivité d'un matériau ferroélectrique en fonction du champ électrique appliqué pour (a)  $T \leq T_c$  et (b)  $T > T_c$ .

Les matériaux ferroélectriques peuvent également être utilisés dans la fabrication de condensateurs et pour l'industrie électronique, en raison de leurs permittivités élevées, entraînant également une forte miniaturisation des dispositifs électroniques [6].

## II. LES COMPOSES ETUDIES DANS CES TRAVAUX DE THESE

### II.1. Matériaux perovskites

#### II.1.1. Généralités

Le terme perovskite [20 – 21] a été associé originellement au titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$ , découvert en 1839 par le chimiste russe Lev Alexeievitch Perovski. Le terme fut ensuite étendu à un nombre extrêmement important de composés possédant une structure cristalline similaire [22]. Ces structures s'écrivent sous le formalisme  $\text{ABX}_n$ , où A et B désignent les cations et X les anions. La maille perovskite de plus haute symétrie est cubique (Figure 1.11), et en considérant un composé oxyde, s'écrit sous la forme  $\text{ABO}_3$ , où les cations A sont situés aux sommets du cube, les cations B au centre et l'anion O aux centres des faces du cube. Les cations B, de coordinence 6, forment ainsi avec les anions O des octaèdres  $\text{BO}_6$  et les cations A sont entourés de 12 anions O.

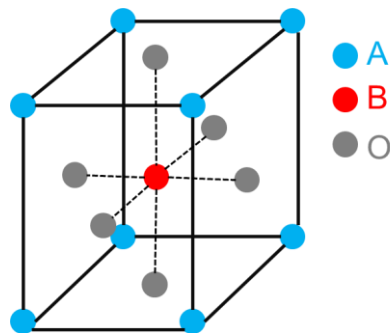


Figure 1.11 : Structure perovskite cubique  $\text{ABO}_3$

De multiples compositions perovskites sont accessibles en variant la nature et la charge des atomes A, B et X, en introduisant également des lacunes sur les sous-réseau cationique et



anionique. Pour illustrer ce concept, citons le composé  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Ta}_y\text{W}_{1-y})(\text{O,N})_3$  [23], pour lequel une triple substitution a lieu sur les sous-réseaux A, B et X. On peut également citer  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$  [24] et  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  [25], issus de  $\text{KNbO}_3$  [26], et  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  [27] issu de  $\text{BaTiO}_3$  [28].

Pour permettre la substitution et/ou l'insertion de nouveaux atomes, une distorsion de la maille est le plus souvent nécessaire [29]. Les distorsions les plus courantes impliquent la rotation et/ou l'inclinaison des octaèdres. Cela s'accompagne généralement d'un abaissement de la symétrie de la maille. La stabilité de la structure perovskite est définie par un facteur de tolérance (t) (ou facteur de Goldschmidt [30]) décrit par :

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (9)$$

où  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_X$  sont les rayons ioniques des éléments A, B et X, respectivement.

La structure perovskite est stable pour t compris entre 0,75 et 1,06 d'après [31] et entre 0,8 et 1,08 d'après Poix [32]. Pour t égal à 1, les ions forment un empilement compact parfait ; pour  $t > 1$ , le cation B peut être mobile dans le réseau, et pour  $t < 1$ , le cation A peut-être mobile dans le réseau. La structure est cubique quand t est compris entre 0,99 et 1,06, rhomboédrique quand t est entre 0,96 et 0,99 et orthorhombique quand t est entre 0,75 et 0,96. Cette diversité de composition chimique au sein de la famille des composés perovskites induit une diversité des propriétés, physiques, chimiques, optiques,... induisant du ferromagnétisme, de la ferroélectricité, de la piézoélectricité, l'existence d'une magnétorésistance, d'une conductivité ionique, des propriétés de photocatalyse, de la supraconductivité,... [22] et [33 – 40].

Dans la famille perovskite, la notion de solution solide est également très importante. C'est la combinaison de deux phases donnant lieu à la formation d'une seule phase, de structure perovskite. Citons  $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$  (PZT) [41], issu de la combinaison de  $\text{PbZrO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$  [42].

Les matériaux pérovskites oxydes présentent très souvent des permittivités modérées à élevées [2]. Des exemples de matériaux caractérisés dans la gamme des gigahertz (entre 1 et 10 GHz) sont présentés dans le Tableau 1.1 ; d'autres, présentant de faibles pertes, sont reportés dans [43 – 44].

Composé	Permittivité	Pertes	Ref
<b>CaTiO<sub>3</sub></b>	162	$2 \cdot 10^{-3}$	[51]
<b>Ca(Zr<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>)O<sub>3</sub></b>	141	$5 \cdot 10^{-4}$	[52]
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	270	$6 \cdot 10^{-4}$	[53]
<b>(Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub>)</b>	838	$5 \cdot 10^{-3}$	[54]
<b>Ba<sub>0,4</sub>Sr<sub>0,6</sub>Ti<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub></b>	449	$3 \cdot 10^{-3}$	[27]
<b>BaTi<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,15</sub>Nb<sub>0,15</sub>O<sub>3</sub></b>	275	$2 \cdot 10^{-2}$	[55]

Tableau 1.1 : Composés perovskites à permittivités élevées et faibles pertes.

Parmi les perovskites ferroélectriques, on dénombre aussi les perovskites oxydes en feuillets de type  $ABX_{3,5}$ , tel que le  $Sr_2Ta_2O_7$  [45 – 47],  $La_2Ti_2O_7$  [48],  $Sr_2Nb_2O_7$  [49],  $Ca_2Nb_2O_7$  [50], avec des températures de Curie, soit très faibles, soit très élevées. Ce sont certains des composés que nous avons étudiés et que nous allons présenter maintenant.

## II.1.2. Matériaux perovskites en feuillets

Des structures perovskites en feuillets, de formule générale  $A_nB_nX_{3n+2}$ , ont été décrites par M. Nanot [56] et Liechtenberg [57]. Elles consistent en un empilement de  $n$  feuillets d’octaèdres  $BX_6$  selon l’axe cristallographique  $\langle 001 \rangle$ , séparés par des inter-plans contenant des cations A. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux composés  $A_nB_nX_{3n+2}$  avec  $n = 4$  ; il s’agit plus particulièrement des composés  $Sr_2Ta_2O_7$  et  $La_2Ti_2O_7$  (Figure 1.12).

Le composé  $Sr_2Ta_2O_7$  cristallise dans un système orthorhombique ( $a = 3,94 \text{ \AA}$  ;  $b = 27,15 \text{ \AA}$  ;  $c = 5,692 \text{ \AA}$  avec  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) (Figure 1.12 (a)) et possède une température de Curie très basse, de  $-107^\circ\text{C}$  [61]. Ce composé est paraélectrique à température ambiante avec une permittivité de 85 à 0,25 MHz selon les travaux de Hushur *et al.* [62].

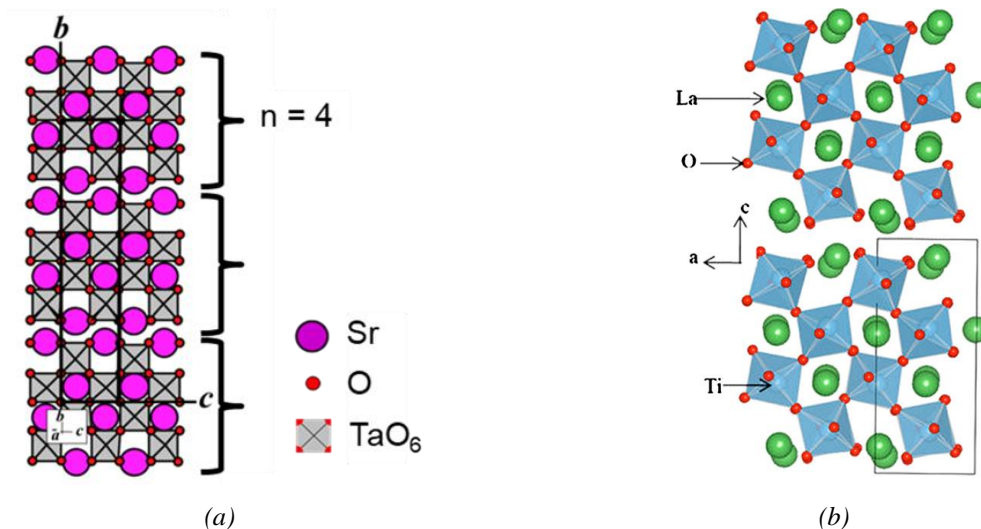


Figure 1.12 : Représentation des mailles des composés : (a)  $Sr_2Ta_2O_7$  [58–59] et (b)  $La_2Ti_2O_7$  [60].

Le composé  $La_2Ti_2O_7$  (Figure 1.12 (b)) cristallise dans un système monoclinique à température ambiante ( $a = 7,812 \text{ \AA}$  ;  $b = 5,544 \text{ \AA}$  ;  $c = 13,01 \text{ \AA}$ , avec  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  et  $\beta = 98,660^\circ$ ) et possède une température de Curie de  $1461^\circ\text{C}$  [63]. Les propriétés ferroélectriques de ce composé ont été caractérisées par S. Nanamatsu *et al.* [63] dans les années 70. Les travaux de Yan *et al.* [64] ont porté sur l’évolution des propriétés diélectriques des céramiques  $La_2Ti_2O_7$  en fonction de la température pour atteindre un maximum à  $T = T_c$  ; les résultats montrent une permittivité de 57 à température ambiante et qui augmente à  $1461^\circ\text{C}$ . D’autres travaux ont été réalisés dans [65] étudiant la croissance de films minces

oxydes ferroélectriques à base de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pour des applications de mémoire ferroélectriques tel que les FeRAM et les transistors FeFET.

Le matériau perovskite  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  présenté dans [58] a aussi étudié dans cette thèse. Par rapport à  $\text{BaTiO}_3$  (Figure 1.13), le strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ) remplace totalement le Baryum ( $\text{Ba}^{2+}$ ) et le tantale ( $\text{Ta}^{5+}$ ) totalement le titane ( $\text{Ti}^{4+}$ ) ; pour assurer l'électro-neutralité du composé car, sur le sous réseau anionique,  $\text{N}^{3+}$  remplace partiellement  $\text{O}^{2-}$ .

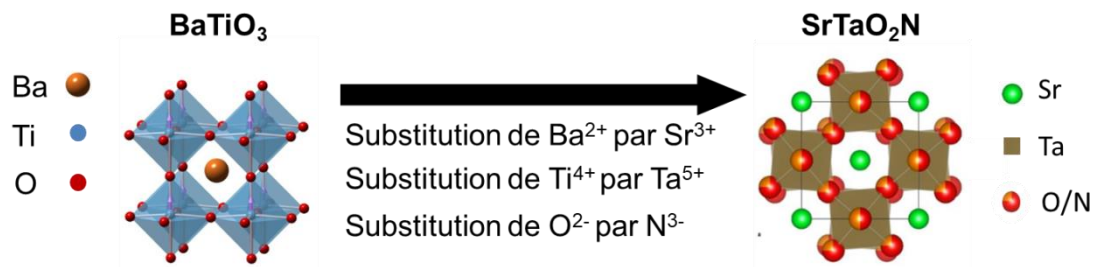


Figure 1.13 : Substitution cationique totale et anionique partielle de la maille  $\text{BaTiO}_3$  oxyde pour la formation du composé oxynitride  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ .

Les perovskites  $\text{ABO}_2\text{N}$  sont des membres  $n = \infty$  de la série de Lichtenberg [57] ; ils correspondent, comme les oxydes  $\text{ABO}_3$  (par exemple  $\text{LaTiO}_3$ ) à l'empilement à l'infini d'octaèdres  $\text{B}(\text{O},\text{N})_6$ . Les oxynitrides possèdent de structures centrosymétriques et cristallisent en grande majorité dans des mailles orthorhombiques. La substitution anionique entraîne une différence de band-gap ( $E_g$ ) entre les composés oxyde et oxynitride, par exemple entre  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $E_g = 3,9 \text{ eV}$ ) [66] et  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  ( $E_g = 2,3 \text{ eV}$ ). La présence d'azote engendre la présence d'orbitales 2p d'azote qui se superposent aux orbitales 2p de l'oxygène, diminuant le band-gap (Figure 1.14). Cette différence fait que le composé oxyde polycristallin est de couleur blanche alors que l'oxynitride est de couleur orange. Hormis les propriétés intéressantes de photocatalyse sous lumière visible [58;66–68], l'oxynitride  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  présente des caractéristiques diélectriques intéressantes, à savoir des permittivités élevées ( $\epsilon' > 100$ ) [58].

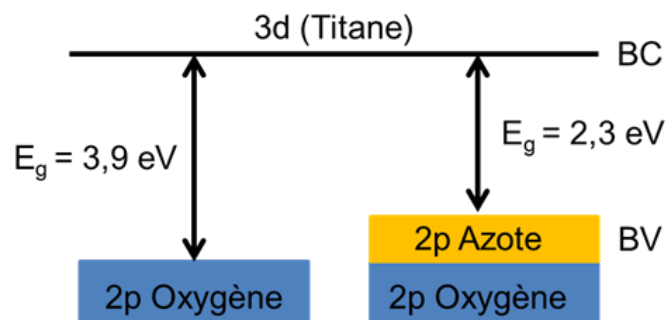
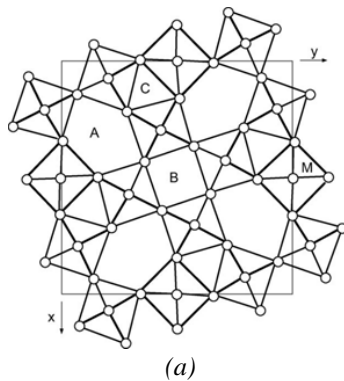


Figure 1.14 : Evolution du band gap lors du passage de l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  à l'oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

## II.2. Matériaux Bronze de Tungstène Quadratiques (TTB)

La structure quadratique bronze de tungstène (TTB) a été reportée en 1949 par Magneli sur le composé  $K_{2.85}W_5O_{15}$  [69]. En 1953, des propriétés ferroélectriques ont été mises en évidence sur  $Pb_{2.5}Nb_5O_{15}$  [70]. Des propriétés non linéaires telles que la ferroélectricité, la ferroélasticité, le ferromagnétisme et des propriétés optiques non linéaires ont été observées sur les phases TTB [71 – 72].

Les TTB de formule générale  $A_2BC_2M_5O_{15}$  consistent en l'empilement d'octaèdres  $MO_6$ , où M représente des cations fortement chargés tels que le  $Ta^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ti^{4+}$ . Contrairement aux perovskites, l'empilement laisse apparaître des sites vacants, qui peuvent être inoccupés ou remplis par des cations dont la taille sera en relation avec le volume du site disponible [73 – 74] (Figure 1.15.(a)). Les sites A pentagonaux et B carrés accueillent des cations de grande ou de moyenne taille tels que  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $K^+$ . Les sites C sont de petite taille et restent soit inoccupés, soit occupés par des cations de petite taille tels  $Li^+$  ou  $Na^+$ . Cela permet un très grand nombre de possibilités de substitution et d'insertion cationiques (Figure 1.15.(b)) comme pour les perovskites.



A :	$K^+, Rb^+, Cs^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Ln^{3+}, Bi^{3+}$
B :	$K^+, Rb^+, Cs^+, Ti^{4+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}$
C :	$Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$
M :	$Mg^{2+}, V^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{3+}, V^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Sn^{4+}, Nb^{4+}, V^{5+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, W^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}$
X :	$F^-, O^{2-}$

Figure 1.15: (a) Projection schématique le long de l'axe  $\vec{c}$  de la maille TTB  $A_2BC_2M_5X_{15}$  et localisation des sites cationiques A, B et C et (b) nature des ions pouvant occuper les sites cristallographiques [73].

Le groupe d'espace centrosymétrique  $P_{4/mbm}$  caractéristique de ces matériaux aux hautes températures ne permet pas l'apparition de polarisation macroscopique et donc de ferroélectricité. Le passage vers un groupe d'espace non-centrosymétrique à des températures moins élevées permet l'apparition d'un ordre polaire et d'une polarisation macroscopique [75]. L'origine de la ferroélectricité dans ce type de matériau est alors basée sur l'hypothèse de la présence d'une polarisation spontanée due à la présence de cations métalliques dans des positions décentrées au sein du réseau anionique octaédrique [76].

Des transitions de phases structurales ont été observées dans la littérature, délimitant une phase paraélectrique et ferroélectrique des matériaux TTB en fonction de la température de curie  $T_C$  et de la nature des éléments chimiques présents dans la structure. On peut citer les composés ferroélectriques  $Sr_2K_{0.5}Li_{0.5}Nb_5O_{15}$  [73] et  $Sr_{2.5}Eu_{0.5}Ti_{1.5}Nb_{3.5}O_{15}$  à température ambiante [74]. Dans [77] des travaux ont été menés sur des composés comme

$Ba_4R_2Zr_4Nb_6O_{30}$  avec  $R = La, Nd, Sm$  ; la caractérisation diélectrique de ces composés a montré une variation de  $T_C$  en fonction de l'élément  $R$ , avec un comportement paraélectrique à température ambiante quand  $R = La$  (Figure 1.16(a)), alors qu'un comportement ferroélectrique a été observé quand l'élément  $R = Nd$  ou  $Sm$  (Figure 1.16(b) et (c)).

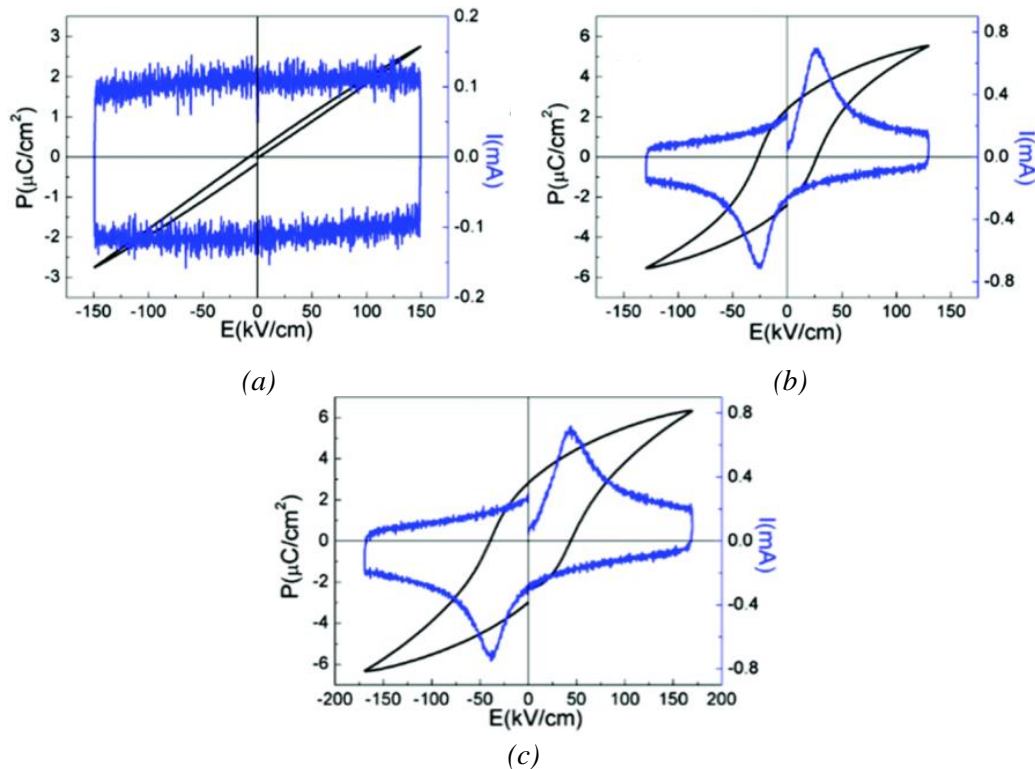


Figure 1.16 : Evolution de la polarisation  $P$  et du courant  $I$  sous champ  $E$  de matériaux TTB (a)  $Ba_4La_2Zr_4Nb_6O_{30}$  (b)  $Ba_4Nd_2Zr_4Nb_6O_{30}$  et (c)  $Ba_4Sm_2Zr_4Nb_6O_{30}$  [77].

### III. LES APPLICATIONS VISEES DANS CES TRAVAUX DE THESE

#### III.1. Miniaturisation des antennes

Le développement rapide des technologies de communication sans fil engendre une demande de plus en plus importante de petits appareils, intégrant diverses applications et fonctionnalités. Mais cela conduit à la réduction de l'espace disponible, par exemple, pour les antennes présentes dans l'appareil, ou à l'impossibilité d'ajouter de nouveaux circuits pour des applications émergentes. Il faut donc réduire la taille même des dispositifs, en particulier des antennes.

Il existe plusieurs règles empiriques pour définir une antenne miniature dite électriquement petite. La définition la plus répandue est celle donnée par Wheeler [78] : une antenne électriquement petite est définie comme une antenne dont le rayon de la sphère

englobant l'antenne est inférieur à  $\lambda_0/2\pi$ , où  $\lambda_0$  représente la longueur d'onde dans le vide (Figure 1.17). Cette relation utilise la notion du radian sphère [79] et est souvent exprimée selon la relation (10) [80], où  $k.a$  représente la dimension électrique de l'antenne :

$$k.a < 1 \text{ et } k = \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad (10)$$

Où  $k$  est le nombre d'onde dans le milieu de propagation et  $a$  est le rayon de la sphère qui englobe l'antenne.

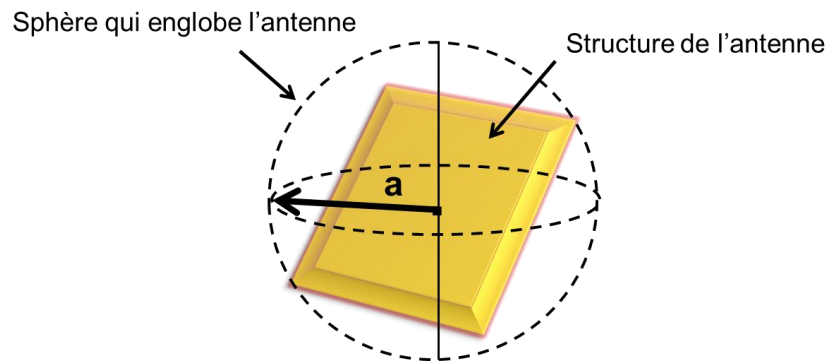


Figure 1.17 : Sphère équivalente d'une antenne.

Pour  $k.a < 1$ , l'antenne est considérée électriquement petite. La réduction de la taille de l'antenne est généralement accompagnée par une dégradation de ses performances et en particulier sa bande passante, son gain et son efficacité de rayonnement. Il faut donc faire un compromis entre miniaturisation et performances.

Pour la miniaturisation, citons, parmi les techniques actuellement mises en œuvre, l'insertion d'un court-circuit [81], la modification de la géométrie de l'antenne [82 – 83], l'utilisation de charge localisée comme le positionnement d'une capacité ou d'une inductance au bout de l'élément rayonnant [84 – 85]. La plupart des travaux sur les antennes miniatures impliquent aussi la sélection de topologies adaptées à des applications spécifiques et destinées à économiser moins d'espace dans les appareils sans fil dans la gamme des Gigahertz. Parmi les topologies intéressantes, on retrouve les antennes à résonateur diélectrique (ARD). La taille de cette antenne est proportionnelle à  $\frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}}$ , où  $\epsilon_r$  est la permittivité du résonateur diélectrique. Cela signifie que la taille d'une antenne à résonateur diélectrique peut être réduite en augmentant simplement la permittivité du résonateur. C'est sur cet aspect Matériau que se sont fixés nos objectifs de travail pour les matériaux STLTO développés sous forme de céramiques, dites encore couches épaisses. Nous allons maintenant détailler ces ARD. Notons que nous n'aborderons pas ici les antennes reconfigurables en fréquence utilisant des matériaux accordables, cette application n'ayant pas fait l'objet d'un démonstrateur dans le cadre de ces travaux de thèse ; l'aspect du développement d'un matériau accordable sera par contre bien évidemment abordé puisqu'il s'agit de l'étude des couches minces que nous déposons.

## III.2. Antenne à résonateur diélectrique

### III.2.1. Généralités

En 1939 [86], Richtmeyer prouva que les résonateurs diélectriques pouvaient rayonner de l'énergie et que cette énergie peut être non seulement évanescence, mais aussi se propager à l'extérieur de la structure du résonateur. Il a fallu attendre 1983 pour que le Prof. Long introduise, pour la première fois, les antennes à résonateurs diélectrique s'appuyant sur une première étude théorique et expérimentale [87]. Avant les années 80, les résonateurs diélectriques de formes géométriques différentes et avec une permittivité relative  $\epsilon_r > 20$  étaient utilisés principalement dans les oscillateurs et dans les filtres micro-ondes [88].

L'utilisation des résonateurs diélectriques comme éléments rayonnants peut offrir de bonnes performances en fournissant une alternative face à la technologie micro-ruban, en termes de largeur de bande, de compacité et d'efficacité de rayonnement, dû à l'absence de pertes métalliques. Les antennes à résonateur diélectriques ont ainsi été proposées et conçues comme radiateurs efficaces pour différentes applications (Figure 1.18) telles que les systèmes radar, capteurs, communications LAN, WLAN, Wi-Fi, WiMAX, et les appareils mobiles [89].

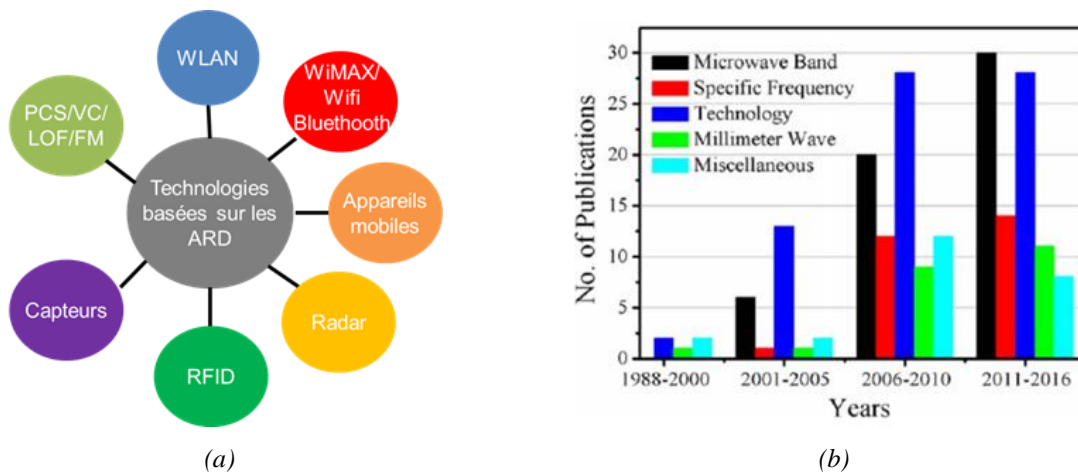


Figure 1.18 : (a) Variété des applications basées sur des ARD et (b) évolution dans le temps du nombre de publications associées [89].

Les ARD permettent de compenser l'un des inconvénients majeurs des antennes imprimées micro-ruban, leur bande passante limitée à quelques pour cent et qui constitue donc un obstacle pour des applications visant le haut débit. Les autres points forts des ARD sont les suivants :

- un rendement élevé, dû à l'absence de pertes ohmiques et d'ondes de surfaces [89 – 93],
- Facilité de fabrication par rapport aux antennes micro rubans spécialement aux ondes millimétriques [94 – 98],
- La possibilité de les alimenter avec les méthodes classiques ce qui les rend compatibles avec les technologies existantes,





La forme rectangulaire est l'une des formes les plus populaires pour les résonateurs diélectriques car elle est simple à réaliser et facilement modélisée par des formules approximées. La Figure 1.20 montre une vue tridimensionnelle d'un résonateur rectangulaire isolé dont les dimensions sont la largeur  $a$ , la longueur  $d$  et la hauteur  $h$ . L'avantage principal du résonateur rectangulaire réside dans le fait que ces trois dimensions sont indépendantes, ce qui offre une plus grande flexibilité de conception par rapport au résonateur cylindrique [102–103]. Le modèle de guide d'ondes diélectrique [104] est utilisé pour analyser le résonateur rectangulaire.

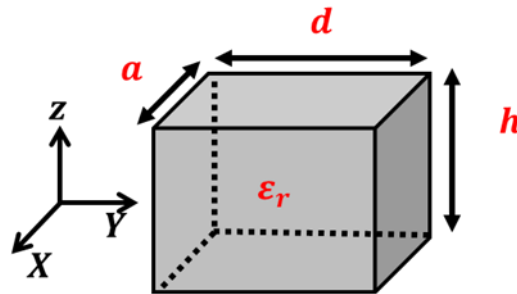


Figure 1.20 : Résonateur diélectrique rectangulaire isolé.

La forme cylindrique (Figure 1.21) a été la première à être utilisée car déjà utilisée dans les circuits micro-ondes. Cette forme possède une facilité de fabrication et la capacité d'exciter plusieurs modes en même temps, en utilisant une source unique excitatrice [93]. Elle est caractérisée par son rayon  $a$  et sa hauteur  $d$ . C'est cette forme géométrique que nous allons étudier et utiliser dans cette thèse.

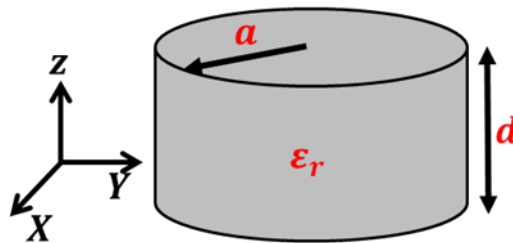


Figure 1.21. Résonateur diélectrique cylindrique isolé.

### III.2.3. Matériaux à permittivité élevée pour une utilisation dans les ARD

L'antenne à résonateur diélectrique peut être rendue compacte en utilisant un résonateur à base d'un matériau ayant une permittivité élevée ; cela est basé sur l'effet primordial de la permittivité du milieu dans lequel l'onde électromagnétique  $\lambda_g$  se propage :

$$\lambda_g = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (11)$$

où :  $\epsilon_r$  est la permittivité relative du milieu.

Les céramiques à faible permittivité sont utilisées dans les applications aux ondes millimétriques et également comme substrats pour les circuits intégrés hyperfréquences. Les

céramiques à permittivité modérée comprise entre 25 et 50 sont utilisées pour les communications par satellite et dans les stations de base de téléphonie mobile. Les céramiques à permittivité élevée, supérieure à 50, sont utilisées dans des applications à bas profil comme les combinés portables de téléphones/ordinateurs (écouteurs, souris...) où la miniaturisation est très importante.

Le cahier des charges pour la réalisation d'ARD compactes comporte ainsi des spécifications Matériaux avec, une permittivité typiquement inférieure à 120, des pertes diélectriques de l'ordre de  $10^{-3}$  et moins, ainsi qu'un coefficient en température ( $\tau_f$ ) aussi proche de 0 que possible. Ce coefficient peut être défini expérimentalement à l'aide de mesures en cavité résonante selon la relation :

$$\tau_f = \frac{\Delta f_0}{f_0(T_{amb}) \Delta T} \times 10^6 \text{ (ppm/}^\circ\text{)} = \frac{f_0(T_{Max}) - f_0(T_{amb})}{f_0(T_{amb}) (T_{Max} - T_{amb})} \times 10^6 \text{ (ppm/}^\circ\text{)} \quad (12)$$

où :  $f_0(T_{Max})$  = Fréquence de résonance à la température maximale de mesure ( $T_{Max}$ )  
 $f_0(T_{amb})$  = Fréquence de résonance à la température ambiante ( $T_{amb}$ )  
 $T_{Max}$  = Température maximale,  $T_{amb}$  = Température ambiante

La permittivité du résonateur diélectrique est l'un des paramètres les plus sensibles de l'antenne, et donc toute variation de cette permittivité en fonction de la température peut décaler la fréquence de résonance de la structure rayonnante. On cherche donc des matériaux très stables en température ayant des  $\tau_f$  les plus faibles possibles ; notons que, selon la relation ci-dessus,  $\tau_f$  peut être positif ou négatif. En général, les matériaux ayant une permittivité faible montrent un coefficient  $\tau_f$  négatif alors que ceux à permittivité élevée présentent un coefficient  $\tau_f$  positif. A notre connaissance,  $Ba_6Ti_5TeO_{22}$  [105] présente le coefficient de température positif le plus élevé à ce jour,  $\tau_f = 2600$  ppm/°C associé à une permittivité de 350 à 3 GHz. Le composé  $BaNb_2O_6$  est celui qui présente le  $\tau_f$  négatif le plus élevé [106].

On définit aussi le facteur de qualité  $Q \times f$  du matériau, qui est lui directement lié au niveau de pertes du matériau, selon la relation :

$$Q \times f = \frac{1}{\tan\delta} \times f \text{ (GHz)} \quad (13)$$

Au final, il est très difficile de trouver un matériau satisfaisant simultanément aux conditions énoncés ci-dessus, à savoir, une permittivité élevée avec d'excellentes valeurs de  $Q \times f$  et de  $\tau_f$ . Avant 1971,  $TiO_2$  était le matériau ayant une permittivité élevée (autour de 100) le plus utilisé comme résonateur diélectrique ; l'inconvénient majeur résidait dans sa non-stabilité en température. Depuis 1971, de très nombreuses céramiques stables thermiquement ont été développées et sont utilisées comme résonateurs diélectriques [107,108–109] (Tableau 1.2). Ainsi, des matériaux comme  $ZrTiO_4$ ,  $BaTi_4O_9$  (BT-4) et  $Ba_2Ti_9O_{20}$  (BT-9) ont été proposés par des chercheurs de Murata et Co [110][108]. D. Masse *et al.* [107] ont quant à eux développé les composés  $BaTi_4O_9$  et  $Ba_2Ti_2O_{20}$ . On retrouve aujourd'hui dans la littérature une liste de 4000 matériaux à faibles pertes [110].

Matériaux	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	Fréquence (GHz)	$\tau_f$	Ref
TiO <sub>2</sub>	100	4.10 <sup>-4</sup>	4	400	[106]
BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub> (BT-4)	38	4,7.10 <sup>-4</sup>	4	15	[107]
Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub> (BT-9)	40	4,7.10 <sup>-4</sup>	4	2	[107]
ZrTiO <sub>4</sub>	38	2,5.10 <sup>-3</sup>	10	10	[108]
Zr <sub>0.2</sub> Sn <sub>0.8</sub> TiO <sub>4</sub>	38-40	1,8.10 <sup>-3</sup>	10	0	[109]– [111]
ZrTiO <sub>4</sub> (+2% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	40	1,8.10 <sup>-3</sup>	7	-3,8	[109]

Tableau 1.2 : Matériaux utilisés comme résonateurs diélectriques.

Le Tableau 1.3 résume certaines des conceptions d'antennes à résonateur diélectrique compact à bas profil publiées dans la littérature, en choisissant des matériaux dont la permittivité se situe dans la gamme  $80 < \epsilon_r < 120$  [107], proche de celle de nos matériaux.

On note que lorsque la permittivité augmente, la bande passante devient de plus en plus étroite ; c'est la conséquence de la miniaturisation d'une antenne qui dégrade certaines de ses propriétés. D'autres techniques capables de rendre une ARD encore plus compacte consistent en l'utilisation judicieuse de plaques métalliques sur une ou plusieurs faces du résonateur diélectrique [99]. Une autre technique de réduction de la taille implique la suppression de portions du résonateur comme dans [120] où on étudie l'effet de suppression de certains secteurs d'un résonateur cylindrique.

Géométrie	f <sub>résonance</sub> (GHz)	$\epsilon_r$	Dimension	Hauteur	Type d'excitation	BP (%)	Ref
Rectangulaire	7,72	100	0,327 $\lambda_0$	0,026 $\lambda_0$	Fente	3,2	[112]
Rectangulaire	4,57	100	0,152 $\lambda_0$	0,031 $\lambda_0$	Fente	1,2	[112]
Rectangulaire	2,4	90	0,120 $\lambda_0$	0,04 $\lambda_0$	Microruban	5,0	[99]
Cylindrique	4,18	82	0,174 $\lambda_0$	0,028 $\lambda_0$	Microruban	3,6	[113]
Triangulaire	7,59	82	0,506 $\lambda_0$	0,028 $\lambda_0$	Fente	3,0	[99]
Triangulaire	8,8	82	0,587 $\lambda_0$	0,029 $\lambda_0$	Sonde	3,3	[114]
Rectangulaire	2,09	79	0,195 $\lambda_0$	0,034 $\lambda_0$	Microruban	2,4	[99]
Anneau	1,88	77	0,1 $\lambda_0$	-	Sonde	15,9	[115]
Rectangulaire	3,00	70	0,084 $\lambda_0$	0,076 $\lambda_0$	Sonde	1,3	[116]
Cylindrique	2,4	90	0,72 $\lambda_0$	0,04 $\lambda_0$	Microruban	5,0	[117]
Rectangulaire	5,2	90	-	0,08 $\lambda_0$	Microruban	4,8	[118]
Cylindre	2,6	96	0,045 $\lambda_0$	0,079 $\lambda_0$	Sonde	1,5	[119]

Tableau 1.3: Caractéristiques de quelques antennes à résonateur diélectrique présentées dans la littérature utilisant des matériaux à permittivité modérée à élevée.

Des techniques pour élargir la bande passante des ARD consistent à superposer plusieurs résonateurs ayant des permittivités différentes comme dans [121] : un gradient de permittivité

est alors capable d'élargir la bande passante de l'ARD. Le couplage du résonateur diélectrique rayonnant avec des résonateurs parasites peut également améliorer la bande passante comme reporté dans [122].

Des exemples d'intégration d'ARD dans des dispositifs de technologies émergentes telles que la 5G sont reportés dans la littérature. Une antenne à résonateur diélectrique compacte utilisant des résonateurs de géométrie semi-cylindrique à base d'alumine ( $\epsilon' \sim 10$ ) a été proposée (Figure 1.22) [94]. L'élément d'antenne est alimenté par une sonde coaxiale, et l'antenne est opérationnelle entre 23,2 GHz et 28,6 GHz, ce qui convient aux futures applications de terminaux mobiles 5G. Rappelons que les bandes de fréquence allouées à la 5G en Europe se situent à 700 MHz, 3,6 GHz (3,4 - 3,8 GHz) et à 26 GHz (24,25 - 27,5 GHz).

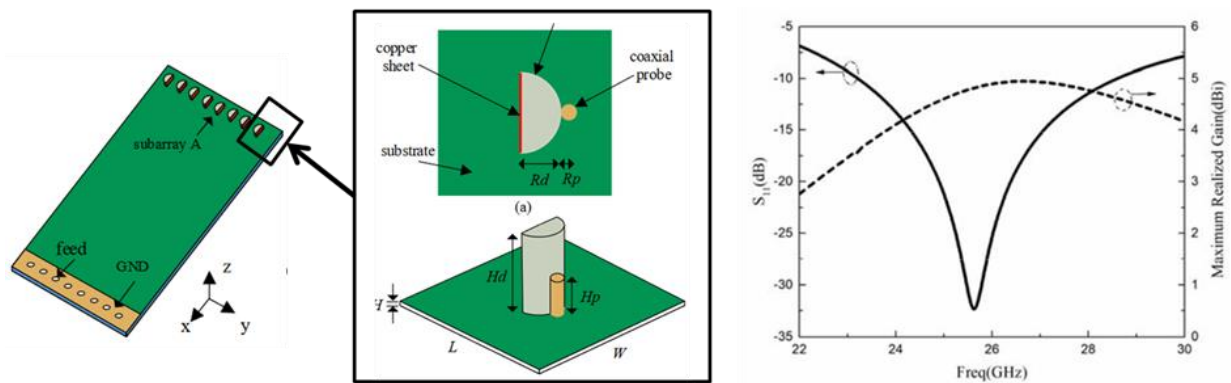


Figure 1.22 : Géométrie d'une antenne-array et résultats de simulation des paramètres de l'antenne (paramètre de réflexion  $S_{11}$  et gain) [94].

D'autres perspectives pour les ARD et les matériaux associés peuvent être trouvées dans [98][99][123][124].

## IV. OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE

### IV.1 Travaux antérieurs

Dans notre équipe, plusieurs travaux de recherche ont porté sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux pour des applications en électronique et en télécommunication. Des couches minces oxydes  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  ont été synthétisées et intégrées dans des dispositifs antennaires miniatures comme dans [66][125] [126].

Durant la thèse de Florent Marlec (2016 – 2018) [58], un nouveau matériau perovskite ferroélectrique issu de la solution solide  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  (nommé STLTO) a été synthétisé. Ce matériau a été élaboré et caractérisé sous forme de céramiques denses ; des dépôts de couches minces ont également été réalisés.

Sur céramiques [58], des mesures diélectriques ont été conduites jusqu'à 100 kHz afin de déterminer la permittivité ( $\epsilon'$ ) et la tangente de pertes ( $\tan\delta$ ) des échantillons  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  de compositions  $0 \leq x \leq 5$ . Ces mesures ont montré une variation non-linéaire de  $\epsilon'$  en fonction de la température, de la composition  $x$  et du champ électrique (Figure 1.23).

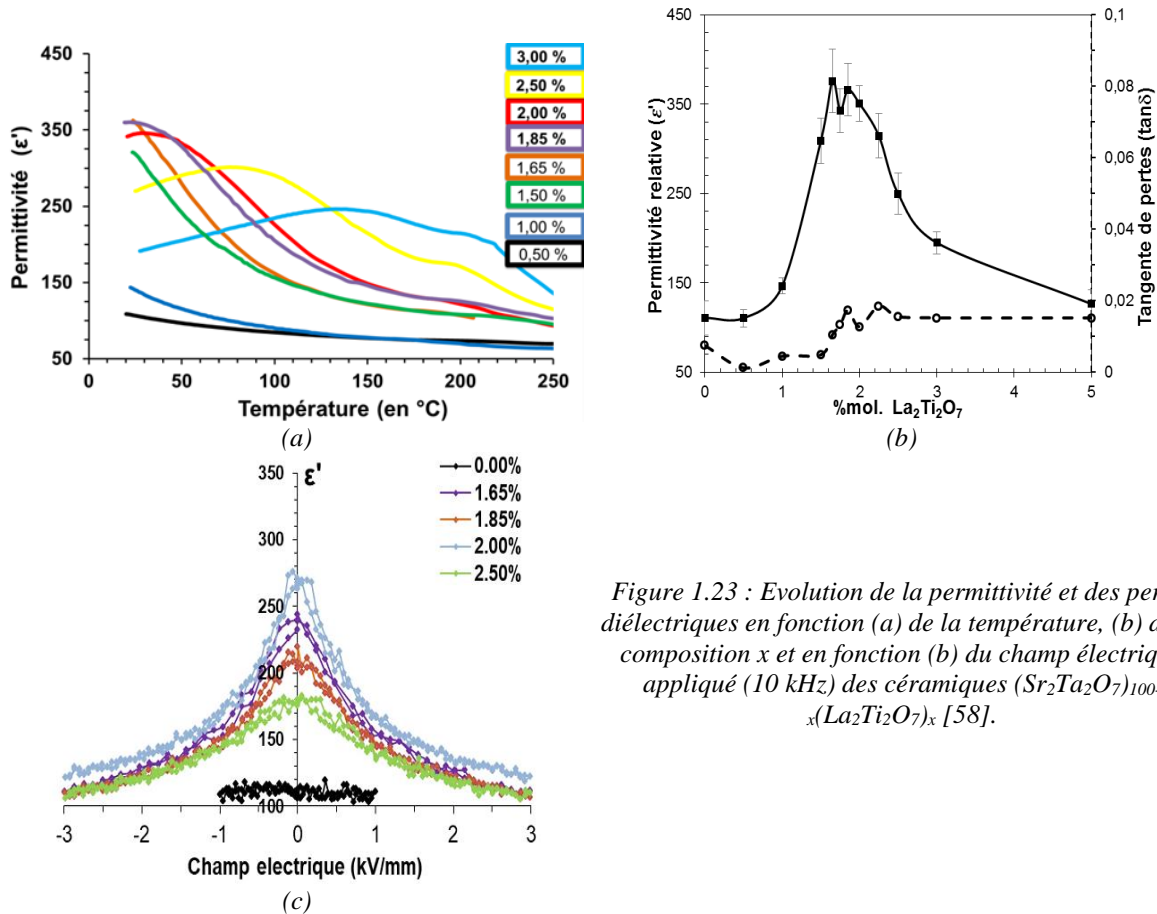


Figure 1.23 : Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction (a) de la température, (b) de la composition  $x$  et en fonction (c) du champ électrique appliqué (10 kHz) des céramiques  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  [58].

Ces mesures, ainsi que celles de polarisation sous champ (P-E) (Figure 1.24) [58], mettent en évidence une transition para/ferroélectrique pour une composition aux alentours de  $x = 1,65$  ; les matériaux de composition  $x < 1,65$  sont donc dans leur état paraélectrique à température ambiante, alors que les matériaux de composition  $x \geq 1,65$  sont dans leur état ferroélectrique. A 10 kHz, les caractéristiques optimales ont été atteintes pour la composition  $x = 1,65$  : permittivité maximale  $\epsilon' = 375$  et accordabilité maximale  $A = 54\%$  @30kV/cm (Figure 1.23 (c)) avec des pertes diélectriques très faibles ( $< 2 \cdot 10^{-4}$  @30kV/cm).

Durant mon stage de Master 2 [127], j'ai réalisé des mesures diélectriques en cavité résonante à quelques gigahertz des céramiques STLTO synthétisées par Florent Marlec. La Figure 1.25 présente l'évolution de la permittivité et des pertes en fonction de la composition  $x$  ( $x \in [0 ; 3]$ ). On note un comportement très similaire à celui observé à 10 kHz (Figure 1.23 (b)), à savoir, un maximum de la permittivité pour  $x$  entre 1,5 et 2,0. On note également que les pertes commencent à augmenter pour  $x > 1,5$ . Les pertes les plus faibles ( $5 \cdot 10^{-3}$ ) sont obtenues pour la céramique STLTO  $x = 0$  (i.e.  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ) ; sa permittivité est  $\epsilon' = 83$  (Tableau 1.5).

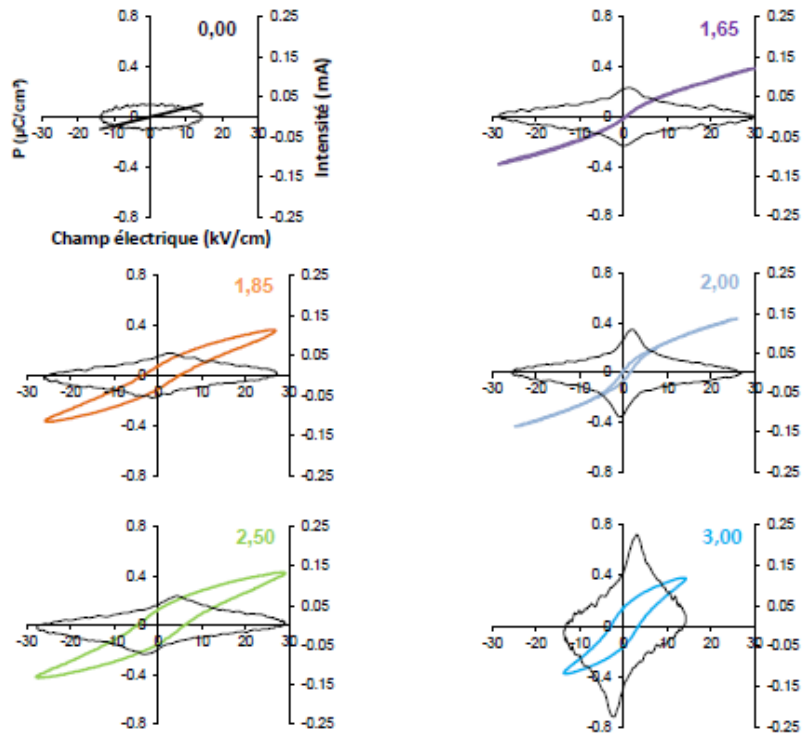


Figure 1.24 : Courbes de polarisation P-E (en couleurs), et d'intensité I-E (en noir) en fonction du champ électrique de céramiques  $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$  [58].

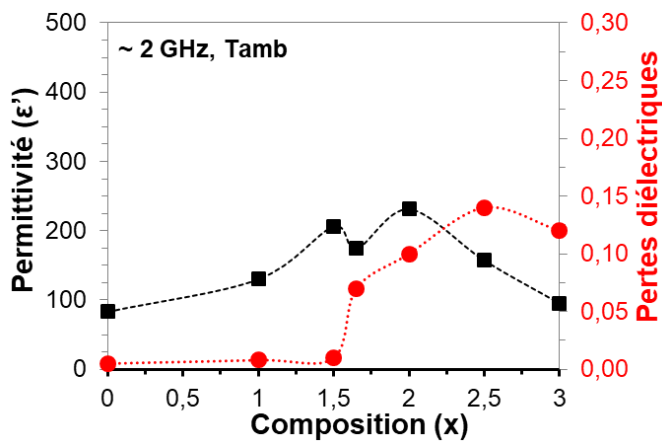


Figure 1.25 : Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la composition  $x$  de céramiques  $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ . Mesures avec la méthode de cavité résonante [58 ;127].

Composition (x)	$F_{R\acute{e}sonance}$ (GHz)	Permittivité ( $\epsilon'$ )	Pertes diélectriques ( $\tan\delta$ )
0	3,32	83	$0,5 \cdot 10^{-2}$
1,0	2,68	130	$0,8 \cdot 10^{-2}$
1,5	2,16	206	$1 \cdot 10^{-2}$
1,65	2,24	174	$7 \cdot 10^{-2}$
2,0	1,98	231	$10 \cdot 10^{-2}$
2,5	2,26	157	$14 \cdot 10^{-2}$
3,0	3,34	95	$12 \cdot 10^{-2}$

Tableau 1.5 : Caractéristiques de la cavité et des échantillons céramiques  $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$  [58] et [127].

Une cible oxyde du matériau STLTO de composition  $x = 1,65$  a été utilisée pour déposer des films minces par pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF) sous une atmosphère composée d'argon et de dioxygène. La caractérisation chimique des films a montré une sous-stœchiométrie en strontium des films avec un ratio Sr/Ta  $\sim 0,5$ . Les diagrammes de diffraction de rayons X ont alors été indexés selon une phase quadratique bronze de tungstène (TTB) de composition  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. La caractérisation aux basses fréquences (10 kHz) de ces films STLTO-TTB (Figure 1.26(a)) a montré une accordabilité sous champ, avec des valeurs modérées :  $A_{\max} = 14\%$  à 800 kV/cm associée à une permittivité  $\epsilon' \sim 70$  et des pertes diélectriques faibles ( $<10^{-2}$ ).

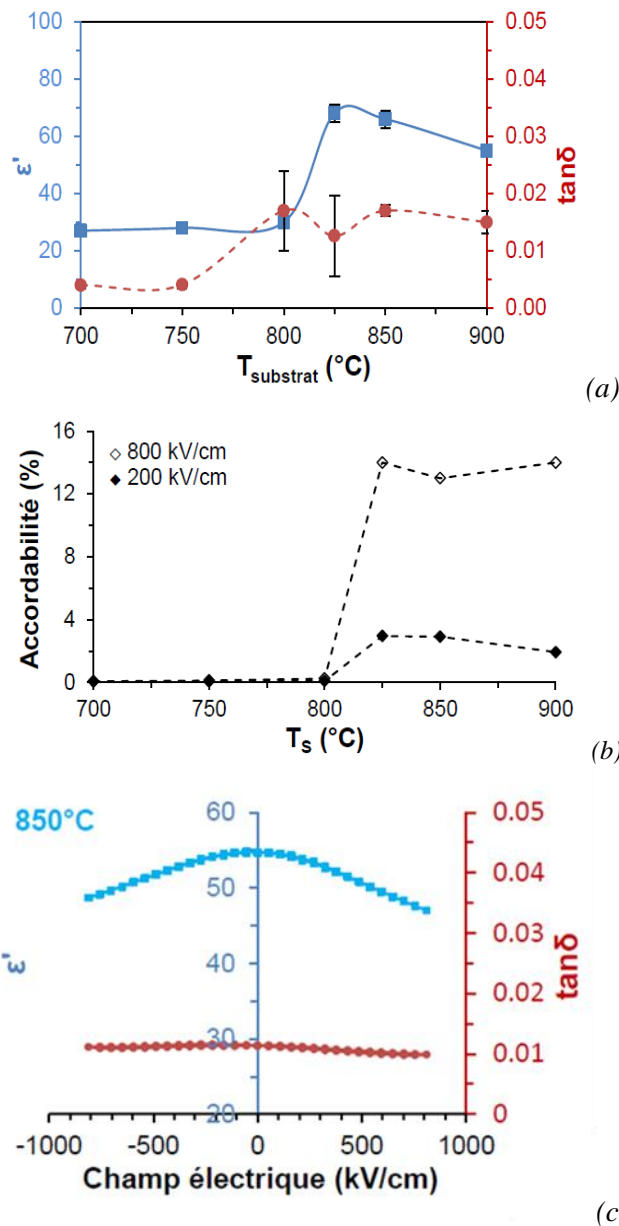


Figure 1.26 : Couches minces oxydes STLTO TTB déposées par pulvérisation réactive sous Ar+O<sub>2</sub> de la cible STLTO  $x = 1,65$  : (a) évolution de la permittivité et des pertes en fonction de la température de dépôt, (b) accordabilité, pour deux valeurs de champ électrique appliqué, en fonction de la température de dépôt et (c) évolution de la permittivité et des pertes en fonction du champ pour la couche déposée à 850°C [58].

Pour remédier à la sous-stœchiométrie en strontium des films minces oxydes déposés, des recuits sous oxygène de films oxynitrures STLTO-N ayant un ratio  $Sr/Ta = 1$  ont été effectués. Les recuits induisent une détérioration de l'état de surface des films (Figure 1.27).

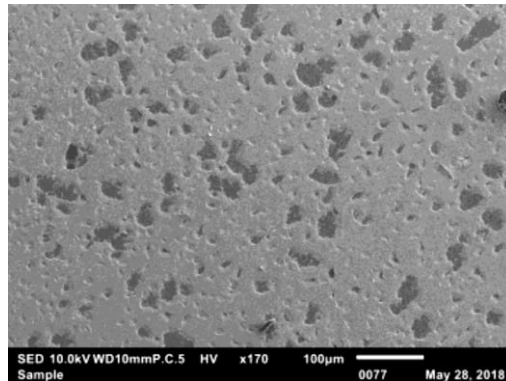


Figure 1.27 : Morphologie de surface vue par microscopie électronique à balayage d'une couche oxynitrure STLTON recuite sous air à 650°C [58].

## IV.2 Objectifs de la thèse

Le but de ma thèse est de poursuivre les travaux sur les matériaux STLTO pour montrer leur potentiel dans des applications antennaires miniatures. Mon étude se focalisera sur deux axes principaux, un premier portant sur les céramiques et un deuxième sur les films minces.

Mon étude des céramiques s'étendra à la synthèse de nouveaux lots de poudres et de céramiques pour une caractérisation à des fréquences supérieures à 100 kHz, afin de confirmer l'aspect faible pertes des céramiques synthétisées. Mon but est de pouvoir intégrer les céramiques STLTO à faibles pertes dans des dispositifs antennaires tels que des antennes à résonateur diélectrique (ARD). Pour cette application, mon attention s'est portée sur les compositions STLTO donnant des permittivités modérées, typiquement inférieures à 100, et des pertes les plus faibles possibles. De nouvelles céramiques, de structure TTB, seront aussi développées. En parallèle de la synthèse des matériaux et de leur caractérisation, des simulations numériques électromagnétiques seront réalisées pour concevoir des ARD cylindriques. Les antennes ont ensuite été réalisées et mesurées afin de mettre en évidence le potentiel des matériaux STLTO.

Sur films minces, l'objectif est d'obtenir la phase perovskite souhaitée afin d'atteindre le niveau d'accordabilité observé sur céramiques. J'ai ainsi poursuivi les recuits de couches oxynitrures déposées sous argon et diazote et procédé à de nouveaux recuits sur couches oxydes déposées sous argon pur. Ces deux types de couches montrent la stœchiométrie cationique souhaitée avec  $Sr/Ta \approx 1$ . Parallèlement, j'ai repris l'optimisation des conditions de dépôt sous  $Ar + O_2$  des films oxydes STLTO-TTB afin d'améliorer leur propriétés



diélectriques. Leur caractérisation diélectrique dans le domaine hyperfréquence, à quelques gigahertz, a été entreprise.

L'idée générale des travaux de cette thèse est donc d'élaborer des matériaux pour des applications en électronique et télécommunication, telles que des dispositifs antennaires miniatures ou reconfigurables en fréquence. Nous allons profiter des permittivités modérées et des faibles pertes des céramiques STLTO pour concevoir, réaliser et mesurer des antennes compactes à résonateur diélectrique et nous allons poursuivre la caractérisation diélectrique des couches minces STLTO-TTB pour confirmer leurs faibles pertes et leur accordabilité sous champ, pour envisager des antennes planaires reconfigurables en fréquence. Les techniques de synthèse, de caractérisation, de conception, de réalisation et de mesure de ces matériaux vont maintenant être présentées en détail dans le Chapitre 2.

## RÉFÉRENCES

- [1] John David Jackson (1998). *Classical Electrodynamics* (Third ed.). New York: Wiley. p. 154. ISBN 047130932X.
- [2] X.M Chen, Y.H Sun, X.H Zheng, High permittivity and low loss dielectric ceramics in the BaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 23, Issue 10, 2003, Pages 1571-1575, ISSN 0955-2219, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00372-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00372-2).
- [3] Lines, M. E. and Glass, A. M. (1977). *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford.
- [4] Anderson, J. C. (1964). *Dielectrics*, Chapman & Hall, London, Chapter 9.
- [5] Ptak, M.; Mączka, M.; Gağor, A.; Sieradzki, A.; Stroppa, A.; Sante, D. D.; Perez-Mato, J. M.; Macalik, L. Experimental and Theoretical Studies of Structural Phase Transition in a Novel Polar Perovskite-like [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>][Na<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>(HCOO)<sub>3</sub>] Formate. *Dalton Trans.* 2016, 45(6), 2574–2583.
- [6] M. Pan and C. A. Randall, "A brief introduction to ceramic capacitors," in *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 26, no.3, pp. 44-50, May-June 2010. doi: 10.1109/MEI.2010.5482787.
- [7] W. Martienssen, H. Warlimont « Springer handbook of condensed matter and materials data » Springer (2005).
- [8] M.E. Lines, A.M. Glass « Principles and applications of ferroelectrics and related materials » The international series of monographs on physics (1977) Oxford University Press.
- [9] Zeb, Aurang & Milne, S.. (2015). High Temperature Dielectric Ceramics: A Review of Temperature-Stable High-Permittivity Perovskites. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*. 10.1007/s10854-015-3707-7.
- [10] Tagantsev, A., Sherman, V., Astafiev, K. et al. Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications. *Journal of Electroceramics* 11, 5–66 (2003).
- [11] S. Gevorgian, A. Eriksson, P. Petrov, P. Linner, G. Lovestam, and E. Wikborg, "DC field induced antiferroelectric phase transition in bulk single crystal strontium titanate," *Integrated Ferroelect.*, vol. 33, pp. 323–329, 2001.
- [12] Q. X. Jia, A. T. Findikoglu, and D. Reagor, "Improvement in performance of electrically tunable devices based on nonlinear dielectric SrTiO<sub>3</sub> using homoepitaxial LaAlO<sub>3</sub> layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, pp. 897–899, 1998
- [13] F. DeFlaviis, N. G. Alexopolous, and O. M. Staffsudd, "Planar microwave integrated phase shifter design with high purity ferroelectric material," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, vol. 45, pp. 963–969, June 1997
- [14] S. Gevorgian, E. Carlsson, E. Wikborg, and E. Kollberg, "Tunable microwave devices based on bulk and thin film ferroelectrics," *Integrated Ferroelect.*, vol. 22, pp. 765–777, 1998
- [15] Teo, P. T. Jose, K. A. Gan, Y. B. and Varadan, V. K. (2000). "Beam scanning of array using ferroelectric phase shifters", *Electronics Letters*, 36 (19), 1624–1626.
- [16] Varadan, V. K. Jose, K. A. and Varadan, V. V. (1999). "Design and development of electronically tunable microstrip antennas", *Smart Materials and Structures*, 8 (2), 238–242.
- [17] Varadan, V. K. Jose, K. A. Varadan, V. V. Hughes, R. and Kelly, J. F. (1995). "A novel microwave planar phase shifter", *Microwave Journal*, 38 (4), 244–254.
- [18] Vendik, O. G. Hollmann, E. K. Kozyrev, A. B. and Prudan, A. M. (1999). "Ferroelectric tuning of planar and bulk microwave devices", *Journal of Superconductivity*, 12 (2), 325–338.
- [19] S. S. Gevorgian and E. L. Kollberg, "Do we really need ferroelectrics in paraelectric phase only in electrically controlled microwave devices ?," in *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 49, no. 11, pp. 2117-2124, Nov. 2001, doi: 10.1109/22.963146.

- [20] Chem. Mater. 1998, 10, 10, 2787–2793 Publication Date: August 29, 1998.
- [21] B. Jaffe, W. R. Cook Jr. and H. Jaffe, “Piezoelectric Ceramics,” Academic Press, London and New York, 1971.
- [22] Yamamoto, T. Ferroelectric properties of the PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> system. Jpn. J. Appl. Phys. 35, 5104–5108 (1996).
- [23] Kawashima, K.; Hojamberdiev, M.; Stabler, C.; Vrankovic, D.; Yubuta, K.; Riedel, R.; Domen, K.; Teshima, K. Perovskite Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>W<sub>1-y</sub>Ta<sub>y</sub>(O,N)<sub>3</sub>: Synthesis by Thermal Ammonolysis and Photocatalytic Oxygen Evolution under Visible Light. Mater Renew Sustain Energy 2017, 6(2), 10
- [24] Yang, H.; Lin, Y.; Zhu, J.; Wang, F. An Efficient Approach for Direct Synthesis of K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> Powders. Powder Technology 2009, 196(2), 233–236.
- [25] Chen, G.; Wang, X.; Lin, J.; Yang, W.; Li, D.; Ding, W.; Li, H. Improvement of Dielectric Performance and Temperature-Dependent Behavior of Polyvinylidene Fluoride Composite with KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>. Ag Nanoparticles. J. Phys. Chem. C 2017, 121 (28), 15028 – 15035.
- [26] Shi, C.; Meidong, L.; Churong, L.; Yike, Z.; Da Costa, J. Investigation of Crystallographic and Pyroelectric Properties of Lead-Based Perovskite-Type Structure Ferroelectric Thin Films. Thin Solid Films 2000, 375(1), 288–291.
- [27] J. Zhang, J. Zhai and X. Yao. Dielectric tunable properties of low loss Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Ti<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ceramics. Scripta Mater. 2009, 61, 764.
- [28] U. Syamaprasad et al. “A Modified Barium Titanate for Capacitors,” Journal American Ceramic Society, Vol. 70, No. 7, pg. C-147, 1987.
- [29] Chem. Mater. 1998, 10, 10, 2787–2793 Publication Date: August 29, 1998.
- [30] Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. Naturwissenschaften 1926, 14(21), 477–485
- [31] Philipp, J. B.; Majewski, P.; Alff, L.; Erb, A.; Gross, R.; Graf, T.; Brandt, M. S.; Simon, J.; Walther, T.; Mader, W.; et al. Structural and Doping Effects in the Half-Double Perovskite A<sub>2</sub>CrWO<sub>6</sub> (A = Sr, Ba, and Ca). Phys. Rev. B 2003, 68(14), 144431.
- [32] P. Poix, L. Padel, J.C. Bernier, A. Michel. Materials Research Bulletin, Vol 7, Issue 5, May, Pages 443-448 (1972).
- [33] Shimakawa, Y. A-site-ordered perovskites with intriguing physical properties. Inorg. chem. 47, 8562–8570 (2008).
- [34] Li, W. M. et al. Superconductivity in a unique type of copper oxide. Proc. Natl Acad. Sci. USA 116, 12156–12160 (2019).
- [35] Ramirez, A. P. et al. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. Solid State Commun. 115, 217–220 (2000).
- [36] Arbatti, M., Shan, X. & Cheng, Z. Y. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant. Adv. Mater. 19, 1369–1372 (2007).
- [37] Panda, P. K. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. J. Mater. Sci. 44, 5049–5062 (2009).
- [38] Jin, C. Q. et al. High-pressure synthesis of the cubic perovskite BaRuO<sub>3</sub> and evolution of ferromagnetism in ARuO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba) ruthenates. Proc. Natl Acad. Sci. USA 105, 7115–7119 (2008).
- [39] Choi, K. J. et al. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO<sub>3</sub> thin films. Science 306, 1005–1009 (2004).
- [40] Loi MA, Hummelen JC. Hybrid solar cells: Perovskites under the sun. Nature Materials. 2013;12:1087-1089

- [41] Boucher, E. *Elaboration et Caractérisation de Céramiques PZT Bi-Substituées et Modélisation Non-Linéaire de Leur Comportement En Contrainte et En Champ Électrique*; Lyon, INSA, 2002.
- [42] Yamamoto, T. *Ferroelectric Properties of the PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> System*. Jpn. J. Appl. Phys. 1996, 35(9S), 5104.
- [43] X.M Chen, Y.H Sun, X.H Zheng, *High permittivity and low loss dielectric ceramics in the BaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system*, Journal of the European Ceramic Society, Volume 23, Issue 10, 2003, Pages 1571-1575, ISSN 0955-2219, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00372-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00372-2).
- [44] Sebastian, Mailadil & Uvic, R. & Jantunen, Heli. (2015). *Low-loss dielectric ceramic materials and their properties*. International Materials Reviews. 60. 1743280415Y.000. 10.1179/1743280415Y.0000000007.
- [45] Ohsato, H. *Microwave Dielectrics with Perovskite-Type Structure. Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications* 2016.
- [46] Ishizawa, N.; Marumo, F.; Iwai, S. *Compounds with Perovskite-Type Slabs. IV. Ferroelectric Phase Transitions in Sr<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nbx)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (X≈0.12) and Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*. Acta Cryst B, Acta Cryst Sect B, Acta Crystallogr B, Acta Crystallogr Sect B, Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem, Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem 1981, 37(1), 26–31.
- [47] Ishizawa, N.; Marumo, F.; Kawamura, T.; Kimura, M. *Compounds with Perovskite-Type Slabs. II. The Crystal Structure of Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*. Acta Crystallographica Section B 1976, 32(9), 2564–2566.
- [48] Kimura, M.; Nanamatsu, S.; Doi, K.; Matsushita, S.; Takahashi, M. *Electrooptic and Piezoelectric Properties of La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Single Crystal*. Jpn. J. Appl. Phys. 1972, 11(6), 904
- [49] T.D. Spark, P.A. Fuierer, D.R. Clarke « *Anisotropic thermal diffusivity and conductivity of La-doped strontium niobate Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* » Journal of the American Ceramic Society 93 (2010) 1136-1141
- [50] Ning, H.; Yan, H.; Reece, M. J. *Piezoelectric Strontium Niobate and Calcium Niobate Ceramics with Super-High Curie Points*. Journal of the American Ceramic Society 2010, 93(5), 1409–1413
- [51] P. L. Wise, I. M. Reaney, W.E. Lee, T. J. Price, D. M. Iddles, D. S. Cannell. *Structure microwave property relations in (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>*. J. Eur. Ceram. Soc., 2001, 21, 1723 - 1726.
- [52] V. Subramanian, V.R.K. Murthy, B. Viswanathan. *Microwave dielectric properties of certain simple alkaline earth perovskite compounds as a function of tolerance factor*. Jpn. J. Appl. Phys., 1997, 36, 194-197.
- [53] P. L. Wise, I. M. Reaney, W.E. Lee, T. J. Price, D. M. Iddles, D. S. Cannell. *Structure microwave property relations in (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>*. J. Eur. Ceram. Soc., 2001, 21, 1723-1726.
- [54] L. Wu, Y-C. Chen, L-J. Chen, Y-P. Chou, Y-T. Tsai. *Preparation and microwave dielectric characterization of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics*. Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38, 5612-5615.
- [55] A. Feteiro, D. C. Sinclair, I. M Reaney, M .T. Lanagan. *Structure property relationship of BaTi<sub>1-2y</sub>Ga<sub>y</sub>Nb<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (0<y<0.35) ceramics*. J. Amer. Ceram. Soc., 2005, 88, 3055-3062.
- [56] Nanot, M.; Queyroux, F.; Gilles, J.-C.; Portier, R. *Phases A<sub>n</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+2</sub> des Systèmes La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-CaTiO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-CaTiO<sub>3</sub> et Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-CaTiO<sub>3</sub>. II. Nouvelles Caractéristiques Cristallographiques et Interprétation Du Maillage Révélé Par Microscopie Électronique*. Journal of Solid State Chemistry 1981, 38(1), 74–81
- [57] Lichtenberg, F.; Herrnberger, A.; Wiedenmann, K.; Mannhart, J. *Synthesis of Perovskite-Related Layered A<sub>n</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+2</sub> = ABO<sub>3</sub> Type Niobates and Titanates and Study of Their Structural, Electric and Magnetic Properties*. Progress in Solid State Chemistry 2001, 29(1–2), 1–70.

[58] Florent Marlec. Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ . Electronique. Université Rennes 1, octobre 2018. Français. [\(NNT : 2018REN1S024\)](#). [\(tel-01917556\)](#)

[59] Mizuno Yusuke, Wagata Hajime, Yubuta Kunio, Zettsu Nobuyuki, Oishi Shuji, Teshima Katsuya, Flux growth of  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  crystals and subsequent nitridation to form  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  crystals, 2013, 8133-8138, Cryst Eng Comm, vol-15 - 40 - The Royal Society of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1039/C3CE41315B>

[60] Bruyer, Emilie & Sayede, Adlane. (2010). Density functional calculations of the structural, electronic, and ferroelectric properties of high-k titanate  $\text{Re}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Re = La and Nd). Journal of Applied Physics. 108. 053705-053705. 10.1063/1.3459891.

[61] S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita, and N. Yamada, "A new ferroelectric:  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ," Ferroelectrics, vol. 8, no. 1, pp. 511–513, Jan. 1974.

[62] Hushur, A.; Shabbir, G.; Ko, J.-H.; Kojima, S. The Phase Transitions of Ferroelectric  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  Crystals by MDSC, Brillouin and Dielectric Spectroscopy. J. Phys. D: Appl. Phys. 2004, 37(7), 1127.

[63] Nanamatsu, S.; Kimura, M.; Doi, K.; Matsushita, S.; Yamada, N. A New Ferroelectric:  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Ferroelectrics 1974, 8(1), 511–513.

[64] Yan, H.; Ning, H.; Kan, Y.; Wang, P.; Reece, M. J. Piezoelectric Ceramics with Super-High Curie Points. Journal of the American Ceramic Society 2009, 92(10), 2270–2275.

[65] Shao, Zhenmian & Saitzek, S. & Roussel, Pascal & Ferri, Anthony & Mentré, Olivier & Desfeux, R. (2012). Investigation of Microstructure in Ferroelectric Lead-Free  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Thin Film Grown on (001)- $\text{SrTiO}_3$  Substrate. CrystEngComm. 14. 6524-6533. 10.1039/C2CE26078F.

[66] Yu Lu, Nouveaux matériaux pour antennes miniatures agiles en fréquence : synthèse et caractérisation diélectrique de films minces oxynitrides, Electronique, Université Rennes 1, 2012, Français. [\(NNT : 2012REN1S088\)](#). [\(tel-00816525\)](#)

[67] S. J. Clarke, B. P. Guinot, C. W. Michie, M. J. C. Calmont, and M. J. Rosseinsky, Oxynitride perovskite : Synthesis and structures of  $\text{LaZrO}_2\text{N}$ ,  $\text{NdTiO}_2\text{N}$  and  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  and comparison with oxide perovskite. Chem, mater, vol,14. No. 1. pp. 288.

[68] Y. I. Kim, P.M. Woodward, K.Z. Baba-Kishi, C.W. Tai, Chem. Mater. 16 (2004) 1267.

[69] A. Magneli, Ark. Kemi 24 (1949) 213.

[70] M.H. Francombe, B. Lewis, Acta Crystallogr. 11 (1958) 696.

[71] J.E. Geusic, H.J. Levinstein, J.J. Rubin, S. Singh, L.G. Van Uitert, Appl. Phys. Lett. 11 (1967) 269.

[72] Hajlaoui Thameur. *Synthèse et étude des couches minces composites multiferroïques à base des bronzes de tungstène quadratiques*. Thèse. Québec, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Doctorat en sciences de l'énergie et des matériaux. (2017)

[73] Annie Simon, Jean Ravez, Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials, Comptes Rendus Chimie, Volume 9, Issue 10, 2006, Pages 1268-1276, ISSN 1631-0748, <https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.04.001>.

[74] Zhu, Xiao & Chen, Xiang. (2012). Phase Transition Hysteresis of Ferroelectric  $\text{Sr}_5\text{EuTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$  Ceramics With Tetragonal Tungsten Bronze Structure. Journal of Applied Physics. 111. 10.1063/1.3686644.

[75] G.C. Miles, M.C. Stennett, I.M. Reaney, A.R. West, J. Mater. Chem. 15 (2005) 798 – 802.

[76] M.P. Trubelja, E. Ryba, D.K. Smith, J. Mater. Sci. 31 (1996) 1435 – 1443.

[77] Feng Wen Bin, Zhu Xiao Li, Liu Xiao Qiang, Chen Xiang Ming. Crystal structure, ferroelectricity and polar order in a  $\text{Ba}_4\text{R}_2\text{Zr}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}$  (R = La, Nd, Sm) tetragonal tungsten

bronze new system – 2017 – 4009 – 4016 Journal of Materials Chemistry C J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry. 2050-7526.

[78] H. A. WHEELER. " Fundamental Limitations of Small Antennas ". Proceedings of the IRE, vol. 35, no. 12, pp. 1479-1484, Dec. 1947.

[79] H. A. Wheeler, "The Radiansphere around a Small Antenna," in *Proceedings of the IRE*, vol. 47, no. 8, pp. 1325-1331, Aug. 1959, doi: 10.1109/JRPROC.1959.287198.

[80] R. C. Hansen, "Fundamental limitations in antennas," in *Proceedings of the IEEE*, vol. 69, no. 2, pp. 170-182, Feb. 1981, doi: 10.1109/PROC.1981.11950

[81] A. Loutridis, K. Yang, M. John, and M. J. Ammann, "A dual band 450LTE/GSM900 PIFA for portable devices," 2016 Loughborough Antennas Propagation Conference (LAPC), 2016, pp. 1-4.

[82] F. Merli, L. Bolomey, J. Zurcher, G. Corradini, E. Meurville, and A. K. Skrivervik, Design, realization and measurements of a miniature antenna for implantable wireless communication systems, *Antennas and Propagation*, IEEE Transactions on, vol. 59, no. 10, pp. 3544-3555, 2011.

[83] K. Sarabandi and R. Azadegan, Design of an efficient miniaturized UHF planar antenna, in *IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium*, 2001, 2001, vol. 4, pp. 446 - 449 vol.4.

[84] M. C. Scardelletti, G. E. Ponchak, S. Merritt, J. S. Minor, and C. A. Zorman, Electrically small folded slot antenna utilizing capacitive loaded slot lines, 2008 IEEE Radio and Wireless Symposium, pp. 731 - 734.

[85] R. H. Chen and Y.-C. Lin, An inductive-loaded slot antenna using C-shaped rings for size reduction, in 2010 IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium (APSURSI), July, pp. 1-4.

[86] R.D. Richtmyer, "Dielectric resonators," *Journal of Applied Physics*, vol. 10, no. 6, pp. 391-398, 1939.

[87] S. A. LONG, M. Z. McALLISTER, AND L. C. SHEN, The resonant cylindrical dielectric cavity Antenna, *IEEE Transactions on antennas and propagation*, Vol. AP-31, MAY 1983.

[88] J. K. Plourde and Chung-Li Ren, "Application of Dielectric Resonators in Microwave Components," in *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 29, no. 8, pp. 754-770, Aug. 1981, doi: 10.1109/TMTT.1981.1130444.

[89] Kiran, Sounik & Khan, Taimoor & De, Asok. (2016). Dielectric resonator antennas: An application oriented survey: Dash et al.. *International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering*. 27. 10.1002/mmce.21069.

[90] C. Niamien, S. Collardey, A. Sharaiha and K. Mahdjoubi, Surface wave loss and material loss in printed antennas over magneto-dielectric materials, IETR UMR CNRS 6164, University of Rennes 1, Bat.11D, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex

[91] Runa Kumari, Kapil Parmar and S K Behera, A Dual band Triangular shaped DRA Array for WLAN/WiMAX Applications. <https://www.researchgate.net/publication/254048428>

[92] Yahia M. M. Antar, NEW DIRECTIONS IN ANTENNA RESEARCH USING DIELECTRICS, TWENTIEETH NATIONAL RADIO SCIENCE CONFERENCE March 18-20, 2003, CAIRO, Egypt

[93] Prof. Sean Victor Hum Radio and Microwave Wireless Systems, Lorentz Reciprocity Theorem

[94] X. Zhu, J. Zhang, T. Cui and Z. Zheng, "A Miniaturized Dielectric-Resonator Phased Antenna Array with 3D-Coverage for 5G Mobile Terminals," *2018 IEEE 5G World Forum (5GWF)*, 2018, pp. 343-346, doi: 10.1109/5GWF.2018.8516935.

[95] S. Sreekantan, Y. K. Ling, and Z. A. Ahmad M. F. Ain, M. B. Othman, and S. I. S. Hassan SIMULATION AND EXPERIMENTAL INVESTIGATORS ON RECTANGULAR, CIRCULAR AND

CYLINDRICAL DIELECTRIC RESONATOR ANTENNA, Progress In Electromagnetics Research C, Vol. 7, 151–166, 2009.

[96] Rajesh K. Mongia\* and Prakash Bhartia, Dielectric Resonator Antennas-A Review and General Design Relations for Resonant Frequency and Bandwidth, Reviewed October 22, 1993; revised March 1, 1994.

[97] S. Sreekantan, Y. K. Ling, and Z. A. Ahmad M. F. Ain, M. B. Othman, and S. I. S. Hassan SIMULATION AND EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS ON RECTANGULAR, CIRCULAR AND CYLINDRICAL DIELECTRIC RESONATOR ANTENNA, Progress In Electromagnetics Research C, Vol. 7, 151–166, 2009.

[98] Aldo Petosa, Apisak Ittipiboon, and Michel Cuhaci, Dielectric Resonator Antenna Technology for Wireless Applications, Communications Research Centre, 3701 Carling Ave., P.O. Box 11490, Station H, Ottawa, ON, Canada, K2H 8S2

[99] A. Petosa and A. Ittipiboon, " Dielectric Resonator Antennas: A Historical Review and the Current State of the Art ", Communications Research Centre Canada 3701 Carling Avenue, Ottawa, ON, K2H 8S2, Canada.\*

[100] N. Yang, K. W. Leung and N. Wu, "Pattern-Diversity Cylindrical Dielectric Resonator Antenna Using Fundamental Modes of Different Mode Families," in *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 67, no. 11, pp. 6778-6788, Nov. 2019, doi:10.1109/TAP.2019.2922873.

[101] M. S. M. Aras, M. K. A. Rahim, A. Asrokin and M. Z. A. Abdul Aziz, "Dielectric resonator antenna (DRA) for wireless application," *2008 IEEE International RF and Microwave Conference*, 2008, pp. 454-458, doi: 10.1109/RFM.2008.4897461.

[102] G. Drossos, Wu, and L. E. Davis .THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF CYLINDRICAL DIELECTRIC RESONATOR ANTENNAS Department of Electrical Engineering and Electronics University of Manchester Institute of Science and Technology Manchester M60 IQD, United Kingdom.

[103] Dielectric resonator antenna for dual-band PCS/IMT-2000. Jung-Ick Moon and Seong-Ook Park.

[104] R.K. Mongia. Theoretical and experimental resonant frequencies of rectangular dielectric resonators

[105] M. Udovic and D. Suvorov. Sintering and dielectric characterization of Pseudoternary compounds from the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-TeO}_2$  system. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2007, 90,2404-2408

[106] D-W. Kim, H.J. Youn, K. S. Hong, C. K. Kim. Microwave dielectric properties of  $(1-x)\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15-x}\text{BaNb}_2\text{O}_6$  mixtures. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41, 3812 -3816.

[107] D. Masse et al., *Proc. IEEE*, v.59, (1971), 1628

[108] R. Kell et al., *J. Am.Cer. Soc.*,v.56, (1973), 352

[109] H. Tamura, *Am.Cer. Soc. Bull*, 73, (1994), 94

[110] M. Sebastian, R. Uvic . H. Jantunen, Low-loss dielectric ceramic materials and their properties, July 2015, *International Materials Reviews* 60(7):1743280415Y.000 DOI:[10.1179/1743280415Y.0000000007](https://doi.org/10.1179/1743280415Y.0000000007)

[111] S. Hirano et al, *J.Am Cer. Soc*, 74, (1991), 321

[112] R.K. Mongia, A. Ittipiboon and M. Cuhaci Low profile dielectric resonator antennas using a very high permittivity material *ELECTRONICS LETTERS* 18th August 1994 Vol. 30 No. 17

[113] K.W. Leung, K.Y. Chow, K.M. Luk and E.K.N. Yung. Low-profile circular disk DR antenna of very high permittivity excited by a microstripline. *ELECTRONICS LETTERS* 5th June 1997 Vol. 33 No. 12

[114] H. Y. Lo and K. W. Leung. EXCITATION OF LOW-PROFILE EQUILATERAL-TRIANGULAR DIELECTRIC RESONATOR ANTENNA USING A CONDUCTING CONFORMAL STRIP. MICROWAVE AND OPTICAL TECHNOLOGY LETTERS / Vol. 29, No. 5, June 5 2001.

[115] T.H. Lee, R.A. Abd-Alhameed and P.S. Excell. New Dielectric Resonator Antenna Design for Mobile Handsets

[116] O. Lehmus, J. Ollikainen and P. Vainikainen. Characteristics of half-volume DRAs with different permittivities. 0-7803-5639-x199/510.0001 999 IEEE.

[117] Z. Wang, C.C. Chi au, X. Chen, B.S. Collins, S.P. Kingsley, A Miniature Broadband Dielectric Resonator Antenna (DRA) Operating at 2.4 GHz. International Workshop, Antenna Technology: Small Antennas and Novel Metamaterials, New York, NY, March 2006, pp. 104- 107.

[118] F.R. Hsiao, C. Wang, K.L. Wong, T.W. Chiou, Broadband very-high-permittivity dielectric resonator antenna for WLAN application. IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium (IEEE Cat. No.02CH37313), San Antonio, TX, USA, 2002, pp. 490–493 vol.4.

[119] Zhen Peng, Hong Wang, Xi Yao, Dielectric resonator antennas using high permittivity ceramics, *Ceram. Int.* 30 (7) (2004) 1211–1214, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.079> ISSN 0272-8842.

[120] L. Huitema, T. Monediere, Dielectric Materials for Compact Dielectric Resonator Antenna Applications, <https://doi.org/10.5772/50612>.

[121] Thèse de Ahmed Benomar, Etude des Antennes à Résonateurs Diélectriques: Application aux Réseaux de Télécommunications, Soutenue le 06-06-2015 à Limoges en cotutelle avec l'Université Abou Bekr Belkaid (Tlemcen, Algérie).

[122] Z. Fan, Y.M.M. Antar, A. Ittipiboon and A. Petosa. Parasitic coplanar three-element dielectric resonator antenna subarray. *ELECTRONICS LETTERS* 25th April 1996 Vol. 32 No. 9

[123] A. Petosa, A. Ittipiboon, Y. M. M. Antar, D. Roscoe and M. Cuhaci, "Recent advances in dielectric-resonator antenna technology," in *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, vol. 40, no. 3, pp. 35-48, June 1998, doi: 10.1109/74.706069.

[124] Hedi Ragad. Etude et conception de nouvelles topologies d'antennes à résonateur diélectrique dans les bandes UHF et SHF . Sciences de l'ingénieur [physics]. UNIVERSITE DE NANTES; UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR, Tunisie, 2013. Français. [tel-01104850](tel:01104850)

[125] Hung Nguyen, Ratiba Benzerga, Christophe Delaveaud, Claire Le Paven-Thivet, Yu Lu, et al.. Miniaturized notch antenna based on lanthanum titanium perovskite oxide thin films. *Thin Solid Films*, Elsevier, 2014, 563, pp.36-39. [10.1016/j.tsf.2014.04.011](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.04.011). [hal-01023630](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01023630)

[126] Y. Lu, A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, R. Benzerga, L. Le Gendre, D. Fasquelle, H. Kassem, F. Tessier, V. Vigneras, J.-C. Carru, and A. Sharaiha, Perovskite oxynitride LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films: Dielectric characterization in low and high frequencies, *Thin Solid Films*, vol. Vol. 520, no. 2, pp. 778-783, 2011.





## **CHAPITRE 2**

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA SYNTHÈSE, LA CARACTERISATION ET L'INTEGRATION DES COMPOSES STLTO EN CERAMIQUES ET COUCHES MINCES**



Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques de synthèse, de caractérisation et d'intégration des matériaux utilisées durant mes travaux de thèse. Une première partie sera consacrée à la synthèse des matériaux, tout d'abord sous forme de poudres et de céramiques, puis sous forme de couches minces. La deuxième partie sera dédiée aux méthodes de caractérisation, structurale, morphologique, chimique et optique des matériaux élaborés. Une troisième partie présentera les moyens de caractérisation diélectrique en basses et hautes fréquences de ce matériau. Enfin, une quatrième partie sera consacrée aux outils de simulation et aux techniques de réalisation et de caractérisation des antennes à résonateur diélectrique.

## I. METHODES DE SYNTHÈSE DES MATERIAUX STLTO

### I.1 Céramiques STLTO

#### I.1.1 Synthèse des poudres STLTO

Pour la synthèse des poudres STLTO, j'ai utilisé la voie standard dite Haute Température basée sur une étude effectuée précédemment dans l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR-CNRS 6226) par le Dr. F. Tessier et le Dr. F. Chevire. Cette voie classique en chimie du solide pour la synthèse de composés implique des réactions chimiques réalisées à haute température, sous air ou sous atmosphère contrôlée, d'un mélange de réactifs solides, menant à des compositions originales, fonction des ratios et natures des précurseurs utilisés. C'est la méthode la plus couramment utilisée pour la production d'oxydes complexes à partir de précurseurs réactifs qui peuvent être de types très variés (oxydes, carbonates, nitrates, hydroxydes, oxalates...). Habituellement, la procédure comprend plusieurs étapes de chauffage avec de multiples étapes de broyage intermédiaire pour augmenter l'homogénéité du mélange mais aussi augmenter sa réactivité par diminution de la taille des grains des poudres et mise en contact de nouvelles surfaces réactionnelles. C'est une méthode qui nécessite des températures élevées, généralement supérieures à 1000°C, sur des temps longs, de plusieurs heures, afin de promouvoir les mécanismes de diffusion de la matière et, au final, un avancement total de la réaction chimique.

Cette technique a été validée lors de la thèse de Florent Marlec [1] par la synthèse de 12 compositions de la solution solide  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  comprises entre  $x = 0$  et  $x = 5$ . Dans mes travaux de thèse, j'ai focalisé mon étude sur les compositions  $x$  inférieures à 1,65, pour lesquelles le matériau est dans son état paraélectrique et où les pertes diélectriques sont les moins élevées.

Trois poudres de composition  $x = 0$  ; 0,5 et 1 ont été synthétisées. La première étape de la synthèse (Figure 2.1) consiste à co-broyer les quantités stœchiométriques des différents précurseurs. Nous utilisons du  $\text{SrCO}_3$  (Alfa, 99 %), du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (Acros Organics 99,99 %), du

TiO<sub>2</sub> (Aldrich, 99,9 %) et du La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rhône-Poulenc, 99,9 %). La masse de chaque précurseur est calculée à partir de la réaction-bilan suivante :

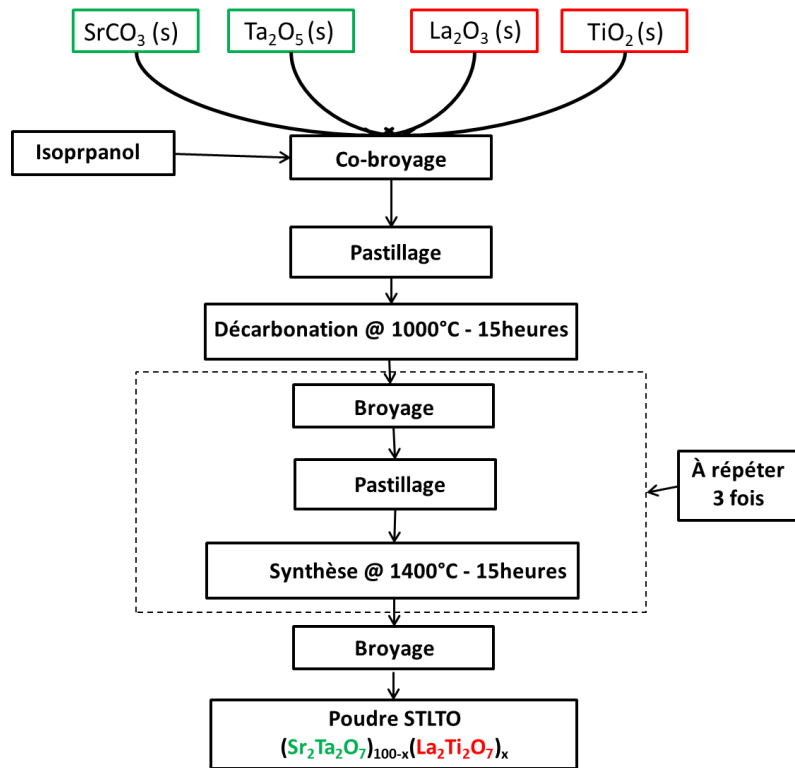
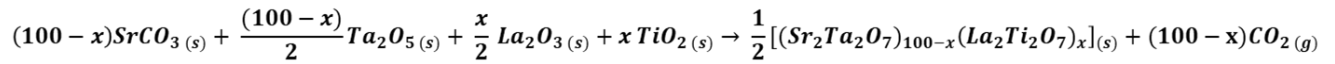


Figure 2.1 : Schéma illustratif de la synthèse des poudres STLTO.

De l'isopropanol est ajouté aux précurseurs pour améliorer l'homogénéité du mélange initial. Post broyage, le mélange résultant est placé à l'étuve à 80°C pendant 1 heure pour évaporer l'isopropanol. Nous procédons alors à une division du mélange de poudres en plusieurs lots qui, chacun, va être compacté à froid à l'aide d'une pastilleuse de 13 mm de diamètre sous une pression de 3 tonnes appliquées à l'aide d'une presse uni-axiale. Plusieurs pastilles sont ainsi obtenues qui sont superposées les unes sur les autres dans le four pour limiter ensuite les risques de diffusion vers le support/creuset (en alumine) utilisé et ainsi diminuer l'éventuelle sous-stœchiométrie en Strontium du composé synthétisé. Un premier chauffage à 1000°C pendant 15 heures sous air est effectué, qui réalise la décarbonatation du carbonate de strontium SrCO<sub>3</sub> des échantillons.

Les pastilles sont ensuite re-broyées et re-compactées, et remises en chauffage à 1400°C pendant 15 heures pour finaliser la synthèse du composé. Ce processus est répété aux moins 2 fois afin d'obtenir la phase pure souhaitée.

L'identification des phases en présence pour un lot de poudre s'effectue à l'aide de la Diffraction des Rayons X (DRX). Vu les faibles quantités de La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ajouté aux mélanges, l'indexation se fait selon le composé Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (fiche JCPDS-70-0248) Annexe 1. La vérification de la stœchiométrie en cations des poudres se fait à l'aide d'une analyse EDS

(Spectroscopie d'Énergie Dispersive) sur poudre compactée et métallisée à l'or. Ces deux techniques sont présentées peu après.

Notons que ce même processus de synthèse, ainsi que celui de frittage vu ci-après, ont été utilisés pour réaliser des céramiques STLTO de structure bronze de tungstène quadratique (TTB).

### 1.1.2 Mise en œuvre des céramiques STLTO

Les différentes poudres STLTO sont ensuite mises en œuvre en céramique, matériau massif dense. En effet, et l'application (une antenne à résonateur diélectrique), et la caractérisation diélectrique du matériau nécessitent la réalisation de pièces ayant un fort taux de densification  $\tau$ . La porosité des pièces, caractérisée par l'existence d'espaces libres aux joints de grains et aux points triples, affecte les propriétés diélectriques : le matériau effectif est alors un composite STLTO/air et sa permittivité complexe est diminuée par rapport au composé seul.

La mise en forme de la céramique se fait tout d'abord en broyant les poudres STLTO obtenues précédemment dans un mortier en ajoutant 2 gouttes par gramme de poudre de rhodoviol lui-même à 5 % massique. Cet alcool à longue chaîne jouera un rôle de liant organique et de lubrifiant dans la mise en forme à froid. La poudre est ensuite compactée à froid à l'aide d'une pastilleuse de diamètre 13 ou 18 mm sous une pression de 228 MPa. La montée en pression se fait par étapes : elle consiste en des paliers de 1 tonne tous les 3 minutes, puis un palier à 7 tonnes pendant 5 minutes, pour ensuite diminuer la pression progressivement avec la même vitesse que celle de la montée. Nos expériences ont montré que cette méthode est la plus efficace pour obtenir une pastille solide, compacte, non fissurée, et non bombée.

La pastille crue est alors déposée délicatement sur une plaque en alumine et placée à l'intérieur d'un four, où elle est subie un cycle thermique (Figure 2.2) comportant deux paliers de déliantage pour éliminer l'ajout organique, le premier à 450°C pendant une heure, et le deuxième à 650°C pendant 2 heures, puis un palier de densification à 1500°C entre 2 et 4 heures. Les montées et descentes en température s'effectuent avec une vitesse assez faible (< 5°C/minute). Comme montré dans [2], la vitesse de montée en température affecte le taux de densification de la céramique et, ici, en montant lentement en température, nous parvenons à atteindre les taux de densification attendus, soient des densités apparentes > 90 %. Le frittage est dû à plusieurs mécanismes tels que la diffusion de surface, le transport sous forme vapeur et la diffusion aux joints de grains [3 – 4].

Notons que la céramique crue est déposée sur un lit de poudre sur la plaque d'alumine et non pas directement sur celle-ci. En effet, l'étude effectuée dans [1] avait mis en évidence une phase déficitaire en strontium lors de la mise en œuvre des céramiques STLTO quand la pastille est déposée directement sur la plaque d'alumine. Ainsi, une phase majoritaire déficitaire en strontium analogue à  $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$  se formait sur la face en contact avec la plaque d'alumine et une phase analogue à  $\text{Sr}_7\text{Ta}_2\text{O}_7$  sur la face en contact avec l'air. Il s'agissait d'une diffusion du strontium à la surface de la pastille en contact avec la plaque d'alumine.

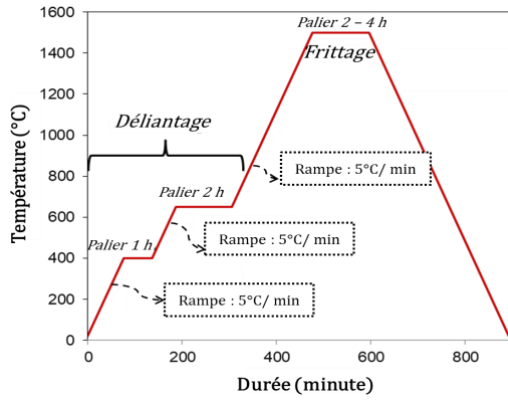


Figure 2.2 : Profil thermique utilisé pour le frittage des céramiques STLTO.

### 1.1.3 Détermination de la densité relative des céramiques STLTO

La densité relative ( $d_{rel}$  ou  $\tau$ ) des céramiques est calculée selon la relation suivante :

$$d_{rel} = \frac{d_{expérimentale}}{d_{théorique}} = \frac{\rho_{expérimentale}}{\rho_{théorique}} = \tau \quad (1)$$

La masse volumique théorique (en  $g \cdot cm^{-3}$ ) du composé étudié est calculée via l'équation suivante :

$$\rho_{théorique} = \frac{Z \cdot [(100 - x) \cdot M_{Sr_2Ta_2O_7} + x \cdot M_{La_2Ti_2O_7}]}{N_A \cdot V_{Maille} \cdot 100} \quad (2)$$

Où :  $Z$  = Nombre de motifs par maille,  $M_{Sr_2Ta_2O_7}$  = Masse molaire du  $Sr_2Ta_2O_7$  (g/mol),  $M_{La_2Ti_2O_7}$  = Masse molaire du  $La_2Ti_2O_7$  (g/mol),  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (nombre d'Avogadro),  $V_{Maille}$  = Volume de la maille ( $cm^3$ )

Puisque le composé  $Sr_2Ta_2O_7$  cristallise dans une maille orthorhombique, et vu les faibles quantités de  $La_2Ti_2O_7$  dans les compositions étudiées, on s'attend (ce qui est confirmé expérimentalement) à ce que le composé STLTO présente une maille homologue à celle de  $Sr_2Ta_2O_7$ . Le nombre de motifs  $Z$  est donc fixé à 4. Les densités théoriques calculées sont présentées dans le Tableau 2.1.

Composition (x)	Densité théorique
0	7,062
0,5	7,058
1	7,054
1,5	7,050
1,65	7,049
2	7,046
2,5	7,042

Tableau 2.1 : Taux de densification théorique des différentes compositions céramiques STLTO.

La masse volumique expérimentale est donnée par la relation :

$$\rho_{expérimentale} = \frac{m_{pastille}}{V_{pastille}} \quad (3)$$

La masse des céramiques est mesurée par une balance de précision de façon standard, par contre, la détermination du volume de la céramique est problématique.

La première méthode, usuelle, est celle d'une analyse dimensionnelle en mesurant au pied à coulisse le diamètre et l'épaisseur de la pastille obtenue. Mais, l'état de surface des pastilles obtenu après frittage n'est jamais parfait, avec, par exemple, un délaminage de l'une des faces ou un bombage des surfaces. L'épaisseur de la pastille cylindrique peut également être non uniforme, comme schématisé en Figure 2.3, avec une épaisseur qui varie de  $H_1$  à  $H_2$ . Nous n'avons par contre pas observé de variation du diamètre  $D$ .

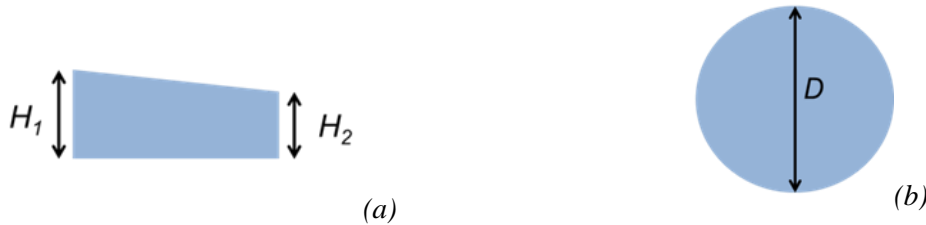


Figure 2.3 : Schémas illustrant l'évolution d'épaisseur des céramiques STLTO obtenues après frittage avec une vue (a) de travers et (b) de face de la céramique.

Une deuxième méthode pour déterminer la masse volumique des pastilles a donc été utilisée, il s'agit de la pesée hydrostatique. Le principe de cette méthode consiste à faire la différence entre la masse de l'échantillon dans l'air et sa masse dans l'eau, ce qui prend en considération la poussée d'Archimède sur l'échantillon. Cette différence correspond à la masse du volume d'eau déplacé par le volume apparent de l'échantillon. La masse volumique expérimentale est alors donnée par la relation :

$$\rho_{\text{experimentale}} = \frac{M_{\text{Pastille dans l'air}}}{M_{\text{Pastille dans l'air}} - M_{\text{Pastille dans l'eau}}} \times \rho_{\text{eau}} \quad (4)$$

Les masses volumiques déterminées par cette méthode sont systématiquement supérieures à celles issues de la mesure dimensionnelle ; cela s'explique par le fait que cette méthode est indépendante de la forme géométrique de l'échantillon et des défauts de celle-ci, ce qui conduit à la détermination d'une masse volumique de l'échantillon plus proche de la réalité, en admettant que ces pièces ne présentent pas de porosités ouvertes débouchant en surface.

### 1.1.4 Polissage des céramiques STLTO

Les céramiques après frittage subissent un polissage mécanique avant leur métallisation pour les mesures diélectriques en structure MIM.

Le polissage est l'érosion des grains libres aux surfaces de la céramique en suspension dans un lubrifiant (de l'eau) via un papier SiC ou diamant spécifiques dédiés au polissage. Son rôle est d'effacer les marques et de lisser la surface d'une céramique en lui donnant un effet miroir-brillant. L'importance du polissage réside dans l'amélioration du contact métal-céramique ce qui contribue à son tour à l'amélioration des mesures diélectriques. On a ainsi noté que, sans polissage, les pertes diélectriques mesurées sont élevées.



## I.2. Couches minces STLTO

### I.2.1 Principe de dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est apparue pour la première fois en 1852, décrite par W.V. Grove [5]. En insérant un débit de gaz dans une enceinte sous vide poussé, et en le soumettant à une différence de potentiel entre une anode et une cathode, une ionisation du gaz se produit formant un plasma (Figure 2.4(a)). L'Argon est le gaz le plus fréquemment utilisé grâce à sa masse atomique relativement élevée, sa stabilité, son potentiel d'ionisation élevé et aussi son cout raisonnable. Les ions  $Ar^+$  formés via le plasma vont venir bombarder la cathode où une cible du matériau sous sa forme massive est placée. Les ions  $Ar^+$  arrachent les atomes de la cible (Figure 2.5), qui traversent alors le plasma pour venir se déposer sur les parois de l'enceinte de pulvérisation, en particulier le substrat de la couche mince, généralement placé en regard de la cible. Un bâti de pulvérisation cathodique RF PLASSYS MP450S a été utilisé pour effectuer les dépôts de couches minces (Figure 2.4(b)).

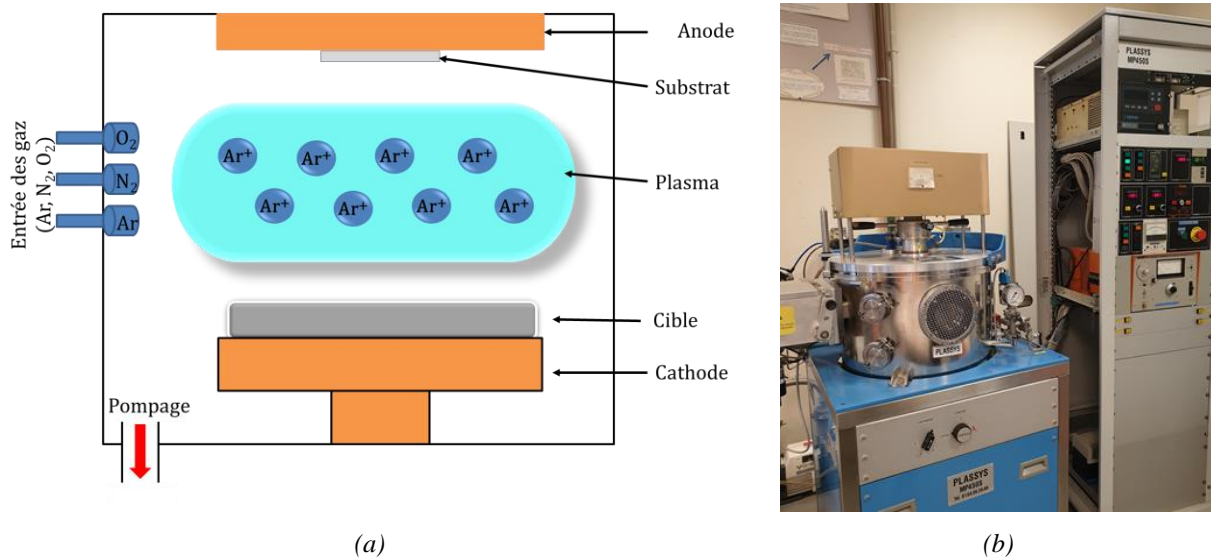


Figure 2.4 : Pulvérisation cathodique : (a) schéma de principe et (b) photo du bâti Plassys de l'IETR à l'IUT de Saint Brieuc.

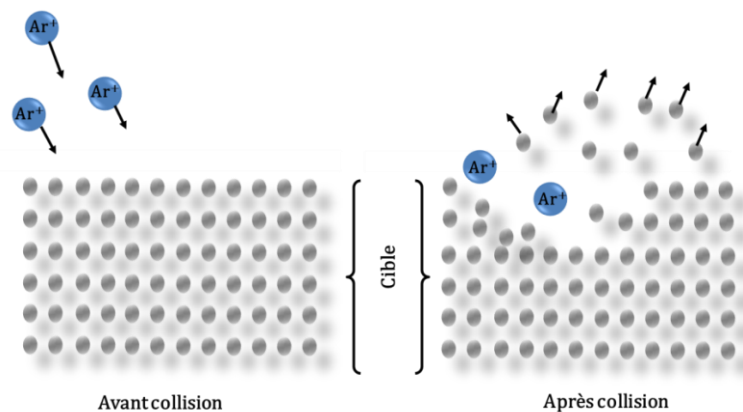


Figure 2.5 : Schéma du mécanisme de collision entre les ions Argon au cours de la pulvérisation.

La pulvérisation est dite réactive quand un gaz réactif est ajouté à l'argon. Nos couches minces oxydes sont ainsi déposées en rajoutant un flux de dioxygène  $O_2$  au flux d'Argon. Nos couches minces oxynitrures sont déposées en rajoutant un flux de diazote  $N_2$  au flux d'Argon. La pré-pulvérisation de la cible est une étape importante. Dans notre cas d'utilisation de cibles composées (oxydes ou oxynitrures), nous procédons à la pré-pulvérisation de la cible pendant des temps très longs pour « empoisonner » la cible, c'est-à-dire former à sa surface un composé oxydé (ou oxynitruré) qui peut être différent de celui du massif de la cible. Cette opération se déroule pendant plusieurs heures et à chaud, afin de se rapprocher le plus possible des conditions de dépôt (i.e. on veut reproduire l'état de la cible après plusieurs heures de dépôt). Une pré-pulvérisation est effectuée dès que le gaz réactif change de nature ou de pourcentage.

La tension appliquée entre anode et cathode peut être continue (DC) ou alternative fonctionnant aux fréquences radiofréquence (RF). La tension DC est compatible avec les dépôts de films métalliques réalisés à partir de cibles métalliques conductrices. Par contre pour les cibles isolantes, l'accumulation des charges positives (ions  $Ar^+$ ) à la surface de la cible rend l'obtention du plasma non durable. La solution est apportée par l'utilisation d'une tension alternative RF (fréquence de 13,6 MHz), où l'auto-polarisation négative de la cible assure la continuité du plasma. Nous avons utilisé la pulvérisation RF puisque nos cibles ne sont pas métalliques.

Nous utilisons également la technique magnétron [6]. Elle consiste à créer un champ magnétique parallèle à la surface de la cathode pour confiner, près de la cible, les électrons secondaires émis lors de l'ionisation de l'argon (Figure 2.6).

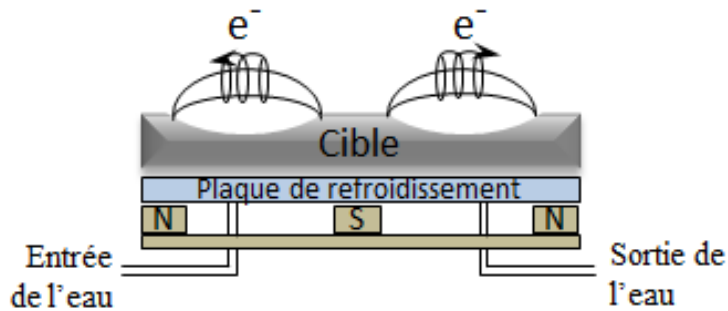


Figure 2.6 : Schéma montrant l'effet du magnétron en pulvérisation cathodique.

Les cathodes à magnétron sont formées de deux aimants concentriques placés en dessous de la cible. Cette technique permet d'augmenter considérablement l'ionisation de l'argon près de la cible, de telle sorte que les collisions argon – cible vont s'accroître, ce qui va contribuer à une augmentation de la vitesse de dépôt. Dans notre cas, c'est particulièrement précieux car les vitesses de dépôt sous  $O_2$  et  $N_2$  sont très faibles (quelques dizaines de nanomètres par heure). Un autre avantage du magnétron est qu'il permet d'obtenir un plasma stable pour une faible pression de travail ; les atomes arrachés à la cible rencontreront moins d'espèces le long de leur trajet vers le substrat, cela contribue à la formation de films plus denses. L'inconvénient du magnétron est une usure hétérogène de la cible, plus forte au-dessus des aimants.

## 1.2.2 Paramètres de dépôt des couches minces STLTO

On distingue plusieurs paramètres qui agissent sur la vitesse de dépôt et les caractéristiques du dépôt (densité, morphologie, cristallisation, propriétés).

**La puissance radiofréquence ( $P_{RF}$ )** : elle régit le champ électrique créé entre les deux électrodes et donc agit sur la vitesse de dépôt. La vitesse de dépôt évolue de façon proportionnelle à la puissance radiofréquence : plus la puissance est élevée, plus la vitesse de dépôt est élevée. Mais cela peut être risqué car la montée en puissance peut surchauffer la cible et ensuite l'endommager (arc-électriques, fissures), surtout si cette dernière est composée d'un mauvais conducteur thermique.

**La pression totale ( $P_T$ )** peut avoir un double-effet. Si elle est faible, la vitesse de dépôt est faible en raison d'un nombre limité d'ions qui bombardent la cible. Si elle est trop élevée, le parcours des espèces pulvérisées est bloqué par les multiples collisions ce qui provoque une baisse significative de la vitesse de dépôt.

**Le taux de gaz réactif** dans le mélange de gaz (pourcentage volumique en  $O_2$  ou en  $N_2$  par rapport au pourcentage en Ar) influence directement sur l'incorporation d'oxygène ou d'azote dans les couches et donc sur leurs caractéristiques et leurs composition chimique. Il participe à la sélection des différentes phases oxyde ou oxynitride.

**La température du substrat ( $T_s$ )** elle génère un effet thermique à la surface du substrat, qui induit la cristallisation du composé. Cela est vrai si cette température apporte suffisamment d'énergie pour créer un arrangement des atomes. Si  $T_s$  est trop haute, cela peut mener à l'endommagement de la couche formée.

**La distance substrat cible ( $d$ )** influence sur le parcours moyen des atomes pulvérisés et donc sur la vitesse de dépôt. L'augmentation de  $d$  diminue la vitesse de dépôt, mais le rend en même temps homogène sur une plus grande surface.

**Substrat** : c'est grâce à la nature du substrat que la croissance cristalline épitaxiée, texturée ou polycristalline, voire amorphe, du film déposé peut être privilégiée.

La cristallisation des films minces est généralement obtenue en chauffant les substrats à une température  $T_{Substrat}$  au cours du dépôt. Dans notre bâti, le chauffage s'effectue via le rayonnement d'un ruban d'Inconel en spirale, placé à l'arrière du porte substrat en Inox. Le chauffage doit se dérouler sous la présence d'argon et du gaz réactif. En effet, un chauffage sous vide secondaire (sans débit de gaz) peut avoir des conséquences dramatiques sur les parties internes du bâti par le dégazage d'espèces adsorbées et surtout la vaporisation d'éléments constitutifs de l'enceinte comme l'aluminium des caches entourant les cibles. Les gaz sont introduits selon les débits et les quantités désirées du dépôt ; celui-ci est lancé avec une puissance initiale de 30 W, ensuite augmentée par pas de 10 W/min jusqu'à la valeur désirée. Une fois le plasma déclenché, la montée en température est effectuée par pas de

50°C/min. Une fois la température  $T_S$  souhaitée, le cache est ouvert et le dépôt de la couche mince commence.

À la fin du dépôt, le substrat est refroidi progressivement, un refroidissement rapide pouvant entraîner une dégradation de la surface du film déposé dû aux contraintes thermiques liées à la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat. Le refroidissement peut se dérouler sous la même atmosphère de gaz utilisé pendant le dépôt ou dans des conditions plus oxydantes ou nitrurantes. Le refroidissement se fait avec une vitesse de 10°C/min de la température du dépôt  $T_S$  jusqu'à 300°C. Le chauffage est coupé à 300°C tout en conservant le même débit de gaz utilisé précédemment ; l'inertie du bâti ramène sa température vers la température ambiante.

### 1.2.3 Substrats utilisés pour le dépôt des couches minces STLTO

Une couche mince est définie comme étant un revêtement d'un support appelé substrat et dont l'épaisseur ne dépasse pas (typiquement) quelques micromètres (celles d'épaisseur supérieure sont appelées couches épaisses). Le substrat se distingue par ses caractéristiques diélectriques ou électriques, et par ses propriétés chimiques et structurales. Ses paramètres cristallins vont engendrer quatre états de croissance cristalline de la couche mince :

- Croissance amorphe du film : aucune croissance cristalline n'est observée,
- Croissance polycristalline du film : la couche est composée de grains aléatoirement disposés dans le plan et hors du plan de l'échantillon ; les axes cristallographiques du film sont disposés aléatoirement par rapport à ceux du substrat,
- Croissance texturée du film : les grains s'orientent selon une direction de croissance, généralement parallèle à l'un des axes cristallins du substrat, et perpendiculaire au plan de l'échantillon.
- Croissance épitaxiée du film : les axes cristallographiques des grains du film s'orientent selon les trois axes cristallographiques du substrat d'une manière complètement organisée.

Un désaccord de paramètre de maille ( $\Delta a(\%)$ ) entre le film et le substrat est défini et calculé à partir de la relation suivante :

$$\Delta a(\%) = \frac{a_{film} - a_{substrat}}{a_{substrat}} \times 100 \quad (5)$$

où  $a_{film}$  = paramètre de maille du matériau qui constitue le film, et  $a_{substrat}$  = paramètre de maille du matériau constituant le substrat.

Plus le désaccord est faible, plus le film peut présenter une croissance texturée et épitaxiée. Ensuite, si  $a_{film} > a_{substrat}$  le substrat exercera des contraintes compressives sur le film, et extensives dans le cas inverse.

Plusieurs types de substrats monocristallins ont été utilisés dans ces travaux. On utilise le MgO (001) monocristallin ayant une maille cubique ( $a = 4,21 \text{ \AA}$ ), le Nb:SrTiO<sub>3</sub> (001) (SrTiO<sub>3</sub>

dopé au niobium) avec une maille cubique ( $a = 3,905 \text{ \AA}$ ) et le silicium platiné Si/SiO<sub>2</sub>/Pt avec une maille cubique du platine ( $a = 3,92 \text{ \AA}$ ). A côté de la nature cristalline du substrat et de son rôle dans l'obtention d'une organisation des grains du film, il existe d'autres propriétés importantes, comme, pour nous, avoir des propriétés électriques et diélectriques (conductivité électrique ou permittivité), thermique (stable aux hautes températures), chimique (résistant à l'oxydation) et optique (transparence dans le visible, dans l'UV) compatibles avec l'application visée, et de relativement faible coût.

## II. METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX

Nous allons décrire les méthodes de caractérisation utilisées pendant cette thèse ; j'ai travaillé sur les équipements de la Plateforme MATRIX de l'IETR installés sur le site de l'IUT de Saint-Brieuc.

### II.1. Diffraction des rayons X

L'organisation atomique d'un matériau peut varier d'une structure amorphe à une structure cristallisée, avec pour celle-ci, plusieurs organisations possibles, de poly-cristallisée à texturée et à épitaxiée, cette dernière étant surtout associée au matériau en couche mince. Dans un solide cristallisé, les atomes forment un réseau tridimensionnel périodique, et on distingue des familles de plans d'atomes indexés selon les indices de Miller ( $hkl$ ) et distants de quelques Angströms.

La diffraction est un phénomène physique qui se produit lorsqu'un rayonnement électromagnétique rencontre un obstacle de taille comparable à sa longueur d'onde  $\lambda$ . Les rayons X, avec des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström, interagissent avec les plans atomiques ( $hkl$ ) du solide cristallisé, selon une loi dite de Bragg, énoncée ci-dessous et visualisée dans la Figure 2.7 :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (6)$$

Où  $d_{hkl}$  = distance entre deux plans cristallographiques d'une famille de plans ( $hkl$ )  
 $\theta$  = demi-angle de déviation,  $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X,  $n$  = ordre de diffraction

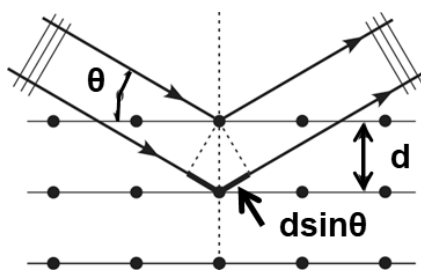


Figure 2.7 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X (Loi de Bragg).

La génération des rayons X se produit par freinage des électrons d'un faisceau incident par les noyaux des atomes d'une anode, avec un transfert d'énergie sous forme de photons X. Le

parcours du faisceau des photons X est ensuite guidé par de multiples fentes, filtres, et collimateurs.

Durant ce travail de thèse, un diffractomètre SmartLab Rigaku (Figure 2.8) a été utilisé. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés essentiellement en mode  $\theta$ - $2\theta$  pour une identification des phases en présence. Ceci s'effectue grâce aux données de référence des fiches JCPDS ou PDF, ou celles de diagrammes calculés grâce au logiciel VESTA en utilisant les informations cristallographiques recueillies dans la littérature.

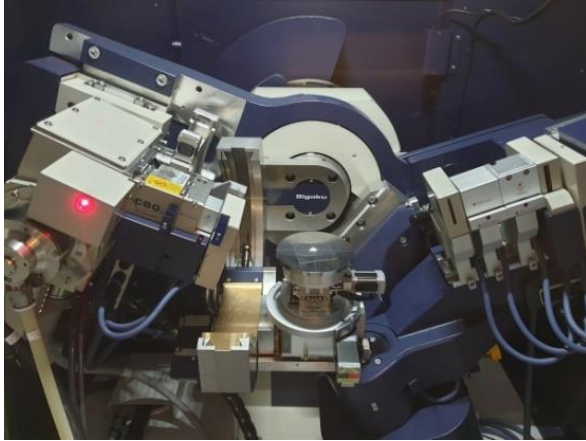


Figure 2.8 : Diffractomètre SmartLab (Rigaku) de la plateforme MATRIX de l'IETR, à l'IUT de Saint Brieuc.

Pour les couches minces, nous déterminons le facteur de Lotgering ( $F_L$ ) défini selon la relation :

$$F_L = \frac{P_{(00l)} - P_{0(00l)}}{1 - P_{0(00l)}} \quad \text{avec} \quad P_{(00l)} = \frac{\sum I_{(00l)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (7)$$

Avec  $I_{(hkl)}$  : intensité du pic de diffraction du plan (hkl)

Ce facteur permet de quantifier l'orientation du film en comparant celle-ci à celle d'un matériau orienté aléatoirement (i.e. une poudre) ; il peut varier de 0 pour un film non-orienté à 1 pour un film strictement orienté.

## II.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie dispersive d'énergie (EDS)

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) est basé sur les interactions entre les électrons d'un faisceau incident et la matière sous test ; nous pouvons alors récolter des informations topologiques et/ou chimiques.

Dans notre cas, le faisceau d'électrons primaires est émis par un filament de tungstène chauffé par passage d'un courant électrique puis il est accéléré par une différence de potentiel. Un système d'optiques et de diaphragmes (Figure 2.9) permet ensuite de diminuer progressivement la taille du faisceau et de le focaliser sur la surface de l'échantillon.

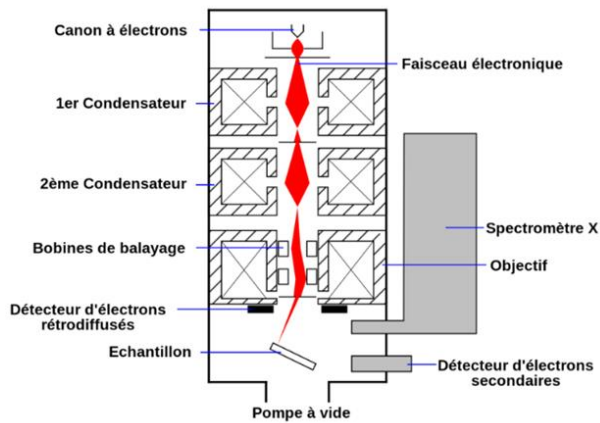


Figure 2.9 : Schéma de principe de la colonne électronique d'un microscope électronique à balayage standard.

Les interactions faisceau incident / matière de l'échantillon sont de type électron/électron (valence/cœur), électron/noyau et il en résulte une émission de particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger) et de photons (ici dans la gamme des rayons X). La récolte des différentes émissions se fait via des détecteurs propres à chaque type d'émission. La topographie de l'échantillon est ainsi donnée grâce au signal généré par les électrons secondaires de basse énergie. Ce sont des électrons des couches externes des atomes de l'échantillon, éjectés par collision avec un électron primaire du faisceau incident. Le rendement de cette interaction est fonction de la profondeur des atomes impactés et de la géométrie de la surface (de sortie) de l'échantillon. Elle reproduit en niveaux de gris la morphologie de surface de l'échantillon analysé.

La microanalyse spectrométrie dispersive d'énergie (EDS) permet d'effectuer des analyses de la composition chimique d'un échantillon ; il s'agit d'un système couplé à un microscope à balayage. Son principe est basé sur l'analyse de l'énergie des rayons X issus de l'échantillon et détectés par un détecteur spécifique (Figure 2.10). L'énergie du photon X est caractéristique de celle des niveaux de l'atome émetteur. Le spectre d'émission X est donc représentatif des constituants chimiques de l'échantillon. L'analyse EDS est une analyse semi-quantitative : avant chaque mesure, nous enregistrons, dans les mêmes conditions d'acquisition que celles de l'échantillon, le spectre d'une référence (poudre oxyde ou poudre oxynitride). La composition chimique de l'échantillon est calculée en utilisant cette référence et non pas celles tabulées du logiciel de calcul. Dans nos travaux, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage JEOL JSM-IT200 équipé d'un dispositif Oxford pour l'analyse EDS.

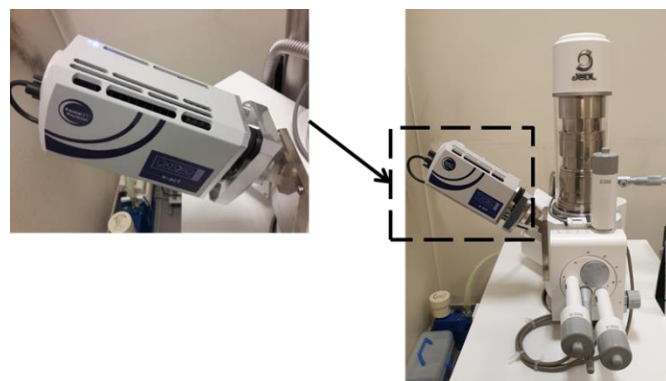


Figure 2.10 : MEB JEOL JSM-IT200 de la plateforme MATRIX de l'IETR à l'IUT de Saint Briec, équipé d'un dispositif Oxford pour l'analyse EDS.

## II.3 Spectroscopie UV-Visible

Les mesures de transmittance UV-Visible des couches minces que nous avons synthétisées sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 365 (Figure 2.11). Le spectromètre comporte deux sources lumineuses : une lampe à filament de tungstène pour les longueurs d'ondes du spectre visible (1100 - 380 nm) et une lampe à arc deutérium pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm. Le système de détection comporte deux photo-détecteurs indépendants. L'un des deux photo-détecteurs reçoit le faisceau lumineux ayant interagi avec l'échantillon composé du substrat et du film mince, l'autre reçoit le faisceau de référence ayant interagi uniquement avec le substrat. La mesure s'effectue en réalisant, premièrement, une ligne de base (sans aucun échantillon), puis les échantillons (substrat + couche, et substrat) sont insérés.

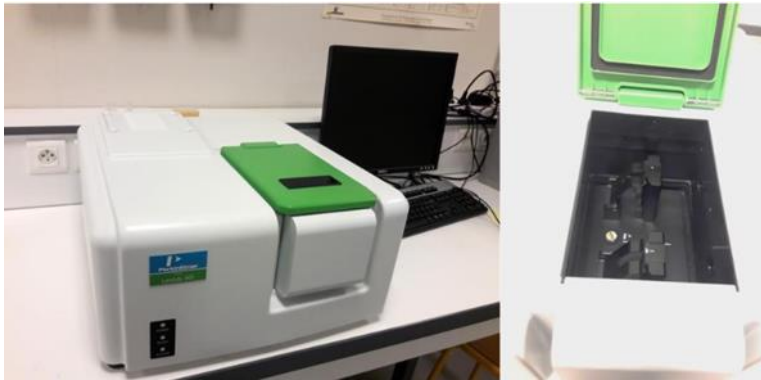


Figure 2.11 : Spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 365 de la plateforme MATRIX de l'IETR à l'IUT de Saint Briec.

Le spectrophotomètre mesure la transmittance ( $T$ ) en fonction de la longueur d'onde. Les relations régissant les différentes caractéristiques sont issues de la loi de Beer-Lambert :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (8)$$

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} \text{ et } A = \text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right) = -\text{Log}(T) \quad (9)$$

où :  $I$  : intensité du rayonnement transmis,  $I_0$  : Intensité du rayonnement incident,  $\alpha$  : coefficient d'absorption molaire du matériau,  $x$  : distance parcourue par l'onde dans le matériau,  $T$  : Transmittance,  $A$  : Absorbance.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau analysé est défini comme la distance pour laquelle 63 % du flux lumineux est absorbé. Il est calculé à partir de la théorie des perturbations et est proportionnel à la probabilité totale d'absorption d'un photon, définie comme la somme des probabilités de transitions entre états de la bande de valence et états de la bande de conduction. Il est montré [7] que pour une transition directe entre extrema de bandes,  $\alpha$  s'écrit :

$$\alpha = \frac{e^2 |P_{eh}|^2}{2\pi m_r^2 \varepsilon_0 c n \omega} \left( \frac{2m_r}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

où :  $e$  : charge élémentaire d'un électron,  $P_{eh}$  : probabilité de transition entre état de bande de valence et état de la bande de conduction,  $m_r^{-1}$  : masse effective réduite  $m_r^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$  avec  $m_e$  = masse d'électron et  $m_h$  = masse du trou,  $n$  : indice de réfraction du matériau,  $h$  : constante de Planck,  $\varepsilon_0$  permittivité du vide,  $\omega$  pulsation de l'onde,  $c$  : célérité de la lumière dans le vide,  $\nu$  : fréquence de l'onde,  $E_g$  : band-gap du composé.



On montre que :

$$\alpha h\nu = k \frac{m_r^{\frac{3}{2}} p^2}{n} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

En généralisant, on obtient la relation :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{m}} = A(h\nu - E_g) \quad (12)$$

où  $A$  et  $m$  sont des constantes.

La valeur de  $m$  varie suivant le type de transition :  $m = 2$  si la transition est indirecte,  $m = 3/2$  si la transition est interdite et  $m = 1/2$  si la transition est directe (cas de la relation (11)). Pour nos composés, les transitions sont directes [1] et donc  $m = 1/2$ .

Pour déterminer le band gap, la courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  est tracée. La valeur  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  correspond à  $h\nu - E_g = 0$ , et donc  $E_g = h\nu$ . Pour déterminer  $E_g$  de la même manière pour chaque échantillon, on procède de la façon suivante : la courbe est agrandie de telle manière à observer les premières oscillations à basses valeurs de  $\lambda$ , ensuite une droite tangente à la courbe est tracée, puis le point d'insertion entre cette droite et l'axe des abscisses est considéré comme égale à  $E_g$ , énergie du band gap du matériau.

### III. METHODES DE CARACTERISATION DIELECTRIQUE DES MATERIAUX

Durant cette thèse, plusieurs méthodes de caractérisation diélectrique ont été utilisées ; en effet, des dispositifs de mesure différents sont nécessaires pour la détermination des propriétés diélectriques dans chaque domaine de fréquence, et aussi pour chaque mise en forme du matériau.

Pour la caractérisation en basses fréquences des céramiques et des couches minces, des dispositifs MIM (Métal Isolant Métal) standards ont été utilisés. Pour la caractérisation des céramiques autour de 2 GHz, nous utilisons une cavité à résonateur diélectrique. Les couches minces sont caractérisées en hautes fréquences via des dispositifs MIM et des lignes et résonateur coplanaires. Dans tous les cas, nous cherchons à déterminer la permittivité relative ( $\epsilon'$ ) et la tangente de pertes ( $\tan\delta$ ) de nos matériaux.

#### III.1 Technique de caractérisation diélectrique en basses fréquences

En basses fréquences (BF), la méthode la plus utilisée pour déterminer la permittivité d'un matériau diélectrique reste la mesure de la capacité d'une structure condensateur Metal/Isolant/Metal (MIM) formée par le matériau diélectrique enserré entre deux plaques conductrices [8]. Le matériau enserré entre les 2 électrodes peut prendre la forme d'une couche épaisse comme une céramique, avec une épaisseur allant de quelques centaines à quelques

milliers de microns, ou d'une couche mince ayant une épaisseur de quelques centaines de nanomètres.

L'échantillon sous test est soumis à une source de tension alternative générée par un pont RLC. Le pont mesure la tension continue et le courant aux bornes de la structure MIM. À partir du rapport de ces derniers, il détermine l'amplitude de l'impédance ainsi que l'angle de phase entre la tension et le courant. La capacité C et les pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) sont alors calculées et affichées par le pont.

Dans une structure de mesure de type MIM, la notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel et le schéma équivalent (Figure 2.12). Ce diagramme met en relation la tension et l'intensité aux bornes de la structure capacitive MIM, afin de mettre en évidence l'existence d'un déphasage entre ces deux grandeurs.

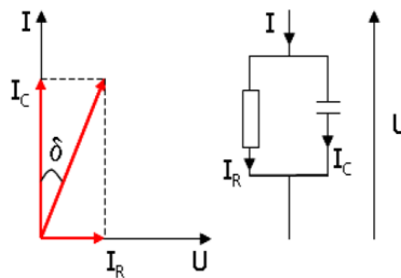


Figure 2.12 : Représentation de la tangente de pertes suivant le diagramme de Fresnel.

D'après le diagramme de Fresnel on a :

$$\tan \delta = \frac{|\vec{I}_R|}{|\vec{I}_C|} \quad (16)$$

Ensuite: 
$$\vec{I} = \vec{I}_R + \vec{I}_C \rightarrow U = |\vec{I}_R|R = \frac{|\vec{I}_C|}{jC\omega} \quad (17)$$

Et donc : 
$$\tan \delta = \frac{1}{RC\omega} \quad (18)$$

Un condensateur idéal n'a pas d'autres caractéristiques que sa capacité. Les condensateurs réels ont une certaine résistance, qui peut être placée, soit en série, soit en parallèle à la capacité. Le pont RLC peut assumer ces deux sortes de géométries. Les mesures fournissent directement les valeurs des pertes diélectriques et de la capacité C de la structure MIM ; on déduit la permittivité du matériau diélectrique ( $\epsilon'$ ) à partir de la relation (19) :

$$\epsilon' = \frac{C \cdot e}{S \cdot \epsilon_0} \quad (19)$$

où  $S =$  surface de l'électrode supérieure  
 $e =$  épaisseur de l'échantillon sous test (couche mince ou céramique)  
 $C =$  capacité mesurée en Farad  
 $\epsilon_0 =$  permittivité du vide =  $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m

La surface S des plots métalliques est visualisée à l'aide d'un microscope optique et calculée à l'aide d'un logiciel dédié, capable de déterminer la surface des plots à l'aide d'une

échelle microscopique donnée. Pour les céramiques, les plots métalliques sont en or ou en argent, déposés par pulvérisation cathodique sur les 2 faces de la pastille de façon que les deux plots supérieur et inférieur (plus grand) soient parallèles l'un à l'autre et composent la structure MIM, comme illustré dans la Figure 2.13. Le dépôt est effectué grâce à un masque rigide contenant une ouverture circulaire de diamètre de quelques mm.

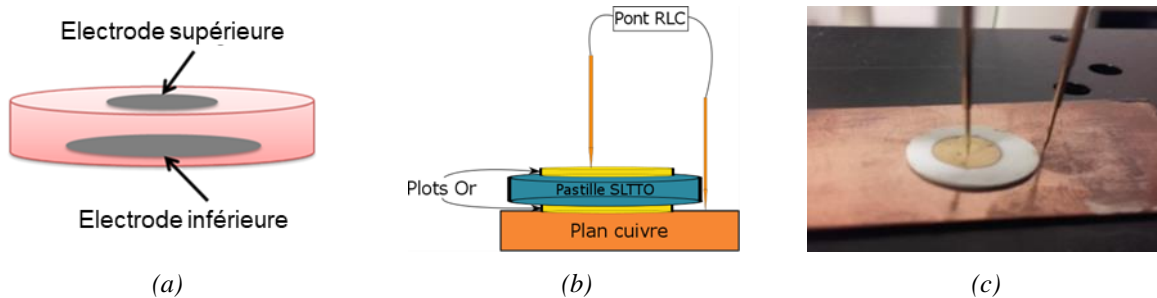


Figure 2.13 : (a) Schéma de principe des deux électrodes d'une structure MIM sur céramique, (b) schéma de principe des mesures sous pointes via le pont RLC, et (c) photo d'une céramique STLTO métallisée en contact avec le pont RLC via des pointes de mesure.

Pour les films minces, un masque rigide qui comporte plusieurs ouvertures de diamètres allant de 230 à 430  $\mu\text{m}$  est utilisé. Les plots métalliques en surface du film à analyser sont en argent, déposés par pulvérisation cathodique radiofréquence. La couche d'argent déposée présente une épaisseur d'environ 200 nm. L'électrode inférieure est constituée, soit par le substrat lui-même (cas du  $\text{SrTiO}_3$  dopé au niobium), soit par une couche métallique du substrat (couche de platine du substrat  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ ). L'échantillon est ensuite collé à la laque d'argent sur une plaque de cuivre. La mesure diélectrique se fait avec une station sous pointe sous un microscope binoculaire en prenant les contacts sur un plot d'argent (électrode supérieure) et sur la plaque de cuivre qui constitue maintenant l'électrode inférieure (Figure 2.14).

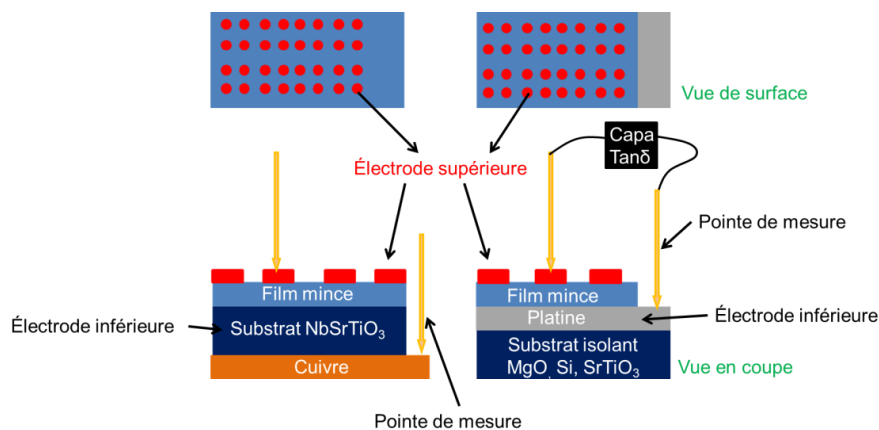


Figure 2.14 : Schéma de la structure MIM utilisée pour les mesures en BF des couches minces.

L'épaisseur  $e$  des échantillons est mesurée, pour les céramiques, via un microscope optique binoculaire, et, pour les films minces, via un microscope électronique à balayage (MEB) où le film est observé sur la tranche ; il s'agit dans ce dernier cas d'une mesure destructive car la mesure de l'épaisseur nécessite la découpe de l'échantillon pour avoir une tranche intérieure de l'échantillon.

L'accordabilité ( $A$ ) est déterminée en soumettant la structure MIM à une tension externe continue. Cela implique l'apparition d'un champ électrique continu entre les électrodes. La tension appliquée peut être positive et négative. Rappelons que l'accordabilité est calculée par la relation :

$$A(\%) = \left| \frac{\varepsilon'(E_{\text{bias}} = 0) - \varepsilon'(E_{\text{bias}} \neq 0)}{\varepsilon'(E_{\text{bias}} = 0)} \right| \times 100 \quad (20)$$

où :  $\varepsilon'(E_{\text{bias}} = 0)$  = permittivité du matériau sans champ électrique appliqué  
 $\varepsilon'(E_{\text{bias}} \neq 0)$  = permittivité du matériau sous un champ électrique appliqué non nul.

La permittivité des différents échantillons sous forme céramiques et couches minces a également été mesurée en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées à l'aide du même pont RLC utilisé pour les mesures à température ambiante et d'une platine chauffante (Leica 350) pouvant atteindre 350°C (Figure 2.15). À l'aide de ce dispositif, nous sommes capables d'étudier l'évolution de la permittivité et des pertes en fonction de la température. La température minimale de mesure est la température ambiante (soit à peu près 20°C) ; les mesures à des températures inférieures ne sont pas réalisables. Nous ne sommes donc pas capables de déterminer, le cas échéant, des températures de transition para/ferroélectriques inférieures à la température ambiante. Pour les mesures, l'échantillon est collé sur une plaque de cuivre à l'aide de la laque d'argent, et une plaque d'alumine isolante est placée entre le cuivre et la plaque chauffante pour éviter tout courant en provenance de la partie conductrice de la plaque chauffante.

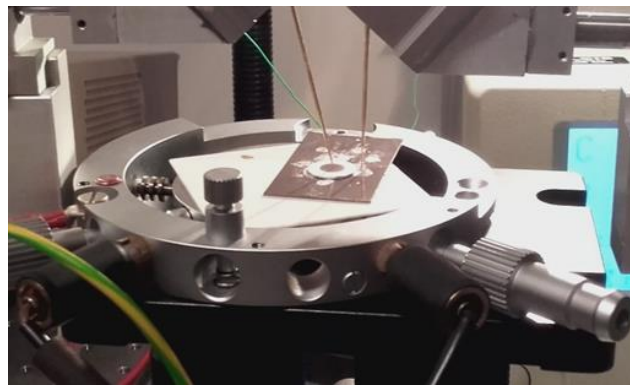


Figure 2.15 : Dispositif permettant de réaliser les mesures de capacité en fonction de la température.

Nous utilisons cette technique pour déterminer le coefficient de température de permittivité ( $\tau_\varepsilon$ ), défini par la relation suivante :

$$\tau_\varepsilon = \frac{\varepsilon'(T_{\text{Max}}) - \varepsilon'(T_{\text{Amb}})}{\varepsilon'(T_{\text{Amb}})(T_{\text{Max}} - T_{\text{Amb}})} \times 10^6 \quad (21)$$

où :  $\varepsilon'(T_{\text{Max}})$  = Permittivité de l'échantillon à température maximale  
 $\varepsilon'(T_{\text{Amb}})$  = Permittivité de l'échantillon à température ambiante  
 $T_{\text{Max}}$  = Température maximale appliquée (°C)  
 $T_{\text{Amb}}$  = Température ambiante (°C)

Les mesures entre 1 et 100 kilohertz ont été faites à l'aide d'un pont RLC (Instek LCR Meter-819) (Figure 2.16(a)) et à 2 MHz grâce à un analyseur d'impédance (Keysight E5061B ENA LF-RF VNA) (Figure 2.16(b)).



(a)



(b)

Figure 2.16 : (a) Impédance mètre (Instek LCR Meter-819) et (b) l'analyseur d'impédance (Keysight E5061B ENA LF-RF VNA) de la plateforme MATRIX de l'IETR à l'IUT de Saint Brieuç.

## III.2 Techniques de caractérisation diélectrique en hautes fréquences

Pour la caractérisation diélectrique en hautes fréquences, plusieurs dispositifs ont été utilisés suivant la gamme de fréquence étudiée et la mise en forme des matériaux. Concernant les céramiques, nous présenterons la technique par cavité à résonateur diélectrique. Pour les couches minces, la mesure nécessite la réalisation de dispositifs coplanaires réalisés à la surface des échantillons.

### III.2.1 Caractérisation diélectrique des céramiques par la méthode de cavité résonante

L'une des méthodes les plus précises pour la mesure de la permittivité des matériaux à faibles pertes diélectriques est la méthode par cavité résonante [9]. La cavité résonante est un volume vide ou rempli de diélectrique dont les parois sont de type électrique ; ce sont des cavités métalliques. A l'intérieur de la cavité, règnent des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  et leurs énergies y sont stockées. En plaçant le matériau à tester à l'intérieur de la cavité, on va venir perturber la fréquence de résonance  $f_0$  ainsi que le facteur de qualité  $Q_0$  de la cavité. Grâce à ces perturbations, nous observons un décalage du pic de résonance principal de la cavité vers les plus basses fréquences [9 – 10].

Le facteur de qualité est le paramètre essentiel de la cavité résonante ; s'il est élevé, cela indique que la cavité présente une haute précision ainsi qu'une bande étroite. Le facteur de qualité  $Q_L$  mesuré est généralement le facteur de qualité de la cavité chargée en tenant compte du circuit externe (analyseur de réseau + sondes de couplage). Si le couplage est fort, selon la théorie de la méthode des perturbations [11 – 12] et les équations de Maxwell, la permittivité et les pertes de l'échantillon que l'on charge sont déterminées à partir des mesures expérimentales (Figure 2.17) et des relations suivantes :

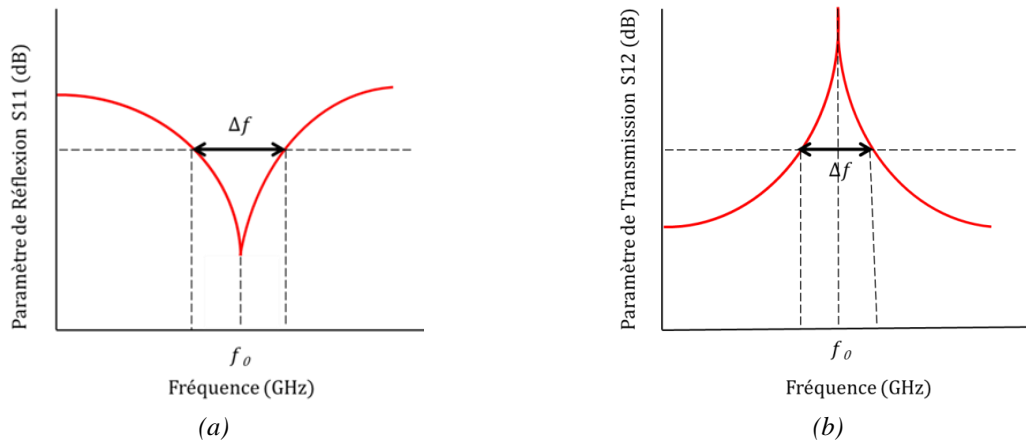


Figure 2.17 : Pic illustrant la fréquence de résonance observée ( $f_0$ ) et la largeur du pic de résonance ( $\Delta f$  à -3 dB) (a) en réflexion et (b) en transmission.

$$\varepsilon' = 1 + \left(\frac{1}{A}\right) \times \left(\frac{V_c}{V_s}\right) \times \frac{\Delta f}{f_0} \quad (23)$$

$$\tan \delta = \left(\frac{1}{B}\right) \times \left(\frac{V_c}{V_s}\right) \times \left(\frac{1}{Q_L} - \frac{1}{Q_0}\right) \quad (24)$$

- où
- $\Delta f$  = Largeur du pic de résonance à -3dB
  - $Q_0$  = Facteur de qualité de la cavité vide.
  - $f_0$  = Fréquence de résonance de la cavité contenant l'échantillon.
  - $Q_L$  = Facteur de qualité de la cavité chargée.
  - $V_s$  = Volume de l'échantillon
  - $V_c$  = Volume de la cavité vide
  - A et B 2 constantes qui peuvent être, soit calculées analytiquement pour un matériau à faibles pertes placé dans la cavité, soit déterminées avec la calibration du dispositif expérimental.

Ces équations sont valables quand le couplage est fort et pour des matériaux ayant une permittivité inférieure à 38. Cependant, si la mesure est faite sous un couplage faible voir moyen, le facteur  $Q_L$  est considéré le même que  $Q_0$  de la cavité non chargée, et est obtenu à partir de l'équation suivante:

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (25)$$

où,  $f_0$  = fréquence de résonance et  $\Delta f$  = largeur du pic de résonance à -3 dB.

Dans ce cas, les pertes diélectriques sont calculées comme étant l'inverse du facteur de qualité Q mesuré.

La cavité est reliée extérieurement à un analyseur de réseau vectoriel grâce à deux câbles en boucle horizontaux (Figure 2.18). La méthode classique de Hakki-Coleman [13] consiste à mesurer la fréquence de résonance et le facteur de qualité du mode  $TE_{01\delta}$ , excité dans une tige diélectrique placée entre deux disques métalliques. Pour réduire l'influence des pertes dans les disques métalliques, Krupka [9] a proposé de maintenir la distance entre les disques bien plus grande que l'épaisseur de l'échantillon.

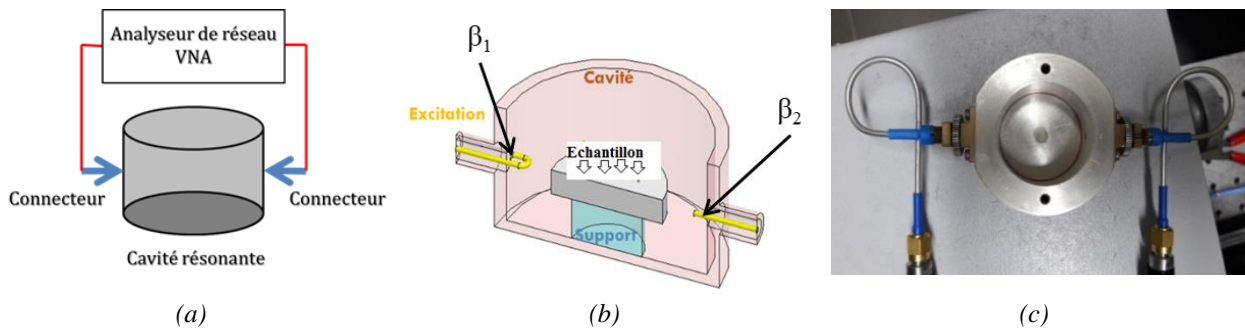


Figure 2.18 : Schémas illustrant (a) la cavité cylindrique couplée à un VNA et (b) la structure interne de la cavité contenant un échantillon cylindrique et (c) la cavité QWED utilisée.

Une autre modification fréquemment utilisée de ce procédé utilise une cavité métallique ayant des dimensions de 2 à 3 fois supérieures à celles de l'échantillon diélectrique.

Dans le cas d'une mesure avec une cavité cylindrique, le mode quasi  $TE_{011}$  est choisi car le champ électrique est tangentiel à la cavité (Figure 2.19(a)) et les pertes métalliques sont donc plus faibles pour ce mode que pour les autres. C'est ce mode qui est à la base du fonctionnement des cavités à résonateur diélectrique. Il est souvent noté  $TE_{01\delta}$  avec le dernier indice  $\delta$  compris entre 0,5 et 1.

La Figure 2.19(b) montre la géométrie d'une cavité à résonateur diélectrique de mode  $TE_{01\delta}$ . En général, la cavité cylindrique présente plusieurs fréquences de résonance ainsi que des distributions de modes ou champs associés [10] ; l'une des étapes les plus importantes lors de la mesure est l'identification des modes propres de résonance.

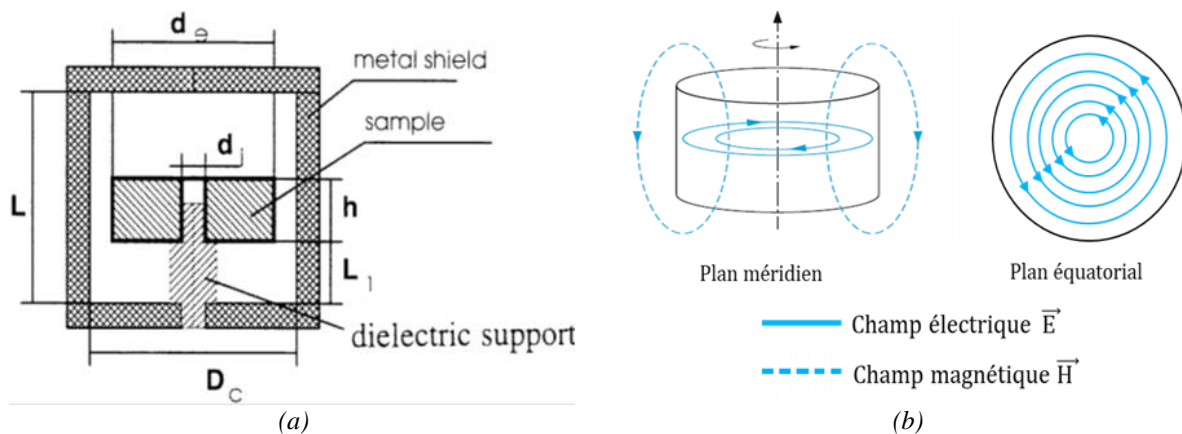


Figure 2.19 : Schémas de (a) la géométrie de la cavité à résonateur du mode  $TE_{01\delta}$  [9], et (b) distribution des champs électrique et magnétiques dans le plan équatorial et méridien dans une cavité cylindrique pour un mode  $TE_{01\delta}$  (b) (adaptée de la ref [10]).

La séquence des pics de résonance sur l'axe des fréquences dépend de la taille et de la permittivité de l'échantillon. Le Tableau 2.2 présente le résultat des calculs de fréquence de résonance pour tous les modes. Le mode  $TE_{01\delta}$  est le plus bas en fréquence pour un échantillon céramique à haute permittivité, alors qu'il est le sixième mode de résonance pour l'échantillon de polystyrène ( $\epsilon_r = 2,54$ ). Une des raisons physiques d'un tel comportement est l'effet de

dépolarisation qui a lieu pour tous les modes sauf le  $TE_{018}$ . Pour le mode  $TE_{018}$ , le champ électrique n'a que des composantes tangentielles par rapport à la surface de l'échantillon, il n'y a donc pas de dépolarisation et le mode résonant se produit à la fréquence la plus basse.

Pour un échantillon qui présente une permittivité élevée ( $\epsilon_r > 35$ ), le premier pic apparaissant (i.e. à la fréquence la plus basse) sera celui de résonance ; pour les échantillons à faibles permittivités, il s'agira du nième pic de résonance et non pas du premier.

Sample	No	Mode	Frequency (GHz)	Remarks
Cross-linked polystyrene $\epsilon_r = 2.54$ $d = 25.402$ mm $h = 8.117$ mm	1	quasi- $TM_{010}$	5.52	weakly coupled
	2	quasi- $HE_{111}$	6.68	well coupled
	3	quasi- $TM_{011}$	8.62	well coupled
	4	quasi- $EH_{111}$	8.78	weakly coupled
	5	quasi- $HE_{211}$	8.94	well coupled
	6	quasi- $TE_{011}$	8.98	well coupled
Alumina $\epsilon_r = 10.01$ $d = 11.615$ mm $h = 8.405$ mm	1	quasi- $TM_{010}$	5.40	weakly coupled
	2	quasi- $HE_{111}$	7.00	well coupled
	3	quasi- $TE_{011}$	7.53	well coupled
Ceramic $\epsilon_r = 34.46$ $d = 14.867$ mm $h = 4.626$ mm	1	quasi- $TE_{011}$	4.14	well coupled

Tableau 2.2 : Spectres de modes dominants pour différents échantillons dans la cavité [9].

L'étude de la variation des propriétés diélectriques en fonction de la température est possible avec la technique de cavité utilisée ; celle que nous utilisons a été conçue pour cela. On définit alors un coefficient de température  $\tau_f$  de la fréquence de résonance de la cavité. Il indique le taux de décalage fréquentiel de la fréquence de résonance de la cavité en fonction de la température, et donc fournit des informations sur la stabilité thermique du matériau chargé dans la cavité. Rappelons qu'il est déterminé par la mesure expérimentale du décalage de la fréquence de résonance  $\Delta f_0$  (Figure 2.20) de la cavité en fonction de la variation de température ( $\Delta T$ ) entre la température ambiante ( $T_{amb}$ ) et une température  $T_{max}$ , selon la relation :

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\epsilon}{2} = \frac{\Delta f_0}{f_0(T_{amb}) \Delta T} = \frac{f_0(T_{Max}) - f_0(T_{amb})}{f_0(T_{amb}) (T_{Max} - T_{amb})} \quad (26)$$

où :  
 $f_0(T_{Max})$  = Fréquence de résonance à la température maximale de mesure  
 $f_0(T_{amb})$  = Fréquence de résonance à la température ambiante  
 $T_{Max}$  = Température maximale,  $T_{amb}$  = Température ambiante

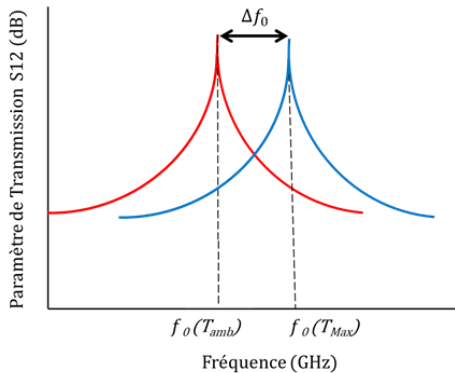


Figure 2.20 : Schéma de l'évolution du pic de résonance en transmission en fonction de la température d'un matériau ayant un coefficient de température  $\tau_f$  positif.

Les structures résonantes utilisant le mode  $TE_{018}$  sont fiables pour la mesure de  $\tau_f$  puisque la cavité est conçue pour avoir une dilatation thermique négligeable, surtout si la permittivité relative de l'échantillon est élevée.



## III.2.2 Caractérisation diélectrique en hautes fréquences des couches minces

### III.2.2.1 Géométries des dispositifs de mesure

La caractérisation en hautes fréquences (de 0,1 GHz à 20 GHz) de couches minces nécessite la réalisation de dispositifs ayant des géométries et des dimensions spécifiques. Deux types de dispositifs ont été réalisés : des structures MIM et des structures en résonateur et en ligne coplanaires CPW (Figure 2.21).

Les structures MIM consistent en des cercles concentriques formant des condensateurs MIM coplanaires (Figure 2.21(a)) ; le rayon ( $r$ ) du disque central varie de 30 à 50  $\mu\text{m}$ . Ces structures sont réalisées sur des échantillons ayant un plan de masse sous la couche diélectrique : ce sont les films déposés sur le substrat conducteur Si/SiO<sub>2</sub>/Pt. L'extraction des paramètres diélectriques se fait grâce à la mesure sur deux structures MIM de rayons différents.

Les dispositifs coplanaires sont sous forme de lignes (Figure 2.21(b)) et de résonateurs à double stubs (Figure 2.21 (c-d)) et sont réalisés sur des films déposés sur substrat isolant tel que MgO. Les deux lignes CPW sont de longueurs différentes (2 et 5 mm), et sont conçues, comme le résonateur, pour présenter une impédance caractéristique de 50 Ohm.

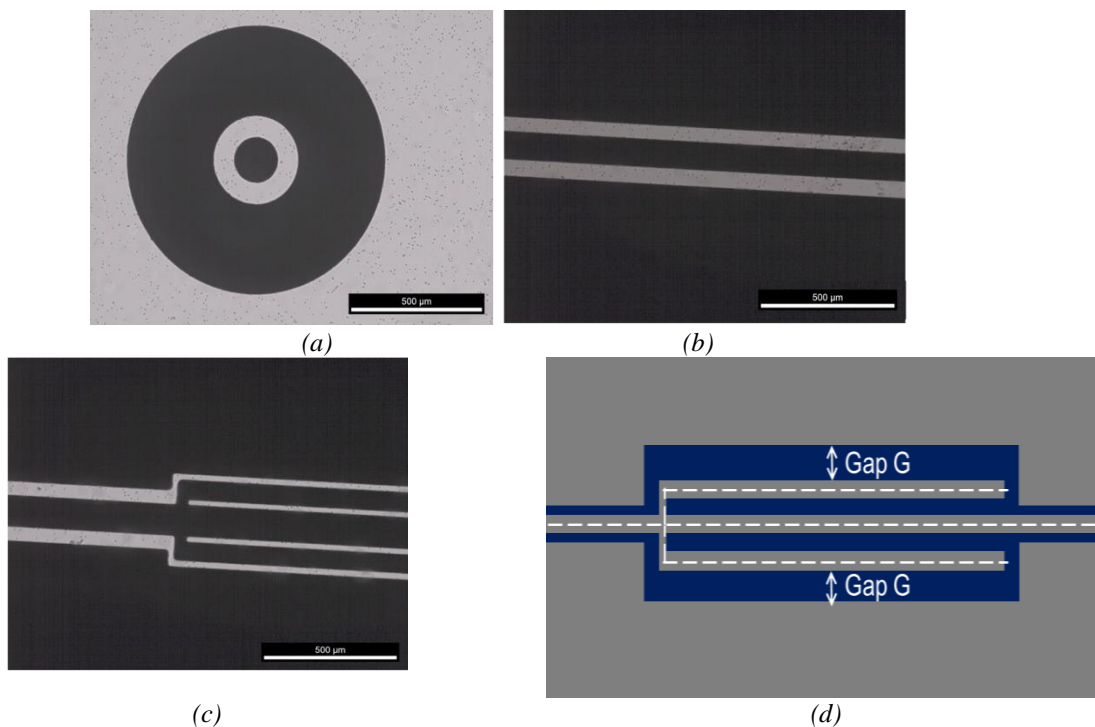


Figure 2.21 : Photos de microscopie optique des géométries des masques pour (a) les dispositifs coplanaires MIM, (b) les lignes coplanaires, (c) le résonateur à double stubs et (d) schéma théorique pour ce dernier.

La structure à résonateur est conçue pour les mesures d'agilité en fréquence sous l'actionnement d'un champ électrique continu appliqué aux films minces. La largeur du Gap (entre les lignes de résonateur et le plan de masse) est ici de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$ .

### III.2.2.2 Réalisation des dispositifs

Les dispositifs sont fabriqués par photolithographie et gravure chimique. Le processus utilisé ici a été développé dans l'équipe FunMat à Saint-Brieuc par le Pr. Xavier Castel.

La métallisation des échantillons est tout d'abord réalisée. Une couche de Titane d'épaisseur 5 nm est déposée sur la surface du film mince : elle sert de couche d'accroche pour garantir une meilleure adhérence de la couche métallique en argent déposée ensuite. La couche d'Argent a une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$ . Cette valeur a été choisie pour éviter les pertes qui peuvent intervenir par effet de peau. L'épaisseur de la couche d'argent correspond à 3 fois l'épaisseur de peau de l'Argent à 10 GHz et cette dernière est calculée selon l'équation (27) ; à 10 GHz,  $\delta_s(\text{Ag}) \sim 630 \text{ nm}$ , on dépose donc 2  $\mu\text{m}$  d'argent.

$$\delta_s = \sqrt{\frac{1}{\sigma \pi f \mu_0 \mu_r}} \quad (27)$$

où  $\delta_s =$  Epaisseur de peau,  $\sigma =$  Conductivité électrique de l'argent ( $6,1 \times 10^7 \text{ S/m}$ ),  $\mu_0 =$  Perméabilité du vide ( $4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ ),  $\mu_r =$  Perméabilité de l'Argent

Nous utilisons le bâti de dépôt par pulvérisation RF magnétron *Plassys MP450S*. La métallisation des films est effectuée via un porte échantillon en aluminium comportant plusieurs ouvertures pour métalliser plusieurs échantillons en même temps. Les conditions de dépôt pour chacune des couches sont regroupées dans le Tableau 2.3.

<b>Vide limite du bâti</b>	< 5.10 <sup>-7</sup> mbar
<b>Débit d'Argon</b>	115 cm <sup>3</sup> /s
<b>Puissance radiofréquence</b>	150 W
<b>Température de dépôt</b>	Température ambiante ~ 25 °C
<b>Durée de pré pulvérisation</b>	Titane : 2 minutes Argent : 5 minutes
<b>Temps de Dépôt</b>	Titane : 16 secondes Argent : 13 minutes et 40 secondes
<b>Vitesse de dépôt</b>	Titane : 19 nm/minute Argent : 146 nm/minute
<b>Epaisseurs déposées</b>	Titane : 5 nm Argent : 2000 nm

Tableau 2.3 : Conditions de dépôt de la métallisation par pulvérisation cathodique radiofréquence.

Avant chaque dépôt, une pré-pulvérisation de la cible concernée est effectuée entre 2 et 10 minutes afin de nettoyer la surface supérieure de la cible et éliminer toute oxydation de sa surface. Notons que les deux couches de Titane et Argent sont déposées l'une à la suite de l'autre, ce qui minimise toute pollution des échantillons.

La photolithographie est une procédure qui permet de transférer la géométrie des dispositifs sur la couche métallique via une couche de résine photosensible préalablement déposée sur la surface de la couche d'argent. Pour insoler la résine, on utilise des masques souples modélisés via le logiciel de simulation CST Microwave Studio Suite 2018 (Figures 2.21(a)(b)(c)). Ces masques contiennent la géométrie des dispositifs qu'on souhaite transférer à la surface de la bicouche métallique Ag / Ti déposée sur le film mince diélectrique.

Le mode opératoire de la procédure de photolithographie, résumé dans la Figure 2.22, comporte plusieurs étapes :

- Etape 1 : Mise en marche de la tournette où l'échantillon est posé. Quelques gouttes de résine photosensible sont versées sur le film d'argent couvrant sa surface. La tournette est ensuite lancée, elle exercera une force d'attraction sur la surface du substrat de façon que l'échantillon ne tombe pas pendant sa rotation. Cette rotation est programmée pour durer 7 secondes à une vitesse de 550 tours/minute et ensuite 23 secondes avec 7000 tours/minute. Cela résulte en l'étalement de la couche de résine sur la surface du film d'argent.

- Etape 2 : L'échantillon est placé dans une étuve à 90°C pendant 10 minutes. Cette étape consiste à évaporer le solvant organique de la résine et contribue à la solidification de la résine. L'échantillon est ensuite refroidi à température ambiante pendant 5 min.

- Etape 3 : L'insolation de la résine via un rayonnement UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) au travers du masque est effectuée à l'aide d'une machine d'insolation SÜSS MicroTec MJB4. Le film est positionné sur sa face résinée contre l'encre du masque. L'insolation est ensuite effectuée pendant 40 secondes sous lumière ultra-violette. Cette étape consiste à exposer la résine non couverte par l'encre du masque aux rayons ultra-violet afin de détruire les liaisons diazoïques de la résine.

- Etape 4 : La résine exposée aux rayons UV est soluble dans la solution du développeur MF319. Cette solution doit être refroidie à 16 °C. L'échantillon est ensuite plongé dans le développeur tout en agitant. La résine exposée aux rayonnements UV est dissoute pendant 1 min. L'échantillon est ensuite plongé dans un flux d'eau à débordement pendant 3 min. Le film est finalement rincé avec de l'eau distillée et séché sous un flux d'azote dont la pression ne dépasse pas les 2 bars.

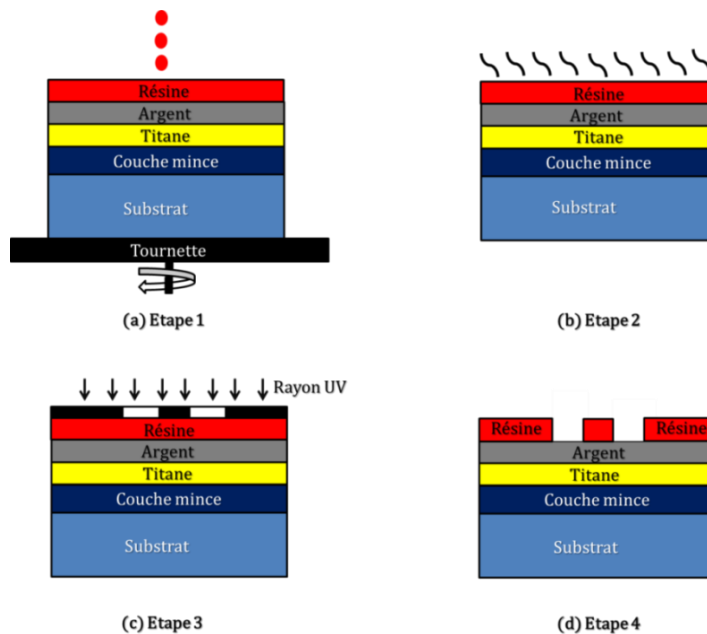


Figure 2.22 : Etapes principales de la photolithographie.

Suite à l'étape 4, l'échantillon est mis à l'étuve à 120°C pour 20 minutes ; il s'agit d'un traitement Post-Bake (Figure 2.23) qui consiste à améliorer l'adhérence de la résine à la couche d'argent ; le résultat est visualisé sous microscope optique afin de s'assurer de la qualité des bords avant de procéder à la gravure chimique de l'argent et ensuite du titane. Les échantillons sont ensuite placés à l'abri dans un dessiccateur afin de les protéger de toute sorte d'humidité et de la poussière en attendant leur préparation à la gravure des couches d'argent et de titane.

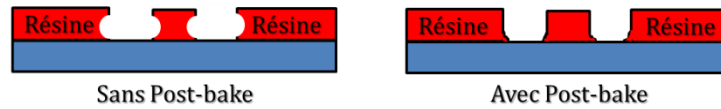


Figure 2.23 : Effet de l'amélioration de la tenue de la résine avec le traitement Post-bake.

La gravure chimique est une technique sélective qui consiste à extraire une ou plusieurs couches de matériaux à la surface d'un film mince en sélectionnant des solutions de gravure spécifiques. Dans notre étude, nous cherchons à graver l'argent et le titane localement sur les parties de l'échantillon non couvertes par la résine conformément à la géométrie des masques.

Pour cela, l'échantillon obtenu après photolithographie, est plongé 20 secondes dans une solution de bain mouillant constitué de 5 volumes d'eau dé-ionisée, de 0,27 volume d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  à 60%) et de 0,04 volume de Foraface 1033 (tensioactif anionique). Le rôle de cette solution est d'augmenter la mouillabilité de la couche d'argent vis-à-vis de sa solution de gravure. Cette dernière est constituée d'un volume 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'un volume d'eau dé-ionisée. La solution de gravure de titane est constituée d'acide fluorhydrique ( $\text{HF}$  à 3 % en volume). Le temps de gravure de chaque couche métallique dépend de l'épaisseur de métallisation à graver. Dans notre étude, tous les échantillons présentent une bicouche de 2  $\mu\text{m}$  d'argent et 5 nm de titane.

L'échantillon est alors plongé dans la solution de gravure dédiée. La gravure d'argent se déroule en plusieurs fois : tout d'abord, un run de 20 secondes suivi d'un deuxième de 15 secondes, ensuite d'un troisième de 10 sec et finalement d'un quatrième de 5 sec. A la fin de chaque run, l'échantillon est plongé 2 minutes dans de l'eau pure afin d'arrêter la réaction entre la solution de gravure et la couche du métal, ensuite séché sous flux d'azote et observé au microscope optique afin de contrôler la gravure. Une étude a montré l'efficacité de ce processus pour contrôler et réduire la surgravure. Cette dernière se manifeste par une érosion latérale qui induit un élargissement des gaps  $G$  entre les bords métalliques (Figure 2.24), qui se gravent à leur tour de manière courbée et non pas droite, cela induit une augmentation du gap d'une largeur supplémentaire  $t$ .

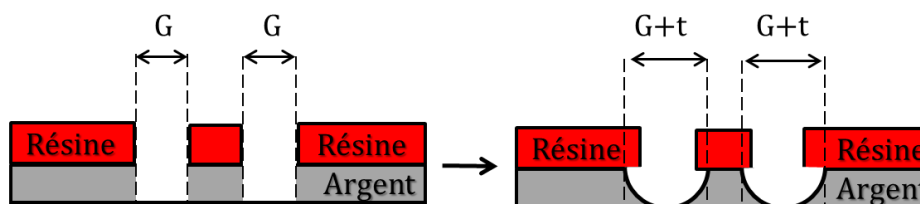


Figure 2.24 : Influence de la surgravure sur les dimensions du dispositif.

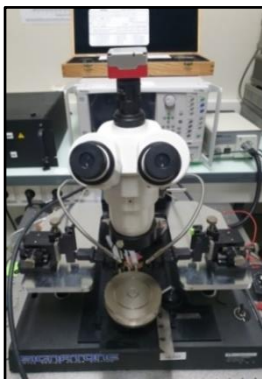
La largeur de surgravure est estimée à 2 fois l'épaisseur métallique gravée, donc environ  $2 \times 2 \mu\text{m}$ . Cette surgravure doit être prise en compte lors des mesures diélectriques mais reste aléatoire selon la qualité des films minces, des défauts et d'impuretés présents sur la surface de l'échantillon. Une fois l'argent gravé, il faut graver le titane. Cela nécessite 10 sec de gravure dans la solution de gravure de titane. Notons bien que les solutions de gravure chimiques sont sélectives, c'est-à-dire qu'elles attaquent un seul métal à la fois (autrement dit, la solution de gravure d'argent ne peut pas graver le titane et inversement).

Ce procédé se termine par l'élimination de la résine à l'acétone puis par un rinçage à l'isopropanol et ensuite à l'eau pure et un séchage sous un flux d'azote.

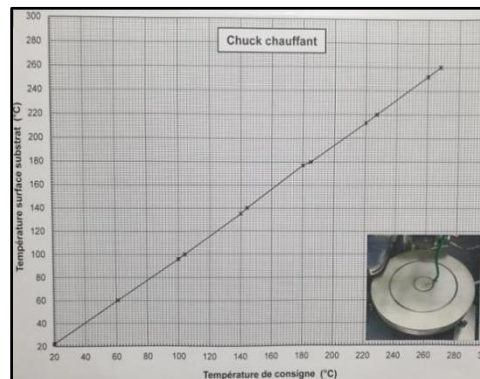
### III.2.2.3 Caractérisation diélectrique en hautes fréquences des couches minces

La station de mesure utilisée pour les mesures hautes fréquences est composée d'un analyseur de réseau ANRITSU VectorSTAR MS4644B, associé à une station de mesure sous pointes, permettant des mesures de 50 MHz à 26 GHz. Les pointes utilisées sont en configuration G-S-G (Ground-Signal-Ground) où les probes sont espacées de  $200 \mu\text{m}$  (Figure 2.25). Des tés de polarisation fournis par Picoprobe sont utilisés afin de protéger l'analyseur de réseau durant les mesures sous champ pour les tensions allant jusqu'à 150 V. Le banc de mesures est relié à un générateur de tension Keithley 2400 afin d'appliquer un champ pour les mesures d'agilité en hautes fréquences. Les mesures en température se déroulent grâce à des plaques chauffantes ; il s'agit d'un système de chauffage contrôlé S-1060 Signatone capable de monter jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ , associé à un système de refroidissement.

Une calibration SOLT (Short-Open-Load-Thru) est effectuée avant chaque série de mesure, son but est d'éliminer les erreurs systématiques de l'analyseur et de définir une impédance  $50 \Omega$  aux pointes ainsi que de placer les plans de référence au niveau des extrémités des pointes. L'étalonnage de l'impédance à  $50 \Omega$  doit être en phase avec les lignes des dispositifs conçues pour être adaptées à  $50 \Omega$ . Les mesures des paramètres  $S_{ij}$  ( $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{21}$  et  $S_{22}$ ) permettent ensuite de déterminer les valeurs de permittivités et de pertes diélectriques de la couche mince sous test.



(a)



(b)

Figure 2.25 : (a) Photographie du banc de mesure utilisé pour les mesures hautes fréquences pour les couches minces et (b) courbe d'étalonnage de la platine chauffante. (équipements plateforme Matrix de l'IETR, à l'IUT de Saint-Brieuc)

L'évaluation de l'accordabilité des films minces est effectuée sur les structures MIM et sur les résonateurs à double stubs. Sur ces derniers, la fréquence de résonance est inversement proportionnelle à la longueur du résonateur  $L_{res}$  et à la permittivité effective du milieu  $\epsilon_{eff}$  (Figure 2.26) ; la fréquence de résonance est exprimée par la relation (28) :

$$F_{Res} \propto \frac{C}{L_{res} \sqrt{\epsilon_{eff}}} \quad (28)$$

Où  $C$  = Célérité de l'onde électromagnétique dans le vide et  $\epsilon_{eff}$  = Permittivité effective du milieu.

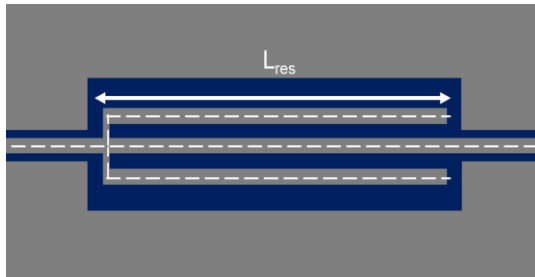


Figure 2.26: Illustration de la longueur  $L_{res}$  du résonateur à double stubs.

L'agilité de la couche en géométrie résonateur à stubs se manifeste par la variation de la fréquence de résonance du résonateur en appliquant une tension continue (Figure 2.27(a)) ; l'agilité (T(%)) est définie selon la relation :

$$T(\%) = \frac{F_{res}(E_{bias} = 0) - F_{res}(E_{bias} \neq 0)}{F_{res}(E_{bias} = 0)} \times 100 \quad (29)$$

où  $F_{res}(E_{bias} = 0)$  = fréquence de résonance du résonateur sans champ électrique appliqué  
 $F_{res}(E_{bias} \neq 0)$  = fréquence de résonance du résonateur sous un champ électrique appliqué non nul.

L'accordabilité sur une structure de capacité MIM est définie (relation (9) Chapitre 1) comme étant la variation de la permittivité du matériau suite à l'application d'une tension continue entre les deux cercles concentriques (Figure 2.27(b)).

Dans les deux cas, l'amplitude du champ électrique appliqué dépendra de la largeur des gaps entre les lignes de la structure à résonateurs ou entre les cercles concentriques de la structure MIM. En effet pour les capacités MIM quand la couche est fine ( $e \sim 200$  nm), les lignes de champs électriques traversent la couche et arrivent au plan de masse flottant (couche de Platine). Quand l'épaisseur de la couche augmente ( $e > 200$  nm), les lignes du champ électrique se dispersent et une partie passe directement à l'électrode extérieure, cela engendre une réduction de l'effet inductif entre l'électrode centrale et extérieure (cercle concentrique en Argent/Titane), et une incertitude de mesure dans ce cas apparaît préconisant une correction par l'introduction d'une résistance  $R_{eq}$ .

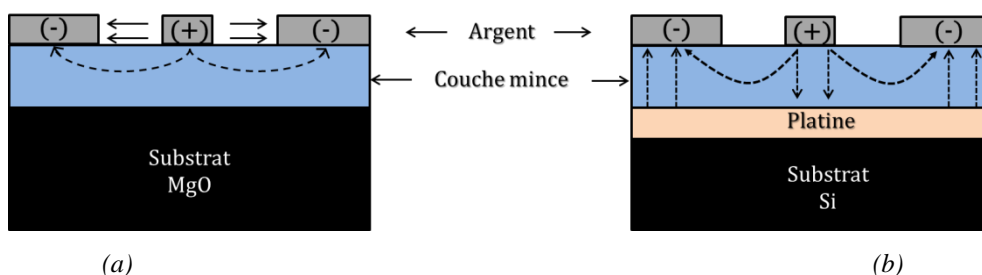


Figure 2.27 : Lignes du champ appliqué pour (a) une structure à résonateur coplanaire et (b) pour une capacité MIM.

### III.2.2.4 Technique d'extraction des propriétés diélectriques en hautes fréquences HF

Les techniques d'extraction utilisées dans cette thèse concernant les capacités MIM réalisées sur des films déposés sur un substrat conducteur et les lignes CPW des films déposés sur un substrat isolant. Ces méthodes ont été développées et validées dans le cadre de travaux antérieurs au laboratoire sur des couches oxydes et oxynitrures (thèse Hung Nguyen 2009-2012, [19] et [7]). J'ai repris les codes et les ai finalisés.

Les données des mesures des coefficients  $S_{11}$  et  $S_{21}$  des lignes coplanaires et  $S_{11}$  des capacités MIM sont ensuite traitées afin d'extraire la permittivité et les pertes de la couche testée. Des méthodes analytiques pour le traitement des données sont décrites en détail dans la littérature [15 – 18]. Les équations caractéristiques qui déterminent la permittivité relative et les pertes diélectriques dépendent de plusieurs paramètres tels que les dimensions de la structure métallique (longueur et largeur de la ligne ou diamètre du plot MIM), l'épaisseur du film mince ainsi que celle du substrat et les caractéristiques diélectriques de ce dernier. Le principe d'extraction des données est présenté en détail dans le paragraphe qui suit.

#### 1. Méthode de capacité MIM

La structure MIM utilisée se compose de 2 disques métalliques déposés sur la surface du film mince, un premier disque dit central et un deuxième disque dit extérieur (Figure 2.28). Une microsonde G-S-G (Ground – Signal – Ground) est mise en contact avec ces disques.

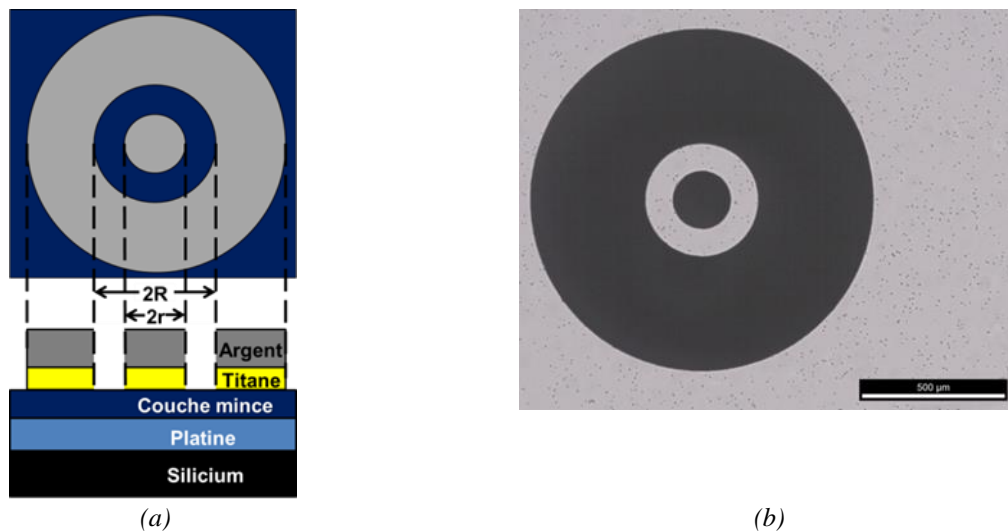


Figure 2.28 : Géométrie de la capacité MIM coplanaire utilisée (a) en vues en coupe et de dessus et (b) photo de la géométrie d'un plot MIM.

La capacité est modélisée par le circuit tel que présenté dans la Figure 2.29 [20], avec  $C_1$  et  $R_1$  qui représentent respectivement la capacité et la résistance du film mince entre le 1<sup>er</sup> disque central et l'électrode inférieure, et  $C_2$  et  $R_2$  qui représentent respectivement la capacité et la résistance entre le 2<sup>ème</sup> disque externe et l'électrode inférieure.  $R_S$  représente la résistance de la partie d'électrode inférieure non couverte par l'électrode supérieure.

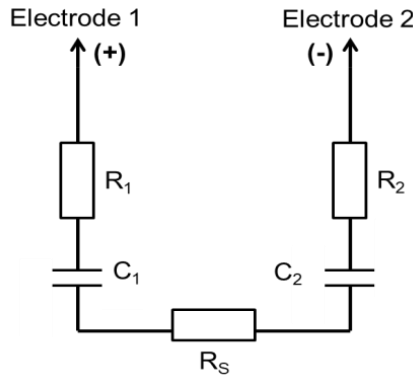


Figure 2.29 : Circuit équivalent de la structure MIM utilisée.

L'impédance du dispositif sous test (DUT) est donnée par la relation :

$$Z_{DUT} = R + jX = R_1 + R_2 + R_S + \frac{1}{j\omega} \left( \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) = \frac{1}{Z_0} \left( \frac{1 + S_{11}}{1 - S_{11}} \right) \quad (29)$$

Nous déduisons la valeur de la permittivité de la couche mince à partir de la mesure sur 2 plots de rayons différents  $r_1$  et  $r_2$  selon la relation suivante :

$$\text{Im} \left( Z_{plot_1} - Z_{plot_2} \right) = -\frac{1}{w} \frac{d}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \left( \frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) \quad (30)$$

Sachant que la capacité est :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\pi r^2}{d} \quad (31)$$

Les pertes diélectriques globales de la structure MIM sont données par la relation suivante :

$$\tan \delta = -\frac{\text{Re}(Z_{DUT}) - R_S}{\text{Im}(Z_{DUT})} \quad (32)$$

avec :

$$R_S = \frac{\rho_s}{2\pi} \left( \ln \left( \frac{R}{r} \right) \right) + R_{eq} \quad (33)$$

où  $\rho_s$  représente la résistance de surface du métal, et il peut être estimé dans la bande RF par :  $\rho_s = \frac{\rho}{\delta_s}$  et  $\delta_s$  représente l'épaisseur de peau donnée dans la relation (20)

Afin de s'affranchir des résistances parasites des électrodes extérieures, un terme correctif à  $\tan \delta$  se rajoute. Ce paramètre est  $R_{eq}$  qui regroupe différents termes parasites, à savoir la résistance parasite de l'électrode extérieure, la résistance de contact entre les électrodes et les pointes de mesure, et les pertes métalliques des électrodes. L'estimation de  $R_{eq}$  se fait expérimentalement tel que présenté dans [20] et [21]. Cette géométrie circulaire d'électrodes ainsi que la méthode corrective appliquée, offrent un minimum d'incertitude (< 20 %) pour une épaisseur de couche supérieure à 200 nm [19] : à titre d'exemple pour des pertes de l'ordre de  $10^{-3}$  l'incertitude de mesure est de l'ordre de  $10^{-4}$ .



## 2. Technique d'extraction des propriétés diélectriques sur MgO

La technique d'extraction des données de mesure à partir des lignes de transmission coplanaires se déroule en quatre étapes (Figure 2.30). La première étape consiste à effectuer les mesures des paramètres  $S_{ij}$ . La deuxième consiste à calculer la constante de propagation  $\gamma$  de la ligne CPW. La troisième consiste à calculer les propriétés diélectriques effectives ( $\epsilon'$  et  $\tan\delta$ ) de la structure globale (Substrat + Couche mince + Ligne) par la méthode de Nicholson – Ross – Weir NRW [22 – 23] présentée en Annexe 2. Finalement les propriétés intrinsèques de la couche mince sont calculées en appliquant la méthode de transformation conforme ou Conformal Mapping Method (CMM) détaillée par E. Carlsson et S. Gevorgian [24].

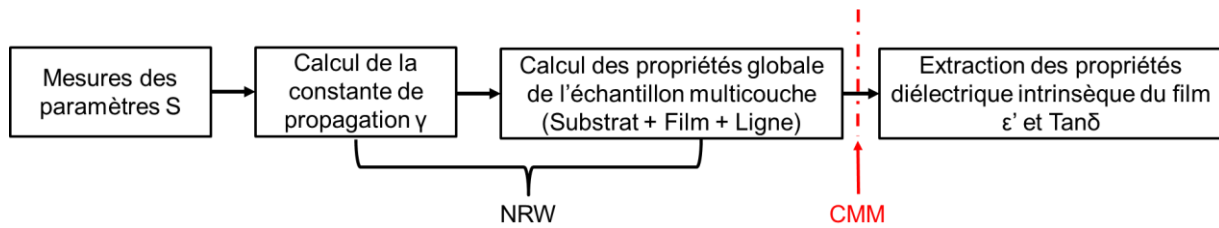


Figure 2.30 : Schématisation des étapes de détermination des propriétés diélectriques des couches minces par la méthode de mesure de ligne coplanaires.

La permittivité effective de la ligne CPW (Figure 2.31) est donnée par la relation :

$$\epsilon_{eff} = 1 + q_1(\epsilon_1 - 1) + q_2(\epsilon_2 - \epsilon_1) \quad (34)$$

Où :  $\epsilon_1$  = la permittivité du substrat  
 $\epsilon_2$  = la permittivité du film mince

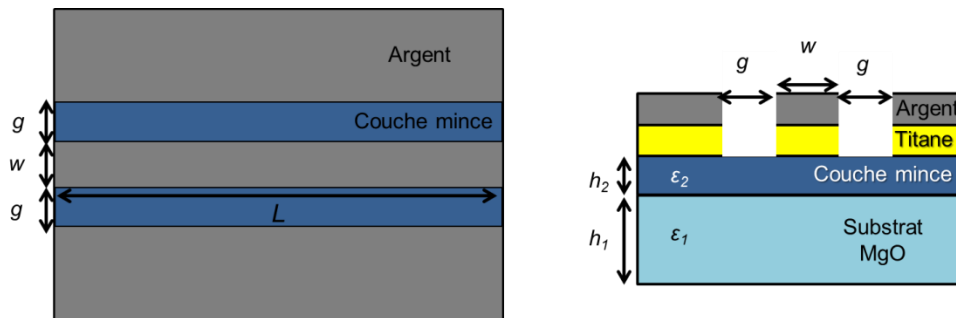


Figure 2.31 : Schéma de principe et dimensions d'une ligne CPW sur un échantillon en multicouches.

On peut définir  $q_1$  comme étant un facteur de forme associé au substrat et  $q_2$  un facteur associé au film diélectrique ; ces facteurs sont exprimés par l'expression suivante :

$$q_i = \frac{1}{2} \frac{K(k_i)}{K(k'_i)} \frac{(k'_0)}{(k_0)} \quad (35)$$

où  $i = 1,2$

$$k_0 = \frac{w}{w + g} \quad (36)$$

$$k_i = \frac{\sinh\left(\frac{\pi w}{2h_i}\right)}{\sinh\left(\frac{\pi(w+g)}{2h_i}\right)} ; k'_i = \sqrt{1 - k_i^2} \quad (37)$$

A partir de la permittivité effective obtenue en appliquant la méthode NRW, la valeur de la permittivité  $\varepsilon_2$  de la couche mince est obtenue selon la relation suivante :

$$\varepsilon_2 = \frac{[\varepsilon_{eff} - 1 - q_1(\varepsilon_1 - 1) + q_2\varepsilon_1]}{q_2} \quad (38)$$

Les tangentes de pertes globales de l'échantillon, incluant les pertes associées au substrat multicouche, sont obtenues par la méthode NRW. La technique CMM va nous servir à extraire les pertes associées uniquement à la couche mince. Les pertes sont déterminées par la relation suivante [25]:

$$\tan\delta_{eff} = t_1 \tan\delta_1 + t_2 \tan\delta_2 \quad (39)$$

Avec  $t_1$  et  $t_2$  sont les taux d'inclusions, liés aux facteurs de formes  $q_i$  par les relations :

$$t_1 = \frac{\varepsilon_1(q_1 - q_2)}{\varepsilon_{eff}} ; t_2 = \frac{\varepsilon_2 q_2}{\varepsilon_{eff}} \quad (40)$$

## IV. OUTILS DE SIMULATION ET TECHNIQUES DE REALISATION ET DE CARACTERISATION DES ANTENNES

### IV.1 Outils de simulation

La connaissance de la fréquence de résonance d'une antenne ainsi que la prédiction des propriétés diélectriques en couche mince ou en céramique aux hautes fréquences nécessite la résolution des équations de Maxwell. Des logiciels de simulation électromagnétiques sont utilisés dans cette thèse afin d'évaluer les caractéristiques d'un dispositif antennaire et de les comparer à celles mesurées. Parmi ces logiciels, nous avons utilisé CST Microwave Studio. Il comprend des modules capable de faire des simulations d'antennes (filaire, imprimée, à résonateur diélectrique, ...) et de concevoir d'autres dispositifs en électronique tels que les filtres, les oscillateurs. Dans le cas des antennes, le logiciel permet de visualiser ses propriétés en termes d'impédance, de gain, et de diagramme de rayonnement, ainsi que de distribution des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$ . Les paramètres du dispositif sont modifiables selon plusieurs fonctions (Optimizer, ou Par.Sweep) qui nous permettent d'effectuer des études paramétriques tout en variant un ou plusieurs paramètres de l'antenne et en observant leur influence sur ces propriétés, et cela d'une manière automatique. Pour des applications d'antennes à résonateur diélectrique intégrant des matériaux à permittivités modérées voir élevées, les simulations sont généralement faites via le Solveur Time Domain, qui utilise la méthode FIT (Finit Intégration

Technique) [26 – 27]. Le mode résonant de l'antenne est déterminé par l'observation des distributions des lignes des champs électriques et magnétiques dans les plans méridiens et équatoriaux, ou via l'Eignemode Slover de CST [28].

## IV.2 Réalisation et mesures d'impédance d'antenne à résonateur

Nous avons choisi la topologie d'antenne à résonateur diélectrique (Figure 2.32) pour intégrer nos céramiques STLTO.

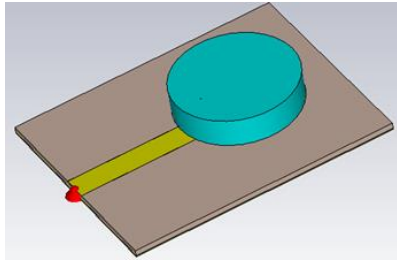


Figure 2.32 : Géométrie vue par CST de l'ARD choisie pour l'intégration de céramiques STLTO.

Les ARD sont réalisées à partir d'un substrat diélectrique de Rogers RT 5880. Sur la face supérieure du substrat est imprimée une ligne microstrip en cuivre de longueur  $L$  de quelques dizaines de millimètres et de largeur  $W$  de l'ordre de quelques millimètres (Figure 2.33(a)). Un plan de masse en cuivre est imprimé sur l'intégralité de la face inférieure du substrat (Figure 2.33(b)).

L'usinage du substrat et les dépôts de cuivre sont réalisés au Pôle Prototypage de l'IETR à Rennes. Un connecteur SMA est ensuite fixé via une soudure en argent ; le connecteur est connecté d'une part à la ligne microstrip (Figure 2.33(d)) et d'autre part au plan de masse (Figure 2.33(e)). L'emplacement du résonateur diélectrique sur la ligne microstrip forme la structure finale de l'ARD (Figure 2.33(c)).

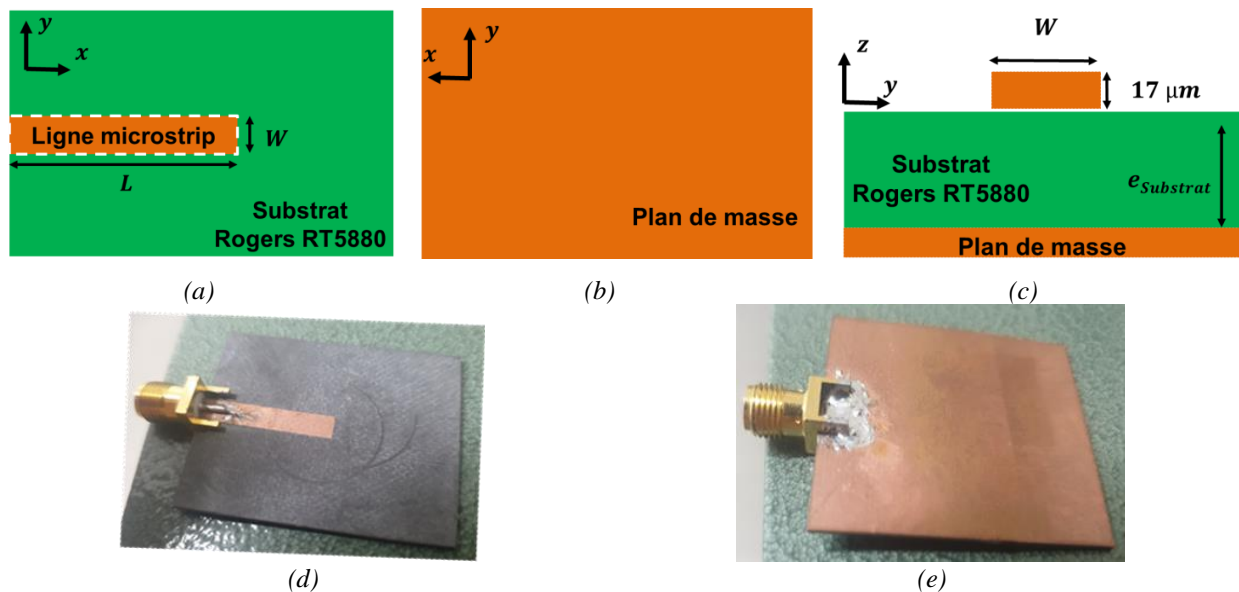


Figure 2.33 : Structure du substrat et de la ligne microstrip de l'ARD avant l'ajout d'un résonateur diélectrique dans (a) le plan  $xy$ , (b)  $yz$ , (c)  $yz$ , et image de (d) la face supérieure et (e) inférieure de l'antenne réalisée.

La mesure d'impédance de l'antenne nécessite de mesurer le coefficient de réflexion ( $S_{11}$ ) de celle-ci. La mesure est réalisée à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel VNA (ANRITSU MS444B). Avant que l'antenne ne soit connectée à l'analyseur de réseau via un câble coaxial et par l'intermédiaire d'un connecteur SMA, la calibration SOL (Short Open Load) de l'analyseur est faite, à l'aide d'un kit d'étalonnage. Le paramètre  $S_{11}$  exprimé en décibel (dB) est capable d'indiquer la fréquence de résonance et la bande passante ( $S_{11} < -10$  dB) de l'antenne. Le degré d'adaptation de l'antenne peut être mesuré à partir des parties réelle et imaginaire de l'impédance d'entrée de l'antenne sous-test.

### IV.3 Mesures en chambre anéchoïque

Les mesures des diagrammes de rayonnement des antennes ont été réalisées grâce à une station StarLab MVG 5G 650 – 18000 MHz (Figure 2.34) en collaboration avec Jérôme Sol, Assistant Ingénieur à l'INSA de Rennes, responsable du plateau technique QOSC de l'IETR.

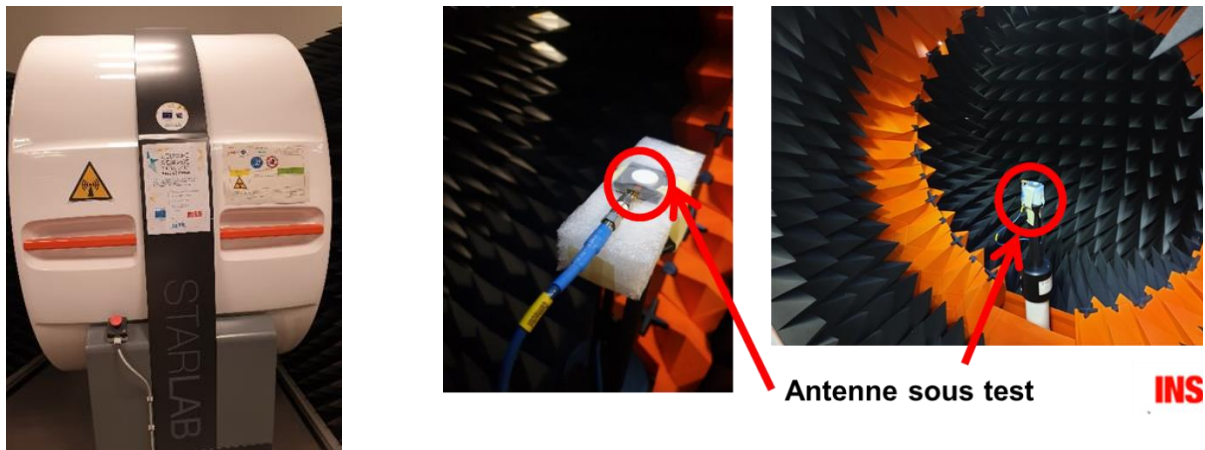


Figure 2.34 : Station StarLab MVG 5G utilisée pour la mesure en champ proche des antennes ARD à base de céramiques STLTO. Equipement du plateau technique QOSC de l'IETR, à l'INSA de Rennes

La station de mesure utilise une unité de commutation active pour basculer entre la mesure passive en champ proche et l'instrumentation radiofréquence de mesure. Pour les mesures passives en champ proche, un analyseur de réseau vectoriel est utilisé comme source radiofréquence. L'unité de contrôle pilote les deux moteurs de positionnement et le balayage électronique des réseaux de sondes. L'unité d'amplification amplifie le signal sur les canaux d'émission et de réception selon les bandes de fréquences. L'unité d'alimentation et de contrôle fournit l'alimentation et pilote les unités RF. Une calibration de la station est nécessaire avant chaque mesure selon les bandes de fréquences concernées à l'aide d'une antenne cornet large bande.

## V. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation des matériaux STLTO étudiés dans cette thèse. Nous avons expliqué en détail la synthèse des poudres, la mise en œuvre des céramiques ainsi que la méthode de dépôt des films minces. Nous avons ensuite présenté succinctement les techniques de caractérisation physico-chimiques des céramiques et des couches minces. Nous avons également décrit la réalisation des dispositifs de caractérisation diélectrique en basses et en hautes fréquences, puis les

## REFERENCES

- [1] Florent Marlec. Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ . Electronique. Université Rennes 1, octobre 2018. Français. [\(NNT : 2018REN1S024\)](#). [\(tel-01917556\)](#)
- [2] Microwave versus conventional heating: Estimate of the apparent activation energy for densification of  $\alpha$ -alumina and zinc oxide. October 2014 Journal of the European Ceramic Society 34(12):3103–3110 DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.006](#)
- [3] Kingery, W. D.; Berg, M. Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion. J. Appl. Phys.1955, 26(10), 1205–1212.(9)
- [4] Brett, J.; Seigle, L. The Role of Diffusion versus Plastic Flow in the Sintering of Model Compacts. Acta Metall.1966, 14(5), 575–582.
- [5] Grove, "VII. On the electro-chemical polarity of gases" Philos. Trans. R. Soc. Lond., vol. 142, pp. 87–101, 1852.
- [6] 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.
- [7] Yu Lu, Nouveaux matériaux pour antennes miniatures agiles en fréquence : synthèse et caractérisation diélectrique de films minces oxynitrides, Electronique, Université Rennes 1, 2012, Français. [\(NNT : 2012REN1S088\)](#). [\(tel-00816525\)](#)
- [8] D09 committee, "test methods for AC LOSS characteristics and permittivity (Dielectric constant) of solid electrical insulation," ASTM international, 2011.
- [9] Krupka, Jerzy & Derzakowski, Krzysztof & Riddle, Bill & Baker-Jarvis, James. (1999). A Dielectric Resonator for Measurements of Complex Permittivity of Low Loss Dielectric Materials as A Function of Temperature. Measurement Science and Technology. 9. 1751. 10.1088/0957-0233/9/10/015.
- [10] Vanzura E J, Geyer R G and Janezic M D 1993 The NIST60-millimeter diameter cylindrical cavity resonator: performance evaluation for permittivity measurements Natl Inst. Stand. Technol. Technical Note 1354.
- [11] V. Komarov, V. Vyacheslav V.Vadim, "Modeling control over determination of dielectric properties by the perturbation technique", Microwave and Optical Technology Letters 39 – 6 0895-2477 – 2003 <https://doi.org/10.1002/mop.11243>
- [12] A. Parkash, J. K. Vaid and A. Mansingh, "Measurement of Dielectric Parameters at Microwave Frequencies by Cavity-Perturbation Technique," in *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 27, no. 9, pp. 791-795, Sep.1979, doi: 10.1109/TMTT.1979.1129731.
- [13] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," in *IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 8, no. 4, pp. 402-410, July 1960, doi: 10.1109/TMTT.1960.1124749. [14] Sebastian, Mailadil & Ubic, R. & Jantunen, Heli. (2015). Low-loss dielectric ceramic materials and their properties. International Materials Reviews. 60. 1743280415Y.000. 10.1179/1743280415Y.0000000007.[15] 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.
- [16] 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.
- [17] Zhengxiang Ma *et al.*, "RF measurement technique for characterizing thin dielectric films," in *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 45, no. 8, pp. 1811-1816, Aug. 1998, doi: 10.1109/16.704383.

[18] P. Rundqvist, A. Vorobiev and S. Gevorgian, "Large signal circuit model of parallel-plate ferroelectric varactors," *34th European Microwave Conference, 2004.*, 2004, pp. 1505-1508.

[19] Viet Hung Nguyen, Antennes miniatures et reconfigurables utilisant des matériaux diélectriques et ferroélectriques oxydes et oxynitrides en couches minces, Electronique, Université Rennes 1, 2013. Français. (NNT : 2013REN1S044). (tel-00866988)

[20] Zhengxiang Ma et al., "RF measurement technique for characterizing thin dielectric films," *in IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 45, no. 8, pp. 1811-1816, Aug. 1998, doi: 10.1109/16.704383.

[21] A. Vorobiev, D. Kuylenstierna, P. Rundqvist and S. Gevorgian, "Broadband Microprobe Characterization of the Ferroelectric Films and Varactors," *2006 European Microwave Conference, 2006*, pp. 843-846, doi: 10.1109/EUMC.2006.281051.

[22] A. M. Nicolson and G. F. Ross, "Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques," *in IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 19, no. 4, pp. 377-382, Nov. 1970, doi: 10.1109/TIM.1970.4313932.

[23] W. B. Weir, "Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies," *in Proceedings of the IEEE*, vol. 62, no. 1, pp. 33-36, Jan. 1974, doi: 10.1109/PROC.1974.9382.

[24] E. Carlsson and S. Gevorgian, "Conformal mapping of the field and charge distributions in multilayered substrate CPWs," *in IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 47, no. 8, pp. 1544-1552, Aug. 1999, doi: 10.1109/22.780407.

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

[26] I. Messaoudene, F. Chetouah and M. Belazzoug, "Compact rectangular DRA with high permittivity stacked resonator for RADAR applications," *2017 Seminar on Detection Systems Architectures and Technologies (DAT)*, 2017, pp. 1-4, doi: 10.1109/DAT.2017.7889159.

[27] R. Kumari and S. K. Behera, "Ring Dielectric Resonator Antenna for Broadband Application," *2010 International Conference on Computational Intelligence and Communication Networks*, 2010, pp. 7-10, doi: 10.1109/CICN.2010.12.

[28] L. Huitema, T. Monediere, *Dielectric Materials for Compact Dielectric Resonator Antenna Applications*, <https://doi.org/10.5772/50612>.

## **CHAPITRE 3**

# **SYNTHESE, CARACTERISATION ET INTEGRATION DE CERAMIQUES A FAIBLES PERTES DANS DES DISPOSITIFS ANTENNAIRES DE TYPE ARD**





Le Chapitre 3 va présenter nos résultats expérimentaux concernant l'élaboration et la caractérisation de céramiques pérovskites  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  (STLTO) de compositions  $x$  comprises entre 0 et 1, et de céramiques TTB de composition  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  et  $(\text{Sr},\text{La})(\text{Ta},\text{Ti})_2\text{O}_6$ . Deux grandes parties seront déclinées, la première sur la mise en œuvre des céramiques, regroupant leur synthèse et leur caractérisation structurale et diélectrique basses et hautes fréquences, et la deuxième sur leur intégration dans des démonstrateurs d'antennes à résonateur diélectrique.

## I. CÉRAMIQUES : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

Les travaux de thèse de Florent Marlec [1] ont porté sur la synthèse de poudres et céramiques  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ . Les mesures diélectriques dans le domaine des kilohertz ont montré que la permittivité et les pertes diélectriques varient en fonction de la composition  $x$ , avec une permittivité maximale de  $\epsilon' = 375$  atteinte pour la composition  $x = 1,65$ . Les mesures ont mis en évidence une accordabilité de la permittivité sous l'application d'un champ électrique externe, avec des valeurs élevées d'accordabilité ( $A_{\text{max}} = 54\%$  à  $30\text{ kV/cm}$ ) pour les compositions  $x$  comprises entre 1,50 et 3 ; une accordabilité nulle est observée pour les échantillons de composition  $x = 0$  et  $x = 1$ . Dans le domaine des gigahertz, les mesures diélectriques par cavité à résonateur diélectrique que j'ai effectué durant mon stage de Master 2, ont montré une évolution de la permittivité et des pertes similaire à celle observée aux kilohertz, avec des valeurs optimales ( $\epsilon' = 231$  et  $\tan\delta = 0,10$ ) obtenues pour la composition  $x = 2$ . L'échantillon de composition  $x = 0$  a montré une permittivité de 83 et des pertes diélectriques très faibles de  $5 \cdot 10^{-3}$  à 3,32 GHz. En basses et hautes fréquences, les pertes diélectriques augmentent à partir de la composition  $x = 1,5$ , ce qui est compatible avec une transition para/ferro-électrique des composés STLTO aux alentours de  $x = 1,65$ .

Dans ce qui suit, vont être présentées les mesures complémentaires que j'ai réalisé sur ce lot de céramiques, puis nous justifierons le choix des compositions STLTO utilisées pour une intégration dans des antennes à résonateur diélectrique. Nous présenterons ensuite la synthèse des poudres des compositions retenues, leur caractérisation structurale et diélectrique en basses et hautes fréquences. Nous aborderons aussi de nouvelles compositions à base de strontium et de tantale, de type bronze de tungstène quadratique.

### I.1 Mesures diélectriques à 2 MHz

Au début de mes travaux de thèse, j'ai réalisé des mesures sur les échantillons déjà synthétisés dans [1] à une fréquence intermédiaire entre 100 kHz et 2 GHz, à 2 MHz. Il s'agit de la mesure, à l'aide d'un impédancemètre, de la capacité et des pertes d'une structure MIM à base de céramiques STLTO cylindriques, de diamètre 13 mm et d'épaisseur 0,5 mm, métallisées avec des plots cylindriques en argent de 5 millimètres de diamètre et de 300 nanomètres d'épaisseur.

L'évolution de la permittivité et des pertes à 2 MHz en fonction de la composition  $x$  des céramiques STLTO est montrée en Figure 3.1. Comme à 10 kHz (Figure 1.23 du Chapitre 1) et à quelques Gigahertz (Figure 1.25 du Chapitre 1), on remarque que la permittivité varie en fonction de la composition chimique  $x$ . A 2 MHz, la valeur maximale de  $\epsilon'$  est atteinte pour  $x = 2$  ; on avait mesuré  $\epsilon' = 375$  à 10 kHz et  $\epsilon' = 231$  à 2 GHz. Les comportements sont donc très similaires aux trois gammes de fréquences testées. A 2 MHz, les pertes sont de l'ordre de  $8.10^{-3}$  pour  $x \in [0 ; 1,5]$ , et commencent à augmenter au-delà de  $x = 1,5$ .

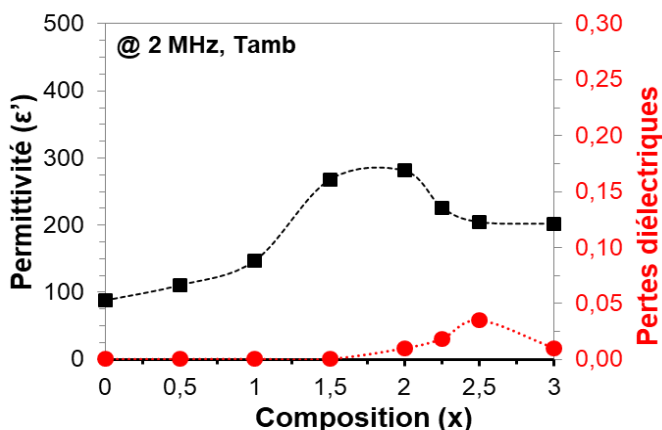


Figure 3.1 : Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la composition  $x$  de céramiques  $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ . Mesures à 2 MHz à température ambiante avec l'analyseur d'impédance.

Dans le cadre de l'application d'antenne à résonateur diélectrique, on recherche pour les céramiques, à quelques gigahertz, (i) des permittivités modérées (typiquement inférieures ou égales à 120) pour réduire les dimensions de l'antenne et donc obtenir une antenne miniature, compacte, (ii) des pertes diélectriques faibles (typiquement de l'ordre de quelques  $10^{-3}$ ) pour assurer des rendements les plus élevés possibles. Compte-tenu des résultats présentés auparavant et confirmés ici, nous choisissons d'utiliser les compositions STLTO avec  $x$  compris entre 0 et 1 pour réaliser des antennes à résonateur diélectrique. Ces céramiques présentent à quelques gigahertz des permittivités comprises entre 83 et 130 et des pertes entre  $5.10^{-3}$  et  $1.10^{-2}$ . Nous allons maintenant présenter la synthèse et la caractérisation des échantillons STLTO réalisés pour cette application.

## I.2 Réalisation des céramiques STLTO

### I.2.1 Synthèse des poudres STLTO

Des poudres STLTO de composition  $x = 0 ; 0,5$  et  $1$  ont donc été synthétisées. Les précurseurs sont du carbonate de strontium  $SrCO_3$ , de l'oxyde de tantale  $Ta_2O_5$ , de l'oxyde de titane  $TiO_2$  et de l'oxyde de lanthane  $La_2O_3$ . Les masses des précurseurs utilisées pour effectuer la synthèse des compositions  $x$  choisies sont présentées dans le Tableau 3.1. Ici, les calculs sont faits pour obtenir une masse totale de poudre synthétisée de 6 grammes. Le calcul des masses est effectué via un rapport de nombre de moles basé sur la réaction de synthèse donnée dans le Chapitre 2.

Composition (x)	Masse SrCO <sub>3</sub> (g)	Masse Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	Masse TiO <sub>2</sub> (mg)	Masse La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg)
0	2,729	4,084	-	-
0,5	2,718	4,070	15,000	7,391
1	2,709	4,054	14,800	13,600

Tableau 3.1 : Masses des précurseurs pour la réalisation de poudres STLTO de composition  $x = 0 ; 0,5 ; 1$ .

Le processus de synthèse décrit dans le Chapitre 2 a ensuite été utilisé : les précurseurs sont cobroyés dans de l’isopropanol puis étuvés pendant 2 heures à 100°C. La poudre obtenue est ensuite compactée à froid, puis mise au four à 1000°C pendant 15 h. La poudre est alors rebroyée en ajoutant quelques gouttes d’isopropanol, séchée à 80°C et repastillée à froid et remise au four à 1400°C pendant 15 h. Cette dernière étape a été répétée trois fois pour une durée totale de synthèse de 45 heures.

## 1.2.2 Analyse structurale des poudres STLTO synthétisées

La diffraction des rayons X a été utilisée pour chaque lot de poudre synthétisée ; elle a pour but d’indiquer le degré de pureté de la poudre en identifiant la ou les phases présentes. Les diagrammes  $\theta-2\theta$  des compositions  $x = 0 ; 0,5$  et 1 sont donnés en Figure 3.2. Les pics de diffraction sont indexables selon la fiche JCPDS-70-0248 [Annexe 1] du composé Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> orthorhombique dans sa phase paraélectrique. Les diagrammes auraient également pu être indexés selon la fiche JCPDS-72-0921 [Annexe 1] de Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> orthorhombique ferroélectrique en raison d’un très faible écart angulaire entre les deux phases. Un pic à  $2\theta \sim 29,5^\circ$  pourrait être attribué à une phase déficitaire en strontium (par exemple, SrTa<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, JCPDS 16-0708, Annexe 1). Notons qu’à des températures de synthèse supérieures à 1000°C et pour des durées très longues, la stabilité des produits formés et la diffusion d’espèces chimiques peut engendrer la création de phase(s) parasite(s) comme SrTa<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. L’analyse via le logiciel PDXL2 de Rigaku indique une pureté à 99 % pour le composé perovskite Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (et donc 1 % pour SrTa<sub>4</sub>O<sub>11</sub>).

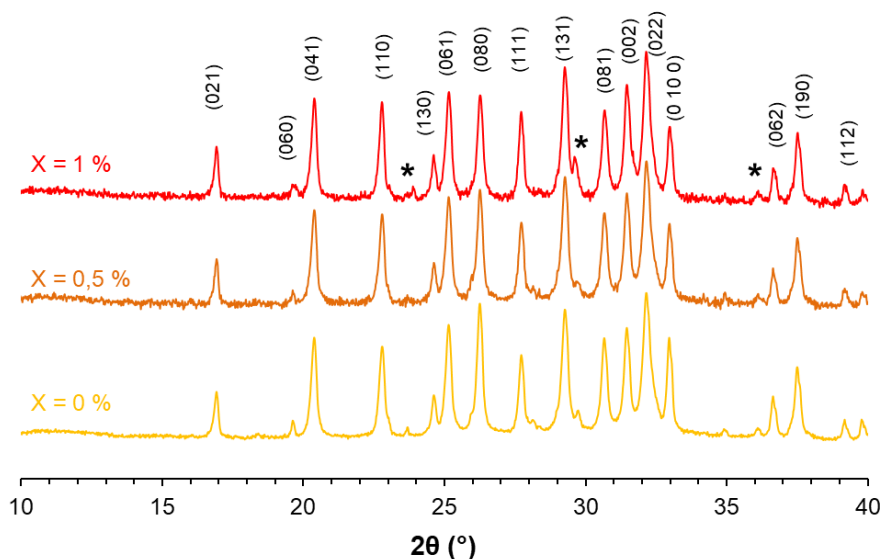


Figure 3.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta-2\theta$  des poudres  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  avec  $x = 0 ; 0,5$  et  $1,0$ . L’indexation est effectuée selon la phase Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> orthorhombique (Fiche JCPDS-70-0248). \* pour SrTa<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (JCPDS 16-0708 [Annexe 1])

L'indexation selon  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  seul montre que l'ajout de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  dans STLTO n'a pas eu d'influence sur la nature de la maille cristalline dans la gamme des compositions  $x$  explorées ; il a cependant engendré une variation angulaire des pics de diffraction, qui s'explique par une évolution des paramètres de maille comme illustré plus en détail dans [1].

### 1.2.3 Mise en œuvre des céramiques STLTO

Du Rhodoviol (5%*m.*) est incorporé aux poudres afin d'améliorer leur mise en forme par pressage. Les poudres sont alors pastillées à l'aide d'une presse uniaxiale dans une pastilleuse de diamètre 13 ou 18 mm sous une pression de 7 Tonnes. Les pastilles crues, enfouies dans un lit de poudre de même composition pour limiter la diffusion du Strontium dans le matériau réfractaire du creuset, sont frittées à 1500°C pendant 2 heures.

Les résultats présentés dans le Tableau 3.2 montrent les valeurs de densité expérimentale issues de la mesure par pesée hydrostatique. On trouve des taux de densification compris entre 94 et 97 %.

T <sub>frittage</sub> (°C)	Pastille	Composition (x)	Densité relative (%)
1500	1	0	94
	2	0,5	94
	3	1	97

Tableau 3.2 : Résultats des mesures de densité relative par pesée hydrostatique des céramiques  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  synthétisées.

## 1.3 Caractérisation diélectrique des céramiques STLTO

### 1.3.1 Mesures diélectriques autour de 3 GHz

L'une des étapes les plus importantes au début des mesures est l'identification des modes propres de résonance de la cavité, car le mode  $\text{TE}_{01\delta}$  exploité dans les calculs n'est pas nécessairement le mode dominant (premier mode apparent) de la cavité vide. On repère pour la cavité à vide un pic à 14,50 GHz sur l'axe des fréquences (Figure 3.3(a)), qui pourrait correspondre au mode  $\text{TE}_{01\delta}$ . On va confirmer la localisation de ce mode en chargeant la cavité avec un échantillon de faible permittivité car, dans ce cas, la séquence de mode est similaire à celle d'une cavité à vide, l'échantillon engendrant une faible perturbation de la cavité.

Nous avons utilisé un échantillon de Téflon ( $\epsilon' = 2,1$ ,  $\tan\delta = 2.10^{-3}$ ) de 11,94 mm de diamètre et de 4,04 mm d'épaisseur. On vérifie les valeurs de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  du téflon en cherchant un pic qui devrait se situer à 14,153 GHz ; effectivement, on repère un pic à 14,163 GHz (Figure 3.3(b)). La valeur initiale de 14,153 GHz est issue du calcul effectué par le logiciel **FREQUENCY.EXE** fourni avec la cavité. Ce logiciel donne la position fréquentielle du pic de résonance de la cavité chargée après avoir introduit dans le logiciel les valeurs de permittivité

et de pertes de l'échantillon. Un deuxième logiciel, **PERMITTIVITY.EXE**, est lui capable de nous indiquer la permittivité correspondant à un pic donné dans la mesure, à condition que la valeur de permittivité fournie au logiciel soit proche de la permittivité associée au pic de résonance sondé. C'est là où réside le principal défaut de la méthode par cavité utilisée : sans mesure préalable, par exemple par sonde coaxiale, nous ne pourrions pas être sûrs de repérer les bons pics et donc de déterminer les bonnes caractéristiques diélectriques de notre échantillon.

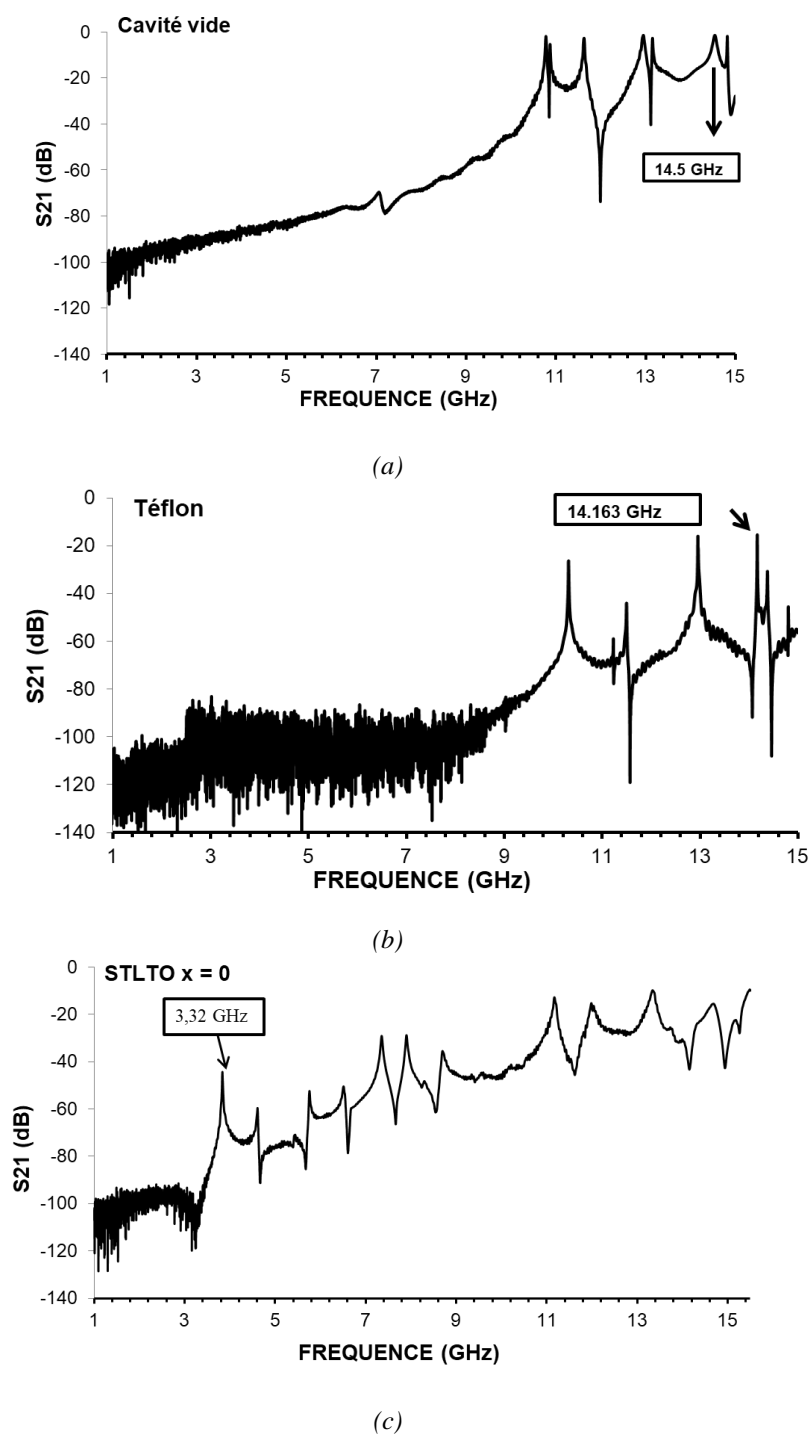


Figure 3.3 : Coefficient de transmission  $S_{21}$  (dB) de (a) la cavité vide, (b) la cavité chargée d'un échantillon de Téflon et (c) la cavité chargée de l'échantillon STLTO  $x = 0$ .

Une fois identifié le pic de résonance associé au mode  $TE_{018}$  de la cavité, on introduit chacun des échantillons SLTTO afin de voir la perturbation qu'ils apportent sur le paramètre  $S_{21}$  de la cavité.

La première remarque à faire est que nos échantillons, ayant des permittivités élevées supérieures ou égales à 82, perturbent fortement la cavité, de façon bien différente de ce qu'on a observé avec l'échantillon de Téflon. Au lieu d'un pic (simplement) décalé comme vu en Figure 3.3(b), le pic d'intérêt n'est pas immédiatement visible quand l'échantillon STLTO est introduit car l'allure de la courbe  $S_{21}$  est totalement changée, comme on peut le voir en Figure 3.3(c) pour l'échantillon de composition  $x = 0$ . Dans [2] où une cavité similaire est utilisée, il est indiqué que, pour les échantillons ayant des permittivités supérieures ou égales à 38, le pic de résonance associé à l'échantillon est souvent le premier pic en  $S_{21}$ . Avec le mode  $TE_{018}$ , le champ électrique n'a que des composantes tangentielles par rapport à la surface de l'échantillon, donc il n'y a pas de dépolarisation et le mode résonant se produit à la fréquence la plus basse. Avec nos échantillons à permittivité modérée à élevée, nous sortons de la théorie des faibles perturbations sur laquelle est basée le fonctionnement de la cavité utilisée [3 – 4]. Les valeurs mesurées sont considérées comme correctes ; elles sont présentées dans le Tableau 3.3 pour les compositions synthétisées dans le cadre de cette thèse,  $x = 0 ; 0,5$  et 1.

$T_{\text{frittage}}$ (°C)	Composition(x)	$\epsilon'$	$\tan\delta$	$F_{\text{Résonance}}$ (GHz)	$Q \times F_{\text{Résonance}}$
<b>1500</b>	0	82	0,0025	3,29	1400
	0,5	89	0,0035	2,98	1000
	1	120	0,0045	2,76	615

Tableau 3.3 : Caractéristiques diélectriques des céramiques  $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$  synthétisées.

On observe que lorsque la composition  $x$  augmente de 0 à 1, la permittivité augmente de 82 à 120 et la tangente de pertes augmente de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  à  $4,5 \cdot 10^{-3}$  en restant toujours inférieure à 0,005. L'échantillon ayant une composition  $x = 0,5$  présente une permittivité de 89 avec des pertes de  $3,5 \cdot 10^{-3}$  à 2,98 GHz.

Les valeurs des permittivités sont tout à fait similaires à ce qui avait été déterminé sur les premières céramiques synthétisées au laboratoire [1]. On note, pour la céramique  $x = 0$ , des valeurs de permittivité de 83 (anciens travaux, Tableau 1.1 du Chapitre 1) et de 82 (ces travaux, Tableau 3.3), ce qui montre la très bonne reproductibilité de notre technique de synthèse et de notre technique de mesure. Les pertes diélectriques sont du même ordre de grandeur que précédemment mais nous avons réussi à les abaisser légèrement puisque la valeur minimale est maintenant  $\tan\delta = 2,5 \cdot 10^{-3}$  pour  $x = 0$  au lieu de  $5 \cdot 10^{-3}$ . Ceci provient d'une densification accrue des céramiques de la présente étude, avec, comme nous l'avons souligné, des densités relatives supérieures ou égales à 94 %, alors que les densités maximales de la précédente étude étaient de 87 % (toutes mesurées par pesée hydrostatique).

Les allures des coefficients de transmission  $S_{21}$  mesurés en cavité résonante pour les céramiques STLTO de ce travail de thèse sont représentées en Figure 3.4. Les pics sont à des niveaux supérieurs à -50 dB. En outre, la largeur des pics à -3 dB à la fréquence de résonance est plus étroite que les travaux précédents [5], surtout pour la céramique de composition  $x = 0$ . Pour les deux autres compositions, on remarque que les maxima des pics sont environ au même niveau (-44 dB) et de la même largeur à -3 dB, ce qui vient confirmer des valeurs de pertes assez proches. Le niveau élevé du maximum du pic de résonance supérieur à -50 dB associé à l'étrécissement de la largeur à -3 dB des pics observés confirment que ces échantillons STLTO présentent des faibles pertes diélectriques.

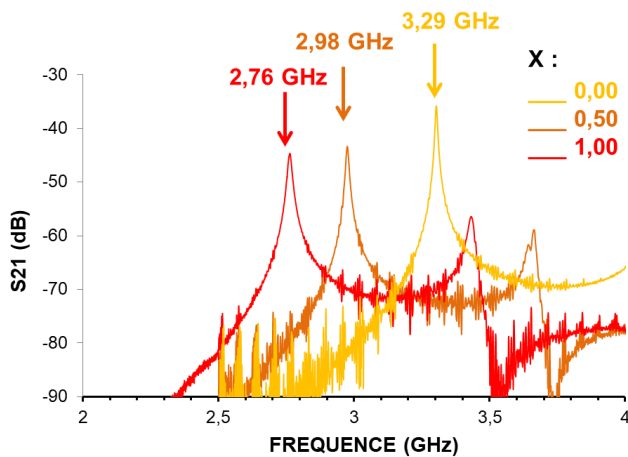


Figure 3.4 : Représentation du coefficient de transmission  $S_{21}$  de la cavité résonante chargée par différents échantillons dans la gamme comprise entre 2 et 4 GHz, la flèche indique le pic de résonance de la composition concernée.

### I.3.2 Mesures du coefficient de température $\tau_f$

La variation de la permittivité en fonction de la température a été mesurée aux basses fréquences dans [1] dans la gamme 20-70°C. L'idée ici est d'évaluer la variation des caractéristiques diélectriques des céramiques aux hautes fréquences. Pour cela, des mesures du coefficient de température  $\tau_f$  ont été faites en cavité résonante également conçue pour effectuer des mesures en température. Nous procédons aux mesures en cavité à deux températures : la température ambiante et la température de 70°C choisie pour représenter les conditions maximales usuelles d'utilisation de composants électroniques. La montée en température de la cavité est de 1°C/minute ; les mesures sont réalisées 5 minutes après avoir atteint 70°C. Krupka *et al.* [2] ont mis en évidence la stabilité thermique de la cavité pour des températures de mesures allant jusqu'à 160°C ; expérimentalement, nous n'observons en effet aucun décalage du pic de résonance du mode  $TE_{018}$  en augmentant la température de la cavité vide de 20 à 160°C.

L'évolution des pics de résonance des échantillons en fonction de la température des céramiques STLTO de composition  $x = 0 ; 0,5$  et 1 est montrée en Figure 3.5. Le coefficient de transmission  $S_{21}$  montre un décalage du pic de résonance vers une fréquence plus élevée à 70°C qu'à température ambiante. Cela est dû à une diminution de la permittivité des compositions synthétisées en fonction de la température. Ceci engendre un coefficient de température  $\tau_f$  positif non nul,  $\tau_f$  étant défini par la relation (26) dans le Chapitre 2.



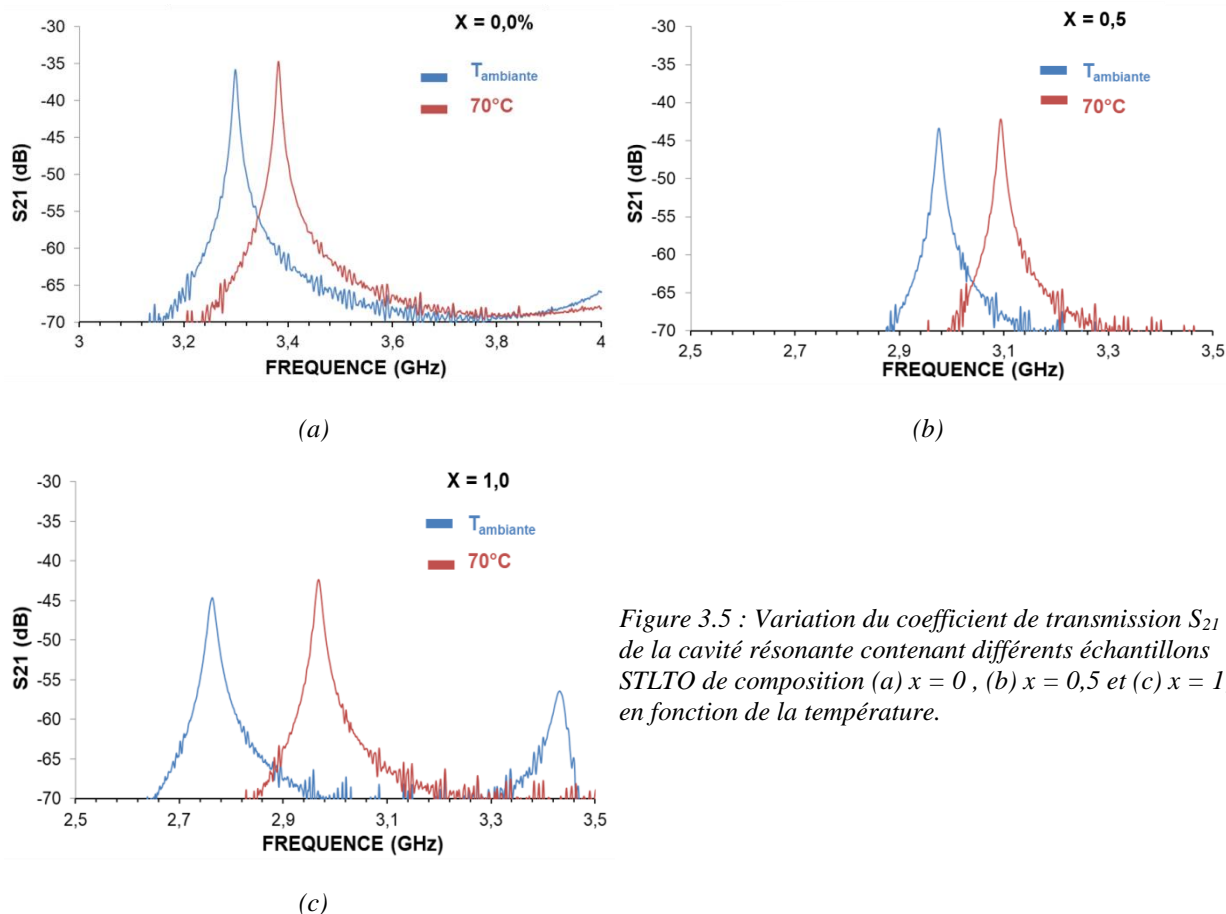


Figure 3.5 : Variation du coefficient de transmission  $S_{21}$  de la cavité résonante contenant différents échantillons STLTO de composition (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0,5$  et (c)  $x = 1$ , en fonction de la température.

Le niveau en dB et la largeur des pics à -3 dB varient en fonction de la température ; on remarque une légère hausse dans le niveau du pic à  $70^\circ\text{C}$  par rapport à celui à température ambiante, ainsi qu'une légère diminution dans la largeur à -3 dB. Cela veut dire que les pertes comme la permittivité diminuent légèrement en chauffant le matériau. Ce phénomène s'accroît quand la composition  $x$  augmente : ceci s'explique par le fait qu'on se rapproche alors de la transition paraélectrique/ferroélectrique (composition  $x \sim 1,65$ ) pour laquelle la variation de la permittivité et des pertes est maximale [1], c'est-à-dire que  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  augmentent quand la valeur de  $x$  augmente.

Le Tableau 3.4 résume les valeurs de  $\tau_f$  associées aux fréquences de mesure. On note des valeurs  $\tau_f$  comprises entre  $490 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  pour la composition  $x = 0$ , et  $1427 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  pour la composition  $x = 1$ . Comme attendu, et comme énoncé juste au-dessus,  $\tau_f$  augmente quand on se rapproche de  $x = 1,65$ .

Composition (x)	$T_{\text{ambiante}}$			$T = 70^\circ\text{C}$			$\tau_f$ (ppm/ $^\circ$ )
	$\epsilon'$	$\tan\delta$	$F_{\text{R\u00e9sonance}}$ (GHz)	$\epsilon'$	$\tan\delta$	$F_{\text{R\u00e9sonance}}$ (GHz)	
0	82	0,0025	3,29	79	0,002	3,38	490
0,5	89	0,0035	2,98	83	0,0031	3,09	760
1	120	0,0045	2,76	105	0,004	2,96	1427

Tableau 3.4 : Evolution du coefficient de température de la permittivité et, des pertes diélectriques en fonction de la température des céramiques STLTO de compositions  $x = 0$  ;  $0,5$  et  $1$ .

Bien qu'ayant des coefficients de température de quelques centaines de ppm/°C, et en accord avec les résultats et analyses de la littérature [6 – 7], nous confirmons ici que les compositions perovskites STLTO étudiées peuvent être considérées comme des diélectriques à faibles pertes. Elles seront intégrées dans des antennes à résonateur diélectrique.

## I.4 Céramiques TTB $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

La phase déficitaire en strontium  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> de type TTB a été relatée dans les précédents travaux de l'équipe [1] car c'était celle identifiée dans les couches minces déposées par pulvérisation cathodique sous dioxygène et argon d'une cible perovskite STLTO x = 1,65. En massif, deux céramiques de composition SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et (Sr,La)(Ta,Ti)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> avaient été réalisées, montrant des permittivités modérées (82 et 120, respectivement) associées à des pertes faibles ( $\sim 10^{-3}$ ) à 10kHz. Dans la littérature, différentes études ont été menées sur des composés TTB à base de strontium et tantale, sous forme de céramiques comme dans [8], et sous forme de couches minces [9] pour des ratios Sr/Ta autour de 0,5.

### I.4.1 Synthèse de poudres $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Le composé SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> a été synthétisé via la même méthode de synthèse que celle des poudres perovskites STLTO, avec des températures de frittage de 1500°C et 1595°C. Les diagrammes DRX des deux céramiques obtenues (Figure 3.6) peuvent être indexés selon une maille quadratique de type bronze de tungstène. Les positions angulaires sont conformes à celles, calculées (Annexe 1), de la phase  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [10] pour laquelle aucune fiche JCPDS n'existe ; les paramètres de maille retenus pour ce calcul via le logiciel VESTA sont ceux proposés par Sirotinkin [11], à savoir a = 12,389 Å et c = 3,868 Å. Notons que nos pics expérimentaux sont très éloignés de ceux répertoriés pour le composé orthorhombique  $\alpha$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (JCPDS-77-0943). Par ailleurs, certains pics montrent un dédoublement et/ou une asymétrie.

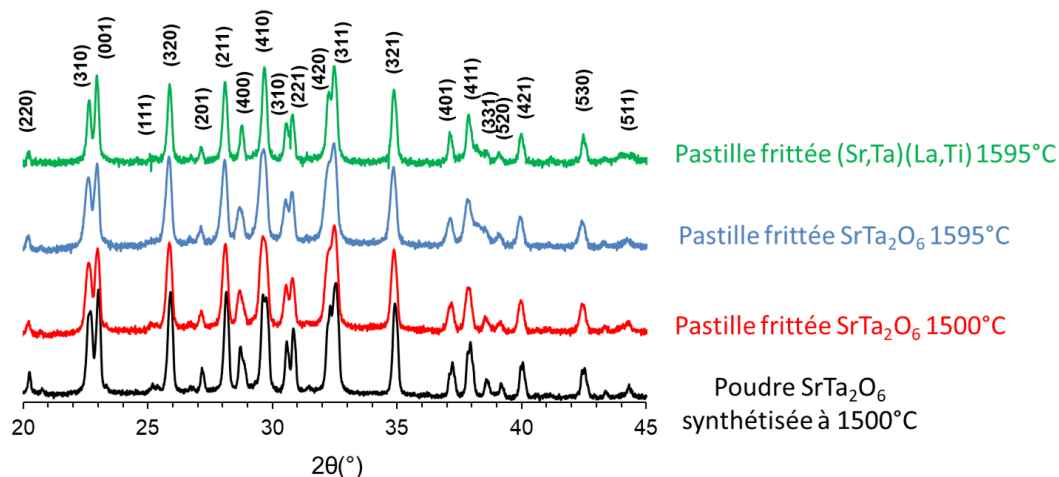


Figure 3.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> synthétisée et des céramiques réalisées (indexation selon la phase SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> quadratique (Annexe 1)).

## 1.4.2 Caractérisation diélectrique basses fréquences de céramiques SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

La première pastille TTB SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> a été frittée à 1500°C pendant 2 heures. Sa permittivité se situe autour de 26, associée à des pertes diélectriques de  $6,2 \cdot 10^{-2}$  à 10 kHz. Ces résultats ne sont pas en accord avec les anciens résultats obtenus dans [1] : la permittivité est trop faible et les pertes sont 10 fois plus élevées. L'évolution des caractéristiques en fonction de la fréquence, présentée en Figure 3.7(a), montre une diminution de la permittivité de 30 à 26 et des pertes diélectriques de 0,07 à 0,015 entre 1 et 100 kHz. Ces résultats nous ont amené à vérifier la densité relative de la céramique : on obtient une densité relative de 73 %.

Nous avons alors décidé d'augmenter la température de frittage de 1500°C à 1595°C en conservant le temps de 2 heures. On obtient alors une densité relative de 85 % ce qui constitue une augmentation conséquente. Le ratio mesuré Sr/Ta de cette céramique est égal à 0,49 ; son diagramme DRX (Figure 3.6) confirme une phase de type  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Les mesures diélectriques de cette céramique montrent une valeur de permittivité nettement plus élevée ( $\epsilon' \sim 100$ ) ainsi que de très faibles pertes aux basses fréquences, de l'ordre de  $10^{-4}$  à 10 kHz. L'évolution des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence entre 1 et 100 kHz (Figure 3.7 (b)) montre une permittivité et des pertes pratiquement constantes, les dernières s'établissant aux alentours de  $10^{-4}$ .

En réalité, deux phases de tantalate de strontium sont reportées [8] : la phase orthorhombique  $\beta$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et la phase quadratique  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Elles présentent des permittivités de 28 et 100 respectivement. Il est envisageable que ces deux phases TTB, de structure extrêmement proches, co-existent dans nos échantillons car elles présentent des diagrammes de diffraction presque identiques [8]. Un état composite, composé des deux phases, comme reporté dans [12], est également possible ; il pourrait engendrer des doubles pics, comme ceux observés dans nos DRX. En tout état de cause, une augmentation de la température de frittage semble stabiliser la phase quadratique TTB  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et on peut donc faire l'hypothèse que notre céramique densifiée à 1595°C est majoritairement de type TTB  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

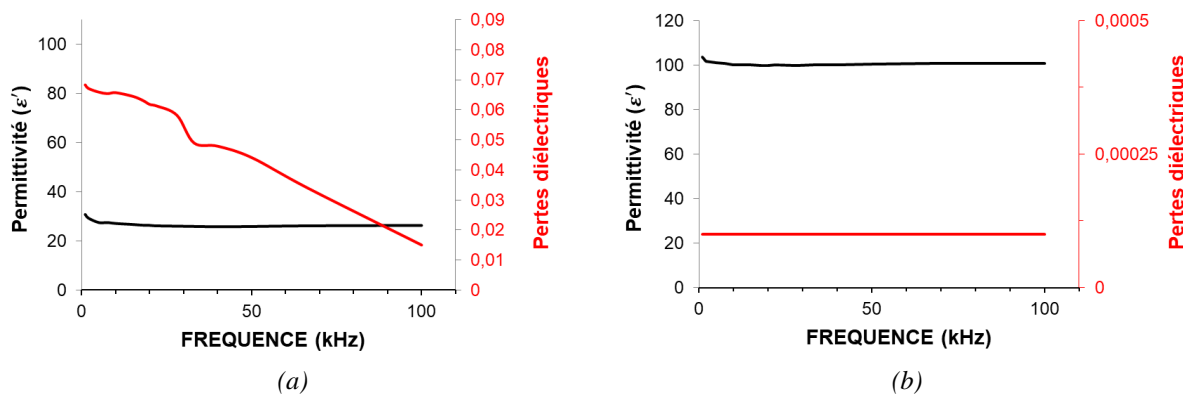


Figure 3.7 : Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence des céramiques SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> frittées à (a) 1500°C et (b) à 1595°C, pendant 2 heures.

Afin de rapprocher la composition des céramiques à celle de la phase TTB trouvée en couches minces, une synthèse similaire à celles réalisées jusque-là a été entreprise pour incorporer du Lanthane et du Titane dans la structure de la poudre TTB  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ . Cette synthèse vise l'obtention d'un composé TTB  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  co-substitué par des ions  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ , respectivement, sur les sites du Strontium et du Tantale. A l'image des compositions optimisées sur le système perovskite, une formulation  $\text{Sr}_{100-x}\text{La}_x\text{Ta}_{200-2x}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{600-x/2}$  (notée  $\text{ST}_2\text{LT}_2$ ) avec une composition  $x = 1,65$  et un rapport Sr/Ta et La/Ti de 0,5 a été sélectionnée. Une telle céramique, frittée à  $1595^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, présente une densité relative de 84 %. Elle est indexable selon la phase  $\beta'$ - $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  (Figure 3.6). Ses propriétés diélectriques ont été mesurées uniquement en basses fréquences (Figure 3.8). A 10 kHz, on mesure une permittivité  $\epsilon' = 156$  et des pertes diélectriques  $\tan\delta = 7.10^{-4}$ , qui sont donc très faibles. Ces résultats sont conformes à ceux de [1] où on notait un changement significatif en termes de permittivité entre le composé  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  ( $\epsilon' = 82$ ) et le composé  $\text{ST}_2\text{LT}_2$  ( $\epsilon' = 120$ ).

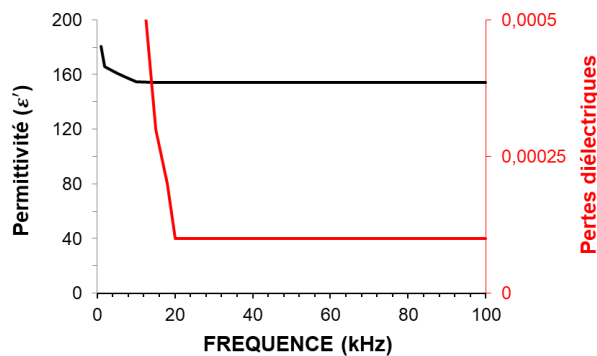


Figure 3.8 : Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la céramique  $\text{ST}_2\text{LT}_2$  en fonction de la fréquence entre 1 et 100 kHz.

Les caractéristiques diélectriques à 10 kHz des trois pastilles TTB sont résumées dans le Tableau 3.5.

$T_{\text{Frittage}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	Composition	$\epsilon'$	$\tan\delta$	$F_{\text{Mesure}}$ (kHz)
1500	$\beta$ - $\text{SrTa}_2\text{O}_6$	28	0,065	10 kHz
1595	$\beta'$ - $\text{SrTa}_2\text{O}_6$	100	0,0001	
1595	(Sr,Ta)(La,Ti) $_2\text{O}_6$	156	0,0007	

Tableau 3.5 : Propriétés diélectriques des céramiques TTB en basses fréquences.

Ces caractéristiques ont également été mesurées, à 10 kHz, en fonction de la température, entre la température ambiante et  $110^\circ\text{C}$ . On montre en Figure 3.9 les courbes relatives aux céramiques TTB  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  et  $\text{ST}_2\text{LT}_2$ , frittées à  $1595^\circ\text{C}$ , et aussi à la céramique perovskite STLTO  $x = 0$  pour comparaison. On trouve ainsi que cette dernière présente un comportement plus sensible vis-à-vis de la température que les céramiques TTB. Le pourcentage de variation de la permittivité ne dépasse pas les 6 % et 10,5 % pour les TTB alors qu'il est de 24 % pour la pastille perovskite. Les pertes restent quasiment constantes à des niveaux très faibles ( $< 0,0007$ ) pour les TTB alors que les pertes de la perovskite s'établissent à un niveau relativement élevé ( $< 0,001$ ).

Pour les TTB, aucune transition paraélectrique/ferroélectrique n'est mise en évidence dans la plage de température explorée. Bien que le groupe  $P_{4/m\bar{3}m}$  de la maille TTB soit centrosymétrique, un comportement ferroélectrique de type relaxeur pourrait être observé. Si un tel type de ferroélectricité existe dans nos composés, il nous faudra synthétiser les compositions  $x > 1,65$  pour montrer l'existence d'une transition en composition, à l'instar de ce qui a été démontré pour le système perovskite  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ .

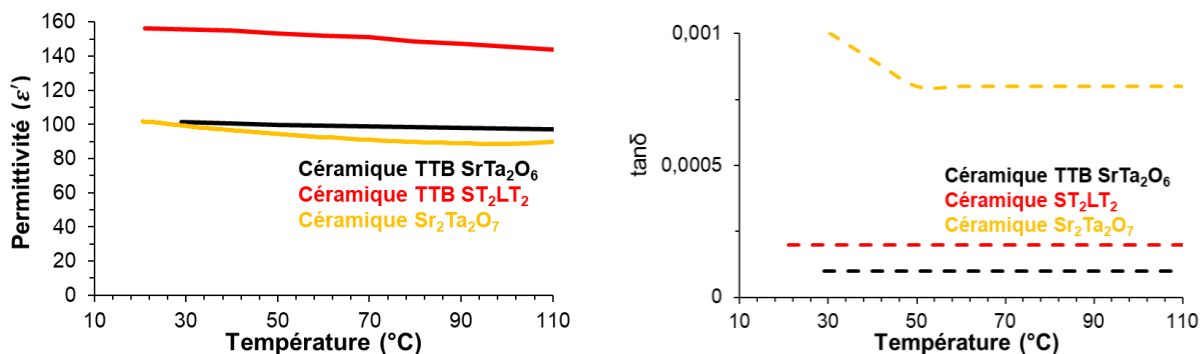


Figure 3.9 : Evolution (a) de la permittivité et (b) des pertes à 10 kHz en fonction de la température de céramiques TTB  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  et  $\text{ST}_2\text{LT}_2$ , frittées à  $1595^\circ\text{C}$ , et de la céramique perovskite STLTO de composition  $x=0$ .

Nous avons également effectué des mesures sous champ pour explorer l'accordabilité des céramiques TTB : aucune variation de la permittivité n'a été détectée dans des mesures à température ambiante. Ceci peut s'avérer être tout à fait normal si les compositions TTB  $x = 0$  et  $x = 1,65$  se situent très loin de la composition marquant à température ambiante, le passage d'un état paraélectrique à un état ferroélectrique.

### I.4.3 Caractérisation diélectrique hautes fréquences de céramiques $\text{SrTa}_2\text{O}_6$

Des mesures de permittivité et de pertes à température ambiante ainsi que du coefficient de température  $\tau_f$  ont été réalisées via une cavité résonante sur deux nouvelles pastilles  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  aux dimensions ad-hoc (Tableau 3.6) et frittées aux mêmes températures de frittage que précédemment.

$T_{\text{frittage}}$ (°C)	Composition	Densité relative (%)
1500	$\text{SrTa}_2\text{O}_6$	63
1595		85

Tableau 3.6 : Densités relatives des pastilles  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  frittées à  $1500^\circ\text{C}$  et  $1595^\circ\text{C}$ .

La pastille frittée à  $1500^\circ\text{C}$  présente une densité relative de 63 %, alors que la pastille frittée à  $1595^\circ\text{C}$  a une densité de 85 % ; ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur les pastilles précédentes mesurées en basses fréquences. Les résultats de caractérisation en cavité résonante (autour de 4 GHz) montrent des valeurs de permittivité proches pour les deux températures de frittage (67 vs. 69) (Tableau 3.7) mais les pertes sont excessivement plus élevées pour la

pastille frittée à 1500°C que pour la pastille frittée à 1595°C ; cette dernière présente des pertes de  $4 \cdot 10^{-3}$  à 3,47 GHz (Figure 3.10).

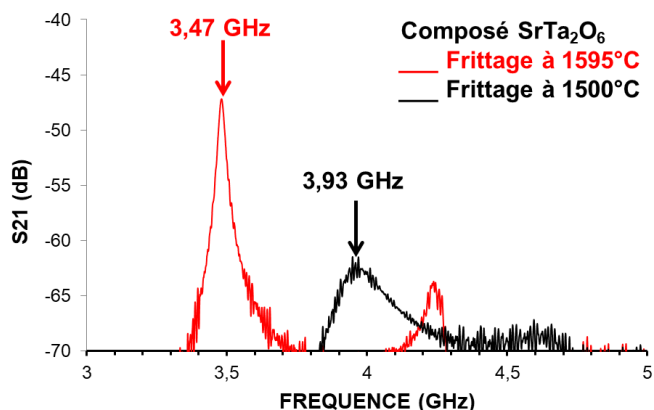


Figure 3.10 : Représentation du coefficient de transmission  $S_{21}$  de la cavité résonante chargée par différents échantillons dans la gamme comprise entre 3 et 5 GHz, la flèche indique le pic de résonance de la composition concernée.

T <sub>frittage</sub> (°C)	Composition	F <sub>Résonance</sub> (GHz)	Permittivité ( $\epsilon'$ )	Pertes diélectriques ( $\tan\delta$ )
1500	SrTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3,93	67	0,8
1595		3,47	69	0,004

Tableau 3.7 : Caractéristiques diélectriques à température ambiante des céramiques SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> frittées à 1500°C et à 1595°C.

L'évolution des pics de résonance des échantillons en fonction de la température est montrée en Figure 3.11. Le coefficient de transmission  $S_{21}$  montre un décalage du pic de résonance vers une fréquence plus élevée à 70°C qu'à température ambiante. Cela est dû, comme pour les céramiques STLTO, à une diminution de la permittivité avec la température, ce qui engendre un coefficient de température  $\tau_f$  positif non nul. Le niveau d'amplitude en dB et la largeur des pics à -3 dB varient également en fonction de la température. On observe une hausse dans le niveau du pic à 70°C par rapport à celui observé à température ambiante, ainsi qu'une légère diminution dans la largeur à -3 dB ; ces deux faits signifient que les pertes, ainsi que la permittivité, diminuent légèrement en chauffant le matériau.

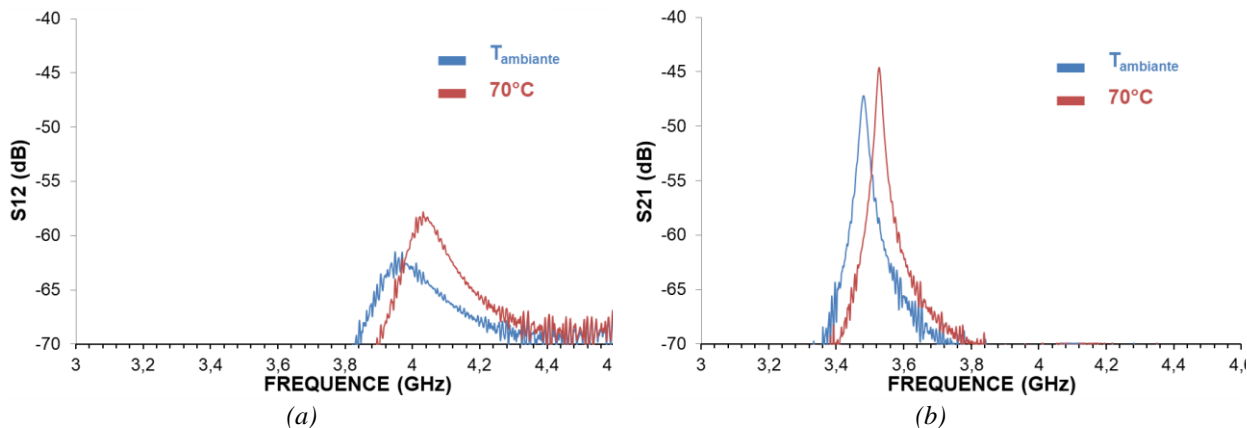


Figure 3.11 : Variation du coefficient de transmission  $S_{21}$  de la cavité résonante contenant les céramiques SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> frittées à (a) 1500°C, et (b) 1595°C.

Le Tableau 3.8 récapitule les différentes caractéristiques diélectriques extraites de ces mesures ; on note des valeurs de  $\tau_f$  comprises entre 470 ppm/°C pour la céramique frittée à 1500°C et 195 ppm/°C pour la pastille frittée à 1595°C. Cette dernière valeur est la plus faible de toutes les céramiques réalisées durant cette thèse.

$T_{\text{frittage}}$ (°C)	à $T_{\text{ambiante}}$ (19°C)			à 70°C			$\tau_f$ (ppm/°C)
	$\epsilon'$	$\tan\delta$	$F_{\text{Résonance}}$ (GHz)	$\epsilon'$	$\tan\delta$	$F_{\text{Résonance}}$ (GHz)	
1500	67	0,072	3,93	64	0,041	4,03	470
1595	71	0,004	3,47	69	0,003	3,51	195

Tableau 3.8 : Evolution en fonction de la température des propriétés diélectriques des pastilles  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  frittées à 1500°C et 1595°C.

## I.5 Discussion

Le Tableau 3.9 compare les caractéristiques obtenues en hautes fréquences sur les meilleurs échantillons de ces travaux, à savoir, la céramique pérovskite STLTO de composition  $x = 0$  (i.e.  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ) et la céramique  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  TTB frittée à 1595°C.

Echantillon	$\epsilon'$	$\tan\delta$	$F_{\text{Résonance}}$ (GHz)	$\tau_f$ (ppm/°C)
Perovskite STLTO	82	0,0025	3,29	480
TTB $\text{SrTa}_2\text{O}_6$	71	0,0040	3,47	195

Tableau 3.9 : Caractéristiques diélectriques à température ambiante des céramiques TTB et perovskites issues du système chimique (Sr,La)-(Ta,Ti)-O.

Nous remarquons que le passage d'une structure perovskite à une structure TTB nous a permis de diminuer le coefficient de température de 480 ppm/°C à 195 ppm/°C, et ceci avec des permittivités, certes différentes, mais relativement proches (82 vs. 71). Les pertes diélectriques sont du même ordre de grandeur mais on relève quand même des pertes sensiblement plus faibles pour la perovskite que pour la TTB ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  vs.  $4 \cdot 10^{-3}$ ), ce qui pourrait s'expliquer par une densité relative plus forte pour la céramique perovskite (97 %) que pour la TTB (85 %). Cela nous laisse la perspective de diminuer encore les pertes sur la TTB en poursuivant l'optimisation des conditions de frittage.

En ce qui concerne les études de la littérature, Fang *et al.* [13] ont développé le matériau  $\text{Sr}_4\text{La}_2\text{Ti}_4\text{Ta}_6\text{O}_{30}$ , qui rassemble les quatre cations de notre étude et qui appartient à la famille des TTB. On peut cependant noter que leurs teneurs en lanthane et titane sont bien plus élevées que celles de nos composés. La variation de permittivité de leur matériau en fonction de la température aux basses fréquences est montrée en Figure 3.12. Pour un ratio (Sr,La)/(Ta,Ti) de 0,6, ils mesurent à température ambiante une permittivité  $\epsilon' = 170$ , valeur qui diminue à 150 à 150°C. Les auteurs énoncent que les composés de type  $\text{Sr}_4\text{La}_2\text{Ti}_4\text{M}_6\text{O}_{30}$  avec (M= Nb, Ta) sont dans leur phase paraélectrique adoptant une structure tétragonale bronze de tungstène à

température ambiante, et que leur température de Curie est probablement située à des températures inférieures à 20°C au vu de l'évolution de  $\epsilon'$ .

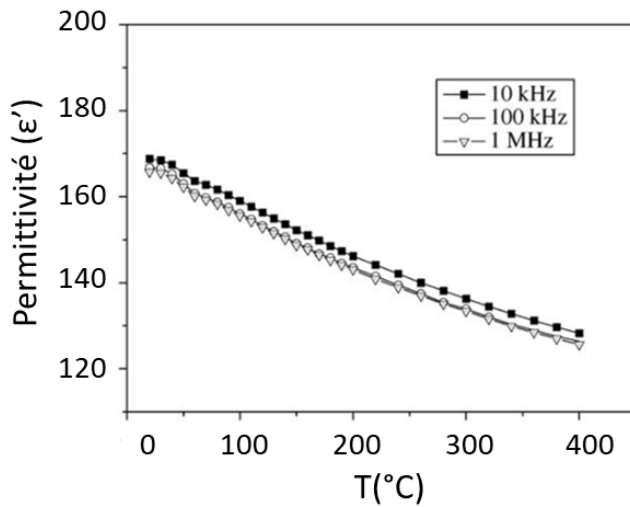


Figure 3.12 : Evolution de la permittivité en fonction de la température pour le composé  $Sr_4La_2Ti_4Ta_6O_{30}$  [13].

Nous ne pouvons statuer à l'heure actuelle sur le caractère ferroélectrique de nos pastilles TTB du système  $Sr_{100-x}La_xTa_{200-2x}Ti_{2x}O_{600-x/2}$  car nous manquons de résultats, les phases TTB ayant été synthétisées en céramiques dans la fin de ces travaux de thèse. De nouvelles synthèses et caractérisations (notamment ferroélectriques, telles des mesures P-E de polarisation sous champ ; diélectriques aux basses températures) sont nécessaires afin d'approfondir cette étude et de confirmer ou infirmer le caractère ferroélectrique d'un système TTB céramique pour lequel nous n'avons synthétisé pour le moment que deux membres de composition  $x = 0$  et  $x = 1,65$ .

## II. INTEGRATION DES CÉRAMIQUES DANS DES ANTENNES À RÉSONATEUR DIÉLECTRIQUE

Dans cette partie, nous allons d'abord présenter la conception des antennes et passerons aux résultats de notre étude, tout d'abord ceux relatifs aux simulations, puis ceux détaillant la réalisation et la mesure des démonstrateurs. Nous situerons finalement nos résultats par rapport à ceux de la littérature, et concluons.

### II.1 Conception d'une antenne à résonateur diélectrique

#### II.1.1 Bases de conception

##### II.1.1.1 ARD et modes de fonctionnement

Nous restreindrons notre description aux antennes à résonateur diélectrique cylindrique car c'est cette forme que nous avons adoptée dans notre travail. La forme cylindrique est l'une des briques sur lesquelles d'autres formes géométriques plus complexes de résonateur peuvent se baser [14]. Le cylindre est une forme simple à réaliser avec deux degrés de liberté (diamètre et



épaisseur) tandis que d'autres formes géométriques peuvent dépendre de trois paramètres voire plus.

Comme pour une cavité résonante, de nombreux modes électromagnétiques peuvent exister dans une ARD. On distingue les modes transverses TE, TM et hybrides HEM. La composante  $E_z$  du mode TE ainsi que la composante  $H_z$  des modes TM sont nulles, alors que pour le mode HEM hybride, toutes les composantes des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont non nulles.

Les indices  $n$ ,  $m$  et  $p$  sont utilisés pour caractériser les différents modes. Les modes peuvent donc être écrits sous la forme :  $TE_{npm+\delta}$ ,  $TM_{npm+\delta}$ , où  $n$  est le nombre de variations azimutales,  $p$  est le nombre de variations suivant la direction radiale,  $m$  est le nombre de variations longitudinales suivant la direction  $z$  et  $\delta$  est la hauteur de la cavité (négligeable devant la longueur d'onde) (Figure 3.13). Le terme  $n$  est nul pour les modes  $TE_{0pm+\delta}$ ,  $TM_{0pm+\delta}$  fondamentaux ; ces modes présentent une symétrie de révolution. Les modes les plus couramment utilisés pour les applications antennaires à résonateur diélectrique sont :  $TE_{01\delta}$ ,  $TM_{01\delta}$  et  $HE_{01\delta}$ .

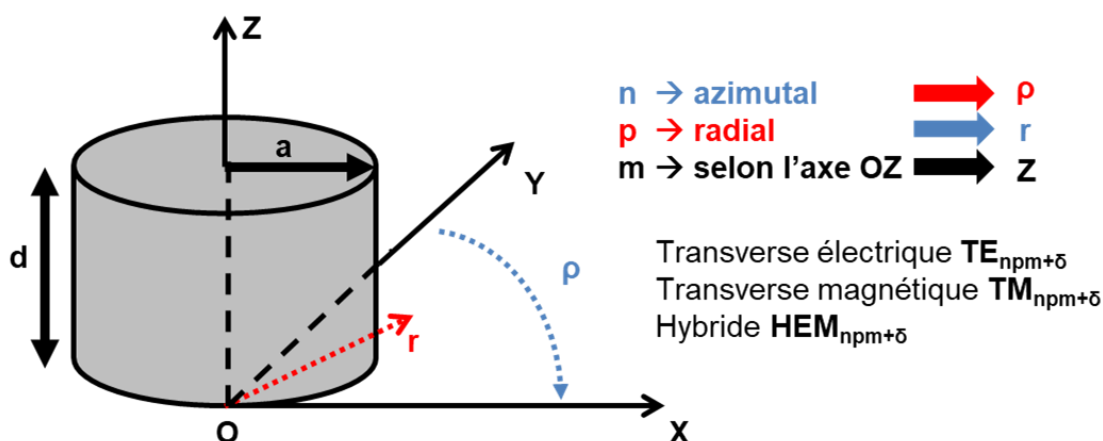


Figure 3.13 : Différents modes de fonctionnement d'un résonateur diélectrique cylindrique.

Le principe du fonctionnement des résonateurs diélectriques est similaire à celui des résonateurs à cavité, discuté en détail dans [15] et [16]. Une solution approximative pour les champs à l'intérieur d'un résonateur de forme cylindrique peut être obtenue en supposant que les surfaces latérale et supérieure de la cavité (résonateur cylindrique) sont des surfaces conductrices magnétiques parfaites [17 – 19]. Puisque cette hypothèse n'est vérifiée que pour une permittivité infinie du résonateur diélectrique, les équations (11) (12) et (13) énoncées ci-après ne sont qu'une approximation, qui conduit à une erreur d'environ 10 % [20].

La distribution des champs électriques et magnétiques est représentée en Figure 3.14 et les diagrammes de rayonnement des modes TE, TM et HEM en champ lointain en Figure 3.15. Ces diagrammes indiquent les différentes directions de rayonnement associées à chaque mode.

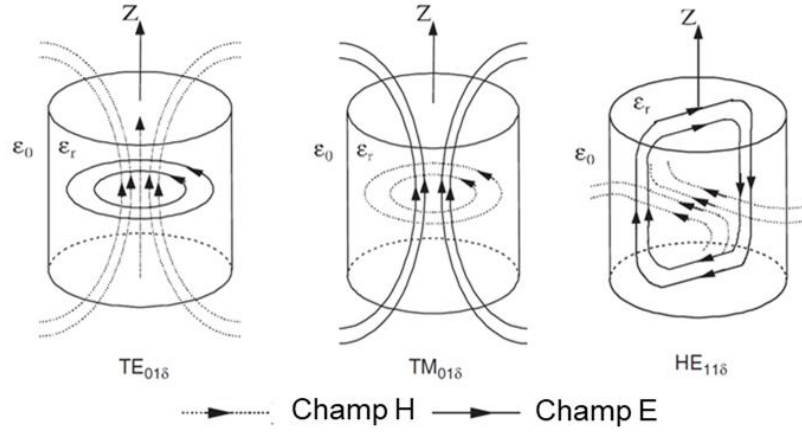


Figure 3.14 : Distribution des champs électrique et magnétique des trois premiers modes fondamentaux dans un résonateur cylindrique [18].

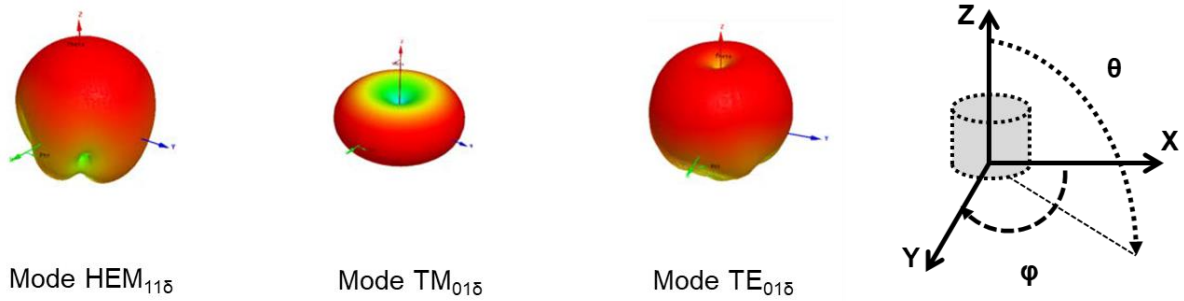


Figure 3.15 : Diagrammes de rayonnement en 3D des trois modes fondamentaux d'un résonateur cylindrique

Les fréquences de résonance des modes générés par un résonateur isolé de rayon  $a$ , de hauteur  $d$ , et ayant une permittivité  $\epsilon_r$ , peuvent être calculées à l'aide des équations suivantes [6] et [17] :

$$f_{TM_{npm}} = \frac{c}{2\pi\sqrt{\epsilon_r\mu_r}} \sqrt{\left(\frac{X_{np}'}{a}\right)^2 + \left(\frac{(2m+1)\pi}{2d}\right)^2} \quad (1)$$

$$f_{TE_{npm}} = \frac{c}{2\pi\sqrt{\epsilon_r\mu_r}} \sqrt{\left(\frac{X_{np}}{a}\right)^2 + \left(\frac{(2m+1)\pi}{2d}\right)^2} \quad (2)$$

$$f_{HEM_{vpm}} = \frac{c}{2\pi\sqrt{\epsilon_r\mu_r}} \sqrt{\left(\frac{X_{vp}'}{a}\right)^2 + \left(\frac{(2m+1)\pi}{2d}\right)^2} \quad (3)$$

où  $X_{np}$ ,  $X_{np}'$  et  $X_{vp}'$  désignent respectivement la  $p^{\text{ème}}$  racine de la fonction de Bessel d'ordre  $n$  de premier ordre et de la  $p^{\text{ème}}$  racine de la dérivée de la fonction de Bessel d'ordre  $n$  du premier ordre.

On peut remarquer que la fréquence de résonance des modes fondamentaux diminue en augmentant la permittivité  $\epsilon_r$ . Ce comportement est la caractéristique la plus importante des ARD car il permet de réduire sa taille en augmentant sa permittivité. Il est à noter que la largeur de bande d'impédance est inversement proportionnelle à la permittivité du résonateur

diélectrique. Par conséquent, l'utilisation de matériaux à permittivité élevée réduit la taille de l'antenne mais peut entraîner un comportement d'antenne à bande étroite.

Il est nécessaire de définir les plans dans lesquels on représente la cartographie des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  de chaque mode. Pour cela, on définit deux plans, un plan équatorial et un plan méridien, comme montré dans la Figure 3.16.

Dans ces deux plans orthogonaux l'un par rapport à l'autre, on va étudier l'évolution de l'orientation des lignes des champs électrique et magnétique afin de déterminer le mode responsable de la résonance de l'ARD.

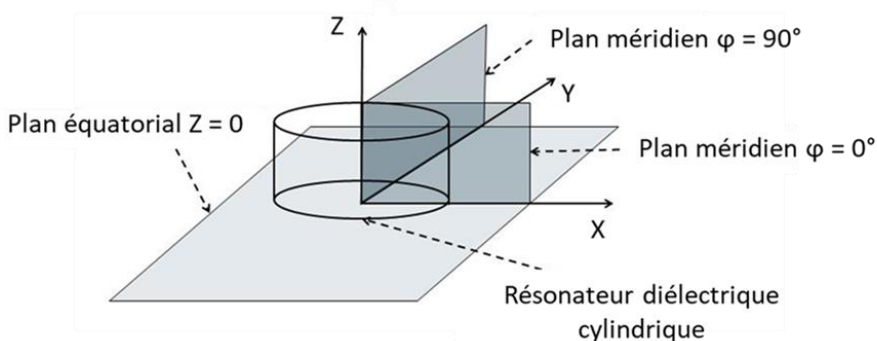
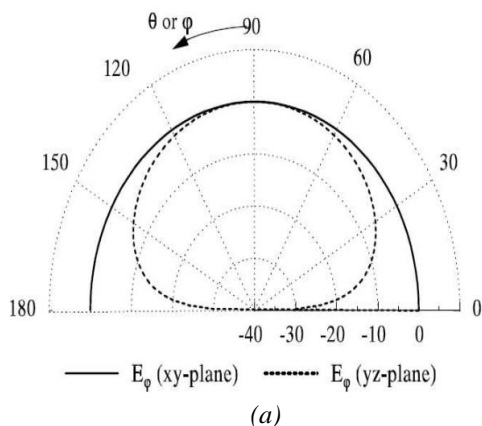


Figure 3.16 : Représentation des différents plans méridiens et équatorial d'un résonateur diélectrique cylindrique ([22]).

### II.1.1.2 Mode $TE_{01\delta}$

Ce mode présente un diagramme de rayonnement similaire à celui d'un dipôle magnétique orienté le long de l'axe de rotation de la pastille cylindrique (Figure 3.17(a)). C'est le mode utilisé en cavité résonante pour la détermination des propriétés diélectriques des céramiques. Les lignes des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  dans le plan méridien et équatorial sont représentées en Figure 3.17(b)(c) [21]. Comme présenté en Chapitre 2 pour le mode opérationnel dans la cavité résonante, les lignes des champs  $\vec{E}$  sont représentées comme des cercles concentriques autour de l'axe des z, alors que le champ  $\vec{H}$  est contenu dans le plan méridien formant une sorte de boucle autour de l'axe des x.



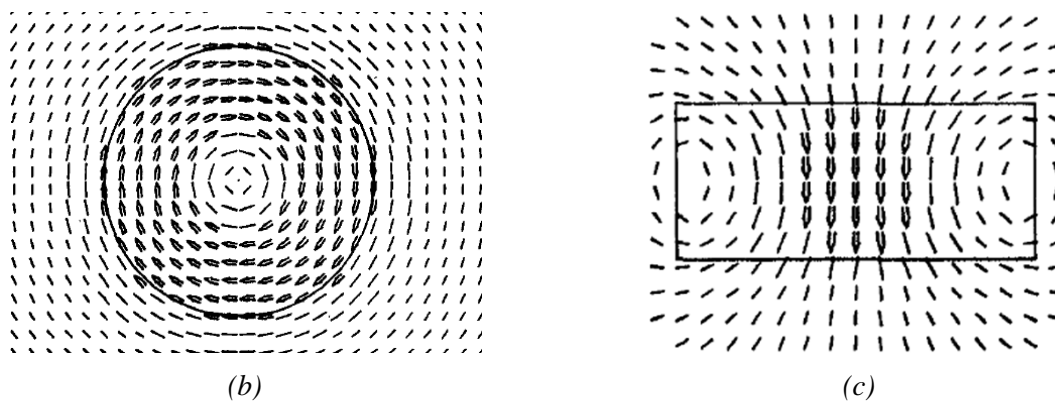
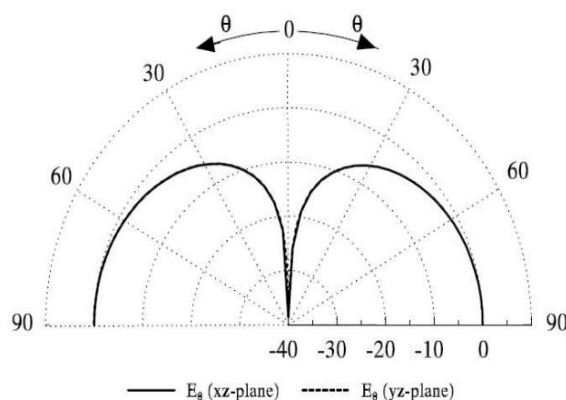


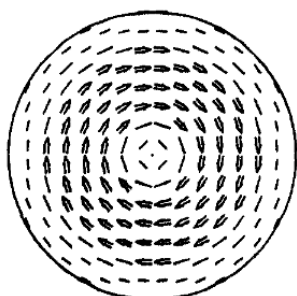
Figure 3.17 : Mode transverse  $TE_{01\delta}$ : (a) diagramme de rayonnement en champ lointain [18] et cartographies des champs (b)  $\vec{E}$  dans le plan équatorial et (c)  $\vec{H}$  dans le plan méridien  $\varphi=90^\circ$  [21].

### II.1.1.3 Mode $TM_{01\delta}$

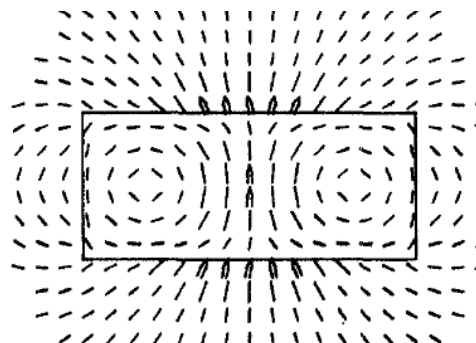
Ce mode présente un diagramme de rayonnement similaire à celui d'un dipôle électrique orienté le long de l'axe de rotation de la pastille cylindrique. Les lignes des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont représentées en Figure 3.18 (b) (c) [21]. Contrairement au mode  $TE_{01\delta}$ , les lignes des champs  $\vec{H}$  sont représentées comme des cercles concentriques autour de l'axe des z, alors que les lignes de champ  $\vec{E}$  sont contenues dans le plan méridien formant une sorte de boucle autour de l'axe des y aux extrémités du résonateur.



(a)



(b)



(c)

Figure 3.18 : Mode transverse  $TM_{01\delta}$ : (a) diagramme de rayonnement en champ lointain [18] et cartographies des champs (b)  $\vec{H}$  dans le plan équatorial et (c)  $\vec{E}$  dans le plan méridien  $\varphi=90^\circ$  [21].

### II.1.1.4 Mode $HEM_{11\delta}$

Ce mode présente un diagramme de rayonnement similaire à celui d'un dipôle magnétique situé selon l'axe des  $z$ . Les lignes des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont représentées dans le plan méridien et équatorial en Figure 3.19 (b) (c). Les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont situés, respectivement, dans les plans méridiens  $\varphi = 90^\circ$  et  $\varphi = 0^\circ$ . L'avantage de ce mode est qu'il contribue à un rayonnement directif où la composante principale est maximale dans la direction de l'axe des  $z$  et la composante croisée est minimale dans la direction de l'axe des  $x$  et des  $y$ .

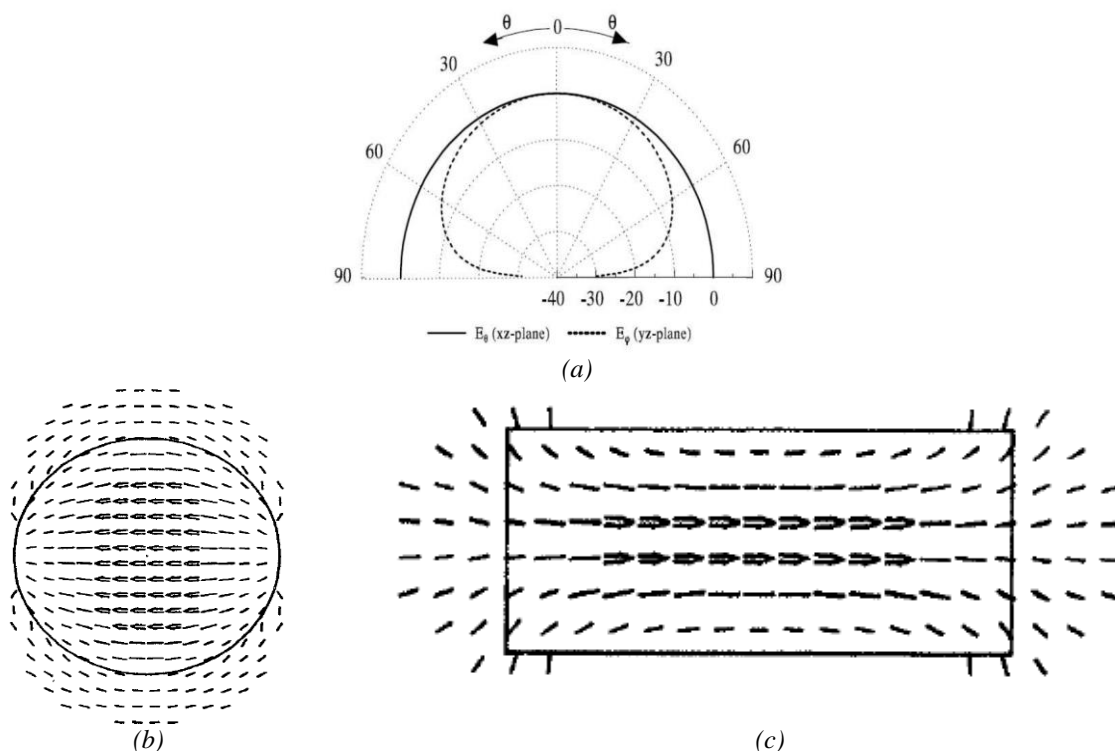


Figure 3.19 : Mode transverse  $HEM_{11\delta}$  : (a) diagramme de rayonnement en champ lointain [18] et cartographies des champs (b)  $\vec{E}$  dans le plan équatorial et (c)  $\vec{H}$  dans le plan méridien  $\varphi=90^\circ$  [21].

## II.1.2 Techniques d'excitation des antennes à résonateur diélectrique

L'alimentation des ARD est l'une des parties les plus importantes dans le processus de la conception. Les performances des ARD sont principalement déterminées par le mode excité, le couplage entre le résonateur diélectrique et le réseau d'alimentation ainsi que par l'adaptation d'impédance. Trois techniques sont usuellement employées.

### II.1.2.1 Alimentation par sonde coaxiale

Pour obtenir un couplage maximal, la sonde doit être située à l'endroit où l'intensité du champ électrique est maximale. Pour exciter l'un ou l'autre des modes  $HEM_{11\delta}$  et  $TM_{01\delta}$ , la sonde doit ainsi être placée, respectivement, à la périphérie ou au centre du résonateur diélectrique cylindrique, comme le montre la Figure 3.20 [24 – 26].

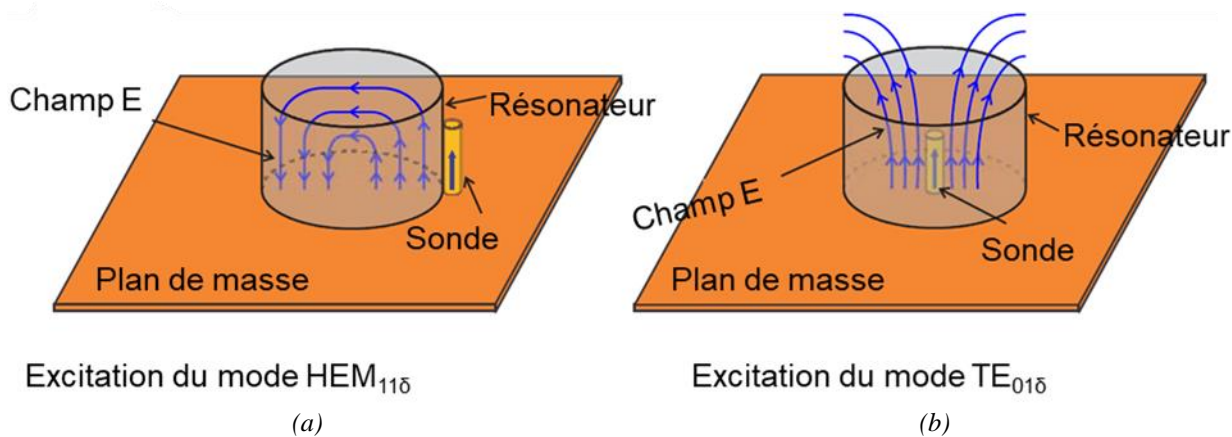


Figure 3.20 : Couplage de la sonde coaxiale au résonateur diélectrique cylindrique pour (a) l'excitation du mode hybride  $HEM_{11\delta}$  et (b) l'excitation du mode  $TE_{01\delta}$ .

### II.1.2.2 Alimentation par fente

Un couplage par ouverture de fente est équivalent à un courant magnétique dipolaire horizontal [27 – 29]. La fente doit être placée à la position de l'intensité maximale du champ magnétique. Ainsi, la fente est située au centre du cylindre pour exciter le mode  $HEM_{11\delta}$  et près de la périphérie pour exciter le mode  $TM_{01\delta}$  comme le montre la Figure 3.21.

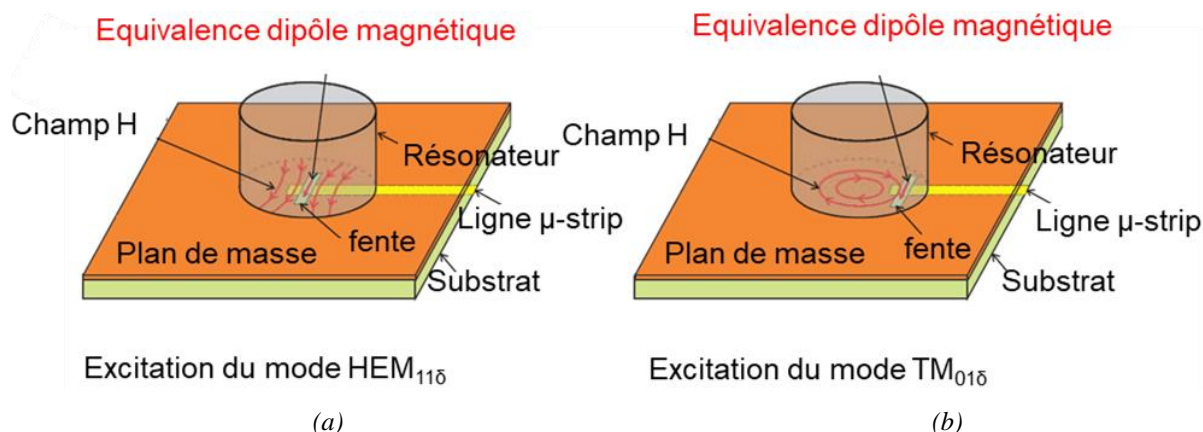


Figure 3.21 : Couplage de la fente au résonateur diélectrique cylindrique pour (a) l'excitation du mode hybride  $HEM_{11\delta}$  et (b) l'excitation du mode  $TM_{01\delta}$ .

### II.1.2.3 Alimentation par ligne microruban

Cette technique, très utilisée dans l'état de l'art, présente le grand avantage de la simplicité de réalisation. La ligne microruban permet d'exciter les champs magnétiques pour obtenir un dipôle magnétique horizontal équivalent. Le point d'alimentation peut être situé sous le résonateur diélectrique ou peut être connecté à un ruban à sa périphérie comme illustré dans la Figure 3.22. Le couplage maximal est obtenu en optimisant la forme et la longueur du stub (longueur de la ligne sous le résonateur diélectrique) [30]. Le niveau du couplage peut être maîtrisé par la position latérale du résonateur diélectrique par rapport à la ligne et en utilisant un substrat avec une permittivité différente.

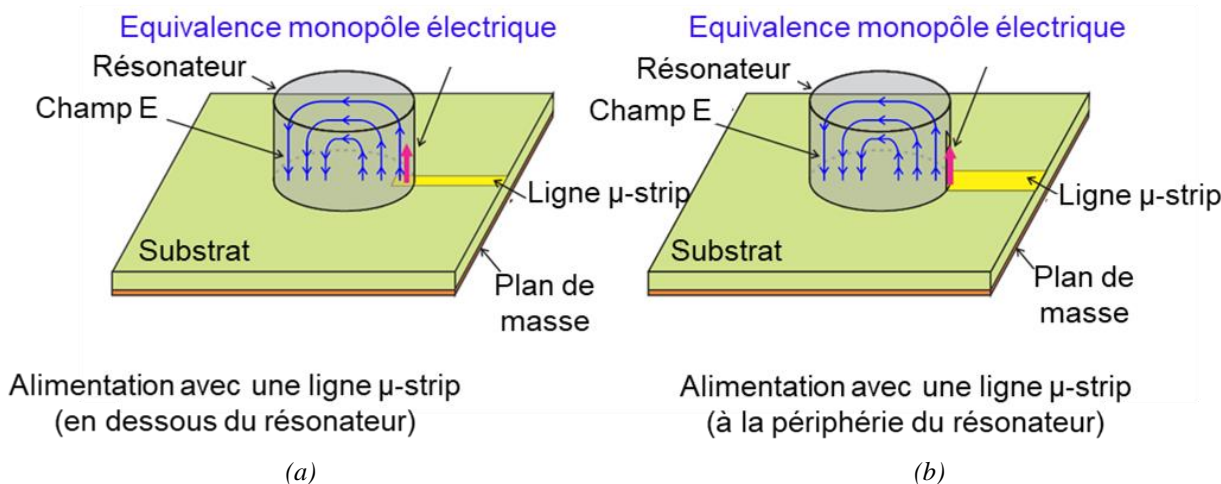


Figure 3.22 : Couplage de la fente au résonateur diélectrique cylindrique pour (a) l'excitation du mode hybride  $HEM_{11\delta}$  et (b) l'excitation du mode  $TM_{01\delta}$ .

En adoptant cette technique d'excitation, on vise l'excitation du mode hybride HEM et des modes TM [31]. L'excitation d'un de ces modes dépendra de la permittivité et des dimensions du résonateur ainsi que son positionnement par rapport à la ligne micro-ruban, présenté dans le paragraphe qui va suivre. *C'est cette technique d'alimentation par ligne microruban qui a été retenue pour nos antennes à résonateur diélectrique.*

Le choix de l'excitation du mode hybride  $HEM_{11\delta}$ , provient de ses propriétés intéressantes vis-à-vis des performances de l'antenne, notamment ses caractéristiques de rayonnement. On retrouve dans la littérature [32 – 35] des travaux pour ce mode démontrant une largeur de bande plus élevée que les autres modes fondamentaux TE et TM ainsi qu'un gain et une efficacité plus élevés.

#### II.1.2.4 Modes HEM et TM

Hormis les relations (1) et (3), générales pour les modes  $TM_{nmp}$   $HEM_{nmp}$ , la fréquence de résonance des modes fondamentaux  $TM_{01\delta}$  et  $HEM_{11\delta}$  peut être déterminée de façon analytique comme dans [23] à partir des relations suivantes :

- Pour le mode  $HEM_{11\delta}$  :

$$k \cdot a = \frac{6,324}{\sqrt{\epsilon_r + 2}} 0,27 + 0,36 \frac{a}{2d} + 0,02 \left( \frac{a}{2d} \right)^2 \quad (4)$$

Avec :  $k = \frac{2\pi f_0}{c}$  Où  $f_0$  est la fréquence de résonance du résonateur.

- Pour le mode  $TM_{01\delta}$  :

$$k \cdot a = \frac{\sqrt{3,831^2 + \left( \frac{\pi a}{2d} \right)^2}}{\sqrt{\epsilon_r + 2}} \quad (5)$$

La variation de  $k.a$  en fonction du rapport rayon/épaisseur ( $a/d$ ) d'un résonateur est tracée dans la Figure 3.23 pour trois valeurs de permittivité, entre 10 et 80, et pour les deux modes  $TM_{01\delta}$  et  $HEM_{11\delta}$ . Cette variation indique l'influence des dimensions réelles ( $a/d$ ) du résonateur sur la fréquence de résonance  $f_0$  des modes au travers de la valeur  $k.a$ . Cela nous donne une idée des dimensions du résonateur vis-à-vis de la longueur d'onde ; par exemple, pour un rapport  $a/d \leq 4$ , on voit que  $k.a < 1$  pour  $40 \leq \epsilon_r \leq 80$  ; dans ce cas l'antenne sera considérée électriquement petite. Pour réaliser une telle antenne, il faudra donc disposer d'un diélectrique de permittivité et de dimensions ad-hoc. La Figure 3.23 montre aussi que les valeurs  $k.a$  des modes  $TM_{01\delta}$  et  $HEM_{11\delta}$  se croisent pour les permittivités  $\epsilon' = 40$  et  $\epsilon' = 80$ . Ceci indique que, pour un certain rapport entre rayon  $a$  et épaisseur  $d$  du résonateur, les modes  $TM_{01\delta}$  et  $HEM_{11\delta}$  peuvent se superposer ou avoir des fréquences d'activation assez proches. Il est donc possible de retrouver ces deux modes dans la réponse de l'antenne ; cela ouvre aussi la voie à un élargissement de la bande passante.

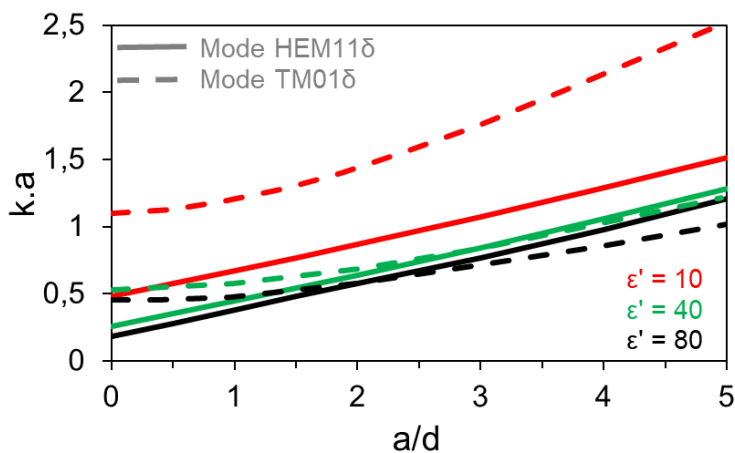


Figure 3.23 : Evolution de ( $k.a$ ) en fonction du ratio dimensionnel ( $a/d$ ) pour les modes  $TM_{01\delta}$  et  $HEM_{11\delta}$  d'un résonateur cylindrique pour trois valeurs de permittivité [23].

### II.1.3 Etude paramétrique en fonction des caractéristiques du résonateur diélectrique

Le résonateur diélectrique constitue l'élément rayonnant d'une ARD, et donc ses caractéristiques, en termes de permittivité, diamètre, épaisseur, ainsi que son degré de couplage à la ligne microruban, ont un impact sur les performances de l'antenne. Ici, les paramètres que nous pouvons modifier sont la permittivité du résonateur, son l'épaisseur et le degré de couplage à la ligne d'alimentation. Le diamètre (ou rayon) du résonateur est imposé par la mise en forme dans des pastilleuses de diamètre 13 et 18 mm.

Pour effectuer ces simulations, nous avons utilisé les données issues de [1], c'est-à-dire que la permittivité des céramiques STLTO peut varier de  $\epsilon' = 83$  ( $x = 0$ ) à  $\epsilon' = 120$  ( $x = 1$ ) et leur épaisseur peut varier, typiquement, de 1 mm à 10 mm. En dessous de 1 mm, le frittage pourra engendrer des surfaces bombées non planes, avec le risque d'un gap d'air sur la ligne microruban, et au-delà de 10 mm, le risque de délaminage et de moindre densité des échantillons est accru.



### II.1.3.1 Positionnement du résonateur sur la ligne microruban

Le positionnement du résonateur par rapport à la ligne micro-ruban est défini par la distance  $D_x$ , qui est la position selon l'axe des  $x$  du centre du résonateur par rapport à l'extrémité de la ligne (Figure 3.24 (a)). Ce positionnement détermine le degré de couplage ou le degré d'adaptation de l'antenne. En variant  $D_x$ , on modifie l'adaptation d'impédance de l'antenne.

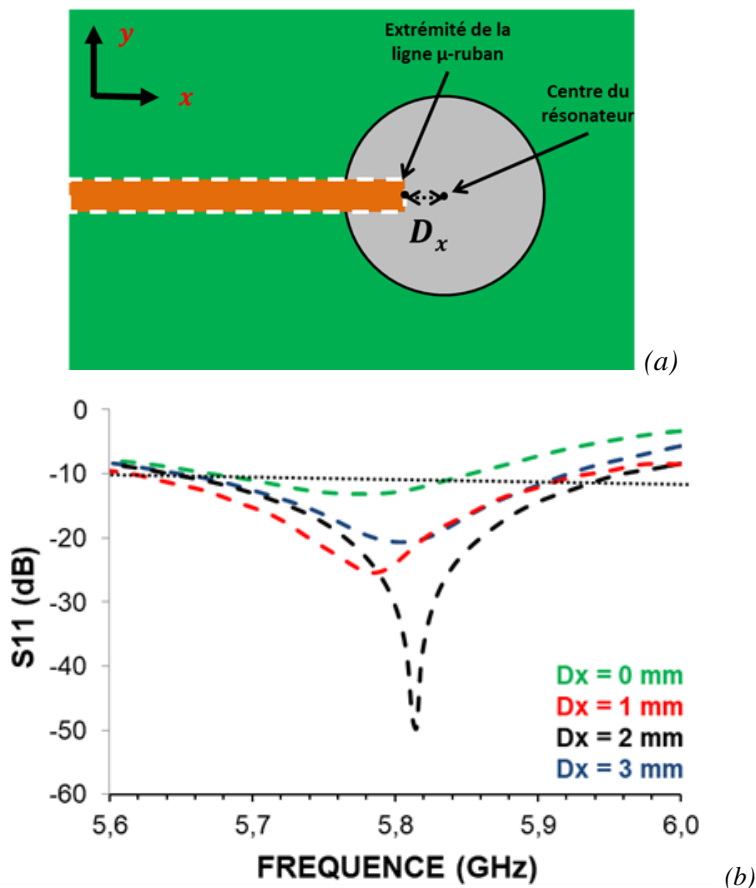


Figure 3.24 : (a) Schéma du résonateur placé sur la ligne micro-ruban et définition de la distance de chevauchement  $D_x$  et (b) simulation du coefficient de réflexion  $S_{11}$  de l'antenne ARD en fonction de  $D_x$  (résonateur de diamètre 16 mm, d'épaisseur 2,32 mm et de permittivité = 83)

La Figure 3.24 (b) montre les résultats de simulation, pour différentes valeurs de  $D_x$ , du coefficient de réflexion  $S_{11}$  d'une ARD dont le résonateur, de permittivité  $\epsilon' = 83$  et d'épaisseur 2,32 mm, est excité à l'aide d'une ligne micro-ruban.

On observe qu'un simple déplacement de quelques millimètres du résonateur suivant l'axe  $x$  est capable de modifier grandement les allures des courbes du paramètres  $S_{11}$  de l'antenne, ce qui veut dire qu'un déplacement de 1 mm peut adapter ou désadapter l'antenne. Ceci constituera un problème technique lors de la réalisation et des mesures des prototypes d'ARD.

### II.1.3.2 Épaisseur du résonateur diélectrique

L'épaisseur du résonateur est également un paramètre primordial afin de cibler une fréquence de résonance donnée. On note que pour une permittivité élevée, la fréquence de résonance devient extrêmement sensible à toute variation des dimensions du résonateur, comme cela avait été observé avec les résultats de caractérisation des échantillons via la cavité

résonante où une variation au niveau de l'épaisseur ou du diamètre de la pastille à tester engendrait un décalage de la fréquence de résonance.

La Figure 3.25(a) présente l'évolution, en fonction de l'épaisseur du résonateur, de la fréquence de résonance simulée d'une ARD dont le résonateur possède une permittivité  $\epsilon' = 83$ , un diamètre de 16 mm, et est placé sur une ligne microruban. On observe que la fréquence de résonance diminue de façon exponentielle avec l'épaisseur : une chute importante est notée entre 1 à 6 mm ; au-delà, la fréquence de résonance se stabilise. L'effet de l'épaisseur sur le coefficient de réflexion  $S_{11}$  de l'ARD est montré en Figure 3.25(b). On remarque que le décalage de la fréquence de résonance est très grand : on passe de 5,4 GHz, pour une épaisseur de 2,6 mm, à 6,4 GHz pour une épaisseur de 2,0 mm, soit une variation d'environ 18 %. La bande passante varie aussi, mais de façon assez légère : elle diminue et devient plus étroite quand l'épaisseur augmente.

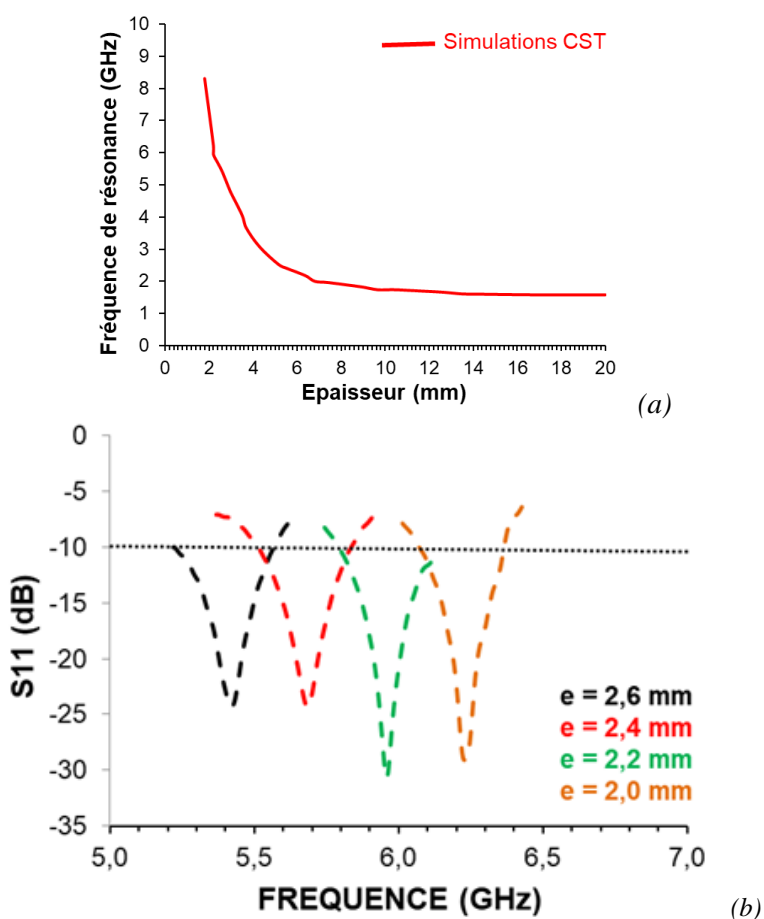


Figure 3.25 : (a) Variation de la fréquence de résonance simulée du mode  $TM_{01\delta}$  et (b) du coefficient de réflexion simulé d'une ARD pour quatre valeurs d'épaisseur du résonateur diélectrique (de diamètre 16 mm et de permittivité = 83).

### II.1.3.3 Permittivité du résonateur diélectrique

La permittivité du résonateur est un paramètre également très important puisqu'il définit la fréquence de résonance. Quand la permittivité augmente, la fréquence de résonance et la bande passante diminuent.

On représente, dans la Figure 3.26(a), la variation de la fréquence de résonance simulée d'une ARD utilisant un résonateur de diamètre 16 mm et d'épaisseur 2,3 mm, et dont la permittivité varie de 5 à 105. On obtient une décroissance exponentielle, avec une variation abrupte de la fréquence de résonance pour une permittivité comprise entre 5 et 60, et, au-delà, la variation s'atténue. Ceci montre que pour, des permittivités élevées, typiquement  $\epsilon' \geq 60$ , leur impact sur la fréquence de résonance de l'antenne est faible. Ceci est conforme aux résultats de simulation du coefficient de réflexion  $S_{11}$  de l'antenne pour trois valeurs de permittivité (78 ; 80 ; 83) comme vu en Figure 3.26(b) : le décalage de la fréquence de résonance est de l'ordre de 1,5 % quand on passe de 5,79 GHz, pour une permittivité de 83, à 5,87 GHz pour une permittivité de 78. On observe également que la bande passante varie en fonction de la permittivité : elle diminue quand la permittivité augmente comme vu aussi dans [19].

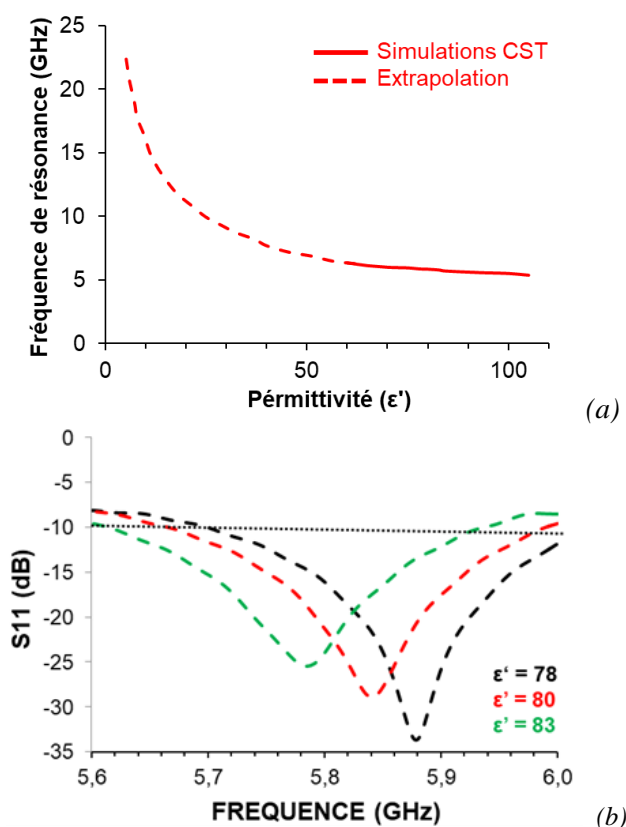


Figure 3.26 : (a) Variation de la fréquence de résonance simulée du mode  $TM_{01\delta}$  d'un résonateur isolé en fonction de sa permittivité et (b) simulation du coefficient de réflexion d'une ARD pour 3 valeurs de la permittivité du résonateur (de diamètre 16 mm et d'épaisseur 2,3 mm).

## II.2 Antenne ARD à base de céramiques STLTO

Nous avons choisi de travailler sur des antennes à résonateur diélectrique cylindrique, alimenté par une ligne micro ruban imprimée sur un substrat diélectrique. Le but de ce travail est de montrer le potentiel des matériaux synthétisés au laboratoire dans des applications antennaires. Nous avons sélectionné les céramiques  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  présentant les plus faibles pertes, c'est-à-dire celles de composition  $x = 0$  et  $x = 0,5$ .

Nous présentons ici les résultats relatifs à l'intégration d'une céramique STLTO de  $x = 0$  déjà synthétisée dans [1], puis nous intégrerons une céramique STLTO de composition  $x = 0,5$ . Le choix de cette dernière composition repose sur ses faibles pertes diélectriques, ainsi que sa permittivité légèrement plus élevée que celle à  $x = 0$  ; ceci pourrait contribuer à une miniaturisation plus marquée.

### II.2.1 Résultats des simulations

Le premier résonateur cylindrique étudié en simulation est celui de composition STLTO  $x = 0$  ; il a un rayon  $R = 7,95$  mm, une épaisseur  $d = 2,34$  mm, est excité par une ligne micro-ruban en cuivre de largeur  $W_f = 7$  mm et de longueur  $L_f = 20$  mm, imprimée sur un substrat Rogers RT5880 ayant les dimensions  $37 \times 30 \times 0,8$  mm<sup>3</sup> (Figure 3.27). Le résonateur STLTO utilisé possède une permittivité  $\epsilon' = 83$  et des pertes  $\tan\delta = 0,005$ . Ce sont les valeurs issues de la mesure en cavité à 3,32 GHz dans [1] mais l'évolution, en fonction de la fréquence, mesurée par sonde coaxiale, a montré que celle-ci ne varie pas, au moins jusqu'à 20 GHz.

Les résultats de l'étude paramétrique en fonction de  $D_x$ , donnés en Figure 3.24(a), indiquent une l'excitation du mode résonant autour de 5,8 GHz avec un bon couplage ( $S_{11}$  inférieur à -15 dB) entre  $D_x = 1$  mm et  $D_x = 3$  mm. On note que le déplacement de la pastille sur l'axe des  $x$  modifie la fréquence de résonance centrale de l'antenne, qui reste cependant proche de 5,8 GHz. Pour  $D_x = 2$  mm, la bande passante est égale à 290 MHz, soit 5 %.

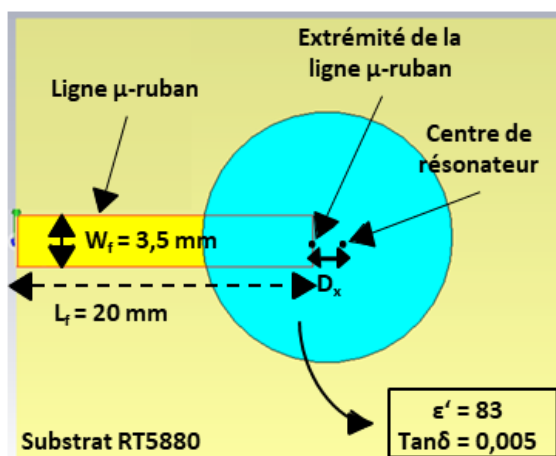


Figure 3.27 : Schéma de la géométrie de l'antenne à résonateur diélectrique avec la composition STLTO  $x = 0$ .

Une deuxième structure d'antenne à résonateur diélectrique a été simulée en utilisant la céramique STLTO de composition  $x = 0,5$ , de permittivité  $\epsilon' = 89$  et de pertes  $\tan\delta = 0,003$ . Ce sont les valeurs issues de la mesure en cavité à 2,98 GHz. On utilise le même substrat ainsi que la même ligne (largeur  $W_f$  et longueur  $L_f$ ) que pour la première antenne. Le résonateur cylindrique STLTO a un rayon  $R = 8,43$  mm et une épaisseur  $d = 2,74$  mm. La simulation du coefficient de réflexion  $S_{11}$  de l'antenne a été menée. Une résonance est observée ( $S_{11} < -10$  dB) entre 4,71 et 4,99 GHz, ce qui résulte en une bande passante de 280 MHz (6 %). Nous voyons donc que la hausse de la permittivité par rapport à la première antenne (de 82 à 89) a bien diminué la fréquence de résonance tout en gardant une bande passante du même ordre de grandeur que celle observée pour la structure simulée à  $x = 0$ .

## II.2.2 Réalisation et mesures

Deux prototypes d'antenne (Figure 3.28) ont été réalisés en utilisant les mêmes dimensions et matériaux que ceux utilisés pour la simulation.

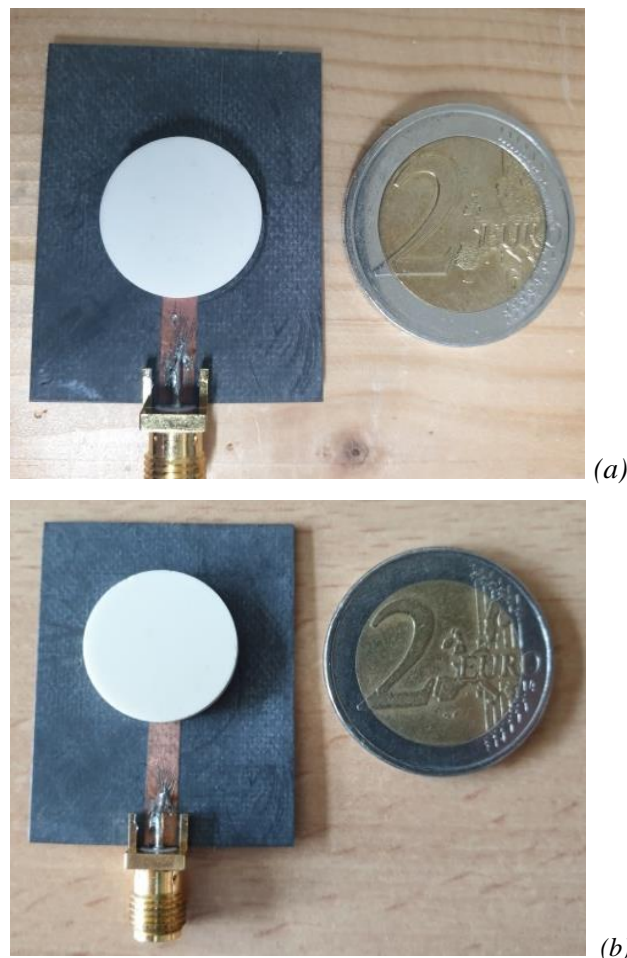


Figure 3.28 : (a) Premier prototype réalisé à base de céramique STLTO de composition  $x = 0$  et (b) deuxième prototype réalisé à base de céramique STLTO de composition  $x = 0,5$ .

La Figure 3.29 montre la mesure expérimentale du paramètre  $S_{11}$  de ces antennes ; ces résultats sont comparés aux simulations. Un très bon accord entre simulation et mesure est noté

pour l'antenne avec la composition  $x = 0$ , alors qu'une faible variation au niveau de l'allure du paramètre  $S_{11}$  est observée pour l'antenne avec la composition  $x = 0,5$ . La structure intégrant la composition  $x = 0$  montre une résonance s'étalant de 5,64 à 5,95 GHz, résultant en une bande passante de 290 MHz, soit 5 %. L'antenne intégrant la composition  $x = 0,5$  montre quant à elle une ou plusieurs résonances entre 4,73 et 4,99 GHz, résultant en une bande passante de 260 MHz, soit 5,35 %.

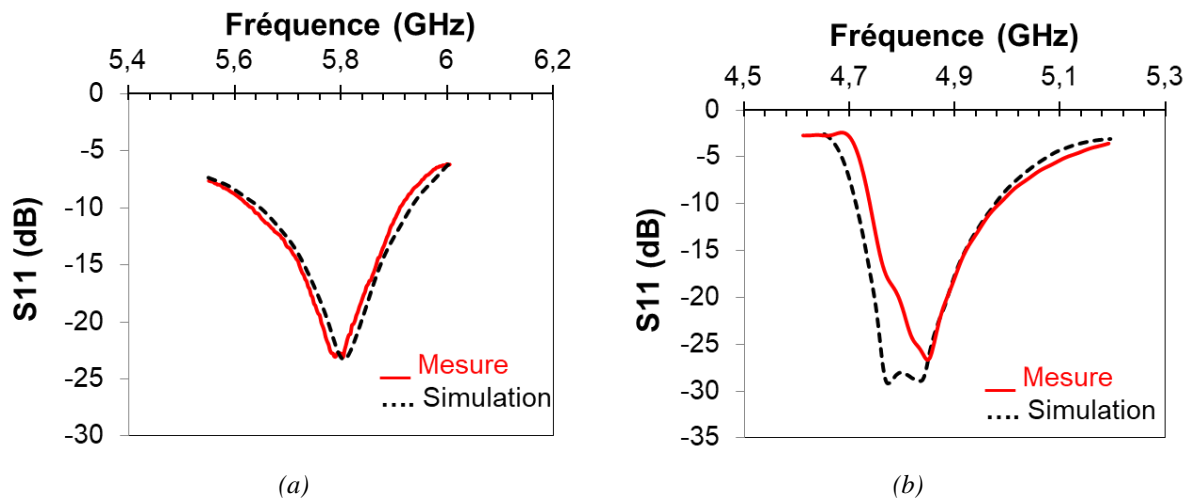


Figure 3.29 : Paramètre  $S_{11}$  simulé et mesuré des antennes à résonateur diélectrique à base de céramiques STLTO de (a) composition  $x = 0$  et (b) composition  $x = 0,5$ .

Les mesures en chambre anéchoïque du diagramme de rayonnement de l'ARD de composition  $x = 0$  montrent un bon accord entre le gain mesuré et celui simulé. Ici, les mesures et les simulations, du champ  $\vec{E}$ , en fonction de l'angle  $\varphi$ , sont présentées pour  $\varphi = 0^\circ$  et  $\varphi = 90^\circ$  (Figure 3.30). Un gain maximal simulé/mesuré de 6,4 dBi, associé à une efficacité maximale simulée de 92 %, et une efficacité maximale mesurée de 79 % sont obtenus.

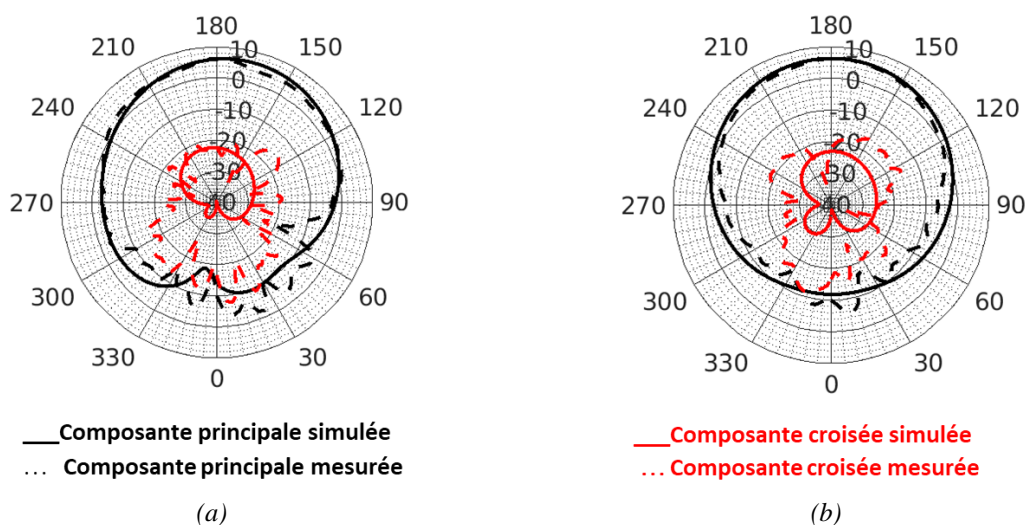


Figure 3.30 : Diagramme de rayonnement (en dB) simulé et mesuré à 5.8 GHz dans le plan E pour (a)  $\varphi = 0^\circ$  et dans le plan H (b)  $\varphi = 90^\circ$ , de l'antenne à résonateur diélectrique utilisant la céramique STLTO de composition  $x = 0$ .

Pour la composition  $x = 0,5$ , les mesures en chambre anéchoïque montrent aussi un bon accord entre le gain mesuré et celui simulé (Figure 3.31). Un gain maximal simulé de 6,2 dBi et

mesuré de 5,8 dBi, associé à une efficacité maximale simulée de 94 %, et une efficacité maximale mesurée de 84 % sont obtenus. On note pour cette antenne une diminution de la fréquence de résonance, en accord avec sa permittivité plus élevée, ce qui correspond bien à une antenne électriquement petite où le rayon du résonateur utilisé ( $a = 8,43 \text{ mm}$ ) remplit la condition de miniaturisation de Wheeler donnée en Chapitre 1 avec, ici :  $k \cdot a = 0,83 < 1$ .

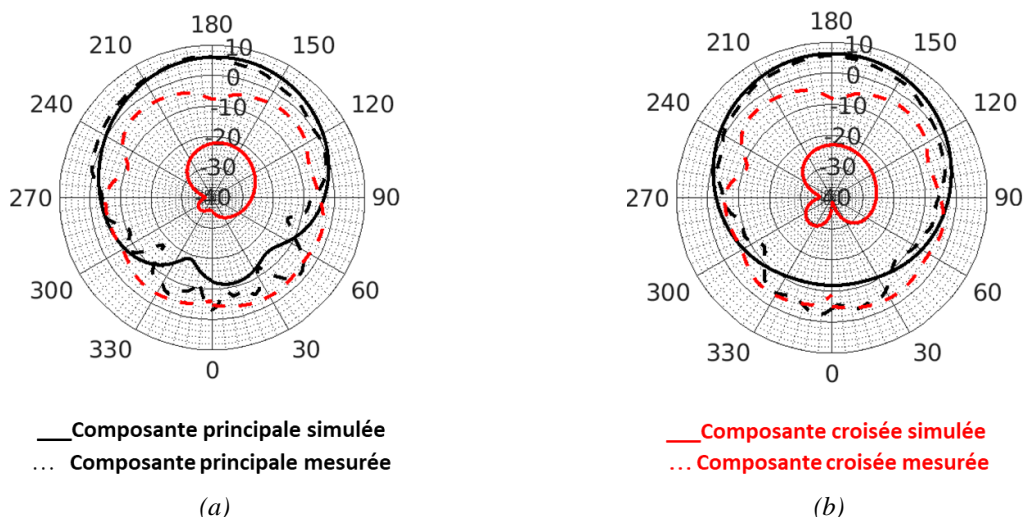


Figure 3.31 : Diagramme de rayonnement (en dB) simulé et mesuré à 4.8 GHz dans le plan E pour (a)  $\varphi = 0^\circ$  et dans le plan H (b)  $\varphi = 90^\circ$ , de l'antenne à résonateur diélectrique utilisant la céramique STLTO de composition  $x = 0,5$ .

L'écart entre les valeurs d'efficacité simulée et mesurée peut-être attribué à une incertitude de mesure au niveau de la chambre de mesure et / ou à des pertes légèrement plus élevées du matériau que celles utilisées pour la simulation. La fiche technique de la chambre anéchoïque indique qu'une erreur sur la mesure du gain de 1 dB sur la bande 1-6 GHz peut se produire. Les pertes diélectriques du matériau, si elles sont légèrement supérieures à la valeur mesurée, peuvent dégrader l'efficacité de l'antenne. Des retro-simulations ont été réalisées pour l'antenne de composition  $x = 0$  afin d'examiner l'impact des pertes diélectriques du résonateur sur l'efficacité totale de l'antenne. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.10 : l'efficacité de l'antenne à 5,8 GHz se situe entre 75 % et 88 % lorsque les pertes  $\tan\delta$  sont entre 0,01 et 0,025. Des mesures de gain et d'efficacité de l'antenne via une autre méthode de mesure, mais aussi de nouvelles mesures diélectriques, sont à envisager afin de vérifier le décalage entre simulation et mesure.

Pertes diélectriques du résonateur $\tan\delta$ @ 5,8 GHz	Efficacité totale de l'antenne $\eta$ (%) @ 5,8 GHz
0,005	92
0,01	88
0,025	75
0,05	60

Tableau 3.10 : Efficacité totale simulée de l'antenne intégrant le matériau STLTO de composition  $x = 0$  en fonction des pertes diélectriques du résonateur.

### II.2.3 Analyse modale

Il existe deux méthodes pour effectuer une étude modale, la première est basée sur les équations analytiques et la deuxième sur les observations expérimentales. Les équations analytiques demandent des conditions aux limites pour qu'elles soient précises : le résonateur doit être isolé et placé sur un plan de masse infini. Dans notre cas, le résonateur réel est placé sur un plan de masse fini ; l'écart entre la valeur de la fréquence de résonance du mode excité et la fréquence de résonance réelle peut parfois dépasser les 10 %. Dans ce cas, la méthode analytique pourrait nous donner un indice sur le mode d'excitation opérant dans le résonateur, mais avec une incertitude variant en fonction de la géométrie du résonateur, de celle de l'antenne, surtout si plusieurs modes sont excités en même temps à des fréquences assez proches. La seconde méthode s'effectue grâce au logiciel CST Microwave Studio car celui-ci donne accès à la distribution des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  à la fréquence de résonance et autour de cette fréquence. Nous sommes donc potentiellement capables de savoir quel mode est excité en observant la cartographie des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  dans les plans équatorial et méridien.

Une étude modale a été réalisée pour chaque antenne. Pour l'antenne avec la composition  $x = 0$ , la carte CST des champs (Figure 3.32) montre une distribution de champ  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  similaire à celle du mode  $HEM_{116}$ . Ces résultats sont en accord avec les distributions des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  théoriques indiquées dans [21] et représentées en gris dans la Figure 3.32.

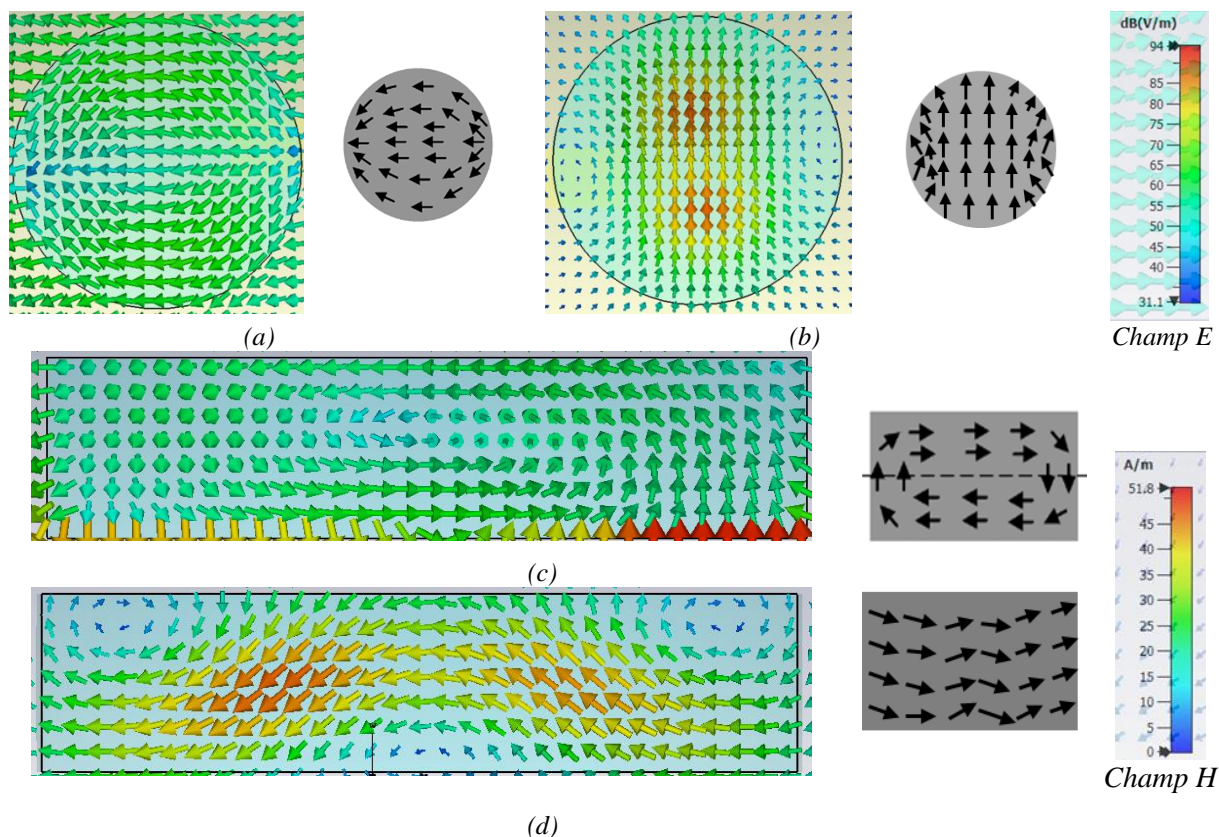


Figure 3.32 : Configurations expérimentales du champ (a)  $E$  dans le plan équatorial, (b)  $H$  dans le plan équatorial, (c)  $E$  dans le plan méridien  $\varphi=90^\circ$ , et (d)  $H$  dans le plan méridien  $\varphi=0$  pour l'antenne à résonateur diélectrique utilisant la céramique STLTO de composition  $x = 0$ .



La Figure 3.33 représente les diagrammes de rayonnement en 3D des deux antennes. Les deux diagrammes montrent un rayonnement directif dans la direction de l'axe z des antennes, avec l'absence de creux dans l'axe principal de rayonnement.

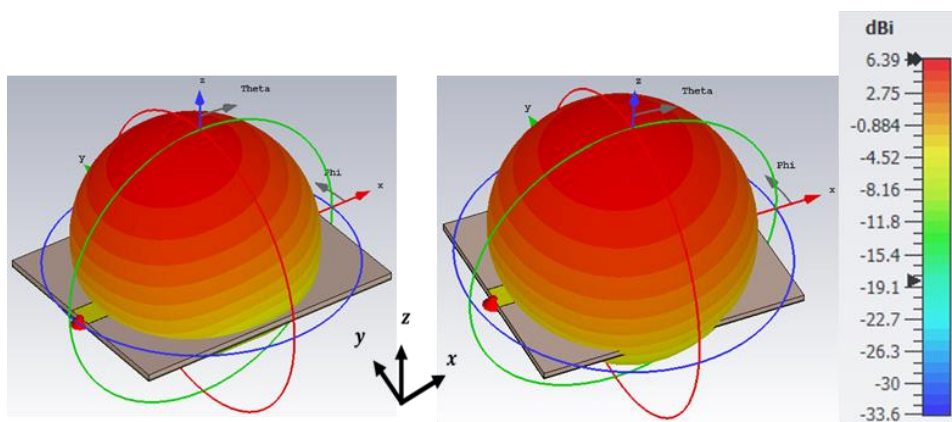


Figure 3.33 : Diagrammes de rayonnement en 3D : (a) de l'antenne de composition  $x = 0$  à 5,8 GHz et (b) de l'antenne de composition  $x = 0,5$  à 4,85 GHz.

En comparant ces résultats expérimentaux en termes de diagramme de rayonnement avec ceux cités dans la littérature, on retrouve des diagrammes similaires dans [36] où l'excitation d'un résonateur diélectrique cylindrique se fait avec une ligne micro-ruban. La raison pour laquelle on excite le mode  $HEM_{11\delta}$  est liée à la bande passante relativement large et à son efficacité plus élevée par rapport aux autres modes fondamentaux. D'autres travaux ont déjà démontré la présence du mode  $HEM_{11\delta}$  en se basant à la fois sur la distribution des champs ( $\vec{E}$  et  $\vec{H}$ ) et au diagramme de rayonnement, les exemples sont détaillés dans [34] et [37 – 39]. On peut donc affirmer, pour l'antenne de composition  $x = 0$ , que le mode excité à 5,8 GHz est bien un mode hybride.

Pour l'antenne de composition  $x = 0,5$ , on identifie le mode  $HEM_{11\delta}$  rayonnant entre 4,77 et 4,99 GHz. Mais on note aussi l'excitation d'un mode d'ordre supérieur entre 4,72 et 4,77 GHz qui pourrait être attribué à un mode quasi- $TM_{210}$  ; en effet, ce mode présente les mêmes propriétés de rayonnement en termes de diagramme de rayonnement que le mode  $HEM_{11\delta}$  [40][41][48] et [49]. La composante principale de rayonnement préserve les mêmes propriétés de rayonnement tout au long de la bande passante de l'antenne ; la seule différence par rapport au mode hybride se manifeste en une composante croisée plus importante mais qui garde des valeurs négatives. Une comparaison entre les diagrammes de rayonnement en 3D (Figure 3.34) montre des valeurs de gain assez proches (5,83 dBi pour le mode  $TM_{210}$  vs. 6,2 dBi pour le mode  $HEM_{11\delta}$ ). La carte des champs dans le plan équatorial indique la différence entre les 2 modes excités.

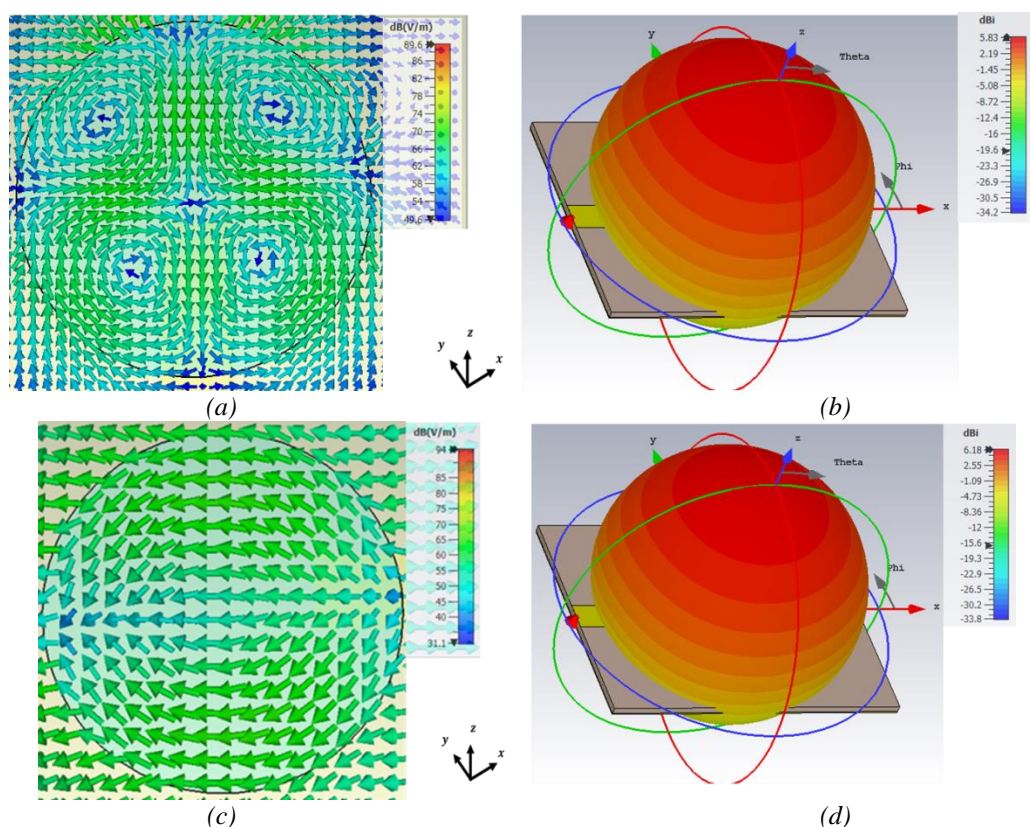


Figure 3.34 : (a) Distribution du champ électrique dans le plan équatorial à 4,77 GHz et (b) diagramme de rayonnement 3D associé au mode  $TM_{218}$  à 4,77 GHz, (c) distribution du champ électrique dans le plan équatorial à 4,88 GHz et (d) diagramme de rayonnement 3D associé au mode  $HEM_{118}$  à 4,88 GHz.

Nous avons montré en Figure 3.23 l'évolution théorique du paramètre  $k.a$  des modes  $HEM_{118}$  et  $TM_{218}$  en fonction du rapport dimensionnel ( $a/d$ ) du résonateur. Les deux modes ont tendance à se croiser pour une permittivité supérieure ou égale à 40 ; ceci peut donc justifier théoriquement l'observation expérimentale sur notre antenne de l'excitation des deux modes à des fréquences proches.

### II.3 Discussion : comparaison aux résultats de la littérature

Les résultats obtenus sur des ARD à base de céramiques STLTO peuvent être comparés à des structures ARD de la littérature réalisées avec des résonateurs diélectriques de même forme cylindrique ayant des valeurs de permittivité ( $82 < \epsilon' < 97$ ) proches de celles utilisées ici et/ou couplées avec la même technique d'excitation. Les caractéristiques de ces ARD [42 – 47] sont résumées dans le Tableau 3.11.

Il montre que nos résultats sont similaires à ceux de la littérature. Il souligne que nos ARD présentent un très bon compromis entre dimensions, fréquence de fonctionnement, gain et bande passante. Nos antennes à résonateur diélectrique cylindrique offrent une bonne adaptation d'impédance associée à des bandes passantes autour de 290 MHz et conviennent à

de nombreuses applications pratiques utilisant des antennes à bas profil (low-profile) pour des communications sans fil à courte portée.

Forme géométrique	Rayon (mm)	Épaisseur (mm)	$f_{\text{Résonance}}$ (GHz)	$\epsilon'$	Méthode d'excitation	BP (%)	Gain (dB)	Réf
Cylindrique	12,5	2	4,18	82	$\mu$ -ruban	3,6	5	[44]
Rectangulaire	28 x 28	4,6	5,2	90	$\mu$ -ruban	4,8	4,1	[45]
Rectangulaire	3,8 x 8,4	7,6	3	70	$\mu$ -ruban	-	5	[43]
Cylindrique	5,2	9,12	2,6	96,7	Sonde	1,5	-	[46]
Cylindrique	7,1	6,57	3,76	82	Sonde	1,2	-	[42]
Cylindrique (ces travaux)	7,95	2,32	5,8	83	$\mu$ -ruban	5	6,4	
Cylindrique (ces travaux)	8,43	2,74	4,85	89	$\mu$ -ruban	6	5,8	

Tableau 3.11 : Caractéristiques d'ARD avec des matériaux diélectriques ayant des permittivités dans la gamme de celles du matériau STLTO utilisé dans notre étude.

Par contre, le matériau STLTO ne peut pas offrir des caractéristiques optimales comme celles des diélectriques purs [47] adaptés pour atteindre des caractéristiques stables en température, car le matériau STLTO est un ferroélectrique. En particulier, le coefficient de température de STLTO  $x = 0$  (i.e.  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ) a été mesuré à 490 ppm/° autour de 3 GHz, valeur intrinsèquement élevée car la permittivité des composés ferroélectriques *varie* avec la température. De plus, les diélectriques purs présentent des facteurs de qualité  $Q_{xf}$  élevés, comme pour le composé TTB  $\text{Ba}_4\text{Nd}_{9.3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  [47], présentant un  $Q_{xf}$  de 10000 GHz et ayant des permittivités similaires aux nôtres. Ici, les compositions STLTO  $x = 0$  et  $x = 0,5$  offrent des facteurs  $Q_{xf}$  entre 660 et 1315 GHz. Ce dernier est cependant proche de celui du matériau ferroélectrique  $\text{Sr}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  intégré dans une ARD [42]. Par ailleurs, certains auteurs comme S. Keyrouz *et al.* [6] et Sebastian *et al.* [7] soulignent que les matériaux avec des facteurs de qualité de l'ordre de 20 à 2000 conviennent pour les applications d'ARD. La Figure 3.28 démontre aussi qu'une permittivité qui varie en fonction de la température (par exemple de 83 à 78) ne décale pas de manière drastique la fréquence de résonance. Tout ceci souligne que les compositions paraélectriques STLTO  $x = 0$  et  $x = 0,5$ , présentant des permittivités modérées et de faibles pertes, sont potentiellement de bons candidats pour les ARD compactes à bas profil.

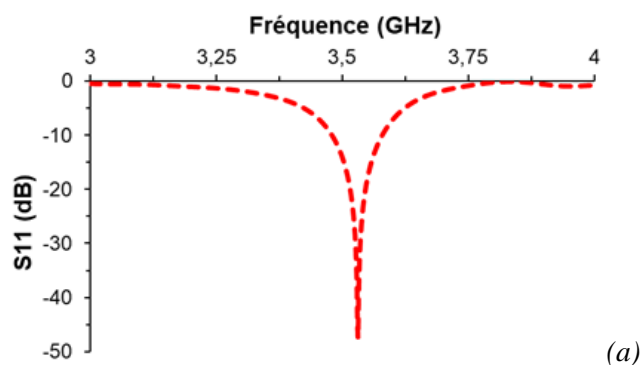
### III. CONCLUSION

Ce chapitre vient de présenter les travaux que j'ai effectué sur la synthèse de poudre, la réalisation et la caractérisation de céramiques perovskites et TTB et leur intégration dans des antennes compactes.

Des mesures complémentaires à 2 MHz ont confirmé que les phases présentant les plus faibles pertes diélectriques du système STLTO  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  sont celles de compositions  $x \leq 1$ . Elles ont été choisies pour être intégrées dans des antennes de type antenne à résonateur diélectrique (ARD).

Les poudres STLTO  $x = 0 ; 0,5 ; 1$  ont été synthétisées par méthode haute température et la densification des céramiques réalisée par frittage traditionnel à haute température sous air. La caractérisation diélectrique à quelques GHz a confirmé le caractère faibles pertes des matériaux. La caractérisation en température en hautes fréquences a permis de déterminer un coefficient de température minimal  $\tau_F = 490 \text{ ppm}/^\circ$  pour le composé  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  ( $x = 0$ ). Ce dernier présente une permittivité  $\epsilon' = 83$  et des pertes  $\tan\delta = 5.10^{-3}$  à 3,32 GHz. Cette composition a fait l'objet du premier démonstrateur ARD, conçu, réalisé et mesuré ; il montre une résonance entre 5,64 et 5,95 GHz, résultant en une bande passante de 5 %, son gain est de 6,4 dBi et son efficacité maximale mesurée de 79 %. Une miniaturisation accrue a été obtenue en utilisant la céramique de composition  $x = 0,5$  montrant une permittivité légèrement plus élevée ( $\epsilon' = 89$ ). L'antenne rayonne entre 4,73 et 4,99 GHz, résultant en une bande passante de 260 MHz, soit 5,35 %. Son gain maximal est de 5,8 dBi, associé à une efficacité maximale de 84 %. Ces résultats expérimentaux, en accord avec les simulations, valident l'utilisation des matériaux STLTO comme diélectriques faibles pertes pour une application antennaire, notamment ARD.

Par ailleurs, nous avons développé des céramiques de type bronze de tungstène quadratique (TTB). Nous avons synthétisé les poudres et réalisé les céramiques des compositions  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  et  $(\text{Sr,L a})(\text{Ta,Ti})_2\text{O}_6$ . A 10 kHz, elles présentent les permittivités  $\epsilon' = 100$  et  $\epsilon' = 156$ , respectivement. Elles se distinguent surtout par des pertes très faibles, de l'ordre de quelques  $10^{-4}$  à 10 kHz. A 3,47 GHz, les pertes de la céramique  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  sont égales à  $4.10^{-3}$  et son coefficient de température  $\tau_F = 195 \text{ ppm}/^\circ$ . Ces informations augurent d'un fort potentiel pour l'intégration dans une ARD. Des premières simulations ont été effectuées (Figure 3.35).



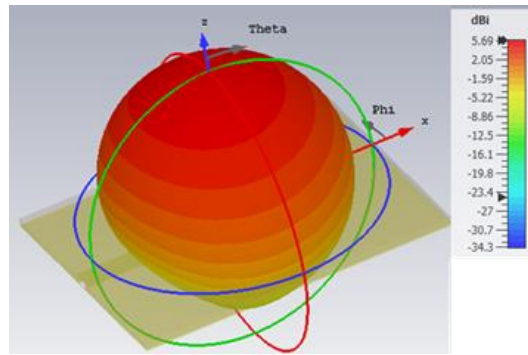


Figure 3.35 : (a) Coefficient de réflexion  $S_{11}$  et (b) diagramme de rayonnement en 3D de l'antenne réalisée à partir du matériau TTB  $SrTa_2O_6$ .

Les résultats de simulation pour une ARD de résonateur STLTO TTB (rayon = 8,4 mm, épaisseur = 4,85 mm) ont montré un rayonnement à 3,57 GHz, avec une bande passante de 110 MHz (3%). Ce rayonnement est dû à l'excitation du mode hybride  $HEM_{12\delta}$ , et on note un gain maximal de 5,7 dBi associé à une efficacité totale > 90 %. La réalisation et la mesure de l'antenne doivent être maintenant finalisées.

## REFERENCES

- [1] Florent Marlec. Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ . Thèse en Electronique de l'Université Rennes 1, x octobre 2018. [\(NNT : 2018REN1S024\)](#). [\(tel-01917556\)](#)
- [2] Jerzy Krupka, Krzysztof Derzakowski, Bill Riddle, James Baker-Jarvis, A Dielectric Resonator for Measurements of Complex Permittivity of Low Loss Dielectric, 1999.
- [3] E J Vanzura, R G Geyer and M D Janezic, The NIST60-millimeter diameter cylindrical cavity resonator: performance evaluation for permittivity measurements, Natl Inst. Stand. Technol. Technical Note 1354, 1993.
- [4] V.V. Komarov, V.V. Yakovlev, Modeling-assisted perturbation technique for measurement of permittivity, Saratov Technical State University, Polytekhnikeskaya St. 77, Saratov 410054, Russia, Worcester Polytechnic Institute, 100 Institute Rd., Worcester, MA 01609.
- [5] Mohamad Haydoura, Caractérisation diélectrique basses et hautes fréquences de céramiques et films minces ferroélectriques pour applications en électronique et télécommunication; Master 2 Recherche Physique et Instrumentation; Université de Bretagne Occidentale, 2018.
- [6] S. Keyrouz, D. Caratelli, Dielectric Resonator Antennas: Basic Concepts, Design Guidelines, and Recent Developments at Millimeter-Wave Frequencies, International Journal of Antennas and Propagation 2016 (2016) ID 6075680. <https://doi.org/10.1155/2016/6075680>.
- [7] M. Sebastian, R. Ubc. H. Jantunen, Low-loss dielectric ceramic materials and their properties, July 2015, International Materials Reviews 60(7):1743280415Y.000 DOI: [10.1179/1743280415Y.0000000007](https://doi.org/10.1179/1743280415Y.0000000007)
- [8] Ju-Young KIM, Young-Il Kim, Local structure and dielectric behavior of tetragonal tungsten bronzes  $\beta$ - $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  and  $\beta'$ - $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ . Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan. 123 (2015) 419-422. 10.2109/jcersj2.123.419.
- [9] Stephan Regnery, Reji Thomas, Peter Ehrhart, Rainer Waser, SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> thin films for high-K dielectric applications grown by chemical vapor deposition on different substrates, Journal of Applied Physics. 97. (2005) 10.1063/1.1873033.
- [10] Eunhye Lee, Cheol-Hee Park, Daniel P. Shoemaker, Maxim Avdeev, Young-Il Kim, Crystal structure analysis of tungsten bronzes  $\beta$ - $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  and  $\beta'$ - $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  by synchrotron X-ray and neutron powder diffraction, Journal of Solid State Chemistry, Volume 191, 2012, Pages 232-238, ISSN 0022-4596, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.047>.
- [11] V.P. Sirotkin, S.P. Sirotkin, Russ. J. Inorg. Chem. 38 (1993) 992.
- [12] E. Bayer and R. Gruehn, Z. Anorg. Allg. Chem., 511, 176184 (1984).
- [13] Fang, Liang & Zhang, Hui & Yuan, R. & Dronskowski, Richard. (2004). Characterization and dielectric properties of  $\text{Sr}_4\text{La}_2\text{Ti}_4\text{M}_6\text{O}_{30}$  (M=Nb, Ta) ceramics. Journal of Materials Science Materials in Electronics. 15. 699-701. 10.1023/B:JMSE.0000038926.83018.df.
- [14] G. Drossos, Wu, and L. E. Davis. THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF CYLINDRICAL DIELECTRIC RESONATOR ANTENNAS Department of Electrical Engineering and Electronics University of Manchester Institute of Science and Technology Manchester M60 1QD, United Kingdom.
- [15] S A.LONG, M Z. McALLISTER, AND L C.SHEN, The resonant cylindrical dielectric cavity Antenna, IEEE Transactions on antennas and propagation, Vol. AP-31, MAY 1983.
- [16] Rajesh K. Mongia\* and Prakash Bhartia, Dielectric Resonator Antennas-A Review and General Design Relations for Resonant Frequency and Bandwidth, Rivived Ocroher 22, 1993; revised Marrh I, 1994.

- [17] L. Huitema, T. Monediere, Dielectric Materials for Compact Dielectric Resonator Antenna Applications, <https://doi.org/10.5772/50612>.
- [18] K.M. Luk, K.W. Leung, Dielectric Resonator Antennas. Electronic & Electrical Engineering Research Studies.
- [19] S. Keyrouz, D. Caratelli, Dielectric resonator antennas: basic concepts, design guidelines, and recent developments at millimeter-wave frequencies, Int. J. Antennas Propag. 2016 (2016) 1–20, <https://doi.org/10.1155/2016/6075680> ID 6075680.
- [20] Oliveira, P.W.S., Pires Junior, G.F.M., Sales, A.J.M., Rodrigues, H.O., & Sombra, A.S.B.. (2017). Experimental and numerical investigation of the microwave dielectric properties of the MgTiO<sub>3</sub> ceramic matrix added with CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications, 16(2), 403-418. <https://doi.org/10.1590/2179-10742017v16i2794>
- [21] D. Kajfez, A. W. Glisson and J. James, "Computed Modal Field Distributions for Isolated Dielectric Resonators," in IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, vol. 32, no. 12, pp. 1609-1616, Dec. 1984, doi: 10.1109/TMTT.1984.1132900.
- [22] Thèse de Ahmed Benomar, Etude des Antennes à Résonateurs Diélectriques: Application aux Réseaux de Télécommunications, Soutenue le 06-06-2015 à Limoges en cotutelle avec l'Université Abou Bekr Belkaid (Tlemcen, Algérie).
- [23] Aldo Petosa, "Dielectric Resonator Antenna Handbook", Artech House, Incorporated, 2007
- [24] Rectangular dielectric resonator antenna, Electronics letters 17<sup>th</sup> March 1983 Vol. 19 No. 6
- [25] Rajesh Kumar Mongia, Member, IEEE, and Apisak Ittipiboon, Member, IEEE. Theoretical and Experimental Investigations on Rectangular Dielectric Resonator Antennas. IEEE TRANSACTIONS ON ANTENNAS AND PROPAGATION, VOL. 45, NO. 9, SEPTEMBER 1997.
- [26] M. H. Neshati and Z. Wu. Theoretical and Experimental Investigation of Probe-fed Rectangular Dielectric Resonator Antennas. Electrical & Electronics Engineering Dept., UMIST, Manchester M60 1QD, UK.
- [27] A. Petosa, A. Ittipiboon, Y. M. M. Antar, D. Roscoe and M. Cuhaci, "Recent advances in dielectric-resonator antenna technology," in *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, vol. 40, no. 3, pp. 35-48, June 1998, doi: 10.1109/74.706069.
- [28] Kwok-Wa Leung, Kwai-Man Luk, K. Y. A. Lai and Deyun Lin, "Theory and experiment of an aperture-coupled hemispherical dielectric resonator antenna," in *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 43, no. 11, pp. 1192-1198, Nov. 1995, doi: 10.1109/8.475090.
- [29] H. Raggad , M. Latrach , T. Razban and A. Gharsallah . Cylindrical dielectric resonator antennae fed by a stair slot in the ground plane of a microstripline. 978-1-4244-6051-9/11/\$26.00 ©2011 IEEE.
- [30] Microstrip transmission line excitation of dielectric resonator antennas, Electronic letters, 1<sup>st</sup> septembre 1988 Col. 24 No.
- [31] Muhammad Faiz Alam. Dielectric Resonator Antennas (DRA) for satellite and body area network applications. Other. Université Paris-Est, 2012. English. [\(NNT : 2012PEST1057\)](#). [\(tel-00795292\)](#)
- [32] Santhosh, Saranga Mohan, Manjula R, Avvaru Srinivasulu, Performance Estimation of Cylindrical Dielectric Resonant Antenna, International Journal of Recent Technology and Engineering (IJRTE)ISSN: 2277-3878, Volume-8 Issue-5, January 2020.
- [33] N. Yang, K. W. Leung and N. Wu, "Pattern-Diversity Cylindrical Dielectric Resonator Antenna Using Fundamental Modes of Different Mode Families," in IEEE Transactions on

Antennas and Propagation, vol. 67, no. 11, pp. 6778-6788, Nov. 2019, doi:10.1109/TAP.2019.2922873.

[34] D. Guha, A. Banerjee, C. Kumar and Y. M. M. Antar, "Higher Order Mode Excitation for High-Gain Broadside Radiation From Cylindrical Dielectric Resonator Antennas," in IEEE Transactions on Antennas and Propagation, vol. 60, no. 1, pp. 71-77, Jan. 2012, doi: 10.1109/TAP.2011.2167922.

[35] Guha, Debatosh & Gupta, Poulomi & Kumar, Chandrakanta. (2015). Dualband Cylindrical Dielectric Resonator Antenna Employing HEM<sub>11d</sub> and HEM<sub>12d</sub> Modes Excited by New Composite Aperture. IEEE Transactions on Antennas and Propagation. 63. 433-438. 10.1109/TAP.2014.2368116.

[36] Hamza, VK & Yohannan, Jaimon & Mathew, Tijo. (2006). Microstripline fed Cylindrical Dielectric Resonator Antenna with a Coplanar Parasitic Strip. Progress In Electromagnetics Research. 60. 10.2528/PIER05121301.

[37] Guha, Debatosh & Gupta, Poulomi & Kumar, Chandrakanta. (2015). Dualband Cylindrical Dielectric Resonator Antenna Employing HEM<sub>11d</sub> and HEM<sub>12d</sub> Modes Excited by New Composite Aperture. IEEE Transactions on Antennas and Propagation. 63. 433-438. 10.1109/TAP.2014.2368116.

[38] A. Sharma, G. Das, P. Ranjan, N. K. Sahu and R. K. Gangwar, "Novel Feeding Mechanism to Stimulate Triple Radiating Modes in Cylindrical Dielectric Resonator Antenna," in IEEE Access, vol. 4, pp. 9987-9992, 2016, doi: 10.1109/ACCESS.2016.2633361.

[39] Vikas Mahore, Namrata Sahayam, Dual band cylindrical DRA with carbon Nano Tube, International research journal of engineering and technology (IRJET), Volume: 05 Issue : 11/ Nov 2018.

[40] Ludiyati, Hepi & Suksmono, Andriyan & Munir, Achmad. (2014). TM Wave Mode Analysis of Circular Dielectric Resonator with Anisotropic Permittivity. Progress in Electromagnetics Research Symposium.

[41] Tadjalli, A. & Sebak, A. & Denidni, Tayeb. (2006). Resonance frequencies and far field patterns of elliptical dielectric resonator antenna: Analytical approach. Progress in Electromagnetics Research - paper - PROG ELECTROMAGN RES. 64. 81 - 98. 10.2528/PIER06060602.

[42] S. Parida, S.K. Rout, V. Subramanian, P.K. Barhai, N. Gupta, V.R. Gupta, Structural, microwave dielectric properties and dielectric resonator antenna studies of Sr(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, Journal of Alloys and Compounds, Volume 528, 2012, Pages 126-134, ISSN 0925-8388

[43] O. Lehmus, J. Ollikainen and P. Vainikainen. Characteristics of half-volume DRAs with different permittivities. 0-7803-5639-x199/510.0001 999 IEEE.

[44] K. W. Leung, K. Y. Chow, K. M. Luk, and E. K. N. Yung, Low-Profile Circular Disk DR Antenna of Very High Permittivity Excited by a Microstrip line. IEEE Electronics Letters, 33, 12, June 1997, pp. 1004 - 1005.

[44] Zhen Peng, Hong Wang, Xi Yao, Dielectric resonator antennas using high permittivity ceramics, Ceramics International, Volume 30, Issue 7, 2004, Pages 1211-1214, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/1.1016/j.ceramint.2003.12.079>.

[45] F.R. Hsiao, C. Wang, K.L. Wong, T.W. Chiou, Broadband very-high-permittivity dielectric resonator antenna for WLAN application. IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium (IEEE Cat. No.02CH37313), San Antonio, TX, USA, 2002, pp. 490-493 vol.4.

[46] Zhen Peng, Hong Wang, Xi Yao, Dielectric resonator antennas using high permittivity ceramics, Ceram. Int. 30 (7) (2004) 1211-1214, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.079> ISSN 0272-8842.



[47] I- M. Reaney, D. Iddles, Microwave Dielectric Ceramics for Resonators and Filters in Mobile Phone Networks, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 2063-2072. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01025.x>.

[48] Z. Iqbal and M. Pour, "Grating Lobe Reduction in Scanning Phased Array Antennas With Large Element Spacing," in *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 66, no. 12, pp. 6965-6974, Dec. 2018, doi: 10.1109/TAP.2018.2874717

[49] Mukherjee, Biswajeet & Patel, Pragati & Mukherjee, Jayanta. (2020). A review of the recent advances in dielectric resonator antennas. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*. 34. 1-64. 10.1080/09205071.2020.1744484.

## **CHAPITRE 4**

# **CROISSANCE ET DEPOT DE COUCHES MINCES OXYNITRURES ET OXYDES DU SYSTEME (Sr,La)-(Ta,Ti)-O-N.**



Le Chapitre 4 va présenter nos résultats expérimentaux concernant l'élaboration et la caractérisation de différents types de couches minces (Sr,La)-(Ta,Ti)-O-N. A la suite de la synthèse des céramiques perovskites ferroélectriques de la solution solide  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ , notre volonté a été de synthétiser ces composés sous forme de films minces car ceux-ci présentent trois avantages par rapport à une céramique massive. Tout d'abord par leur épaisseur faible, les tensions électriques d'activation de l'accordabilité de la permittivité sont faibles. Les films minces peuvent être de faibles dimensions et permettent donc une intégration du matériau dans des dispositifs ultra-miniatures. Enfin des états de cristallisation différents de celui de la phase thermodynamiquement stable peuvent éventuellement être atteints, agissant ainsi sur les propriétés du matériau.

Notre objectif est d'obtenir des couches minces oxydes perovskites STLTO ferroélectriques présentant une accordabilité à température ambiante leur permettant d'être intégrées dans des antennes agiles en fréquence. Pour cela, nous avons procédé au dépôt de couches minces par pulvérisation magnétron RF réactive d'une cible  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  de composition  $x = 1,65$ , cette composition ayant été choisie car c'est celle qui présente la plus forte accordabilité en céramique [1].

Le verrou réside dans la non-stœchiométrie cationique des couches oxydes issues de ces dépôts, comme vu dans [1]. Les couches présentent en effet une forte déficience en strontium avec des rapports Sr/Ta  $\sim 0,5$  au lieu du Sr/Ta = 1 désiré pour le composé perovskite. Pour y remédier, nous utilisons le concept de recuit de couches minces à partir de deux types de couches : des couches oxynitrures (Sr,La)(Ta,Ti) $\text{O}_2\text{N}$  déposées sous atmosphère azotée Ar + N<sub>2</sub> et des couches oxydes déficitaires en oxygène déposées sous Argon pur, qui présentent toutes les deux un rapport Sr/Ta = 1. Notre but est de produire, par recuit thermique sous air statique ou dynamique, un matériau de type perovskite oxyde.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter les films oxynitrures, avec l'optimisation de leurs conditions de dépôt, de recuit et de refroidissement, et les résultats de caractérisation structurale et diélectrique en basses fréquences. Puis nous développerons nos travaux sur les films minces oxydes déposés sous argon pur et recuits sous une atmosphère riche en oxygène. Notre étude du dépôt des couches minces oxydes déposées sous Ar + O<sub>2</sub> sera ensuite présentée. Ces films sont particulièrement intéressants car ils présentent une accordabilité en basses fréquences ; ils ont donc fait l'objet de mesures diélectriques en hautes fréquences.

## I. FILMS MINCES OXYNITRURES

Une cible STLTO de composition  $x = 1,65$  a été utilisée pour le dépôt des couches oxynitrures. Nous nous sommes basés sur certains paramètres issus de [1] : la puissance RF est fixée à  $P_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$ , la pression totale dans le bâti est égale à  $P_{\text{T}} = 29 \text{ mTorr}$  et la température de substrat  $T_{\text{S}} = 800^\circ\text{C}$ . Nous avons fait varier le pourcentage de N<sub>2</sub> lors du dépôt pour obtenir

des films « as-deposited » de bonne qualité, c'est-à-dire non craquelés. En effet, plusieurs films déposés dans [1], sous % N<sub>2</sub> = 25 et % N<sub>2</sub> = 15, étaient endommagés, un arrachage des films se produisant au moment de la sortie de l'échantillon du bâti de dépôt. Cela peut être considéré comme une rupture de film suite à une relaxation des contraintes, due à la différence des coefficients de dilation thermique du film et du substrat. Nous présentons, dans la suite, les séries de dépôts effectués sous %N<sub>2</sub> < 10 pour lesquelles nous avons obtenu des films oxynitrures stables et non arrachés. L'étude des recuits des couches oxynitrures a ensuite été effectuée en variant le type du recuit, sa température et sa durée, l'épaisseur des films déposés, et en proposant deux nouvelles méthodologies.

## I.1 Recuits ex-situ (dans un four ATG)

Le terme ex-situ signifie que les couches minces sont déposées dans le bâti de dépôt et ensuite recuites dans un four externe. Ici, est utilisé un four d'Analyseur Thermo-Gravimétrique (ATG) car il présente l'avantage de pouvoir réguler finement la vitesse ( $V_R$ ) de montée ou descente en température, la température ( $T_R$ ) et la durée ( $t_R$ ) du recuit ; les recuits sont effectués sous pression atmosphérique statique d'air.

La Figure 4.1 montre tout d'abord le profil ATG d'une poudre SrTaO<sub>2</sub>N oxynitrure chauffée sous air ; on observe une augmentation, puis une perte de masse. Comme étudié dans [2] et [3], l'augmentation de masse entre 400°C et 1000°C est caractéristique de l'oxydation de l'oxynitrure et de la rétention dans sa maille de diazote moléculaire. L'oxydation se poursuit ensuite et mène à une perte totale de l'azote occasionnant la perte de masse observée. La Figure 4.1 nous renseigne aussi sur l'effet de la vitesse de montée en température sur ces processus : on observe que l'augmentation de masse s'effectue à partir de 490°C pour  $V_R = 1^\circ\text{C}/\text{minute}$ , alors qu'elle commence à 685°C pour  $V_R = 10^\circ\text{C}/\text{minute}$ . Il nous faut donc adopter une vitesse de montée en température lente pour engendrer l'oxydation des films à basse température, cette dernière étant requise pour empêcher la dégradation des échantillons.

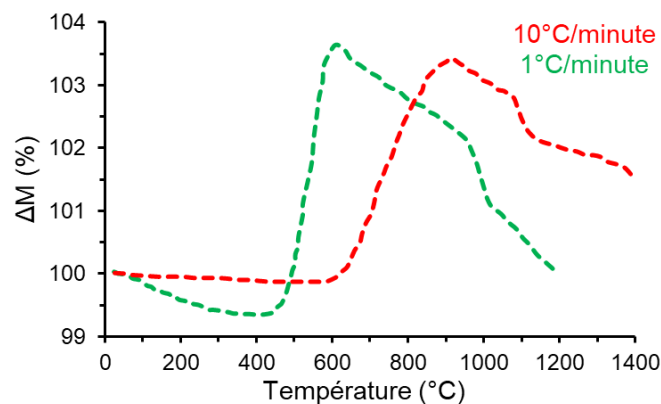


Figure 4.1 : Analyse thermogravimétrique sous air statique d'une poudre oxynitrure SrTaO<sub>2</sub>N avec des vitesses de montée en température de 1°C/minute et de 10°C/minute.

Pour cette série d'échantillons (Tableau 4.1) (notés FSLTTO, F pour film), on dépose des couches minces oxynitrures ayant une épaisseur autour de 650 nm. On précise que les films

sont tous déposés et refroidis sous un pourcentage de diazote, %N<sub>2</sub> = 10. Un premier film constitue notre échantillon de référence et est nommé « as-deposited ». Il présente une stœchiométrie en strontium correcte avec un ratio Sr/Ta = 0,98 très proche de 1 et une teneur en azote de 20,5 %<sub>at.</sub>. Entre 10 et 100 kHz, sa permittivité est élevée ( $\epsilon' \sim 700$ ), ainsi que ses pertes diélectriques ( $\tan\delta = 0,25$ ). Il ne présente aucune accordabilité. En réalité, les mesures sous champ ne tiennent plus après l'application de quelques kV/cm.

Pour les recuits, nous avons procédé, sur substrats MgO et NbSTO, à deux sortes de recuits : un recuit à température « moyenne » (600°C et 550°C) pendant un temps court (4 h) et un recuit à température « basse » (500°C et 450°C) pendant un temps long (20h et 40 h). Nous avons mené sur Saphir un recuit très long (60 h) à température encore plus basse (350°C).

T <sub>R</sub> (°C)	Couche	Durée de recuit	Sr/Ta	% <sub>at</sub> N	$\epsilon'$	$\tan\delta$
<b>As-deposited</b>	FSTLTO-143	-	0,98	20,5	700	0,25
<b>600</b>	FSTLTO-145	4 h	1,07	7,0	-	-
<b>550</b>	FSTLTO-147	4 h	1,01	8,5	-	-
<b>500</b>	FSTLTO-141	20 h	0,93	9,0	60	0,1
<b>450</b>	FSTLTO-153	40 h	1,02	14,0	65	0,018
<b>350</b>	FSLTTO-182	60 h	1	19,0	-	-

Tableau 4.1: Paramètres de recuit des couches FSTLTO d'épaisseur 650 nm déposées sous Ar+N<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique et caractéristiques chimiques et diélectriques à 10 kHz des couches.

### I.1.1 Recuits « Moyenne Temperature »

Nous avons souhaité, avec cette première série de recuits, reproduire les résultats obtenus dans [1]. Les couches recuites à T<sub>R</sub> = 600°C et T<sub>R</sub> = 550°C pendant 4 heures conservent toutes deux une stœchiométrie correcte en cations avec des rapports Sr/Ta proches de 1 (Tableau 4.1). On note que la teneur en azote après recuit chute de moitié par rapport au film référent « as-deposited ». Il reste bien de l'azote dans les films après recuit.

La Figure 4.3 présente les diagrammes DRX des échantillons déposés sur Nb : SrTiO<sub>3</sub>. On observe pour le film « as-deposited » des pics intenses indexés selon des plans (00*l*) d'une phase oxynitride isotype à SrTaO<sub>2</sub>N (JCPDS 79-1311, Annexe 1), ce qui signifie que ce film est orienté selon son axe  $\vec{c}$  (aligné sur l'axe  $\vec{c}$  du substrat). On observe ensuite que l'augmentation de la température du recuit provoque une baisse de l'intensité des pics, qui correspond à une amorphisation du film [4] peu marquée à T<sub>R</sub> = 550 °C et très marquée à T<sub>R</sub> = 600 °C. Les films recuits conservent cependant leur orientation  $\vec{c}$ . Cette orientation peut être quantifiée par le calcul du facteur de Lotgering F<sub>L</sub> ([5], relation 7 Chapitre 2) qui compare l'orientation d'un film par rapport à un matériau orienté aléatoirement (poudre). Ici, le film « as-deposited » est fortement orienté (F<sub>L</sub> = 0,996) ; le film recuit à T<sub>R</sub> = 550°C affiche un F<sub>L</sub> = 0,968, alors que pour T<sub>R</sub> = 600°C, F<sub>L</sub> = 0,796.

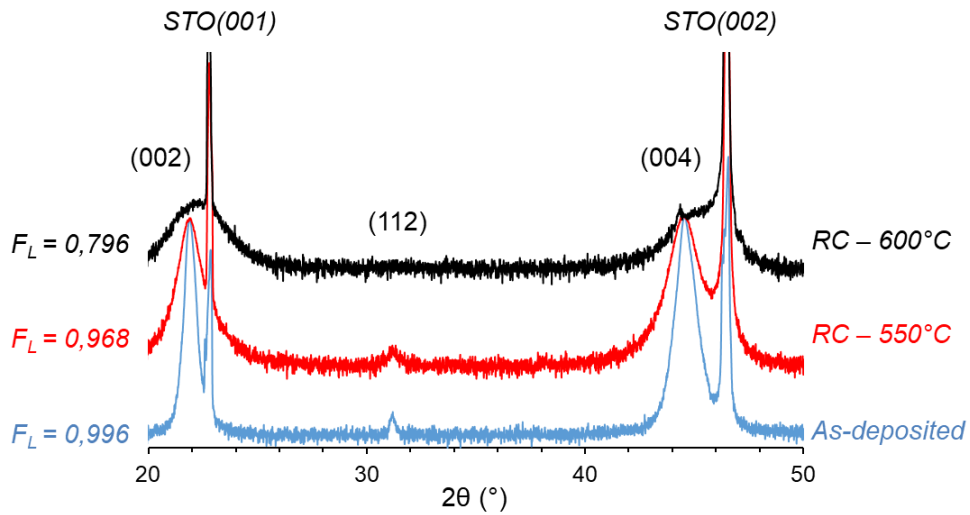


Figure 4.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces FSTLTON, déposées par pulvérisation cathodique sur Nb-SrTiO<sub>3</sub> à T<sub>S</sub> = 800°C, avant (« as-deposited ») et après recuit ex-situ (RC) pendant 4 heures à 600°C et 550°C.

La Figure 4.2 montre la morphologie de surface, vue par MEB, des différentes couches. On observe une surface lisse pour le film référent « as-deposited ». Les surfaces des films recuits sont endommagées pour T<sub>R</sub> = 550°C, avec des craquelures pour T<sub>R</sub> = 600°C signifiant que le film s’est partiellement arraché de la surface du substrat.

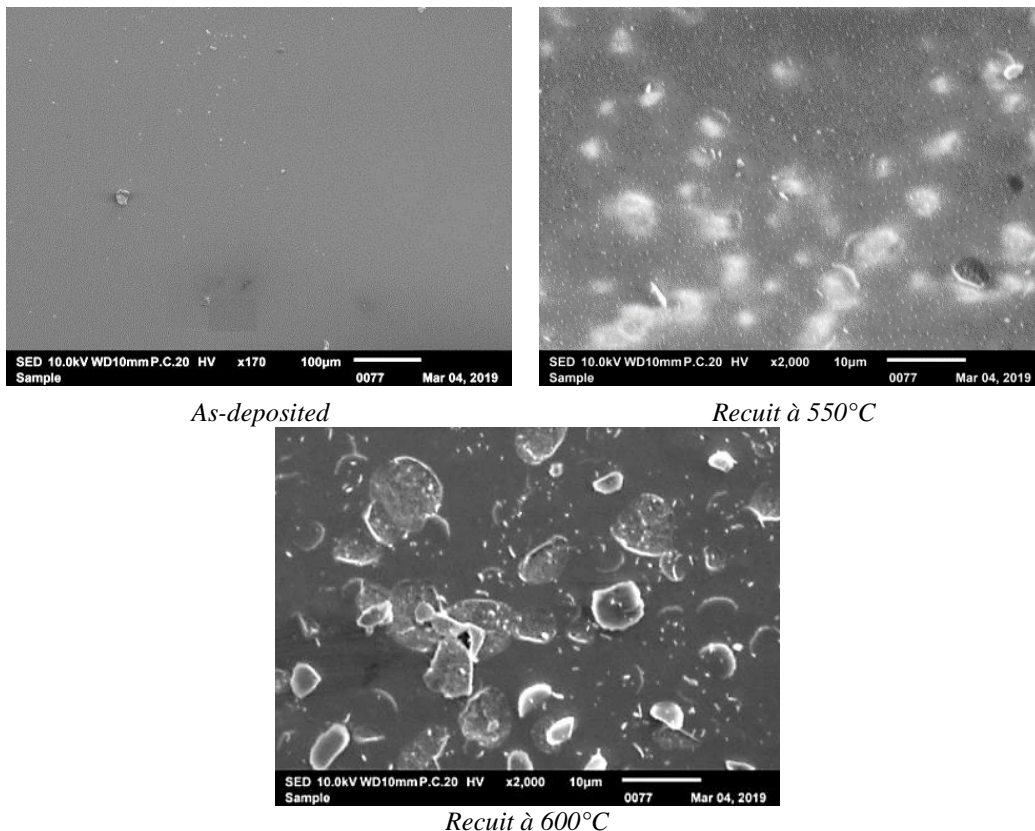


Figure 4.2 : Morphologies de surface observées par MEB des couches minces FSTLTON, déposées par pulvérisation cathodique sur Nb-SrTiO<sub>3</sub> à T<sub>S</sub> = 800°C, avant (« as-deposited ») et après recuit ex-situ.

Ceci engendre un problème pour la mesure diélectrique car les plots de métallisation peuvent ne pas recouvrir une surface « normale » du film ; les mesures diélectriques n’ont donc pas été effectuées sur ces films endommagés et recuits à température « moyenne ».

Bien qu’endommagé, nous avons pu effectuer des mesures de spectroscopie micro-Raman (collaboration Institut de Physique de Rennes, Alain Moréac, IR) sur le film recuit à  $T_R = 600^\circ\text{C}$ , ainsi que sur le film « as-deposited » et un substrat MgO nu ; leurs spectres pour le signal de l’azote sont donnés en Figure 4.3. Ces mesures ont pour but d’identifier la nature chimique de l’azote résiduel dans les films oxynitrides recuits.

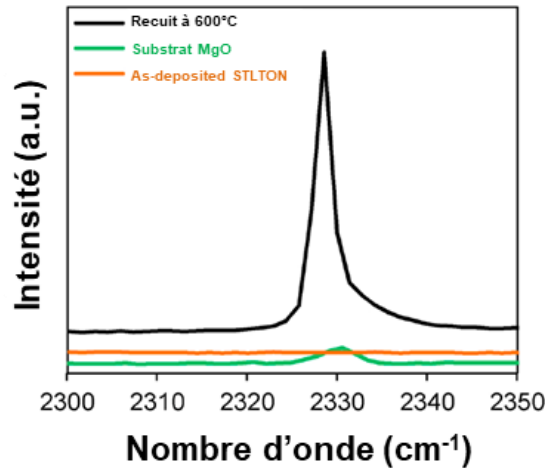


Figure 4.3 : Spectres Raman du substrat MgO nu, du film FSLITON « as-deposited » et du film recuit sous air à  $600^\circ\text{C}$ .

Tout d’abord, nous constatons qu’aucun pic n’est visible pour le film d’oxynitride « as-deposited ». Le signal à  $2331\text{ cm}^{-1}$  détecté sur MgO correspond à la présence de molécules adsorbées  $\text{N}_2$  sur la surface du substrat [6]. Deux signaux sont observés pour le film recuit à  $600^\circ\text{C}$  : un épaulement faiblement intense à  $2331\text{ cm}^{-1}$  et un signal à  $2328\text{ cm}^{-1}$ . Le premier correspond au  $\text{N}_2$  adsorbé sur la surface du film, tandis que la seconde correspond à des molécules  $\text{N}_2$  ( $\text{N}\equiv\text{N}$ ) piégées dans une matrice oxyde du film comme précédemment rapporté sur poudres d’oxynitride partiellement oxydées [2–3] et [7]. La présence d’une phase intermédiaire caractérisée par ces paires azote-azote  $\text{N}\equiv\text{N}$  dans les composés oxynitrides partiellement oxydés est démontrée ici sur couches minces pour la 1<sup>ère</sup> fois.

### I.1.2 Recuits « Basses Températures »

Au vu des résultats de la série précédente mettant en évidence un endommagement des échantillons, nous avons décidé de diminuer la température de recuit à  $500^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$  et de prolonger le temps de recuit à 20 heures, puis à, 40 heures sur  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  et jusqu’à 60 heures sur saphir. Ce substrat a été choisi car il induit une structure polycristalline des films, moins propice à la relaxation brutale des contraintes et donc à l’arrachage des couches ; le saphir



présente en effet un désaccord de maille de - 15,41 %, plus fort que MgO (- 4,43 %) et Nb:SrTiO<sub>3</sub> (3,06 %).

Le recuit à  $T_R = 500^\circ\text{C}$  pendant 20 h engendre une perte d'azote conséquente avec une teneur en azote finale égale à 9 %<sub>at.</sub> (Tableau 4.1). Le recuit à  $T_R = 450^\circ\text{C}$  pendant 40 h engendre une perte d'azote modérée avec une teneur en azote finale égale à 14 %<sub>at.</sub>. Les deux films gardent un ratio Sr/Ta proche de 1.

Les films recuits présentent des diagrammes DRX similaires à celui du référent oxynitruure (Figure 4.5). Les films restent orientés avec des facteurs de Lotgering supérieurs à 0,94 et qui diminuent quand la température de recuit augmente. On note une baisse d'intensité des pics après 20 h de recuit à  $T_R = 500^\circ\text{C}$  associée à un élargissement notable.

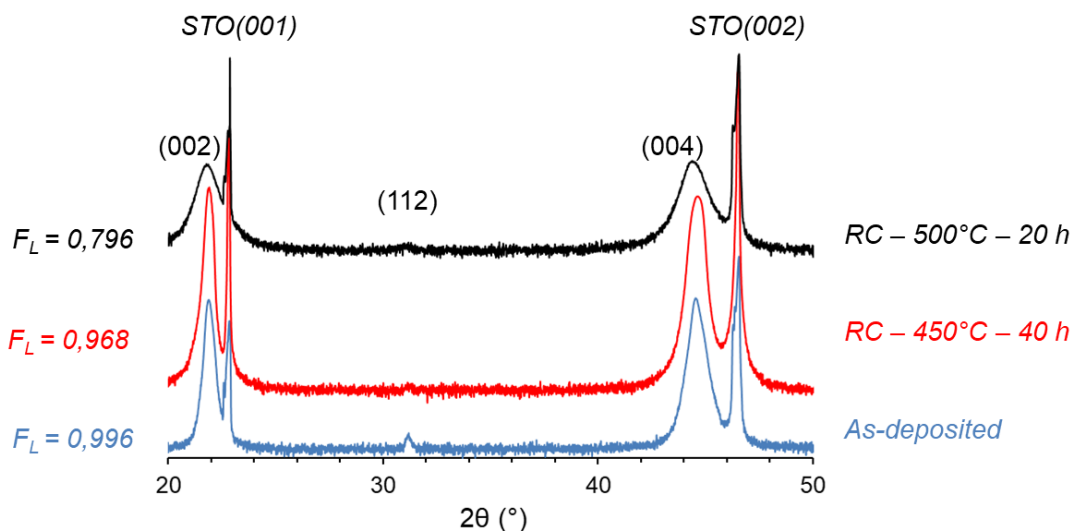
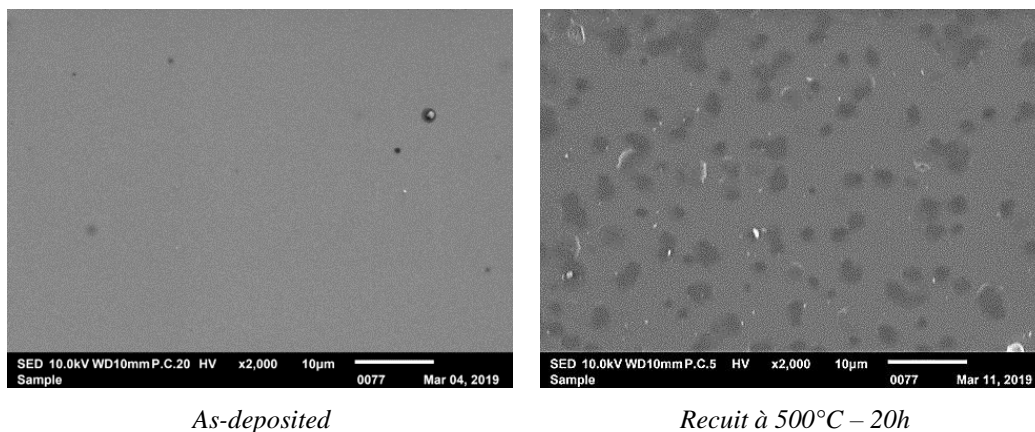


Figure 4.5: Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces FSTLTON, déposées par pulvérisation cathodique sur Nb-SrTiO<sub>3</sub> à  $T_S = 800^\circ\text{C}$ , avant (« as-deposited ») et après recuit ex-situ (RC). Sont également indiqués à gauche les valeurs du facteur d'orientation de Lotgering des films.

Les photos MEB (Figure 4.4) montrent une surface lisse, identique à celle de départ, pour le film recuit à  $T_R = 450^\circ\text{C}$  pendant 4 heures, et une surface légèrement endommagée pour le film recuit à  $T_R = 500^\circ\text{C}$ .



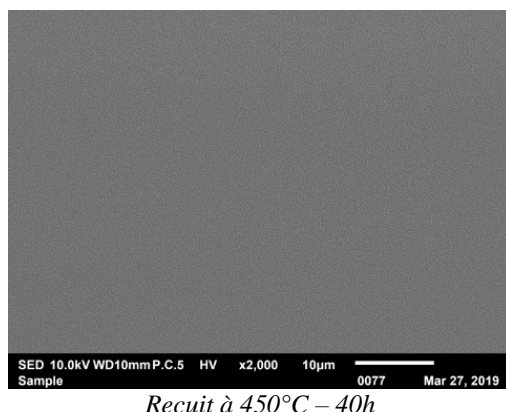


Figure 4.4 : Morphologies de surface observées par MEB des couches minces FSTLTON, déposées par pulvérisation cathodique sur Nb-SrTiO<sub>3</sub> à T<sub>S</sub> = 800°C, avant (« as-deposited ») et après recuit ex-situ.

La permittivité du film recuit à T<sub>R</sub> = 500 °C baisse énormément, de  $\epsilon' = 700$  pour le « as-deposited » à  $\epsilon' = 60$  tandis que les pertes diélectriques diminuent de  $\tan\delta = 0,25$  à  $\tan\delta = 0,1$ . La permittivité du film recuit à T<sub>R</sub> = 450 °C pendant 40 heures est égale à  $\epsilon' = 65$  ; on note une baisse sensible des pertes à  $\tan\delta = 0,018$ . Le recuit long de 40 h à température plus basse (450°C) permet donc une baisse plus importante des pertes diélectriques.

La valeur élevée de la permittivité du film oxynitride « as-deposited », en relation avec des pertes diélectriques également élevées, nous laissent penser que ce film (non – recuit) contient des espèces hautement polarisables. Comme les pertes diminuent lors du recuit sous air des films, on peut supposer que ces défauts sont des lacunes d'oxygène. Ces lacunes sont connues comme créant un courant de fuite selon la réaction présentée dans [7 – 8]. Ainsi, en recuisant les couches oxynitrides sous air à « basse température » de 450°C pendant 40 h, on diminue les pertes diélectriques en comblant les lacunes d'oxygène du matériau « as-deposited », tout en maintenant le caractère oxynitride des couches, caractère attesté par une teneur en azote élevée, par une signature DRX proche de la perovskite oxynitride ABO<sub>2</sub>N (intensités proches et mêmes positions angulaires) et par la surface qui reste lisse. Surtout, les mesures effectuées sur cette série de films recuits déposés sur MgO montrent des valeurs de band-gap de 2,3 eV, ce qui, en addition aux analyses DRX et EDS, indique une signature oxynitride des films. On ne peut pas toutefois pas exclure qu'une faible partie de l'azote résiduel soit constituée de molécules N<sub>2</sub> piégées dans la matrice.

Pour compléter cette série de recuits, des films oxynitrides de faibles épaisseurs (200 et 400 nm) déposés sur Saphir ont subi des recuits à 350°C pendant 60 heures (Tableau 4.2). Rappelons que ce substrat a été choisi pour privilégier une croissance polycristalline des films moins propice à une relaxation des contraintes et un décollement du film. Pour cela, on a aussi privilégié des faibles épaisseurs des films.

$T_R$ (°C)	Couche	Epaisseur (nm)	Durée de recuit	Sr/Ta	% <sub>at.</sub> N	Band-Gap (eV)
As-deposited	FSLTTO - 224	200	-	1	20,0	2,25
350	FSTLTO -224	200	60 h	1	3,0	4,40
350	FSTLTO -182	400	60 h	1	19,0	2,80

Tableau 4.2: Paramètres de recuit des couches FSTLTO d'épaisseur 200 nm et 400 nm déposées sous  $Ar+N_2$  par pulvérisation cathodique et caractéristiques chimiques et diélectriques aux basses fréquences des couches.

Le film de référence présente une signature oxynitride caractérisée par un pic DRX d'orientation à  $31,15^\circ$  attribué à la famille de plans (112) (Figure 4.6) ; il est donc probablement polycristallin. Il possède un band gap de 2,25 eV (Figure 4.7) avec la teneur en azote attendue de 20 %<sub>at.</sub>. Le film recuit d'épaisseur 200 nm présente une très faible teneur en azote (3 %<sub>at.</sub>), probablement de l'azote moléculaire résiduel et en interaction faible avec la matrice oxyde. Son diagramme de rayons X montre un décalage du pic principal du film de  $2\theta = 31,15^\circ$  (avant recuit) à  $2\theta = 32,20^\circ$  (après recuit), cette dernière valeur étant très proche de la position angulaire du pic maximal de la phase  $Sr_2Ta_2O_7$ . Ce décalage est accompagné d'une diminution de l'intensité du pic, ce qui peut indiquer une amorphisation du film. Cet échantillon possède un band-gap de 4,5 eV (il est transparent), ce qui conforte l'idée de la présence de la phase  $Sr_2Ta_2O_7$  dans ce film recuit. Par contre, sur le film d'épaisseur 400 nm, le changement est très faible : le pic à  $2\theta = 31,14^\circ$  perd un peu d'intensité et se décale légèrement vers  $2\theta = 31,20^\circ$ . La teneur en azote du film est quasiment la même que celle du film « as-deposited » (19 %<sub>at.</sub>) et le film recuit possède un band-gap de 2,8 eV. L'oxydation du film est donc, comme attendu, bien meilleure sur film mince que sur film plus épais. Il reste cependant de l'azote dans les deux échantillons.

On note qu'aucun arrachage des films n'a eu lieu suite aux deux recuits (Figure 4.8 pour le film de 200 nm). Malheureusement, aucune mesure diélectrique n'a pu être effectuée sur ces échantillons puisque le saphir est un substrat isolant et nous ne pouvons donc pas disposer d'une structure MIM.

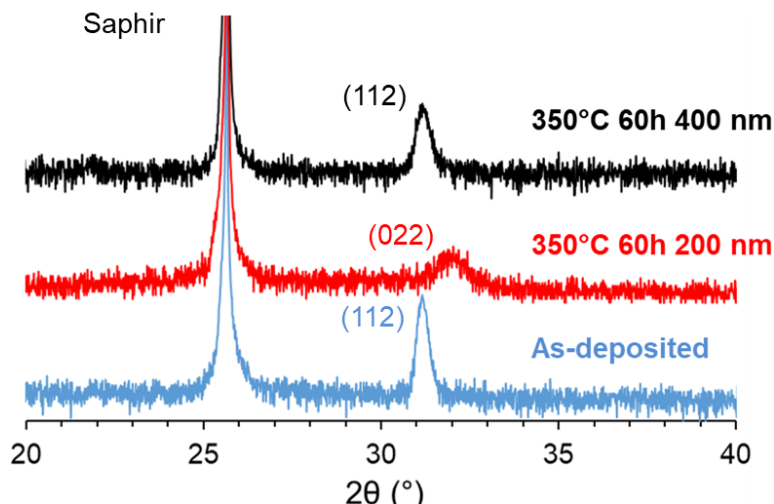


Figure 4.6: Diagrammes de diffraction des rayons X des films minces FSTLTON, déposés par pulvérisation cathodique sur des substrats de Saphir à  $T_s = 800^\circ C$ , avant et après recuit.

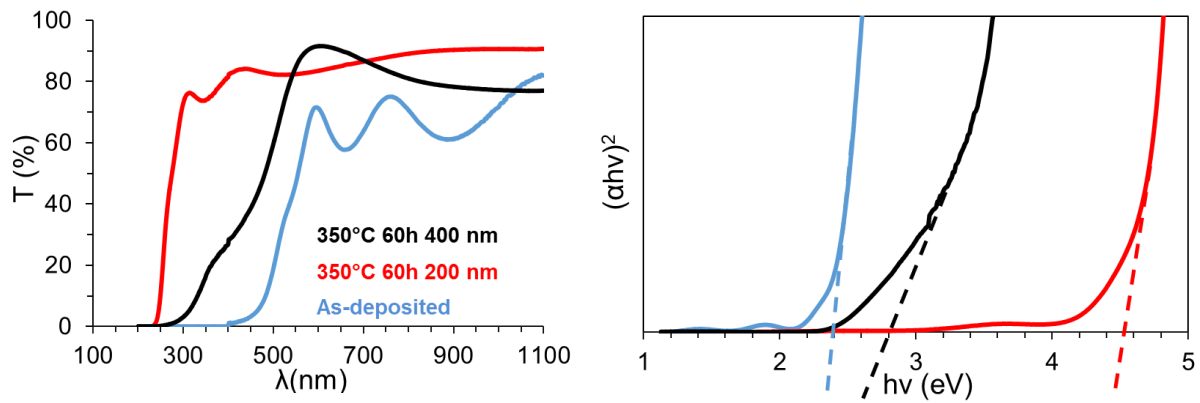


Figure 4.7 : (a) Spectres de transmittance UV-Visible des couches minces FSTLTON, déposées par pulvérisation cathodique sur des substrats de Saphir à  $T_s = 800^\circ\text{C}$ , avant et après recuit et (b) graphes donnant accès au band-gap des films.

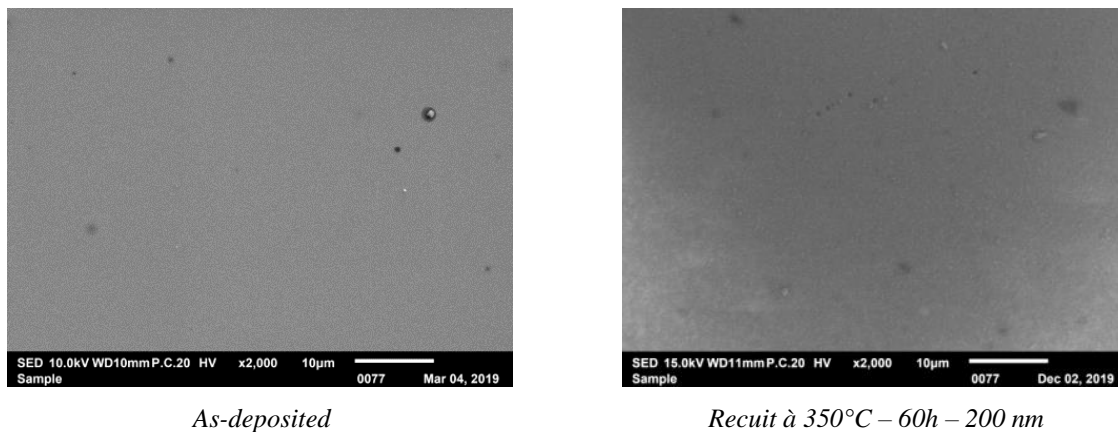


Figure 4.8 : Morphologies de surface observées par MEB des films minces FSTLTON, déposés par pulvérisation cathodique sur des substrats de Saphir à  $T_s = 800^\circ\text{C}$ , avant et après recuit.

### 1.1.3 Refroidissement in-situ sous $\text{O}_2$

Pour poursuivre cette étude, et au vu de l'amélioration des pertes diélectriques après recuit sous air « basse température », nous avons décidé d'étudier l'effet d'un refroidissement dans le bâti de dépôt d'une couche mince oxynitride non pas sous une atmosphère riche en diazote (atmosphère  $\text{Ar} + \text{N}_2$  identique à celle du dépôt), mais sous une atmosphère riche en dioxygène,  $\text{Ar} + \text{O}_2$ . Dans ce qui va suivre, nous présentons donc les résultats de couches minces oxynitrides déposées sous  $\text{Ar} + \text{N}_2$  et refroidies sous  $\text{Ar} + \text{O}_2$ , et cela en variant la vitesse de refroidissement et la pression totale (Tableau 4.3).

Refroidissement	Couche	Vitesse de refroidissement	$P_T$ (mtorr)	% <sub>at</sub> N <sub>film</sub>	Sr/Ta	$\epsilon'$	$\tan\delta$
Sous $\text{N}_2$	As-deposited	$10^\circ/\text{min}$	28	21,0	1,00	460	0,35
Sous $\text{O}_2$	FSTLTO - 225	$10^\circ/\text{min}$	28	18,5	1,00	75	0,02
Sous $\text{O}_2$	FSTLTO - 233	$5^\circ/\text{min}$	28	19,0	1,00	104	0,16
Sous $\text{O}_2$	FSTLTO - 229	$10^\circ/\text{min}$	48	16,0	1,00	61	0,08

Tableau 4.3: Paramètres de recuit des couches FSTLTON d'épaisseur 650 nm déposées sous  $\text{Ar} + \text{N}_2$  par pulvérisation cathodique et caractéristiques chimiques et diélectriques aux basses fréquences des couches.

Le film déposé sous N<sub>2</sub> et refroidit sous O<sub>2</sub> à 10°/min conserve une haute teneur en azote (18,5 %<sub>at.</sub>) très proche de celle du film refroidi sous N<sub>2</sub> (21%<sub>at.</sub>) avec la même vitesse. Ces deux films déposés sur Nb:SrTiO<sub>3</sub> présentent des morphologies de surface lisses (Figure 4.9). Les couches sont stœchiométriques en cations, avec un rapport Sr/Ta de 1. En comparant les diagrammes DRX des échantillons (Figure 4.10), on note qu'ils sont quasiment identiques que ce soit sur MgO ou sur Nb:SrTiO<sub>3</sub>.

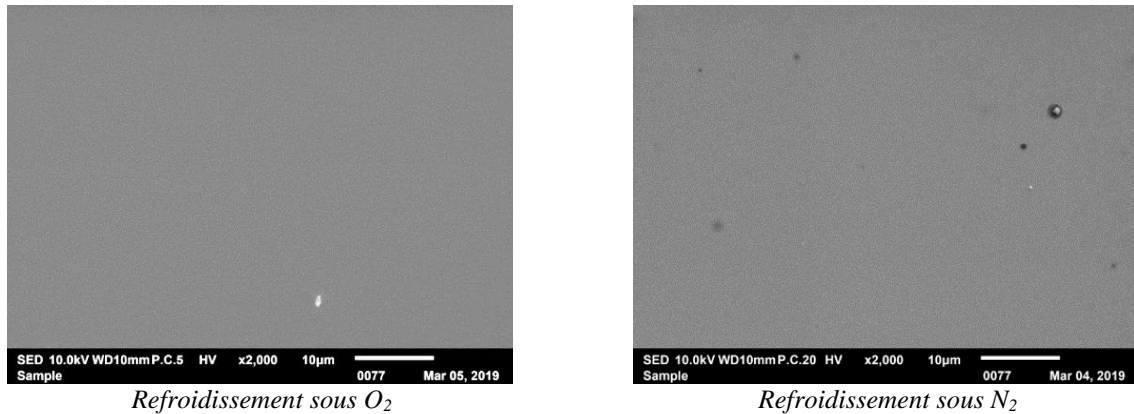


Figure 4.9 : Morphologies de surface observées par MEB des couches minces FSTLTO, déposées par pulvérisation cathodique sur Nb-SrTiO<sub>3</sub> à T<sub>S</sub> = 800°C, et refroidies sous Ar + O<sub>2</sub> et sous Ar + N<sub>2</sub>.

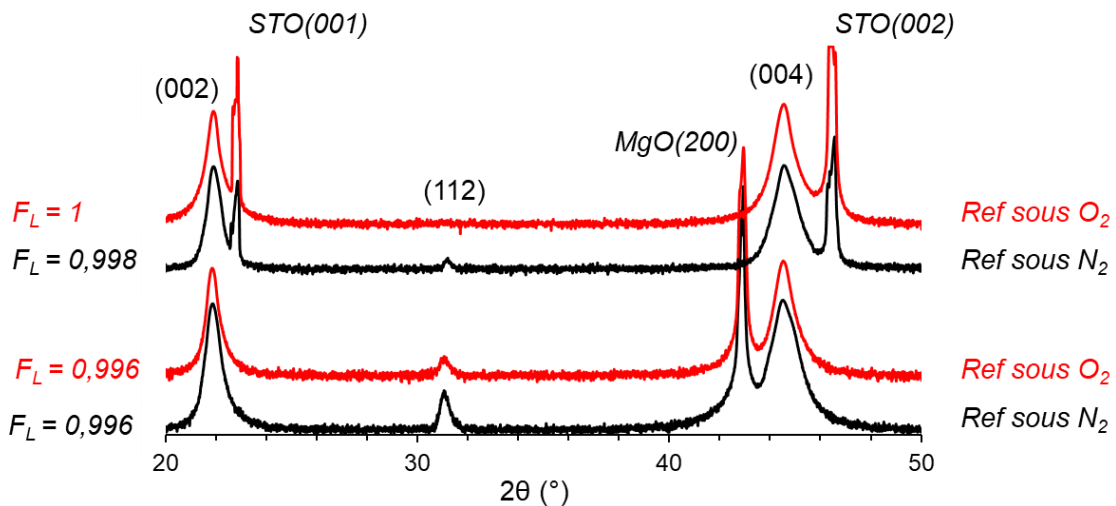


Figure 4.10 : Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces FSTLTON déposées par pulvérisation cathodique sur MgO et Nb-SrTiO<sub>3</sub> à T<sub>S</sub> = 800°C, pour un refroidissement sous O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>.

Les mesures diélectriques à 10 kHz montrent un changement très important des caractéristiques diélectriques avec le refroidissement sous O<sub>2</sub> (Tableau 4.3) : la permittivité s'abaisse de  $\epsilon' = 460$  pour le « as-deposited » à  $\epsilon' = 75$  pour le film refroidit sous O<sub>2</sub> et les pertes diélectriques font de même, de  $\tan\delta = 0,35$  à  $\tan\delta = 0,02$ .

Ces caractéristiques ne sont pas améliorées quand la vitesse de refroidissement est diminuée à 5°/min, au contraire, elles sont plus élevées ( $\tan\delta = 0,16$  et  $\epsilon' = 104$ ). Sans doute, cet échantillon n'est pas optimal. Si la pression totale lors du refroidissement est doublée à 48 mTorr (i.e. si les conditions d'oxydation sont renforcées), on atteint des caractéristiques proches de celles à 28 mTorr.

On peut donc dire que le refroidissement des couches oxynitrures sous O<sub>2</sub> avec une vitesse de 10°C/minute est très bénéfique car il permet de conserver un matériau oxynitrure tout en abaissant fortement ses pertes. On note qu'on atteint un niveau très proche de celui obtenu après un recuit ex-situ à T<sub>R</sub> = 450°C pendant 40 h (tan δ = 0,018). En conséquence, un simple refroidissement in-situ sous dioxygène peut se substituer à un recuit long ex-situ. Finalement, on ne constate aucune accordabilité sur les couches recuites ou refroidies sous O<sub>2</sub> : la permittivité reste constante sous l'application d'un champ électrique (Figure 4.11).

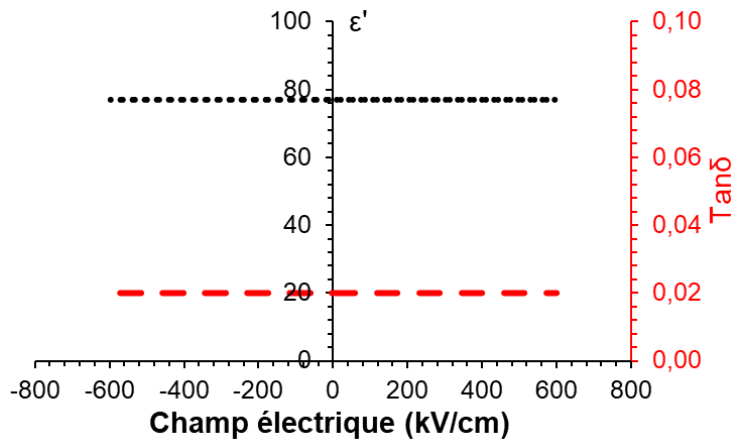


Figure 4.11 : Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction d'un champ appliqué du film oxynitrure FSTLTO-225 refroidi sous Ar+O<sub>2</sub>

En conclusion de ces séries de recuits et de refroidissements, nous pouvons dire que les recuits ex-situ à températures basses et moyennes ne sont pas efficaces pour transformer la phase oxynitrure en une phase oxyde : les films sont parfois endommagés et contiennent toujours de l'azote. Par contre, nous avons mis en évidence qu'un recuit basse température pendant très longtemps et surtout un refroidissement in-situ sous O<sub>2</sub>, sont efficaces pour diminuer les pertes diélectriques des films oxynitrures, en conservant des valeurs de permittivité modérée. Nous sommes peut-être parvenus aux valeurs intrinsèques des composés oxynitrures ; des caractérisations complémentaires, notamment de μ-Raman, seront nécessaires pour statuer sur l'éventuelle présence de diazote moléculaire piégé dans les premiers nanomètres de la surface des films.

### I.1.4 Recuits in-situ (dans le bâti de dépôt)

Les films refroidis sous dioxygène nous ont incités à réaliser des recuits à l'intérieur du bâti consécutivement au dépôt ; ce sont des recuits que nous appellerons « in-situ ».

Les paramètres de dépôt, fixes, sont ceux utilisés pour le dépôt de films oxynitrures et recuits ex-situ : puissance radiofréquence P<sub>RF</sub> = 50 W, pression totale P<sub>T</sub> = 29 mTorr et température de substrat T<sub>S</sub> = 800°C.

Le recuit in-situ dans le bâti de dépôt consiste, tout d'abord, à déposer la couche mince oxynitride sous Ar + N<sub>2</sub> à la température de substrat T<sub>S</sub> = 800 °C, puis on arrête le dépôt et on baisse (ou on augmente) T<sub>S</sub> jusqu'à la température de recuit T<sub>R</sub> souhaitée. Le passage de T<sub>S</sub> à T<sub>R</sub> se fait sous Ar + N<sub>2</sub>. Une fois à T<sub>R</sub>, on arrête le débit de N<sub>2</sub> et on augmente en parallèle le débit d'O<sub>2</sub>, de façon à ce que la pression totale dans le bâti reste toujours proche de celle utilisée lors du dépôt (29 mTorr). Quand le débit d'oxygène souhaité est atteint, on lance le chronométrage du recuit. A la fin du recuit, on refroidit la couche sous O<sub>2</sub> à une vitesse de 10°C par minute.

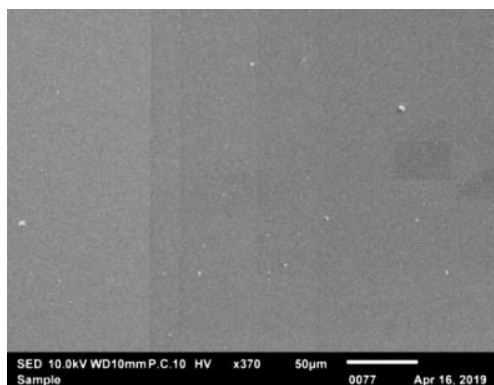
### 1.1.5 Recuits in situ sous dioxygène de couches déposées sur MgO et Nb:SrTiO<sub>3</sub>

Les échantillons de cette série, ainsi que les valeurs de permittivité, pertes diélectriques sont présentés dans le Tableau 4.4. Les films ont une épaisseur de 650 nm.

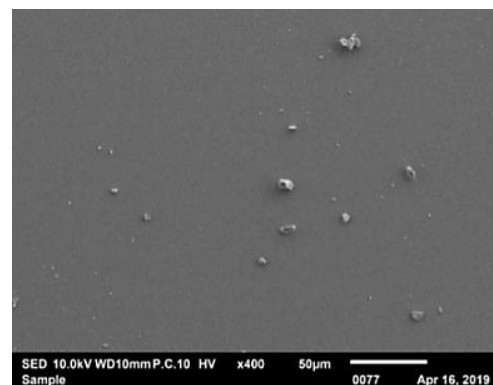
T <sub>R</sub> (°C)	Couche	Durée de recuit	Sr/Ta	% <sub>at.</sub> N <sub>film</sub>	ε'	tanδ
<b>As-deposited</b>	FSTLTO -143	-	0,98	20	400	0,25
<b>450</b>	FSTLTO -167	2h	1,09	20,5	108	0,05
<b>600</b>	FSTLTO -171	2h	0,92	7,0	80	0,1

Tableau 4.4: Paramètres de recuit des couches FSTLTON déposées sous Ar+N<sub>2</sub> sur Nb:STO et recuites in situ sous Ar + O<sub>2</sub> à différentes températures, et caractéristiques chimiques et diélectriques des couches.

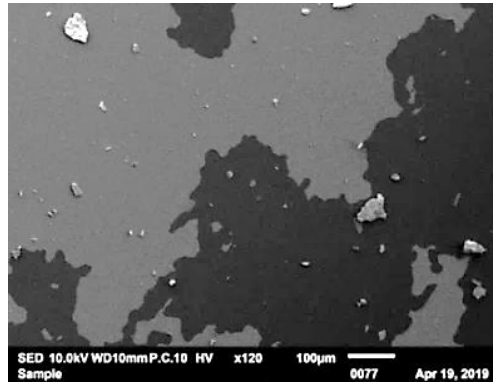
Comme dans le cas des recuits ex-situ, on remarque que le recuit à « basse température » T<sub>R</sub> = 450°C ne modifie que très peu le film qui reste un oxynitride : la composition cationique et anionique est très proche du film de référence, le diagramme DRX est identique, la surface reste très lisse (Figure 4.12) mais surtout, on remarque avec le recuit, une variation significative de la permittivité (de 400 à 108) et des tangentes de pertes (de 0,25 à 0,05). À nouveau, comme dans le cas des recuits ex-situ, le recuit à T<sub>R</sub> = 600°C entraîne une teneur en azote fortement diminuée à 7,0 %<sub>at.</sub>, une amorphisation du film, et une surface endommagée (Figure 4.12). Nous avons tout de même pu mesurer une permittivité à ε' = 80 avec tanδ = 0,1 sur ce composé qui s'apparente au vu de sa teneur en azote à une phase intermédiaire.



As-deposited



Recuit 450°C – 2 h



Recuit 600°C – 2 h

Figure 4.12 : Morphologies de surface observées par MEB des couches minces FSTLTON, déposées par pulvérisation cathodique sur Nb-SrTiO<sub>3</sub> à T<sub>S</sub> = 800°C, avant et après recuit in-situ sous Ar+O<sub>2</sub>.

### I.1.6 Recuits in situ de couches déposées sur saphir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Suite aux problèmes d'arrachage des couches oxynitrures lors des recuits in-situ sur MgO et Nb-STO, des dépôts sur substrat saphir (Tableau 4.5) ont été entrepris avec des recuits jusqu'à T<sub>R</sub> = 900°C, et pour deux épaisseurs, 650 nm et 200 nm, cette dernière étant choisie, à nouveau, pour diminuer l'arrachage des films.

T <sub>RC</sub> (°C)	Couche	Durée de recuit	Sr/Ta	%N <sub>film</sub>	Epaisseur (nm)
<b>As-deposited</b>	FSTLTO-165	-	1,03	23	650
<b>450</b>	FSTLTO-170	2h	1,08	25,5	
<b>600</b>	FSTLTO-174	2h	1,02	16,5	
<b>800</b>	FSTLTO-176	2h	1,05	16,5	
<b>900</b>	FSTLTO-184	1h	0,96	6,0	
<b>900</b>	FSTLTO-186	1h	0,96	-	200

Tableau 4.5 : Paramètres de recuit des couches FSTLTON déposées sur Saphir et caractéristiques chimiques des couches avant et après recuit sous O<sub>2</sub>.

Le recuit in-situ à T<sub>R</sub> = 450°C n'entraîne pas de changement du film, qui reste un oxynitride. Après recuit in-situ à T<sub>R</sub> = 600°C, et pour T<sub>R</sub> = 800 °C, on constate que la teneur en azote des films (16.5 %<sub>at.</sub>) est plus faible que celle de l'as-deposited (23 %<sub>at.</sub>). Pour T<sub>R</sub> = 900°C, il reste toujours de l'azote piégé dans le film (6,0 %<sub>at.</sub>). L'analyse DRX des films déposés sur Saphir (Figure 4.14) montre pour T<sub>R</sub> = 450°C un diagramme identique au « as-deposited ». On observe que le film recuit à T<sub>R</sub> = 900 °C est très amorphisé. Aucun décalage au niveau des positions angulaires des pics des films n'est remarqué pour les recuits effectués à 450°C, 600°C et 800°C, le film préserve son caractère oxynitride.



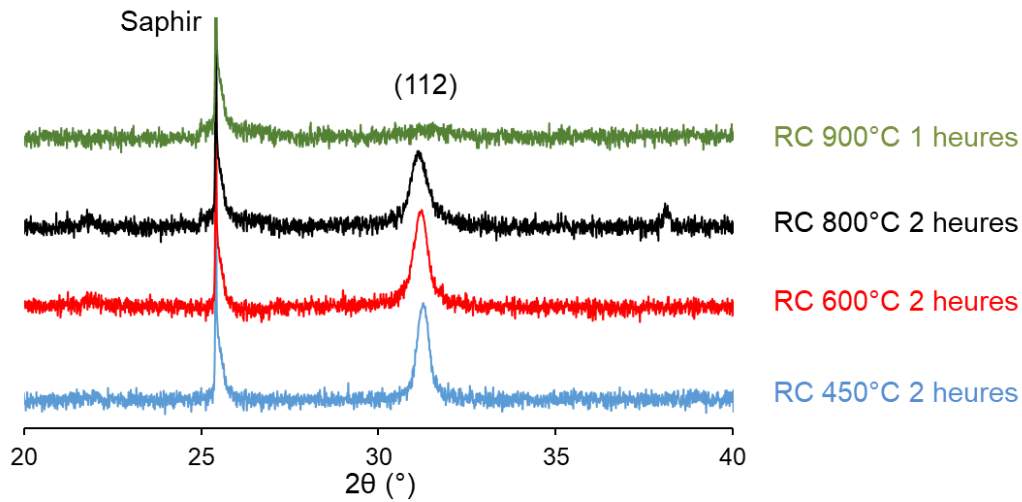
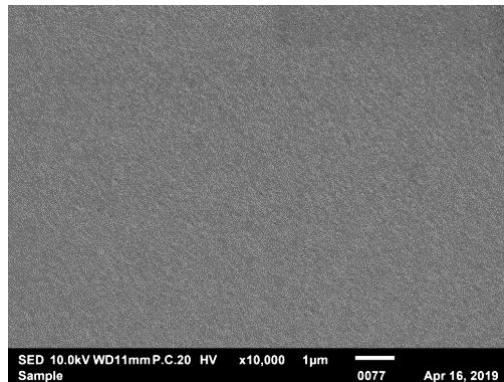
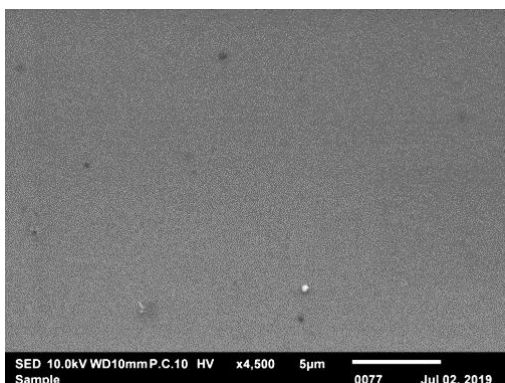


Figure 4.14 : Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces FSTLTON, déposées par pulvérisation cathodique sur Saphir, à  $T_S = 800^\circ\text{C}$ , et recuites in-situ sous  $\text{Ar} + \text{O}_2$ .

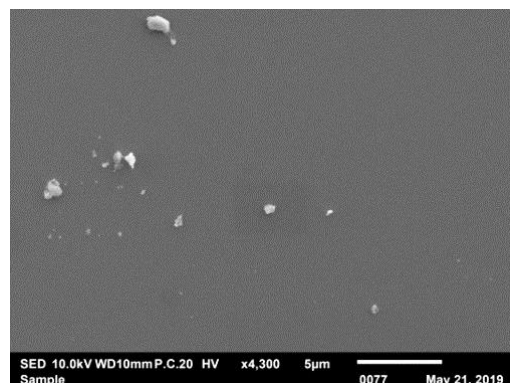
Les photos MEB (Figure 4.13) montrent une surface lisse pour les films recuits à  $T_R = 450$  et  $600^\circ\text{C}$  et un film partiellement endommagé à  $T_R = 800^\circ\text{C}$  avec la présence de « bulles » qui représentent le début de l'arrachage du film. Pour le film d'épaisseur 200 nm recuit à  $T_R = 900^\circ\text{C}$ , on observe un film presque totalement arraché avec une grande densité de bulles.



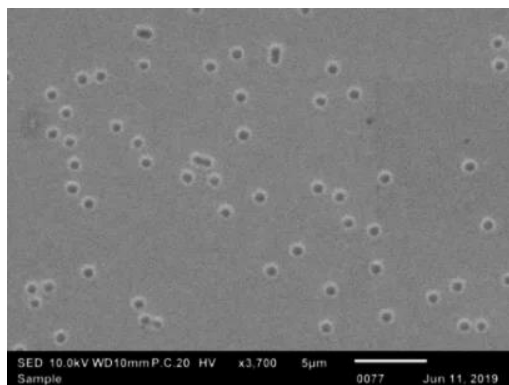
*As-deposited*



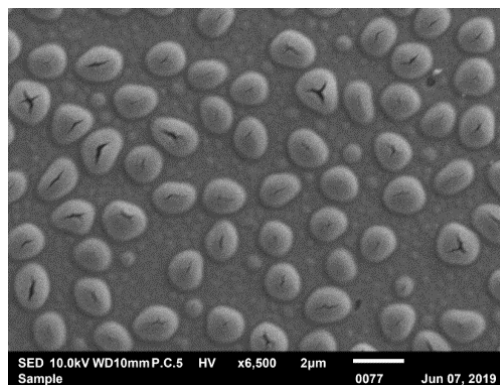
*Recuit in-situ 450 °C*



*Recuit in-situ 600 °C*



Recuit in-situ 800 °C



Recuit in-situ 900 °C

Figure 4.13: Morphologies de surface observées par MEB des couches minces FSTLTON, déposées par pulvérisation cathodique sur Saphir à  $T_S = 800^\circ\text{C}$ , avant et après recuit in-situ sous  $\text{Ar} + \text{O}_2$ .

L'objectif de cette série de recuits in-situ des films oxynitrures était de stabiliser les films pour pouvoir atteindre une température de recuit plus élevée que précédemment (max  $600^\circ\text{C}$ ) et même supérieure à  $900^\circ\text{C}$ , et atteindre une oxydation complète des échantillons. Non seulement, il reste de l'azote dans les couches, mais la surface est à nouveau très endommagée. Aucune mesure diélectrique n'a été effectuée sur cette série d'échantillons en raison du caractère isolant du substrat utilisé.

## II. FILMS MINCES OXYDES DEPOSES SOUS ARGON

L'autre alternative proposée pour obtenir une phase STLTO oxyde avec une stœchiométrie cationique correcte, est d'utiliser la voie de recuit de couches minces déposées sous argon pur à partir de la cible STLTO  $x = 1,65$ . Ici, les substrats conducteurs Nb : $\text{SrTiO}_3$  et isolants MgO sont utilisés. Un premier dépôt sous argon pur a eu lieu dans [1] ; l'analyse structurale et diélectrique de ce film a montré un caractère conducteur du film associé à une opacité élevée (film de couleur noire), mais un rapport  $\text{Sr}/\text{Ta} = 1$ . Vue la stœchiométrie correcte de ce film, nous avons décidé d'effectuer des dépôts sous argon pur en variant la puissance radiofréquence  $P_{\text{RF}}$  et la température du substrat  $T_s$ . Des recuits ont ensuite été réalisés.

### II. 1 Influence de la puissance radiofréquence

Deux films ont été déposés avec des puissances  $P_{\text{RF}}$  égales à 90 W et 50 W, à  $T_s = 800^\circ\text{C}$  et sous une pression totale de  $P_T = 29$  mTorr d'argon pur (Tableau 4.6) sur MgO.

À  $P_{\text{RF}} = 90$  W, on obtient un ratio  $\text{Sr}/\text{Ta}$  de 0,85 et le film est de couleur bleuâtre non transparent comme présenté en Figure 4.15 ; le spectre de transmittance indique un band-gap de 3,5 eV. La diminution de la puissance de 90 à 50 W a donné lieu à la formation d'un film oxyde transparent (Figure 4.15) et ayant un ratio  $\text{Sr}/\text{Ta}$  de 1. Il présente un band-gap de 4,5 eV.

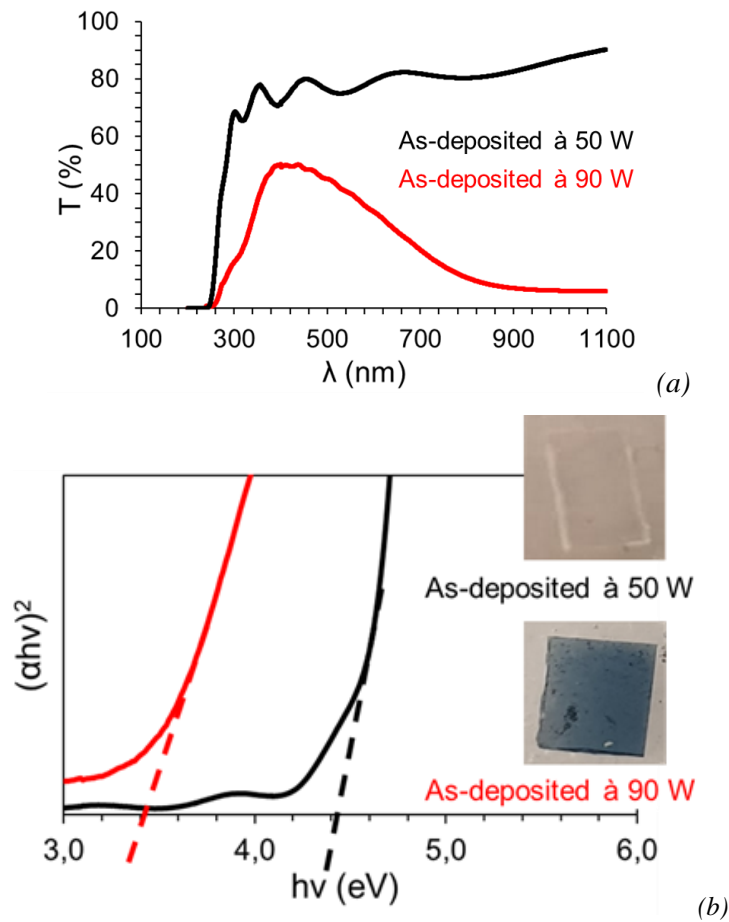


Figure 4.15 : Spectres de transmittance UV-Visible et détermination des valeurs de band-gap des couches FSLTTO déposées par pulvérisation cathodique sur MgO sous argon pur à  $T_s = 800^\circ\text{C}$  à deux puissances radiofréquences.

Echantillon	$P_{RF}$ (W)	Sr/Ta	Band-Gap (eV)
FSLTTO – 254	90	0,85	3,5
FSLTTO – 246	50	1	4,5

Tableau 4.6 : Caractéristiques des films FSLTTO déposés par pulvérisation cathodique sur MgO sous argon pur à  $T_s = 800^\circ\text{C}$  à deux puissances radiofréquences.

Contrairement aux résultats observés dans [1] où on a obtenu des films faiblement cristallisés, l'analyse DRX des films déposés ici et le calcul des facteurs de Lotgering (Figure 4.15) montrent un caractère cristallin orienté avec des pics intenses.

Il faut noter ici que la position angulaire des pics des films ne correspond pas à celle de la poudre  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  : elle se situe à une position angulaire inférieure à celle de cette phase oxyde souhaitée. Pour le premier pic, on relève  $2\theta = 22,32^\circ$  pour  $P_{RF} = 90$  W, et  $2\theta = 22,51^\circ$  pour  $P_{RF} = 50$  W, au lieu de  $2\theta = 22,804^\circ$  attendu pour  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ . Dans l'attente de caractérisations structurales plus poussées permettant d'identifier la phase présente dans ces échantillons, nous

choisissons d'indexer les pics des films selon une phase de symétrie Orthorhombique ; les pics intenses des films correspondent alors à une orientation (110). En réduisant la puissance de 90 à 50 W, on vient donc impacter les paramètres a et/ou b de cette maille orthorhombique.

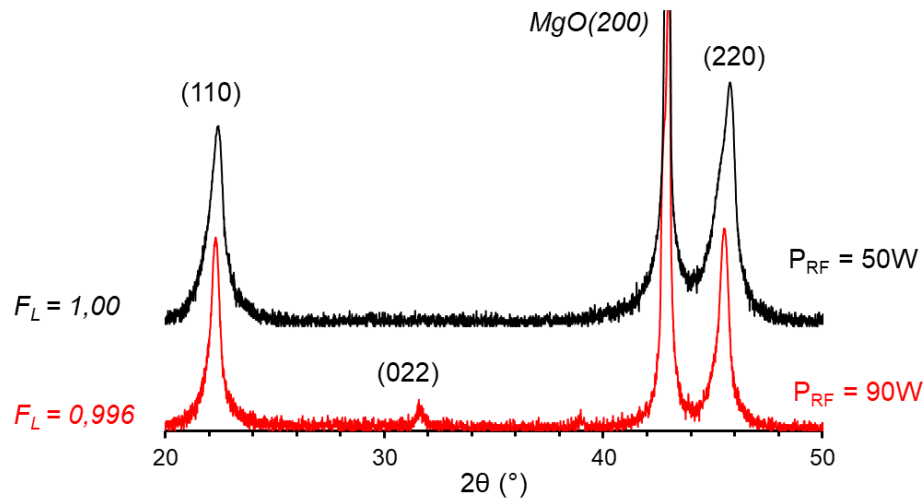


Figure 4.15 : Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces FSTLTO déposées par pulvérisation cathodique sur MgO sous argon pur à  $T_S = 800^\circ\text{C}$  à deux puissances radiofréquences.

Pour ces dépôts, on observe une morphologie de surface granulaire en « tricot » (Figure 4.16) avec des grains plus petits pour les films déposés à  $P_{RF} = 50$  W. La croissance des films est colonnaire comme on peut le voir en Figure 4.16 (c).

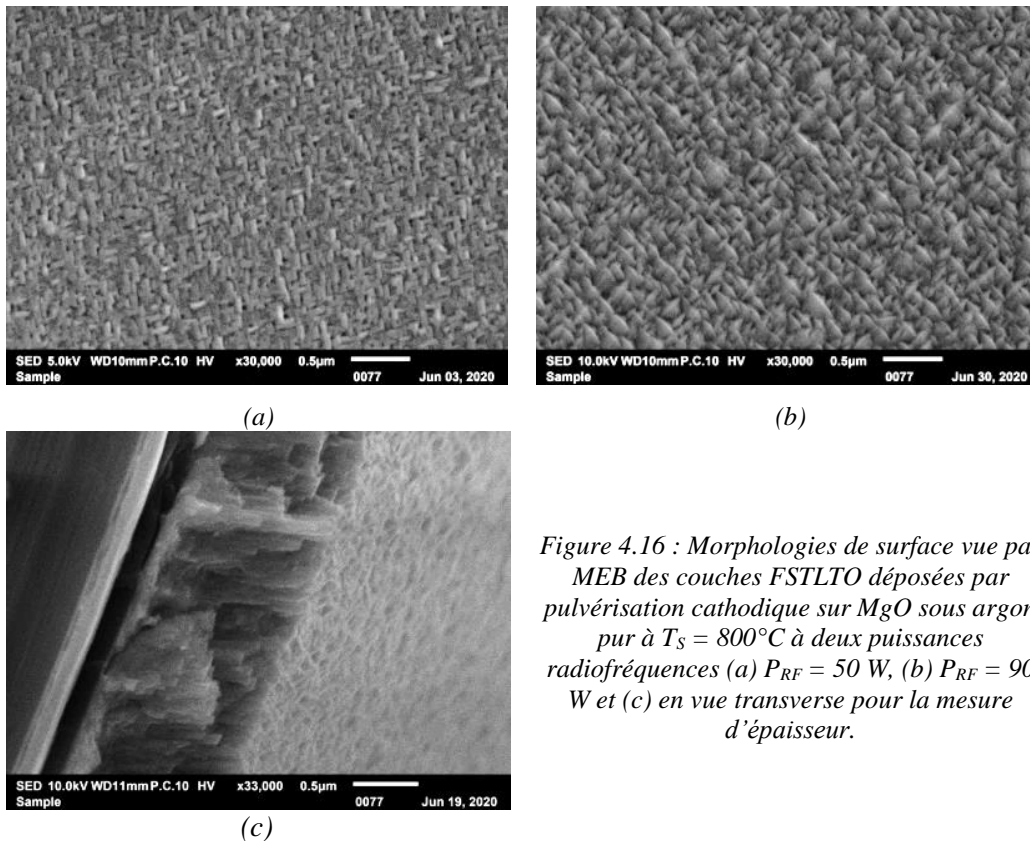


Figure 4.16 : Morphologies de surface vue par MEB des couches FSTLTO déposées par pulvérisation cathodique sur MgO sous argon pur à  $T_S = 800^\circ\text{C}$  à deux puissances radiofréquences (a)  $P_{RF} = 50$  W, (b)  $P_{RF} = 90$  W et (c) en vue transverse pour la mesure d'épaisseur.

## II.2 Influence de la température de dépôt

Les films ont été déposés sur MgO à des températures comprises entre 600°C et 850°C, les autres paramètres étant fixés à  $P_{RF} = 50$  W et  $P_T = 29$  mTorr. Les échantillons, présentant un rapport Sr/Ta = 1, d'épaisseur aux alentours de 600 nm, sont regroupés dans le Tableau 4.7.

Echantillon	$T_S$ (°C)	$P_{RF}$ (W)	Sr/Ta	Band-Gap (eV)
FSLTTO – 269	600	50	1	3,9
FSLTTO – 267	700		1	4,3
FSLTTO – 265	800		1	4,4
FSLTTO – 380	850		1	4,4

Tableau 4.7 : Caractéristiques des films minces FSTLLO déposés par pulvérisation cathodique sur MgO sous argon pur en variant la température de dépôt.

Les diagrammes de diffraction de rayons X sont présentés en Figure 4.17. En augmentant la température de dépôt, on remarque que l'intensité des pics de diffraction augmente, signe d'une meilleure cristallisation des couches. On note également un décalage des pics vers de plus hautes valeurs angulaires quand  $T_S$  varie de 600°C à 800°C. Les films déposés à  $T_S = 800$ °C et 850°C montrent la même position angulaire, avec des pics plus intenses pour le film déposé à 850°C. On voit donc que les pics du film se décalent vers la phase oxyde souhaitée quand  $T_S$  augmente, mais ne l'atteignent pas.

L'évolution du band gap des films déposés montre une variation de 3,8 eV à 4,4 eV pour des températures de substrat  $T_S$  qui varient de 600°C à 850°C.

L'augmentation de la température de dépôt a un effet conjugué sur la morphologie de surface des films déposés. On constate en Figure 4.19 des morphologies granulaires avec des grains de plus en plus ordonnés quand la température augmente. Pour  $T_S = 800$ °C, on observe la morphologie « en tricot » ; au-delà, pour  $T_S = 850$ °C, on note une tendance à une croissance anormale des grains.

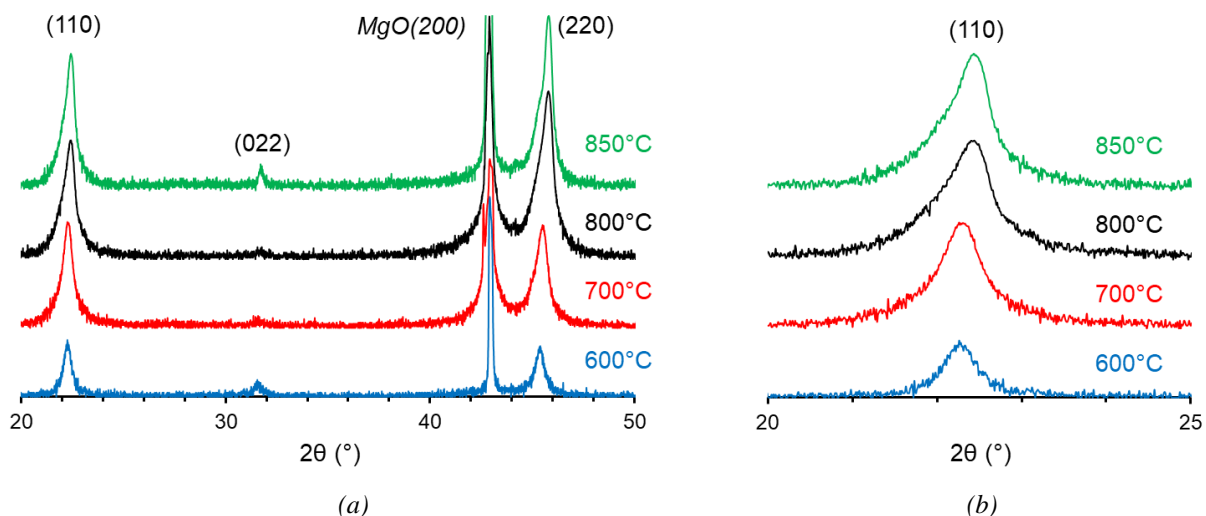


Figure 4.17 : Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces FSTLTO déposées par pulvérisation cathodique sur MgO sous argon pur en variant la température de dépôt.

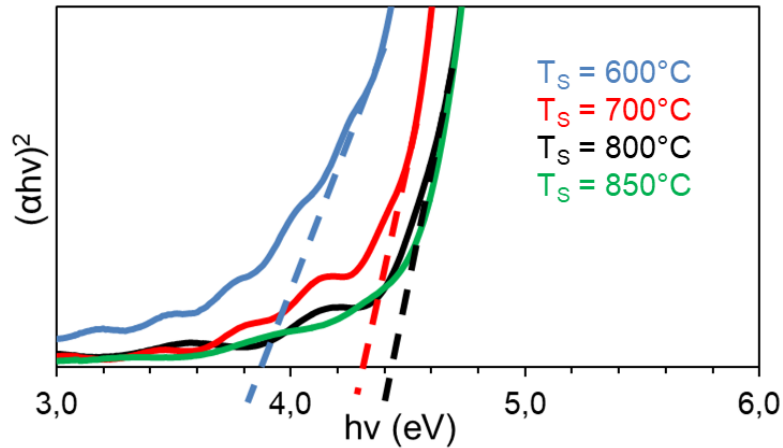
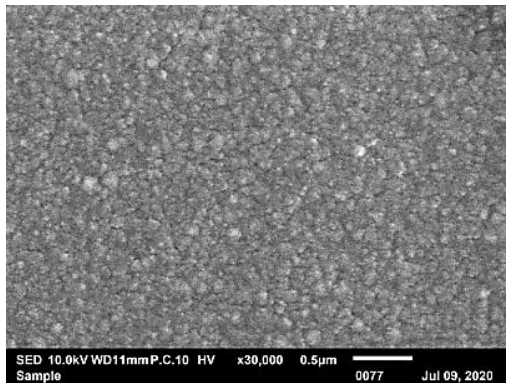
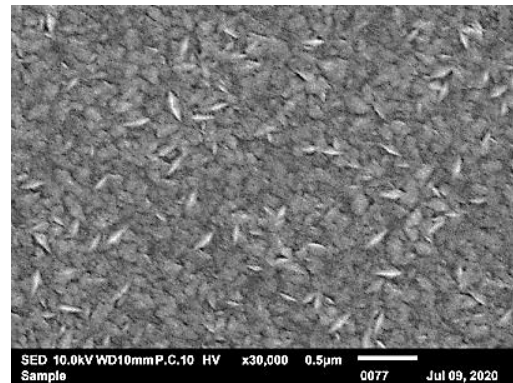


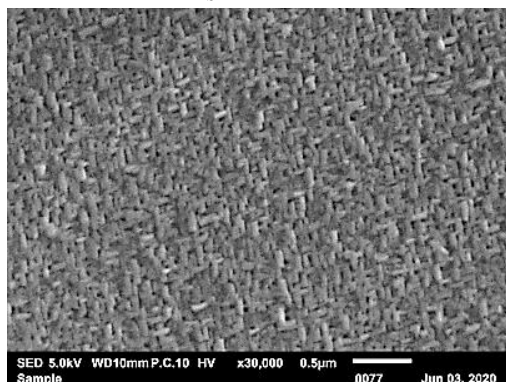
Figure 4.18 : Evolution des band-gap des couches minces FSTLTO déposées par pulvérisation cathodique sur MgO sous argon pur en variant la température de dépôt.



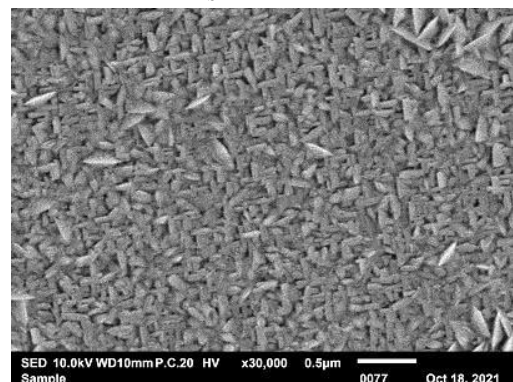
$T_S = 600^\circ\text{C}$



$T_S = 700^\circ\text{C}$



$T_S = 800^\circ\text{C}$



$T_S = 850^\circ\text{C}$

Figure 4.19 : Morphologies de surface vues par MEB des couches minces FSTLTO déposées par pulvérisation cathodique sur MgO sous argon pur en variant la température de dépôt  $T_S$ .

La particularité des films obtenus dans ce travail, contrairement aux résultats obtenus sur STLTO dans [1] et sur LaTiO<sub>3</sub> dans [8] et [9] sur des couches oxydes déposés sous argon pur, est qu'en abaissant la puissance RF et en optimisant la température de dépôt, on parvient à obtenir des films transparents non-conducteurs et qui présentent une orientation cristalline marquée contrairement au caractère polycristallin des couches obtenues auparavant. Cela peut

être relié à la vitesse de dépôt des films déposés sous argon pur : en diminuant la puissance RF, on diminue la vitesse de dépôt et c'est ce qui donne la possibilité aux espèces chimiques résiduelles, telles que l'oxygène adsorbé sur les parois, de permettre la formation d'un composé oxyde, tel que celui qui avait été mis en évidence lors du dépôt par pulvérisation en présence d'eau résiduelle de couches  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [9]. Nous retrouvons, pour le film coloré bleu déposé sous  $P_{\text{RF}} = 90 \text{ W}$ , un caractère conducteur. La mesure de résistance électrique sous pointes sur la surface de de film donne des valeurs de quelques kOhms, alors qu'aucune valeur ne peut être mesurée pour les films transparents déposés à 50 W. Cela signifie que les films bleus/noirs sont conducteurs et considérés comme des films sous stœchiométriques en oxygène [10], alors que les films transparents sont plus oxydés et isolants.

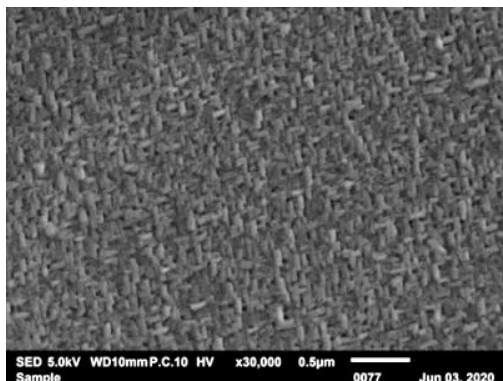
### II.3 Recuit des films déposés sous argon

Une nouvelle série de dépôts (Tableau 4.8) a été réalisée pour des recuits ex-situ entre  $T_{\text{R}} = 650$  et  $T_{\text{R}} = 900^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, pour un recuit in-situ à  $T_{\text{R}} = 800^\circ\text{C}$  et pour un refroidissement sous  $\text{Ar} + \text{O}_2$  dans le bâti de dépôt, après dépôt sous argon pur.

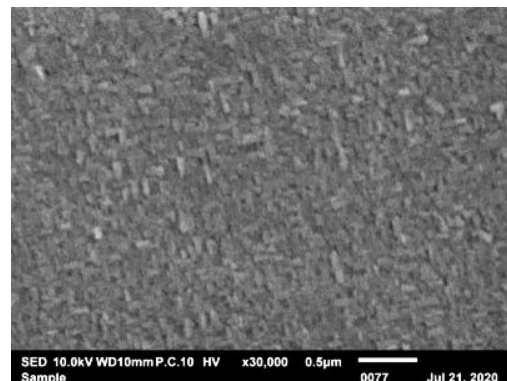
Echantillon	Substrat	$T_{\text{R}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	Recuit	$t_{\text{R}}$ (h)	Sr/Ta	Band-gap (eV)	$\epsilon'$	$\tan\delta$
<b>As-deposited</b>	Nb-SrTiO <sub>3</sub>	-	-	-	1,0	4,4	50	0,16
<b>FSLTTO – 275</b>		650	(Ex-Situ)	2		4,4	38	0,02
<b>FSLTTO – 284</b>		800				4,5	38	0,07
<b>FSLTTO – 285</b>		900				4,5	37	0,04
<b>FSLTTO – 289</b>		800				(In-Situ)	4,6	31
<b>FSLTTO – 279</b>		Ref sous O <sub>2</sub>	-	-		4,6	36	0,02

Tableau 4.8 : Caractéristiques des recuits des couches minces FSTLTO, déposés par pulvérisation cathodique sur Nb-SrTiO<sub>3</sub> sous argon pur en variant la température de dépôt, et caractéristiques chimiques, optiques et diélectriques à 10 kHz des couches.

Tout d'abord, notons qu'il n'y a pas d'endommagement des échantillons après recuit (Figure 4.20) ; la structure des films oxydes tient jusqu'à une température de recuit  $T_{\text{R}} = 900^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Notons une morphologie « en tricot » pour tous les échantillons ; la morphologie pour le recuit sous O<sub>2</sub> est plus désordonnée. Notons ensuite une valeur de band-gap quasi-constante, autour de 4,4 eV avant et après recuit des films. Le ratio Sr/Ta reste également constant à 1.



As-deposited



RC 650°C 2 heures ex-situ

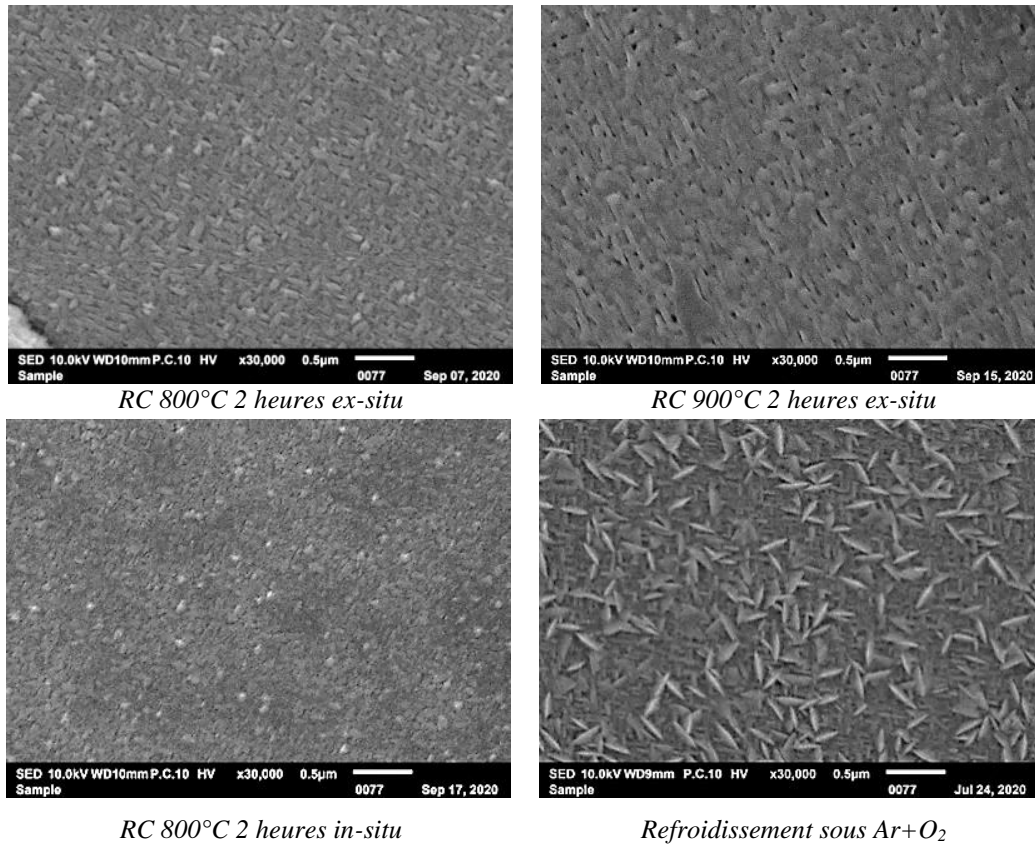


Figure 4.20 : Morphologies de surface vues par MEB des couches minces FSTLTO, déposées par pulvérisation cathodique sur MgO sous argon pur, avant et après recuit ou refroidissement sous air ou Ar+O<sub>2</sub>.

Coté cristallisation, on n’observe aucun changement drastique au niveau des pics de diffraction X des films (Figure 4.21), à part une légère déviation angulaire des pics. Contrairement aux recuits effectués sur les films oxynitrides, aucune amorphisation des films n’est observée.

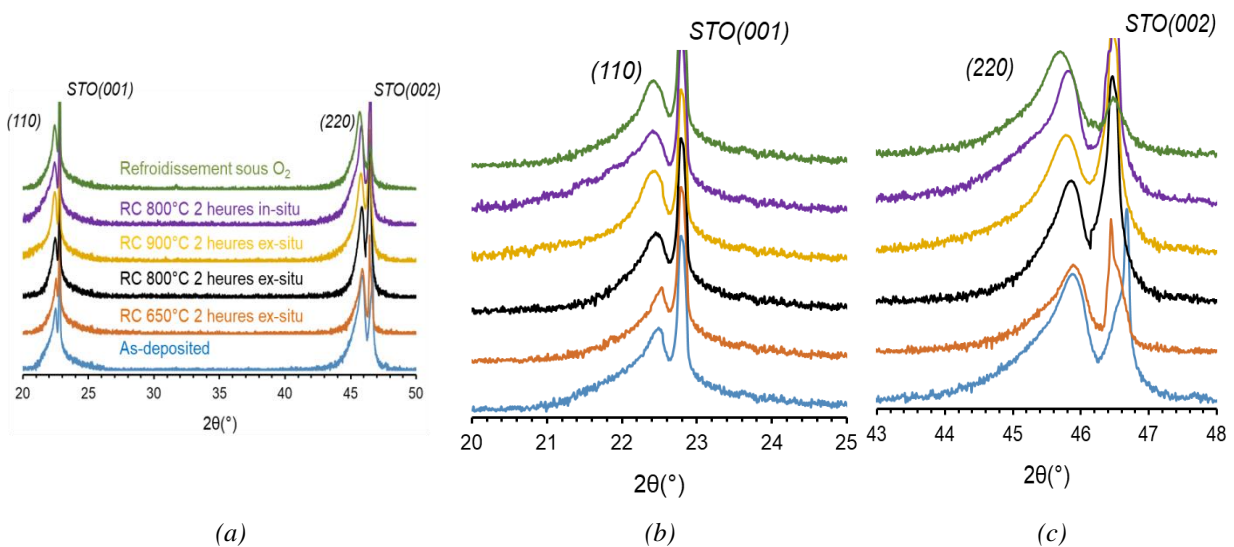


Figure 4.21 : Diagrammes de diffraction de rayons X des couches minces FSTLTO, déposées par pulvérisation cathodique sur MgO sous argon pur, avant et après recuit ou refroidissement sous air ou O<sub>2</sub> pour 2θ (a) entre 20 et 50°, (b) entre 20 et 25° et (c) entre 43 et 48°.



De subtils changements sont cependant observés sur les caractéristiques diélectriques. Sur le film « as-deposited », on mesure une permittivité  $\epsilon' \sim 50$  associée à des pertes élevées avec une valeur  $\tan\delta \sim 0,16$  à 10 kHz. Les recuits ex-situ, in-situ et le refroidissement sous  $O_2$  mènent tous à une diminution de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$ . Les valeurs de permittivité sont très proches les unes des autres, aux alentours de 35, associées à des pertes aux alentours de 0,05 à 10 kHz. La plus faible valeur de pertes ( $\tan\delta \sim 0,02$ ) est obtenue pour le film refroidi sous  $O_2$  ; il a une permittivité  $\epsilon' \sim 32$ . Mais, par contre, aucune agilité n'a été observée sur ces couches (Figure 4.22), et ce même pour des champs élevés. Notre objectif d'atteindre des films oxydes, de ratio  $Sr/Ta = 1$ , accordables n'est donc pas atteint. Une caractérisation plus fine de ces échantillons, et notamment une caractérisation DRX plus poussée, doivent être réalisées afin d'identifier sans ambiguïté la phase formée dans ces échantillons.

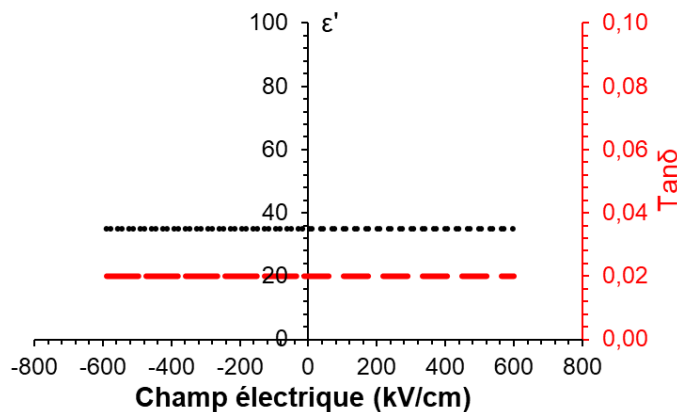


Figure 4.22 : Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques à 10 kHz du film FSLTTO-284 déposé sous Argon pur et recuit ex-situ à 800°C.

### III. FILMS MINCES OXYDES DEPOSES SOUS ARGON ET DIOXYGENE

L'étude décrite dans ce paragraphe concerne les dépôts des films minces oxydes par pulvérisation de la cible STLTO  $x = 1,65$  sous atmosphère argon + dioxygène. Comme déjà mentionné, les films déposés dans les mêmes conditions que dans [1] présentent une sous-stœchiométrie en strontium : le ratio  $Sr/Ta$  est de 0,5 ; les films sont apparentés à une phase de type bronze de tungstène quadratique (TTB) isotype à  $Sr_{2,83}Ta_5O_{15}$  [11] ou  $\beta'$ - $SrTa_2O_6$  [12]. La partie suivante va détailler l'étude que j'ai entreprise durant cette thèse portant sur l'optimisation des conditions de dépôts en faisant varier le pourcentage de dioxygène dans l'atmosphère de dépôt, la température de dépôt  $T_S$  et l'épaisseur des films. Nous présenterons d'abord les résultats de caractérisation chimique, structurale et diélectrique aux basses fréquences, puis les résultats de caractérisation diélectrique aux hautes fréquences, entre quelques centaines de mégahertz et 20 GHz.

### III.1 Influence du pourcentage de dioxygène dans le gaz réactif

Avec les dépôts de films oxynitrures, oxydes sous argon pur et les ouvertures et arrêt du bâti pour des raisons diverses (maintenance, nettoyage, ...), la cible qui est à l'état de poudre compactée sur le porte-cible, et l'environnement de celle-ci peuvent changer. Ainsi, ne retrouvant pas les propriétés optimales des films oxydes déposés sous Ar+ O<sub>2</sub> obtenues dans [1] en appliquant les mêmes conditions de dépôt, nous avons effectué une nouvelle optimisation des conditions de dépôt. Seules la puissance P<sub>RF</sub> = 150 W et la pression totale P<sub>T</sub> = 29 mTorr ont été gardées. Notons que la vitesse de dépôt diminue très fortement en rajoutant du dioxygène dans le plasma ; c'est pour cela que nous avons travaillé avec une puissance RF élevée de 150 W.

Dans cette étude, les films ont été déposés avec deux pourcentages de dioxygène : %O<sub>2</sub> = 25 et %O<sub>2</sub> = 50. Ces valeurs ont été choisies suite aux travaux de [1], qui montraient que l'accordabilité et/ou la permittivité étaient optimales, et les pertes minimales, pour des pourcentages d'O<sub>2</sub> supérieurs ou égaux à 25 %. Dans cette série, la température du substrat est fixée à T<sub>S</sub> = 825°C. Le Tableau 4.9 présente les échantillons et leurs caractéristiques chimiques, optiques et diélectriques aux basses fréquences (10 kHz). Le ratio Sr/Ta des films est inférieur ou égal à 0,45. Les films déposés présentent un band-gap de 4,5 eV, similaire à celui des films oxydes de [1].

Echantillon	%O <sub>2</sub>	Sr/Ta	Band-Gap (eV)	ε'	tanδ	Accordabilité @ 280 kV/cm	Epaisseur (nm)
FSLTTO – 303	25	0,40	4,4	49	0,003	0	1150
FSLTTO – 295	25	0,41	4,4	37	0,004	0	350
FSLTTO – 307	50	0,45	4,5	126	0,005	9 %	1050
FSLTTO – 312	50	0,42	4,5	112	0,009	10 %	525

Tableau 4.9 : Paramètres de dépôt et caractéristiques (diélectriques à 10 kHz) des films FSLTTO déposés par pulvérisation cathodique à T<sub>S</sub> = 825°C avec différents pourcentage d'oxygène et pour différents valeurs d'épaisseurs.

Les diagrammes DRX des différents échantillons sont montrés en Figure 4.23. On observe un diagramme identique pour les films déposés sous le même pourcentage de dioxygène (sous 25 %O<sub>2</sub> ou sous 50 %O<sub>2</sub>) avec des pics intenses indexés selon des plans (00l) d'une phase quadratique isotype à β'-SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (positions angulaires calculées, Annexe 1). Cela signifie que les films sont orientés selon leur axe  $\vec{c}$ , perpendiculaire au plan de l'échantillon. On remarque cependant des pics de faible intensité qui apparaissent notamment entre 25 et 38° : ils sont indexés selon β'-SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et sont le signe d'une contribution polycristalline dans les échantillons. L'augmentation du pourcentage de dioxygène provoque un décalage dans la position angulaire des pics : pour %O<sub>2</sub> = 50, le pic d'orientation (001) est situé à 2θ = 22,702° alors qu'il se situe à 2θ = 22,911° pour %O<sub>2</sub> = 25. Cette évolution de la position angulaire est en accord avec les résultats obtenus dans [1] où la position du pic (002) se déplaçait vers les valeurs angulaires plus faibles lorsque le %O<sub>2</sub> augmentait.

La morphologie de surface vue par MEB (Figure 4.24) est celle de surfaces assez lisses. Des petits grains circulaires disposés de façon aléatoire sont visibles pour le film déposé sous %O<sub>2</sub> = 25 ; les petits grains sont arrangés de façon plus ordonnée pour %O<sub>2</sub> = 50. Ces observations contrastent avec celles des films oxydes déposés sous argon pur, qui montraient une morphologie en « tricot » (Figure 4.20).

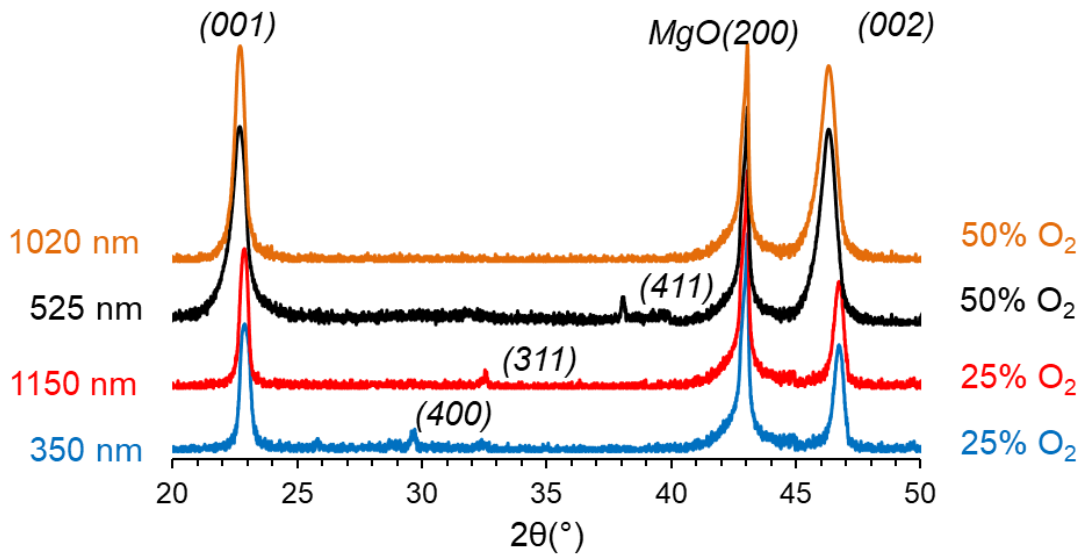


Figure 4.23 : Diagrammes de diffraction des rayons X des couches FSLTTO déposées par pulvérisation cathodique sous différents pourcentages de dioxygène et avec différentes épaisseurs (indexation selon Sr<sub>2,83</sub>Ta<sub>5</sub>O<sub>15</sub>).

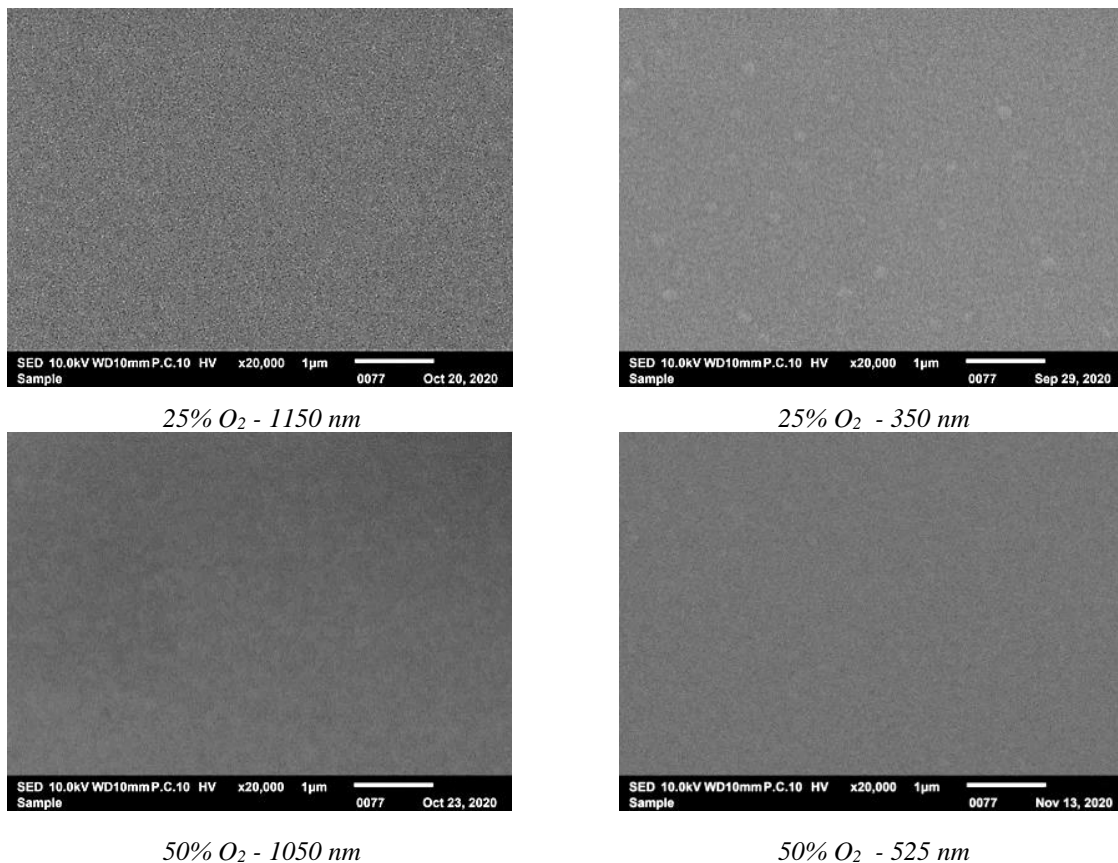


Figure 4.24 : Morphologies de surface vues par MEB des couches FSLTTO déposées par pulvérisation cathodique sous différents pourcentages de dioxygène et avec différentes épaisseurs.

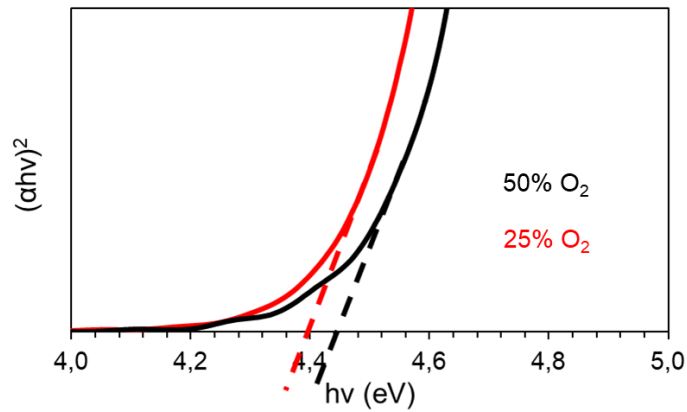


Figure 4.25 : Evolution du band gap des couches FSLTTO déposées par pulvérisation cathodique sous différents pourcentages de dioxygène et avec différentes épaisseurs.

La Figure 4.25 montre l'évolution du band gap des films déposés en fonction du pourcentage d'O<sub>2</sub> ; les films montrent d'un band gap entre 4,4 et 4,5 eV.

A la fréquence de 10 kHz, et pour %O<sub>2</sub> = 25, on mesure une permittivité  $\epsilon' = 37$  pour le film d'épaisseur 350 nm, et une permittivité  $\epsilon' = 49$  pour le film d'épaisseur 1150 nm. Dans les deux cas, les pertes sont faibles ( $\tan\delta = 0,003$ ) et aucune agilité n'est détectée. En augmentant le pourcentage de dioxygène, soit pour %O<sub>2</sub> = 50, on trouve pour le film d'épaisseur 1050 nm, une permittivité plus élevée  $\epsilon' = 129$ , associée à  $\tan\delta = 0,005$ . Surtout, on mesure une accordabilité  $A = 6,5\%$  sous un champ appliqué de 280 kV/cm. Le comportement agile des films STLTO TTB est retrouvé. Le film d'épaisseur 525 nm montre une agilité  $A = 9\%$  à 280 kV/cm, avec des pertes ( $\tan\delta = 0,009$ ) légèrement plus élevées que les autres films.

### III.2 Influence de la température du substrat

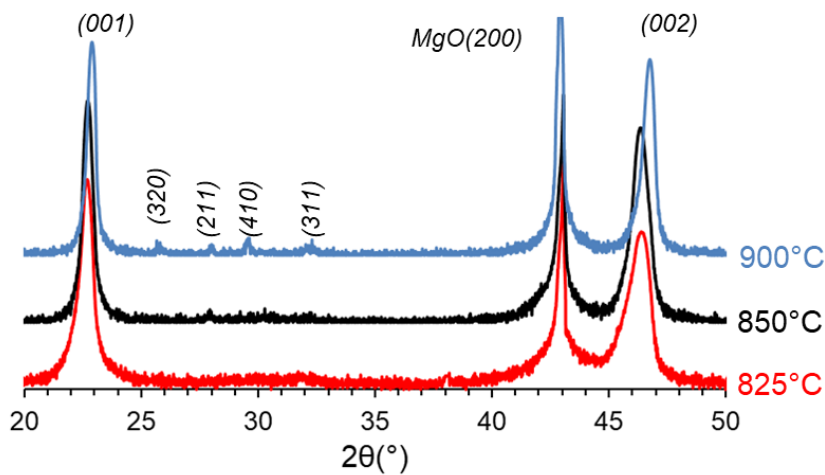
Les films de cette série, d'épaisseur  $\sim 500$  nm, ont été déposés sous %O<sub>2</sub> = 50, à trois températures :  $T_s = 825^\circ\text{C}$  ;  $850^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ . Le but est, à nouveau, d'optimiser  $T_s$  pour obtenir le meilleur compromis entre l'accordabilité et les pertes. Les films de cette série sont présentés en Tableau 4.10.

Echantillon	Substrat	Sr/Ta	T <sub>s</sub> (°C)	$\epsilon'$	$\tan\delta$	Accordabilité @ 280 kV/cm	Epaisseur (nm)
FSLTTO – 329	Nb:SrTiO <sub>3</sub>	0,25	900	38	0,0001	0 %	470
FSLTTO – 323	Nb:SrTiO <sub>3</sub>	0,35	850	108	0,002	9 %	540
FSLTTO – 312	Nb:SrTiO <sub>3</sub>	0,45	825	112	0,01	10 %	525

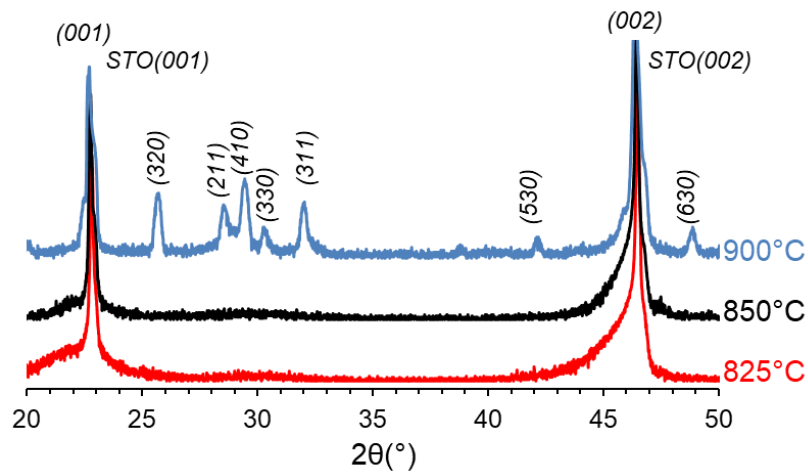
Tableau 4.10 : Paramètres de dépôt et caractéristiques (diélectriques à 10 kHz) des films FSLTTO déposés par pulvérisation cathodique sous 50% d'O<sub>2</sub> avec différents températures de dépôt.

Les analyses EDS montrent que le ratio Sr/Ta diminue quand la température de dépôt augmente : il passe de 0,45 pour  $T_S = 825^\circ\text{C}$  à 0,25 pour  $T_S = 900^\circ\text{C}$ . On constate donc qu'une augmentation de  $T_S$  affecte la stœchiométrie des films.

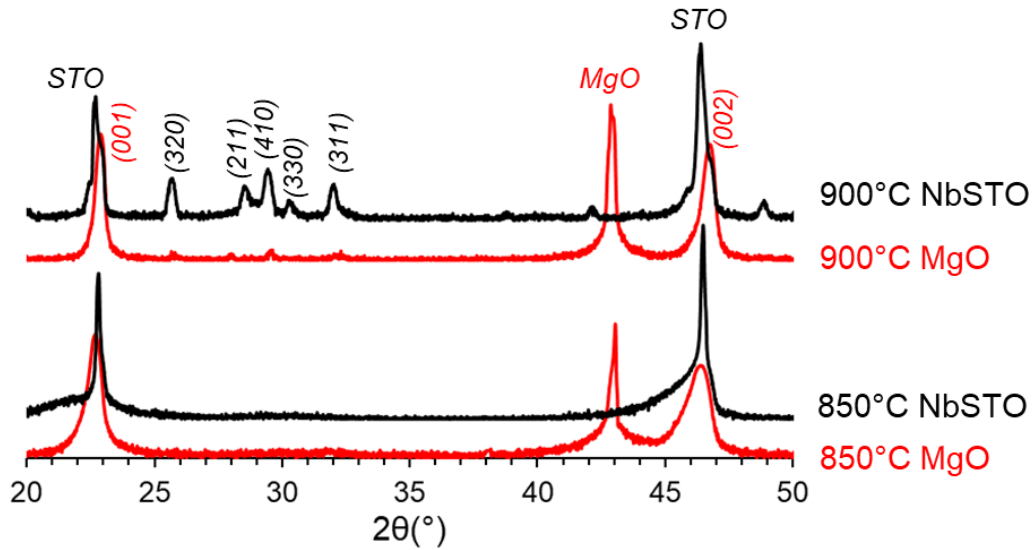
Les diagrammes DRX des différents échantillons sont montrés en Figure 4.26 pour les deux substrats utilisés. Sur MgO (Figure 4.26 (a)), on distingue des pics intenses des films se détachant nettement de celui du substrat, contrairement à ce qui est observé sur NbSrTiO<sub>3</sub> (Figure 4.26 (b)). En comparant les diagrammes des films déposés à une même température sur les deux types de substrat, (Figure 4.26 (c)) on voit que les pics d'orientation du film sur MgO coïncident avec les pics très intenses du substrat NbSrTiO<sub>3</sub>. Notre hypothèse est donc que les films STLTO TTB sont texturés sur NbSrTiO<sub>3</sub> comme ils le sont sur MgO et que les pics du film sont totalement ou partiellement cachés par ceux du substrat. Pour  $T_S = 900^\circ\text{C}$ , on remarque l'apparition de pics de faible intensité entre  $2\theta = 25$  et  $2\theta = 38^\circ$ , signe d'une polycristallinité des films déposés à température élevée, plus nette sur NbSrTiO<sub>3</sub> que sur MgO. Sur ce dernier (Figure 4.26 (a)), on remarque aussi un décalage dans la position angulaire des pics, de  $2\theta = 22,713^\circ$  pour  $T_S = 825^\circ\text{C}$  à  $2\theta = 22,921^\circ$  pour  $T_S = 900^\circ\text{C}$ .



(a)



(b)

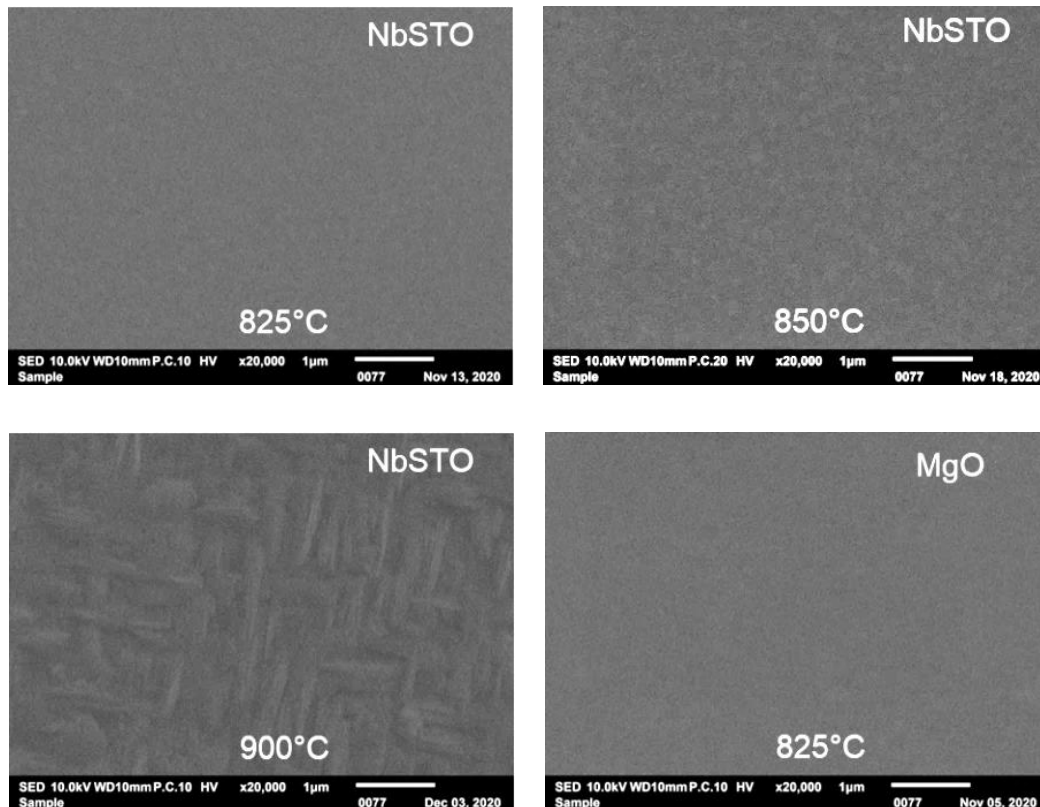


(c)

Figure 4.26 : Diagrammes de diffraction des rayons X en  $\theta$ - $2\theta$  entre 20 et 50° des couches FSLTTO déposées par pulvérisation cathodique à différentes températures de substrat  $T_S$  et sur des substrats (a) MgO, (b) Nb-SrTiO<sub>3</sub> et (c) comparaison à deux températures de dépôt.

L'évolution du band gap en fonction de la température de dépôt  $T_S$  est représentée en Figure 4.27, on retrouve des valeurs assez proches comprises entre 4,4 et 4,5 eV.

La morphologie de surface des films est montrée en Figure 4.28. Les films déposés à  $T_S = 825^\circ\text{C}$  et  $T_S = 850^\circ\text{C}$  présentent une surface lisse, avec des petits grains circulaires disposés de façon aléatoire. Pour  $T_S = 900^\circ\text{C}$ , on note l'apparition d'une morphologie en « tricot » sur Nb-SrTiO<sub>3</sub> et d'une surface plus granulaire sur MgO.



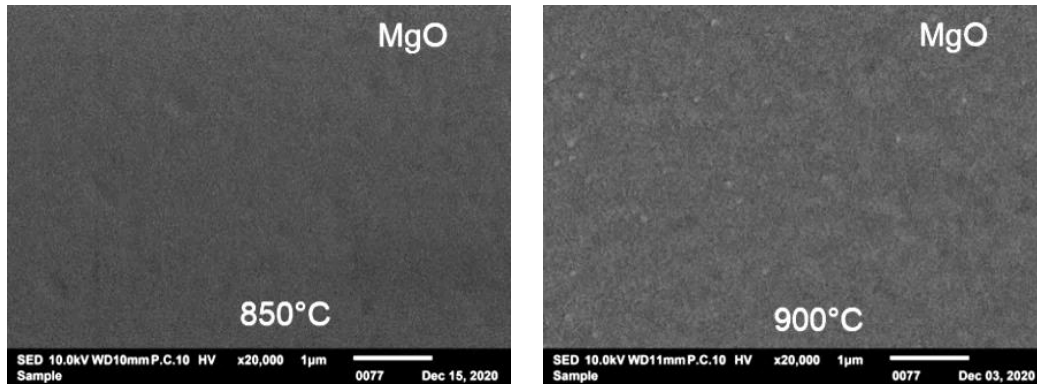


Figure 4.28 : Morphologies de surface vues par MEB des films FSTLTO déposés par pulvérisation cathodique à différentes températures de substrat sur NbSrTiO<sub>3</sub> et MgO.

Ce caractère plus polycristallin des films déposés à  $T_S = 900^\circ\text{C}$  affecte considérablement les propriétés diélectriques de l'échantillon (Tableau 4.10, 10 kHz) : certes, ce film présente des pertes extrêmement faibles ( $\tan\delta = 0,0001$ ), mais ceci est associé à une permittivité faible ( $\epsilon' = 38$ ) et, surtout, il n'a aucune accordabilité. Les pertes pour  $T_S = 850^\circ\text{C}$  ( $\tan\delta = 0,002$ ) sont cinq fois plus faibles que celles du film déposé à  $T_S = 825^\circ\text{C}$  ( $\tan\delta = 0,01$ ) ; les permittivités sont similaires et élevées, respectivement 108 et 112. Ces deux films montrent une accordabilité,  $A = 9\%$  et  $A = 10\%$  respectivement, pour un champ appliqué de 280 kV/cm.

Ces différents résultats montrent clairement l'influence de la croissance cristalline sur les propriétés diélectriques des films. La permittivité et les pertes diminuent, et l'agilité est nulle, quand le film montre un caractère polycristallin. Quand les films sont totalement orientés, les films ont des permittivités modérées, supérieures à 100, associées à des faibles pertes ( $\tan\delta < 0,006$ ) et à une agilité de l'ordre de 10 % sous 280 kV/cm à 10 kHz.

L'obtention d'une morphologie « en tricot » des films déposés à très haute température ( $T_S = 900^\circ\text{C}$ ) nous alerte quand même sur la possibilité que ces films contiennent, peut être partiellement, la phase perovskite mise en évidence dans les films déposés sous argon pur et/ou recuits. Ces derniers présentaient cependant une croissance totalement orientée alors que les films déposés ici ont un caractère polycristallin marqué.

### III.3 Influence de l'épaisseur des films

Plusieurs échantillons ont été déposés en faisant varier l'épaisseur du film (Tableau 4.11), et à  $T_S = 850^\circ\text{C}$  et sous  $\%O_2 = 50$ .

Echantillon	Substrat	Sr/Ta	$T_S$ (°C)	$\epsilon'$	$\tan\delta$	Accordabilité @ 280 kV/cm	Epaisseur (nm)
FSLTTO – 327	Nb:SrTiO <sub>3</sub>	0,32	850°C	91	0,002	6 %	510
FSLTTO – 347		0,44		92	0,004	11 %	570
FSLTTO – 345		0,44		120	0,0001	13 %	660
FSLTTO – 357		0,45		128	0,002	13,5 %	720
FSLTTO – 321		0,31		110	0,0006	9 %	1020

Tableau 4.11 : Caractéristiques (diélectriques à 10 kHz) des films FSLTTO déposés par pulvérisation cathodique à  $T_S = 850^\circ\text{C}$  et sous 50% d'O<sub>2</sub> pour différentes épaisseurs de films.

L'analyse EDS montre un ratio Sr/Ta compris entre 0,31 et 0,45. Les diagrammes DRX des échantillons (Figure 4.29) montrent l'absence de contribution polycristalline pour les échantillons d'épaisseur 660 nm et 720 nm. On note cependant, pour ces deux films ainsi que celui d'épaisseur 510 nm, l'apparition d'un pic de faible intensité à  $2\theta \sim 21,823^\circ$  qui pourrait correspondre à la famille des plans (102) de la phase  $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$  [13] (Annexe 1).

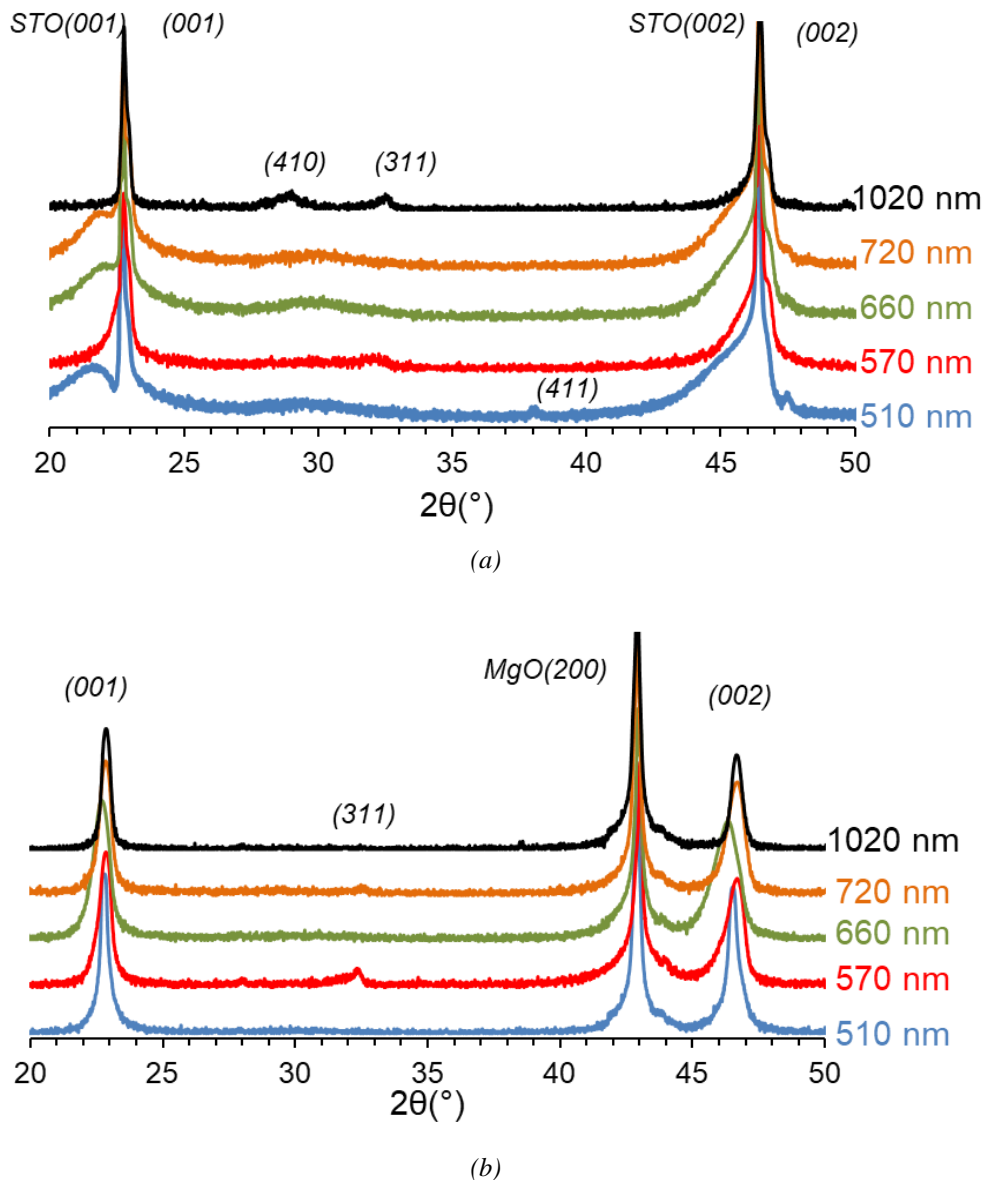


Figure 4.29 : Diagrammes de diffraction des rayons X des couches FSLTTO déposées par pulvérisation cathodique à  $T_s = 850^\circ\text{C}$  avec différents épaisseurs de films sur (a) Nb-SrTiO<sub>3</sub> et (b) MgO.

Pour les propriétés diélectriques, à 10 kHz, on retrouve des valeurs de permittivités comprises entre 91 et 128 et des pertes diélectriques entre 0,002 et 0,0001, associées à une accordabilité qui varie entre 6 % et 13,5 %. Les valeurs d'agilité sont données à la même valeur de champ (280 kV/cm) afin de comparer directement les échantillons.

Les films avec un maximum de permittivité et d'agilité et un minimum de pertes sont ceux avec une épaisseur comprise entre 660 et 720 nm. En dessous de 660 nm, les pertes sont plus



élevées et la permittivité et l'accordabilité sont moins élevées. Pour 1020 nm, l'accordabilité et la permittivité diminuent, sans doute en relation avec une faible contribution polycristalline comme vu en Figure 4.29(a). L'accordabilité la plus élevée  $A = 13,5 \%$  est obtenue pour le film d'épaisseur 720 nm (Figure 4.30), avec une accordabilité max = 31,2 % à 790 kV/cm. On peut également mettre en avant le film d'épaisseur 660 nm qui montre une valeur d'accordabilité très légèrement inférieure ( $A = 13 \%$ ) mais qui possède des pertes ( $\tan\delta = 0,0001$ ) dix fois inférieures à celles ( $\tan\delta = 0,002$ ) du film d'épaisseur 720 nm. Ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus dans [1], où on avait une agilité max de 8,4 % à 280 kV/cm, associée à une permittivité de 118 et des pertes de 0,05.

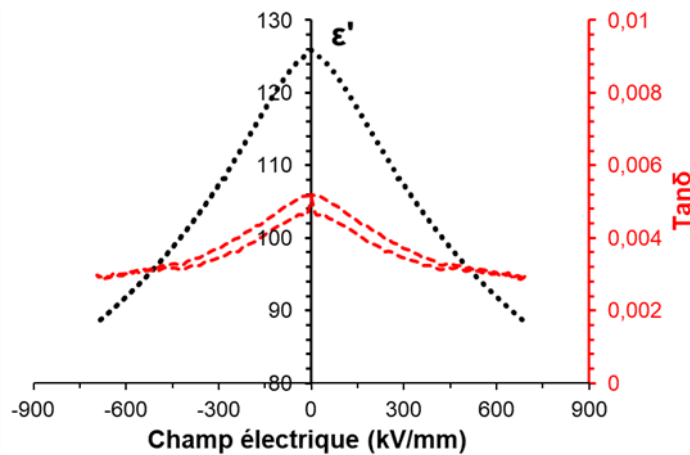


Figure 4.30 : Evolution de la permittivité en fonction d'un champ électrique DC appliqué à 10 kHz du film FSLTTO-357 d'épaisseur 720 nm déposé sur Nb-SrTiO<sub>3</sub>.

Par ailleurs, deux autres films avec la même épaisseur de 720 nm ont été déposés afin d'examiner la répétabilité des résultats. Ces échantillons sont présentés dans le Tableau 4.12.

Etat	Sr/Ta	Film	épaisseur	Permittivité	Pertes	Accordabilité @ 280 kV/cm
A	0,47	FSLTTO – 353	720 nm	100	0,005	10 %
B	0,47	FSLTTO – 349		112	0,0005	8 %
C	0,41	FSLTTO – 357		128	0,002	13,5 %

Tableau 4.12 : Caractéristiques des trois films FSLTTO d'épaisseur 720 nm déposés sur Nb-SrTiO<sub>3</sub>.

On remarque tout d'abord qu'ils présentent des caractéristiques diélectriques similaires, avec des pertes faibles et des accordabilités de quelques pourcents, cependant légèrement différentes. Les accordabilités vont de 8 à 13,5 %, mais le comportement sous champ est différent : le film FSLTTO-353 ne supporte pas de tension supérieure à 20 volts (i.e. 300 kV/cm), tandis que les deux autres films supportent des champs jusqu'à 800 kV/cm (i.e. 50 V). Outre la reproductibilité, notre volonté est de savoir si ces caractéristiques et comportements (di)-électriques des films peuvent s'expliquer par la structure des films. Ainsi, en examinant les DRX de ces échantillons (Figure 4.31), on peut identifier trois états de cristallisation. On note,

pour le film FSLTTO-353, un « Etat A » avec la contribution polycristalline non négligeable de deux pics qui pourraient correspondre à deux phases,  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (pic max (311) à  $2\theta = 32.503^\circ$ ) et SrTa<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (pic (111) max à  $2\theta = 29,443^\circ$ ). Le ratio Sr/Ta de cet échantillon (Sr/Ta = 0,41) pourrait effectivement provenir d'un mélange de ces deux phases, avec Sr/Ta = 0,5 et Sr/Ta = 0,25 attendus pour SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et SrTa<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, respectivement. Le film « Etat B » (FSLTTO-349) présente une contribution polycristalline de  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; son accordabilité est égale à 8 %. Dans ce dernier cas, c'est la contribution polycristalline qui pourrait expliquer seule l'agilité plus faible de cet échantillon. L'« Etat C » ne présente pas de contribution polycristalline mais se distingue par le pic à  $2\theta = 21,797^\circ$  qui pourrait être attribué à la phase SrTa<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. Notons que l'« Etat C » de cristallisation se retrouve dans le film d'épaisseur 660 nm de la série précédente, qui montrait lui aussi une accordabilité élevée égale à 13 %. Finalement, les photos en Figure 4.31 (b) montrent une morphologie de surface quasi-similaire pour les trois échantillons, lisse et très finement granulaire.

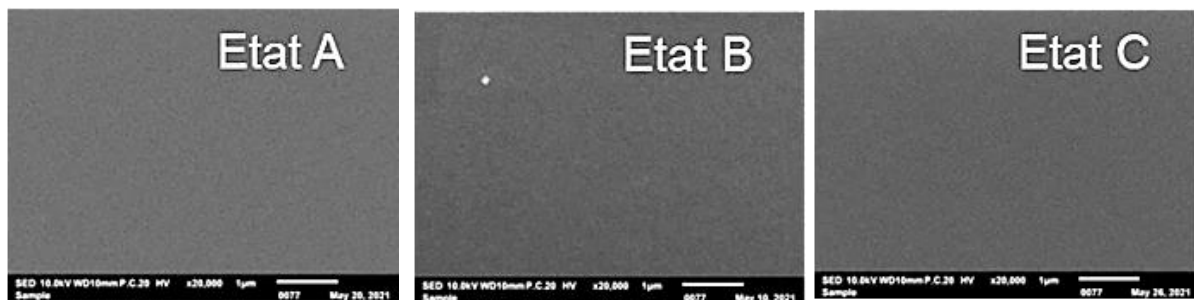
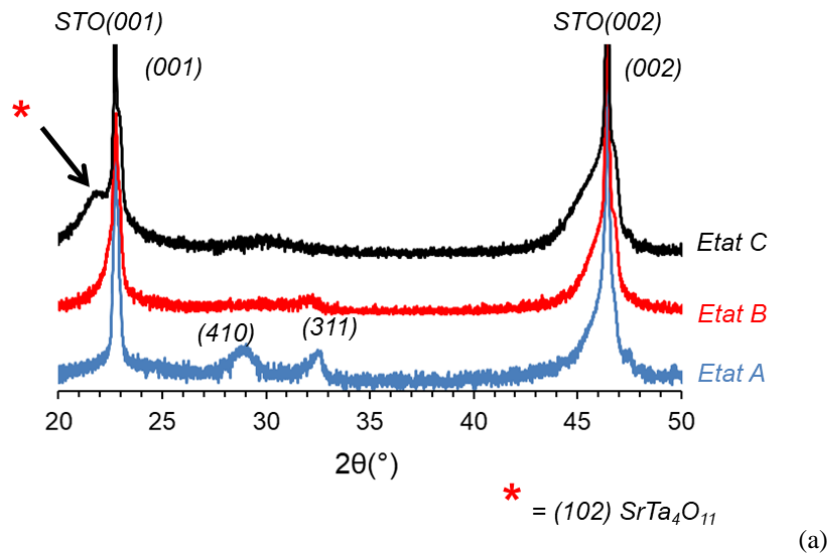


Figure 4.31 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X et (b) morphologies de surface vues par MEB des films FSLTTO d'épaisseur 720 nm déposés sur Nb-SrTiO<sub>3</sub>.

### III. 4 Dépôts sur silicium platiné Si/SiO<sub>2</sub>/Pt

Le substrat silicium platiné a été utilisé tout d’abord pour les mesures en hautes fréquences de structures MIM insérant des films STLTO-TTB ; nous présentons cependant les caractéristiques diélectriques de ces films en basses fréquences.

Les substrats de silicium platinés commerciaux que nous avons utilisés sont constitués d’un substrat de silicium Si, recouvert d’une couche de silice SiO<sub>2</sub>, elle-même couverte d’une couche de platine Pt de 200 nm d’épaisseur. Le platine est orienté dans la direction (111).

Pour les mesures diélectriques en basses fréquences (1 kHz – 100 kHz), les substrats platinés sont collés sur le porte échantillon à l’aide d’une laque d’argent, et, avant le dépôt, une partie du platine est cachée par un substrat de silicium, afin de former l’électrode inférieure de la structure MIM mesurée.

Dans cette étude, les conditions de dépôt sont les suivantes :  $P_{RF} = 150$  W,  $T_S = 850^\circ\text{C}$ , %O<sub>2</sub> = 50 et  $P_T = 29$  mTorr. Un ratio Sr/Ta de 0,45 est déterminé par analyse EDS des films d’épaisseur 720 nm.

La Figure 4.32 montre le diagramme DRX d’une couche oxyde STLTO TTB déposée sur un substrat platiné. L’analyse met en évidence un caractère polycristallin marqué avec des pics de faible intensité indexables selon  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Cette croissance polycristalline se traduit par un état de surface fortement granulaire, comme le montre la Figure 4.33.

Les premières caractérisations diélectriques en basses fréquences de ces films déposés sur platine indiquent des permittivités autour de  $\epsilon' = 95$ , associées à de très faibles pertes de l’ordre de  $10^{-3}$ . On ne note aucune accordabilité pour ces films déposés sur platine. Cela confirme le lien entre la croissance cristalline des films et leurs propriétés diélectriques : une croissance polycristalline mène à une agilité très faible voire nulle alors qu’une croissance orientée montre une accordabilité notable.

L’évolution de la permittivité en fonction de la température et de la fréquence est représentée en Figure 4.34 pour deux films déposés sur NbSrTiO<sub>3</sub> et Pt/SiO<sub>2</sub>/Si dans les mêmes conditions.

Tout d’abord, on observe une évolution monotone décroissante de la permittivité en fonction de la température de mesure (Figure 4.34 (a)), sans aucun pic qui serait le signe d’une transition de phase. Une diminution de la permittivité est notée : entre la température ambiante et 150°C,  $\Delta\epsilon' = 10$  % pour les films orientés déposés sur NbSrTiO<sub>3</sub> et  $\Delta\epsilon' = 6,5$  % pour les films polycristallins déposés sur Platine. Cette évolution est comparable à celle observée sur la céramique SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> présentée au Chapitre 3 (Figure 3.13) pour laquelle une variation en température  $\Delta\epsilon' = 4$  % a été mesurée à 10 kHz.

En fréquence (Figure 4.34 (b)), les films sur NbSTO et Pt/SiO<sub>2</sub>/Si montrent à nouveau une évolution similaire : en réalité, la permittivité est quasiment constante de 1 kHz à 100 kHz. Aucun pic n’est observé qui serait le signe d’une relaxation.

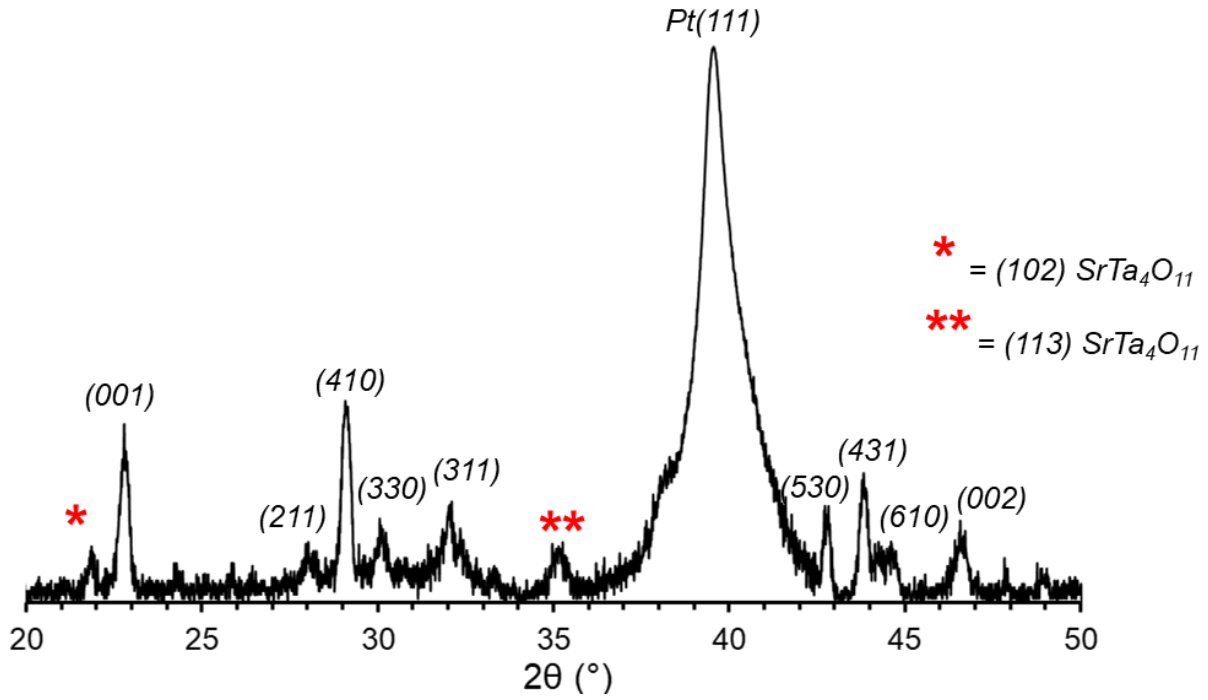


Figure 4.32 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film FSLTTO déposé sur un substrat de silicium platiné (Si/SiO<sub>2</sub>/Pt).

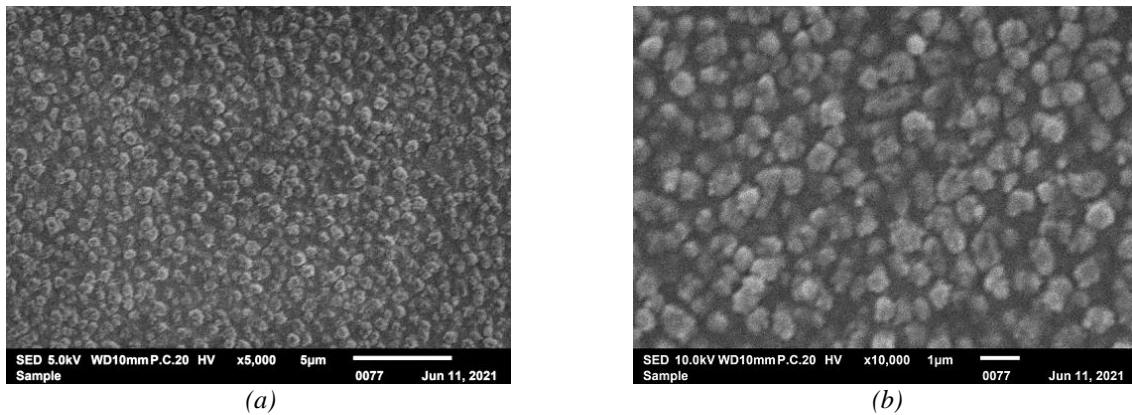


Figure 4.33 : Morphologies de surface vues par MEB d'un film FSLTTO déposé sur un substrat platiné avec un (a) moyen et (b) fort grossissement.

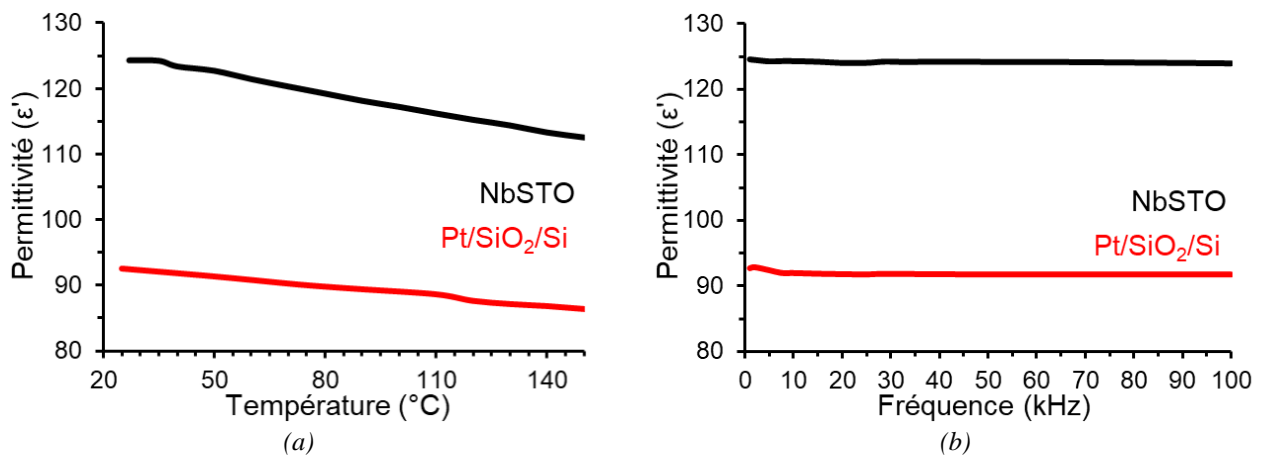


Figure 4.34 : Evolution de la permittivité des films FSLTTO déposés sur Nb-SrTiO<sub>3</sub> et sur silicium platiné en fonction de (a) la température et (b) de la fréquence.

### III.5 Caractérisation des films minces oxydes TTB aux hautes fréquences

Dans la partie précédente, nous avons présenté les résultats de caractérisation physicochimique et diélectrique aux basses fréquences des couches minces oxydes STLTO-TTB. La réalisation des dispositifs pour la caractérisation diélectrique aux hautes fréquences a été effectuée uniquement sur ces films.

Les couches ont été déposées à  $T_S = 850^\circ\text{C}$  et sous  $\%O_2 = 50$ , avec des épaisseurs autour de 720 nm. Deux types de substrats ont été utilisés : MgO isolant pour réaliser des lignes et résonateurs coplanaires et silicium platiné Si/SiO<sub>2</sub>/Pt conducteur pour réaliser des structures MIM avec plan de masse flottant. Un exemple de la réalisation de dispositif est présenté dans la Figure 4.34. On note que les courbes expérimentales présentées ci-après seront des courbes lissées à partir des points expérimentaux

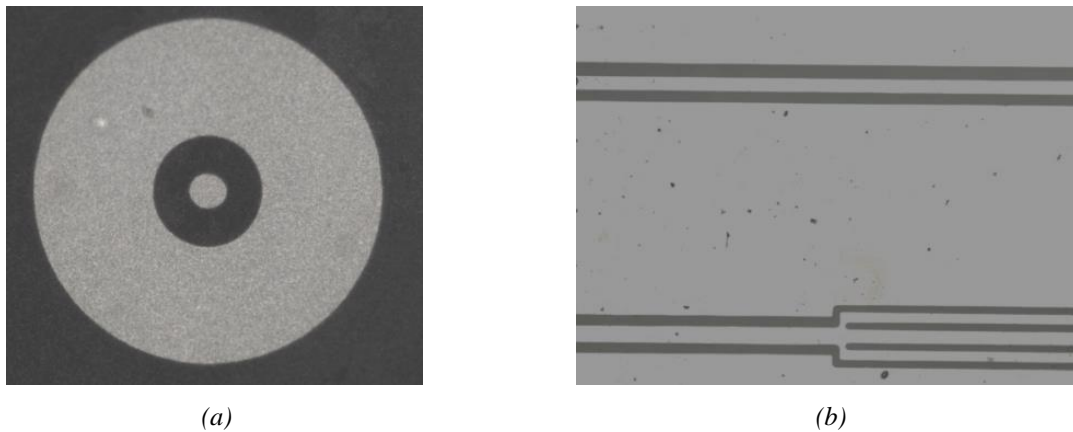


Figure 4.34 : Photos (a) d'un dispositif MIM et (b) d'une ligne et résonateur coplanaires.

#### III.5.1 Propriétés diélectriques aux hautes fréquences des films STLTO TTB déposés sur silicium platiné

Les films déposés sur silicium platiné pour la mesure en hautes fréquences présentent les mêmes caractéristiques que celles des films caractérisés jusqu'à 100 kHz : ils sont polycristallins, apparentés à la phase  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> TTB, et montrent une morphologie de surface granulaire, avec un ratio Sr/Ta mesuré par EDS égal à 0,45.

Les résultats expérimentaux de la partie réelle et de la partie imaginaire du paramètre de réflexion  $S_{11}$  mesuré en fonction de la fréquence sur la structure MIM sont présentés en Figure 4.35(a) ; la structure MIM est montrée Figure 4.35 (b). On note une évolution similaire à celle observée dans [14] pour une même géométrie de dispositif. Ceci valide nos processus de photolithographie et de gravure des couches et de mesure du  $S_{11}$ .

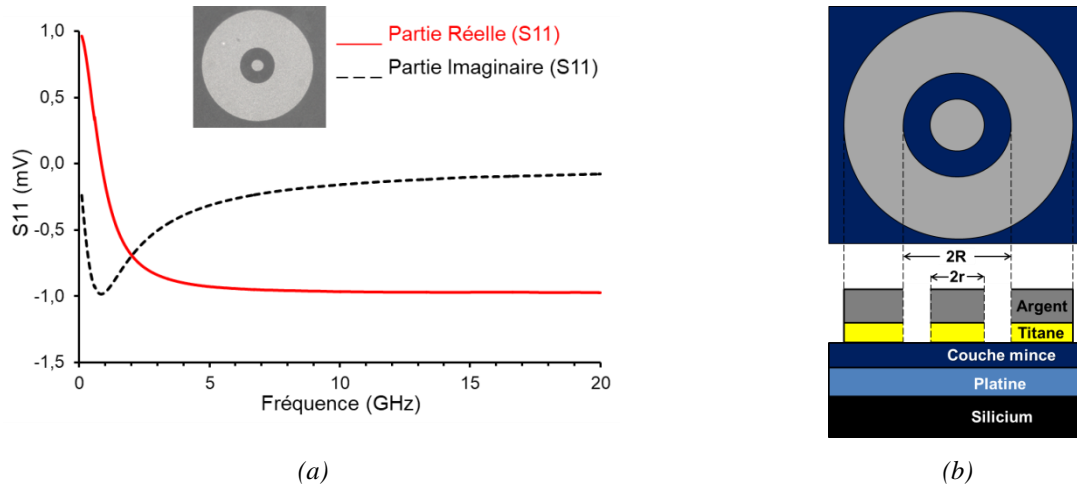


Figure 4.35 : Mesure expérimentale de la partie réelle et imaginaire du paramètre  $S_{11}$  de la capacité MIM (FSTLTO-363) et (b) schéma de la structure MIM.

L'évolution des propriétés diélectriques de deux films de même épaisseur déposés sur silicium platinés sont présentés en Figure 4.36. Nous constatons que la permittivité et les pertes des deux films évoluent d'une manière similaire. Les valeurs de permittivité sont assez proches sur toute la bande de fréquence caractérisée, elle varie, par exemple pour le film FSTLTO-363, de 70 à 62 entre 0,1 et 20 GHz, avec  $\epsilon'' = 68$  à 10 GHz. L'évolution de la tangente de pertes montre, dans les deux cas, une augmentation en fonction de la fréquence. Ce comportement déjà rencontré dans [15 – 17] est sûrement dû à l'effet inductif de la métallisation de la structure MIM, les pertes résiduelles dues au contact entre les pointes GSG et la structure MIM augmentant en fonction de la fréquence. On rappelle que cette méthode n'est réellement fiable que pour les mesures à des fréquences inférieures à 10 GHz ; la contribution corrective en introduisant la résistance  $R_{eq}$  est limitée au-delà de 10 GHz, cela a été démontré dans [14] par mesure et retro-simulation électromagnétique.

Entre 1 et 5 GHz, les pertes diélectriques de nos films s'échelonnent de  $1.10^{-3}$  à  $5.10^{-3}$ , et restent inférieures à 0,01 jusqu'à 10 GHz. Les valeurs à 3,5 GHz sont données dans le Tableau 4.13.

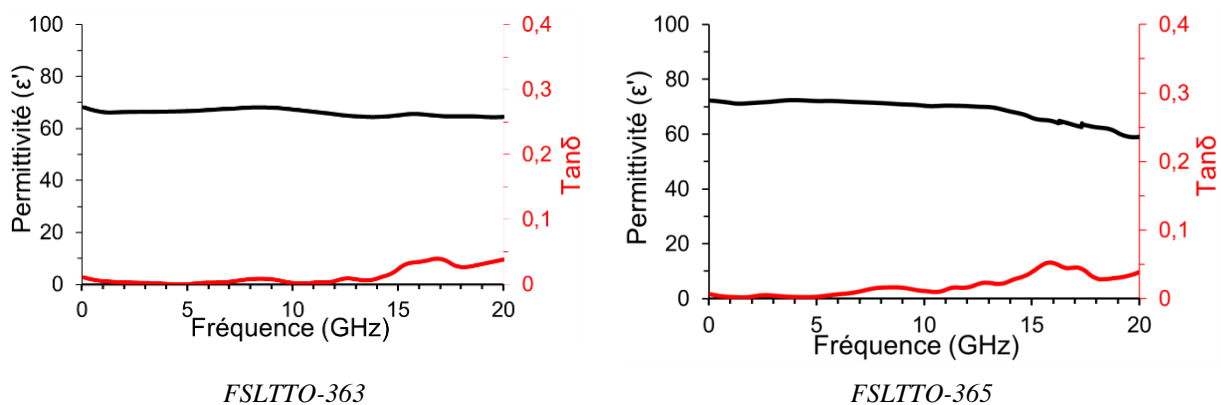


Figure 4.36 : Evolution de la permittivité ( $\epsilon'$ ) et des pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) en fonction de la fréquence, des films minces oxydes FSTLTO déposés sur silicium platiné.

Sr/Ta	Film	Substrat	Permittivité	Pertes	Accordabilité
			@ 3,5 GHz	@ 3,5 GHz	@ 35 kV/cm
0,48	FSLTTO – 363	Si/SiO <sub>2</sub> /Pt	68	0,001	0 %
0,52	FSLTTO – 365		72	0,003	0 %

Tableau 4.13 : Caractéristiques diélectriques des films FSLTTO déposés sur silicium platiné.

Des mesures d'agilité ont été réalisées en hautes fréquences sur les structures MIM sur silicium platiné. Aucune variation de la permittivité en fonction du champ électrique n'est observée, comme en basses fréquences.

L'évolution des propriétés diélectriques aux hautes fréquences en fonction de la température des films minces déposés sur silicium platiné a également été étudiée. La Figure 4.37 montre une variation de la capacité  $\Delta\epsilon' = 3,6\%$  ; elle est proche de celle observée aux basses fréquences où la permittivité variait de 4 % entre l'ambiante et 150°C.

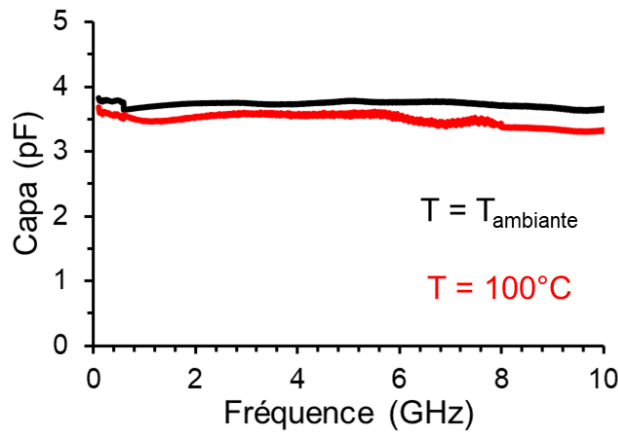


Figure 4.37 : Evolution, en fonction de la température, de la capacité MIM incluant un film FSLTTO déposé sur silicium platiné.

Enfin, on note que les valeurs de capacités des structures MIM sont de l'ordre de quelques pF, variant selon le diamètre de l'électrode centrale et l'épaisseur du film mince. L'intégration de ces couches minces sous forme de capacités localisées peut donc s'avérer intéressante pour la miniaturisation de dispositifs antennaires tels que dans [18 – 20], où des capacités entre 0,8 et 10 pF avaient été utilisées.

### III.5.2 Propriétés diélectriques aux hautes fréquences de films STLTO déposés sur MgO

Nous présentons ici trois échantillons déposés sur MgO (Tableau 4.14) durant le même dépôt que ceux sur NbSTO présentés dans les paragraphes précédents et qui avaient fait l'objet d'une caractérisation diélectrique à 10 kHz.

Etat	Sr/Ta	Film	Substrat	Permittivité	Pertes	Accordabilité
				@ 10 GHz	@ 10 GHz	@ 35 kV/cm
A	0,47	FSLTTO – 362	MgO	74	0,03	0 %
B	0,47	FSLTTO – 364		71	0,02	0 %
C	0,41	FSLTTO – 370		76	0,02	0 %

Tableau 4.14 : Caractéristiques diélectriques des films FSLTTO déposés sur MgO.

Comme pour eux, on peut identifier trois états de cristallisation (Figure 4.38). Le film d' « Etat A » présente une contribution polycristalline (400) et (311), le film « Etat B » une contribution polycristalline (311) et le film « Etat C » une contribution polycristalline très peu marquée. On remarque par contre l'absence du pic à  $2\theta \sim 21,797^\circ$  mis en évidence sur  $\text{NbSrTiO}_3$ .

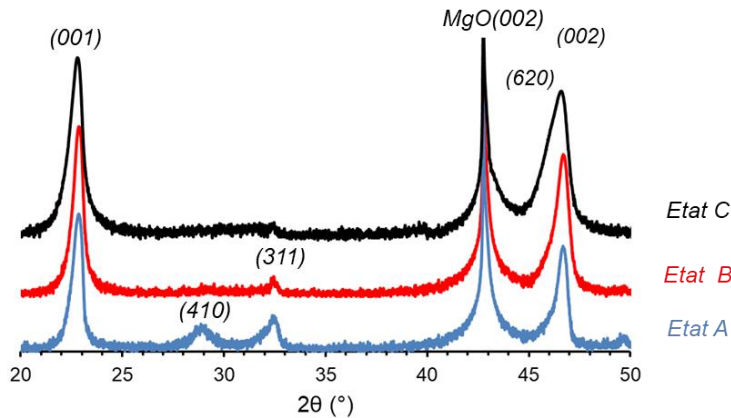


Figure 4.38 : Diagramme de diffraction des rayons X des films FSLTTO de mêmes épaisseurs déposés sur MgO.

L'évolution des propriétés diélectriques ( $\epsilon'$  et  $\tan\delta$ ) des films étudiés est présentée en Figure 4.39. Nous constatons, tout d'abord, que les permittivités et les pertes évoluent de manière similaire pour les trois échantillons, avec des valeurs assez proches sur toute la bande de fréquence caractérisée. La permittivité la plus élevée et les pertes les plus faibles sont observées pour le film « Etat C » ; la permittivité varie de 97 à 73 entre 1 et 20 GHz et les pertes de 0,06 à 0,01. On note les valeurs  $\epsilon' = 80$  et  $\tan\delta = 0,02$  à 10 GHz. C'était déjà le film « Etat C » sur  $\text{NbSrTiO}_3$  qui montrait les meilleures caractéristiques en basses fréquence, notamment avec la valeur d'accordabilité la plus élevée. Les valeurs pour les deux autres films sont proches et on constate qu'à 10 GHz les pertes sont inférieures ou égales à 0,03. La décroissance observée de la permittivité et des pertes en fonction de la fréquence, surtout entre 1 et 2 GHz, peut être due aux pertes métalliques plus élevées aux fréquences les plus basses. Rappelons que l'épaisseur de métallisation choisie de 2  $\mu\text{m}$  est optimale pour une fréquence de mesure de 10 GHz [21].

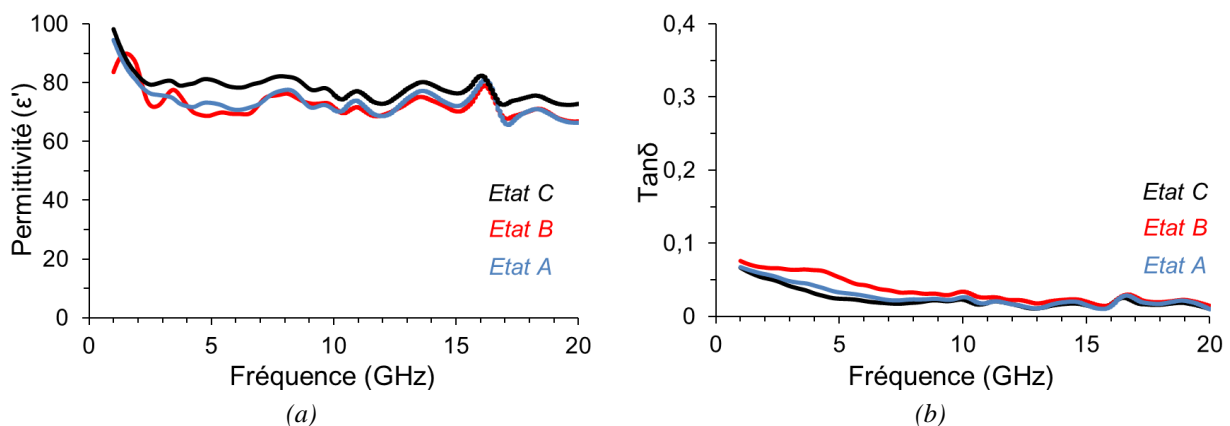


Figure 4.39 : Evolution de la permittivité (a) et de la tangente des pertes (b), en fonction de la fréquence, des films oxydes FSLTTO déposés sur MgO.



La mesure d'agilité a été réalisée sur ces films déposés sur MgO grâce à un résonateur à double stubs. La Figure 4.40 (a) montre l'évolution du coefficient de transmission  $S_{12}$  de ce dernier sans et avec application d'un champ électrique statique. Une tension maximale de 150 V a été appliquée, équivalente à un champ de 35 kV/cm. Aucune variation du pic de résonance autour de 9 GHz n'a lieu en appliquant ce champ électrique. Ce résultat est partiellement attendu vu la faible valeur du champ appliqué, provenant d'une largeur du gap  $G$  entre la ligne du résonateur et le plan de masse (Figure 4.40 (b)) de l'ordre de 44  $\mu\text{m}$ . A titre de comparaison, le film d'épaisseur 720 nm déposé sur NbSTO présente une accordabilité égale à 0,5 % en basses fréquences quand on applique une tension de 3,5 volts correspondant à un champ de 35 kV/cm. La valeur de gap de 44  $\mu\text{m}$  provient d'une légère sur-gravure sur des masques de gap théorique à 40  $\mu\text{m}$ . Cette dernière valeur est déjà trop élevée ; pour les futures mesures, il faudra dimensionner les gaps plus étroits.

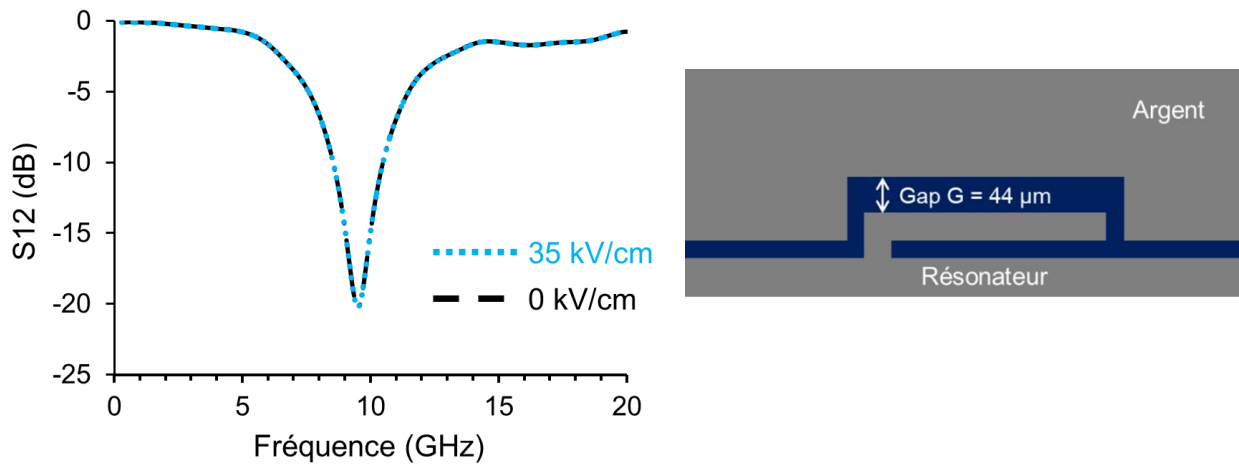


Figure 4.40 : Variation du paramètre  $S_{12}$ , en fonction de la fréquence et d'un champ électrique statique, d'un résonateur à stub sur film oxyde FSTLTO.

Enfin, lors de mesures en température (Figure 4.41), on note, entre 1 et 20 GHz, une variation  $\Delta\epsilon' = 6\%$  pour le film « Etat C » déposé sur MgO ; les pertes à 100°C sont quasiment les mêmes que celles à température ambiante.

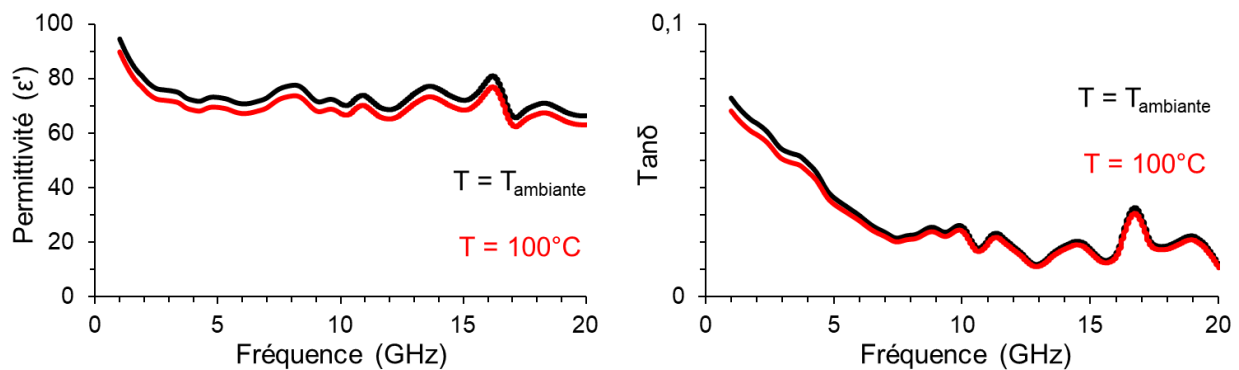


Figure 4.41 : Evolution de (a) la permittivité et (b) des pertes diélectriques du film FSTLTO-370 déposé sur MgO à deux températures de mesure.

## IV. CONCLUSION

L'étude effectuée dans [1] avait mis en évidence la présence d'une phase TTB isotype à  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> dans les couches minces déposées par pulvérisation sous Ar + O<sub>2</sub> d'une cible perovskite STLTO. Le but principal de mes travaux en couches minces a été de pouvoir obtenir des films oxydes perovskites non déficitaires en strontium et accordables. Le premier axe d'étude a été d'effectuer des recuits de films oxynitrures afin d'évacuer l'azote de ces films et retrouver la phase oxyde souhaitée. Deux voies de recuits ont été suivies, une impliquant des recuits ex-situ dans un four ATG et une avec des recuits in-situ et/ ou des refroidissements sous atmosphère oxydante dans le bâti de dépôt. Les inconvénients des recuits résident dans un arrachage des films à partir d'une certaine température de recuit et la présence d'azote résiduel dans les films. Nous sommes par contre parvenus à optimiser les caractéristiques diélectriques des films STLTON : un simple refroidissement des films oxynitrures sous une atmosphère Ar + O<sub>2</sub> a permis, comme pour les recuits ex-situ longs à basses températures, de diminuer les pertes diélectriques. Ces dernières s'établissent à la valeur minimale  $\tan\delta = 0,018 @10 \text{ kHz}$ , avec  $\epsilon' = 75$ . On ne note aucune accordabilité sous champ pour ces films.

Le deuxième axe d'étude pour obtenir des films perovskites oxydes accordables été de déposer des couches minces oxydes sous argon pur, et d'effectuer des recuits afin d'enrichir ces films en oxygène. L'optimisation des conditions de dépôt et de recuit a mis en évidence la possibilité d'obtenir des couches oxydes transparentes et diélectriques. Des permittivités de l'ordre de 40 et des pertes de l'ordre de  $10^{-2}$  ont été mesurées dans la gamme des kilohertz. On ne note aucune accordabilité pour ces films.

Parallèlement, nous avons poursuivi le dépôt sous atmosphère Ar + O<sub>2</sub> des films STLTO TTB, isotopes à  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Les ratios Sr/Ta des films déposés se situent aux alentours de 0,4. Deux types de cristallisation des couches ont été obtenus : une croissance orientée sur les substrats MgO et Nb:SrTiO<sub>3</sub> et une croissance polycristalline sur Si/SiO<sub>2</sub>/Pt. Pour les films orientés, des conditions de dépôts optimaux ( $P_{RF} = 150 \text{ W}$ ,  $\% \text{ O}_2 = 50$ ,  $T_S = 850^\circ\text{C}$ ) ont mis en évidence en basses fréquences (@10 kHz) une accordabilité maximale de 31,2 % à 790 kV/cm. Cette accordabilité est associée à une permittivité de 128 et des pertes de  $2 \cdot 10^{-3}$ . Pour les films polycristallins, des valeurs de permittivités modérées ( $\epsilon' = 90$ ) ainsi que de très faibles pertes ( $\tan\delta \leq 10^{-3}$ ) sont observées à 10 kHz, mais aucune accordabilité n'est enregistrée. La caractérisation diélectrique de ces couches aux hautes fréquences a été initiée. Les films polycristallins présentent, en dessous de 10 GHz, des permittivités autour de 70 et de très faibles pertes ( $\tan\delta \leq 10^{-3}$ ), tandis que les films orientés ont des permittivités et des pertes plus élevées, avec  $\epsilon'$  de l'ordre de 75 et  $\tan\delta$  de l'ordre de  $10^{-2}$  à 10 GHz. Au champ max appliqué de 35 kV/cm, aucune agilité n'est observée sur ces films STLTO-TTB.



## REFERENCES

- [1] Florent Marlec. Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ . Electronique. Université Rennes 1, octobre 2018. Français. [\(NNT : 2018REN1S024\)](#). [\(tel-01917556\)](#)
- [2] Le Gendre, R Marchand, Y Laurent, Journal of the European Ceramic Society 17 (15-16), 1813-1818
- [3] Rosiana Aguiar, Dmitry Logvinovich, Anke Weidenkaff, Armin Reller, Stefan G. Ebbinghaus Thermochemica Acta 471 (2008) 55–60
- [4] L. Le Gendre, C. Le Paven, M. Haydoura, R. Benzerga, Florent Marlec, et al.. Thermal oxidation of oxynitride films as a strategy to achieve  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  based oxide perovskite films with  $x = 1.65$ . *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, 2020, 40 (16), pp.6293-6300. [\(10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.023\)](#). [\(hal-02421162\)](#)
- [5] Lotgering, F. K. Topotactical Reactions with Ferrimagnetic Oxides Having Hexagonal Crystal Structures—I. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 1959, 9 (2), 113–123.
- [6] L. Le Gendre, R. Marchand, B. Piriou, Raman scattering investigations of dinitrogen entities in oxidized  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  perovskite, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 34 (1997) 973.
- [7] Rachel, A.; Ebbinghaus, S. G.; Güngerich, M.; Klar, P. J.; Hanss, J.; Weidenkaff, A.; Reller, A. Tantalum and Niobium Perovskite Oxynitrides: Synthesis and Analysis of the Thermal Behaviour. Thermochemica Acta 2005, 438 (1), 134–143.
- [8] Santosh K. Suram, Sean W. Fackler, Lan Zhou, Alpha T.N'Diaye, Walter S. Drisdell, Junko Yano and John M. Gregoire, Combinatorial Discovery of Lanthanum-Tantalum Oxynitride Solar Light Absorbers with Dilute Nitrogen for solar fuel applications. ACS Publications 2017 American Chemical Society. DOI: 10.1021/acscombsci.7b00143.
- [9] azuya Nakata, Akira Fujishima, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13,(2012)169.
- [10] Yu Lu, Nouveaux matériaux pour antennes miniatures agiles en fréquence : synthèse et caractérisation diélectrique de films minces oxynitrides, Electronique, Université Rennes 1, 2012, Français. [\(NNT : 2012REN1S088\)](#). [\(tel-00816525\)](#)
- [11] T. Siegrist, R.J. Cava, J.J. Krajewski, Reduced alkaline earth tantalates, Materials Research Bulletin, Volume 32, Issue 7,1997, Pages 881-887, ISSN 0025-5408, [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00066-4](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00066-4).
- [12] Kim, J.-Y.; Kim, Y.-I. Local Structure and Dielectric Behavior of Tetragonal Tungsten Bronzes  $\beta$ - $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  and  $\beta'$ - $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ . J. Ceram. Soc. Jpn.2015, 123.
- [13] Heunen, G. W. J. C.; Ijdo, D. J. W.; Helmholdt, R. B.  $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ : a Rietveld Refinement Using Neutron Powder Diffraction Data *Acta Crystallographica Section C*, 1995, 51, 1723-1725
- [14] Viet Hung Nguyen, Antennes miniatures et reconfigurables utilisant des matériaux diélectriques et ferroélectriques oxydes et oxynitrides en couches minces, Electronique, Université Rennes 1, 2013. Français. [\(NNT : 2013REN1S044\)](#). [\(tel-00866988\)](#)
- [15] Zhengxiang Ma *et al.*, "RF measurement technique for characterizing thin dielectric films," in *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 45, no. 8, pp. 1811-1816, Aug. 1998, doi: 10.1109/16.704383.
- [16] B. Ouagague *et al.*, "BST tunability study at DC and microwave frequencies by using IDC and MIM capacitors," *2010 Asia-Pacific Microwave Conference*, 2010, pp. 1837-1840.

[17] A. Vorobiev, D. Kuylenstierna, P. Rundqvist and S. Gevorgian, "Broadband Microprobe Characterization of the Ferroelectric Films and Varactors," *2006 European Microwave Conference*, 2006, pp. 843-846, doi: 10.1109/EUMC.2006.281051.

[18] H. Nguyen, R. Benzerga, C. Delaveaud, C. Le Paven, Y. Lu, A. Sharaiha, L. Le Gendre, S. Députier, F. Tessier, F. Chevire, X. Castel, Miniaturized notch antenna based on lanthanum titanium perovskite oxide thin films, *Thin Solid Films*, Volume 563, 2014, Pages 36-39, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.04.011>.

[19] M. A. C. Niamien, L. Dussopt and C. Delaveaud, "Miniature switchable wideband notch antenna for multistandard wireless terminals," *2012 6th European Conference on Antennas and Propagation (EUCAP)*, 2012, pp. 1942-1945, doi: 10.1109/EuCAP.2012.6206236.

[20] C. Lach, L. Rudant, C. Delaveaud and A. Azoulay, "A new miniaturized antenna for ISM 433 MHz frequency band," *Proceedings of the Fourth European Conference on Antennas and Propagation*, 2010, pp. 1-5.

[21] Barthélemy Aspe, Valérie Demange, Anne Waroquet, Xavier Castel, Brice Gautier, et al. Tetragonal tungsten bronze phase thin films in the K-Na-Nb-O system: Pulsed laser deposition, structural and dielectric characterizations. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, 2020, 827, pp.154341. [10.1016/j.jallcom.2020.154341](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154341). [hal-02482183](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02482183)

# **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**



Mes travaux de thèse ont porté sur l'étude de matériaux innovants ferroélectriques en céramiques et couches minces pour une intégration dans des dispositifs miniatures et agiles en fréquences. Les travaux de thèse précédents de Florent Marlec avaient permis de synthétiser une nouvelle famille de céramiques perovskites ferroélectriques de formulation  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  (STLTO). Une variation de la permittivité et des pertes diélectriques des échantillons en fonction de leur composition ( $x$ ) avait été mise en évidence, en situant la transition ferro/paraélectrique autour de la composition  $x = 1,65$ . J'ai poursuivi l'étude des matériaux STLTO suivant deux axes : un axe sur les céramiques pour leur intégration dans un prototype d'antenne, et un axe sur les couches minces pour le dépôt de couches optimisées et leur caractérisation diélectrique en hautes fréquences.

En céramiques, la caractérisation complémentaire à 2 MHz des échantillons étudiés précédemment a tout d'abord confirmé la variation de la permittivité et des pertes diélectriques des composés STLTO en fonction de leur composition  $x$ , et l'augmentation des pertes diélectriques pour  $x > 1,5$ , en accord avec le passage d'un état paraélectrique à un état ferroélectrique à température ambiante pour une composition  $x \sim 1,65$ . J'ai alors sélectionné les compositions paraélectriques  $x \leq 1$  à faibles pertes pour une intégration dans un démonstrateur antennaire.

Les poudres ont tout d'abord été synthétisées par voie haute température, en utilisant des précurseurs carbonate et oxydes. La pureté des composés obtenus a été vérifiée par diffraction des rayons X. Des céramiques ont alors été réalisées par frittage naturel sous air à haute température ; des densités supérieures ou égales à 94 % ont été déterminées par pesée hydrostatique. Les caractérisations diélectriques en hautes fréquences ont été menées autour de quelques gigahertz par méthode de cavité résonante. Les compositions  $x = 0 ; 0,5$  et 1 présentent des permittivités modérées (82, 89 et 120, respectivement) avec des tangentes de pertes qui n'excèdent pas  $4,5 \cdot 10^{-3}$  autour de 3 GHz. Le caractère faibles pertes de ces compositions paraélectriques est vérifié une nouvelle fois. La mesure de la variation de la permittivité en fonction de la température à quelques gigahertz a été entreprise, donnant accès au coefficient de température  $\tau_f$  des céramiques. En accord avec la nature ferroélectrique du système STLTO étudié, nous avons montré que  $\tau_f$  augmente quand la composition  $x$  augmente de 0 à 1 en se rapprochant de  $x = 1,65$  marquant le passage para/ferroélectrique du système à température ambiante. La plus faible valeur de  $\tau_f$  (490 ppm/°) est obtenue pour la composition  $x = 0$  (i.e.  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ) qui montre aussi la plus faible permittivité (82) et les plus faibles pertes ( $2,5 \cdot 10^{-3}$ ) à 3,29 GHz. Cette composition a fait l'objet des premiers travaux d'intégration des céramiques STLTO dans des antennes à résonateur diélectrique. Ce type d'antenne, simple de conception et de réalisation, a été choisi pour montrer le potentiel applicatif des matériaux STLTO en hyperfréquences. Des simulations d'antenne ARD ont été conduites en utilisant les caractéristiques diélectriques mesurées. Ce travail a été étendu à la composition  $x = 0,5$  qui présente une permittivité légèrement plus grande et pour laquelle une miniaturisation plus marquée est attendue. Des prototypes ARD ont été réalisés et mesurés. Les résultats de mesure



des antennes sont en accord avec ceux de simulation. L'antenne «  $x = 0$  » montre une résonance entre 5,64 et 5,95 GHz, résultant en une bande passante de 5 % ; son gain est de 6,4 dBi et son efficacité maximale mesurée de 79 %. L'antenne «  $x = 0,5$  » montre une résonance entre 4,74 et 4,98 GHz, fréquence abaissée par rapport à l'antenne «  $x = 0$  », attestant d'une miniaturisation de l'antenne quand la permittivité du résonateur diélectrique augmente. La bande passante de cette antenne est de 5,35 % ; son gain est de 5,8 dBi et son efficacité maximale mesurée de 84 %. Ces résultats valident l'utilisation des matériaux STLTO comme résonateurs diélectriques pour une application antennaire, notamment ARD.

Nous avons mené des premiers travaux en céramiques sur la phase  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> appartenant à la famille des bronzes de tungstène quadratiques (TTB). C'est l'isotype de la phase que nous synthétisons en couches minces et pour laquelle de faibles pertes diélectriques sont mesurées. De la poudre ainsi que des céramiques ont été synthétisées. Nous avons montré un accroissement de la densification des céramiques quand la température de frittage est portée à 1595°C. A 3,47 GHz, la valeur de permittivité est modérée ( $\epsilon' = 69$ ) avec des pertes faibles ( $\tan\delta = 4 \cdot 10^{-3}$ ). L'intérêt de ce matériau réside dans un coefficient de température (195 ppm/°) moins élevé que celui des céramiques perovskites STLTO de compositions  $x$  comprises entre 0 et 1. Une première synthèse du composé (Sr<sub>100-x</sub>Ta<sub>200-x</sub>(La<sub>x</sub>Ti<sub>2x</sub>O<sub>600-x/2</sub>) (ST<sub>2</sub>LT<sub>2</sub>) a été entreprise ; pour  $x = 1,65$  ses caractéristiques diélectriques sont  $\epsilon' = 156$  et  $\tan\delta = 0,7 \cdot 10^{-3}$  à 10 kHz, sensiblement améliorées par l'ajout de lanthane et titane dans la structure TTB.

En ce qui concerne les couches minces, nous avons utilisé la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique réactive radiofréquence à effet magnétron. Plusieurs atmosphères de dépôt ont été utilisées, une première sous Ar + N<sub>2</sub> pour déposer des films oxynitrides STLTON perovskites, une deuxième sous argon pur pour déposer des films oxydes, et une troisième sous Ar + O<sub>2</sub> pour déposer des films oxydes STLTO TTB.

Les résultats des recuits sous air des films oxynitrides présentant le ratio Sr/Ta  $\approx 1$  souhaité montrent la présence de phases intermédiaires dans les échantillons, caractérisées par la présence d'azote piégé dans les films et qui persiste malgré les recuits effectués à basses (350°C et 450°C) et moyennes températures (550°C et 600°C). Nous avons par contre démontré l'efficacité d'un recuit long (40 h) à une température basse (450°C) pour la diminution des pertes diélectriques des films (de  $\tan\delta = 250 \cdot 10^{-3}$  pour le « as-deposited » à  $\tan\delta = 18 \cdot 10^{-3}$  pour ce film recuit), préservant le caractère oxynitride des échantillons. Le refroidissement in-situ sous oxygène des films déposés sous Ar + N<sub>2</sub> contribue de la même manière à la diminution des pertes diélectriques ( $\tan\delta = 20 \cdot 10^{-3}$ ) et s'avère être une méthode expérimentale beaucoup plus commode. Aucune agilité n'est mesurée sur les différents films oxynitrides, « as-deposited » et traités. Ces derniers présentent des permittivités dans la gamme 60 – 75 à 10 kHz. Le recuit des films oxynitrides déposés sous Ar + N<sub>2</sub> à partir d'une cible oxyde de composition STLTO  $x = 1,65$  ne semble donc pas être la bonne stratégie pour obtenir des films STLTO oxydes perovskites accordables.

L'optimisation des conditions de dépôt des films oxydes déposés sous argon pur a été menée et délimite, en fonction notamment de la puissance radiofréquence, le passage d'une phase conductrice à une phase diélectrique. Le refroidissement et/ou le recuit de ces films sous (di)oxygène permettent de diminuer les pertes diélectriques des échantillons tout en conservant leur cristallisation orientée. De caractère diélectrique, les films recuits présentent des permittivités autour de 30 et des pertes de l'ordre de  $50 \cdot 10^{-3}$  à 10 kHz. Aucune agilité n'est mesurée sur ces films. A nouveau, cette voie ne semble pas être efficace pour obtenir des films STLTO oxydes perovskites accordables.

Les films STLTO déficitaires en strontium, apparentés à la phase  $\beta'$ - $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  de type bronze de tungstène quadratique, ont été déposés sous différents pourcentages de dioxygène ( $\% \text{O}_2$ ), différentes températures de dépôt ( $T_S$ ) et pour différentes épaisseurs. Les meilleurs échantillons, d'épaisseur 720 nm, sont obtenus avec  $\% \text{O}_2 = 50$  et  $T_S = 850^\circ\text{C}$ . Leur accordabilité sur substrat  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  est égale à 13,5 % @280 kV/cm et 10 kHz et ils ont des pertes inférieures à  $1 \cdot 10^{-3}$ , avec des permittivités de l'ordre de 125. Les films déposés sur silicium platiné présentent des permittivités autour de 82 associées à des pertes faibles de l'ordre de  $0,1 \cdot 10^{-3}$  à 10 kHz ; aucune agilité n'a été mesurée sur ces films polycristallins. Finalement, notre analyse des résultats met en évidence que les films orientés (déposés sur  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ ) sont ceux ayant un maximum d'accordabilité avec légèrement plus de pertes. L'accordabilité est moins importante pour les films présentant une contribution polycristalline ; elle disparaît complètement pour les films totalement polycristallins déposés sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ .

La caractérisation en hautes fréquences de structures MIM montre une permittivité autour de 70 et des faibles pertes diélectriques inférieures ou égales à  $5 \cdot 10^{-3}$  jusqu'à 5 GHz pour les films STLTO-TTB déposés sur silicium platiné. Aucune agilité n'a été observée aux hautes fréquences sur ces films polycristallins. Sur  $\text{MgO}$ , les mesures sur lignes et résonateurs coplanaires déposés sur films orientés ont mis en évidence une permittivité autour de 90 avec des pertes diélectriques inférieures à  $50 \cdot 10^{-3}$  entre 1 et 20 GHz. Aucune agilité n'a été observée pour un champ appliqué de 35 kV/cm.

Les perspectives d'étude des matériaux perovskites et TTB du système  $(\text{Sr},\text{La})(\text{Ta},\text{Ti})\text{-O-N}$  peuvent se diviser en deux catégories, la première portant sur les matériaux, afin qu'ils répondent de manière plus adéquate aux attentes des applications, et la deuxième portant sur le dispositif antennaire, dans un premier temps à résonateur diélectrique, pour lui permettre d'augmenter ses performances tout en maintenant sa compacité.

Pour l'aspect matériaux céramiques, la perspective à court terme concerne les composés TTB  $\beta'$ - $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  et  $\text{ST}_2\text{LT}_2$ , car il nous faut maintenant finaliser la conception des ARD les intégrant, les réaliser et les mesurer. Il nous faut également procéder à l'étude plus complète de la famille de composés  $\text{Sr}_{100-x}\text{La}_x\text{Ta}_{200-2x}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{600-x/2}$  pour étudier leur éventuel caractère ferroélectrique. De nouvelles compositions  $x$  sont à synthétiser et à caractériser en basses et

hautes fréquences, mais aussi à des températures inférieures à la température ambiante. A moyen terme, nos composés présentant les plus faibles pertes, la perovskite  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  (i.e. STLTO  $x = 0$ ) et les TTB  $\beta'$ - $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  et  $\text{ST}_2\text{LT}_2$ , peuvent constituer une base pour une combinaison avec un autre composé, à très faibles pertes également, mais, surtout, présentant un coefficient de température  $\tau_f$  négatif. L'idée est bien évidemment d'obtenir un matériau céramique composite ayant un  $\tau_f$  le plus proche de zéro possible. A titre d'exemple, l'utilisation du composé perovskite  $\text{Li}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{TiO}_3$  est envisageable ; il présente de faibles pertes ainsi qu'un coefficient de température négatif égal à  $-270$  [1] et est synthétisé à une température proche de celles utilisées ici. L'objectif d'un coefficient de température nul pourrait également être atteint, non pas en jouant sur le matériau, mais en empilant une ou plusieurs des céramiques STLTO avec une ou plusieurs céramiques ayant un  $\tau_f$  négatif. Pour éviter le gap d'air entre deux pastilles, on peut proposer d'effectuer un co-frittage des échantillons. Le matériau utilisé pourrait avoir une permittivité du même ordre de grandeur ou moins élevée que celles de nos composés, cela nous donnerait l'opportunité de créer un gradient de permittivité dans le résonateur diélectrique, augmentant aussi la bande passante de l'antenne. Ainsi, on pourrait empiler une pastille STLTO perovskite sur une pastille, par exemple, de composition  $\text{Sr}(\text{Nd}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$  qui dispose d'un  $\tau_f$  de  $-55$ , une permittivité de  $32$  et de très faibles pertes ( $<10^{-4}$ ) [2].

Coté dispositif antennaire intégrant des céramiques, une première perspective d'étude pourrait être de réaliser une antenne Array. En effet, nous avons mis en évidence, lors de l'étude paramétrique de l'antenne ARD, un décalage de sa fréquence de résonance quand l'épaisseur des céramiques (de permittivité élevée) est modifiée. Ainsi, on peut envisager la réalisation d'une antenne Array utilisant 4 résonateurs de même diamètre et d'épaisseurs diverses, afin de couvrir une large bande de fréquence, opérationnelle entre  $5,2$  à  $6,3$  GHz. Une deuxième perspective repose sur l'excitation simultanée de plusieurs modes résonants, dans le but d'obtenir une antenne multi-bandes comme dans [3 – 4]. Cela peut se faire en adaptant plusieurs techniques d'excitation pour un seul résonateur, les modes résonants se rapprochant en fréquence quand le matériau possède une permittivité modérée voire élevée, comme c'est notre cas. Ces travaux pourraient débiter avec l'ARD «  $x = 0,5$  » pour laquelle 2 modes TM et HEM sont déjà excités. On peut également envisager de coupler une antenne imprimée à un de nos résonateurs diélectriques afin d'obtenir une antenne à résonateur diélectrique hybride multi-bandes comme dans [5]. A plus long terme, on peut imaginer l'utilisation des céramiques STLTO sous forme de puces couplées à un terminal d'antenne [6].

Concernant les couches minces, comme pour la partie céramique, les perspectives se déclinent selon deux axes, un premier traitant du matériau, et un deuxième qui porte sur son intégration dans des dispositifs électroniques reconfigurables.

Tout d'abord, d'autres méthodes de dépôt, telle que la méthode sol-gel, peuvent être utilisées pour le dépôt de couche minces oxydes perovskites. Des essais ont eu lieu durant cette

thèse dans le cadre d'un stage de Master 2 Chimie afin de déposer des films oxydes perovskites  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  par la technique Pécini. Les films déposés présentent eux aussi une sous-stœchiométrie en strontium ; ces résultats ne sont que préliminaires et une nouvelle étude peut être développée. Des méthodes d'enrichissement en strontium (et lanthane) de la cible de pulvérisation peuvent être employées afin de combler leur déficit dans les films déposés sous  $\text{Ar} + \text{O}_2$ . On peut également envisager le dépôt STLTO par co-pulvérisation en utilisant 4 cibles individuelles, dans le bâti que l'équipe FunMAT vient d'acquérir.

Pour les couches STLTO TTB, il nous faudra diminuer le gap des résonateurs coplanaires sur couches orientées déposées sur MgO afin de sonder l'accordabilité des couches en hautes fréquences pour des champs plus élevés. Une étude de l'épitaxie de ces couches est également envisagée pour étudier son influence sur les caractéristiques diélectriques, en particulier sur l'accordabilité. On pourra également viser une texturation ou une épitaxie des couches sur silicium platiné en jouant sur l'orientation de la couche de Platine. Il serait également intéressant de confirmer les propriétés diélectriques mesurées par d'autres méthodes de caractérisation et d'extraction ; sur MgO, une caractérisation par méthode résonante opérationnelle entre 1 et 20 GHz pourrait être effectuée ; en outre, une extraction des résultats de caractérisation via la méthode multi-lignes serait aussi intéressante à utiliser afin de s'affranchir de l'effet de calibration des lignes CPW. Il serait intéressant finalement d'effectuer la caractérisation diélectrique aux hautes fréquences des films oxynitrides recuits présentant des pertes relativement faibles aux basses fréquences.

En termes de dispositif antennaire, les films STLTO TTB déposés sur platine présentant de faibles pertes diélectriques sont de bons candidats pour une intégration dans des dispositifs antennaires miniatures tels que ceux développés par Hung Nguyen dans une précédente thèse. On pourrait aussi réaliser une antenne miniature multi-bandes à partir de plusieurs condensateurs MIM ayant des capacités différentes, pour les applications mobiles à des fréquences inférieures à 5 GHz. Au vu de la faible variation de la permittivité des films STLTO TTB en fonction de la température, ces matériaux pourraient avoir une application potentielle comme capacité de compensation thermique pour les composants et circuits électroniques. Enfin, si une accordabilité notable des films STLTO TTB en hautes fréquences est mesurée, leur intégration dans des antennes planaires reconfigurables en fréquence sera évidemment effectuée.

[1] J-S. Kim, C. I. Cheon, H-J. Kang, C-H. Lee, K-Y. Kim, S. Nahm, J-D. Byun. Crystal structure and microwave dielectric properties of  $\text{CaTiO}_3-(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3-$   $(\text{Ln}_{1/3}\text{Nd}_{1/3})\text{TiO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Dy}$ ) ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**, 5633-5637.

[2] L. A. Kalam, M. T. Sebastian. Effect of cation substitution and non-stoichiometry on the microwave dielectric properties of  $\text{Sr}(\text{B}'0.5\text{Ta}0.5)\text{O}_3$  [ $\text{B}'=\text{lanthanise}$ ] perovskites *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2006, **89**, 3689- 3695.

[3] N. Yang, K. W. Leung and N. Wu, "Pattern-Diversity Cylindrical Dielectric Resonator Antenna Using Fundamental Modes of Different Mode Families," in *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 67, no. 11, pp. 6778-6788, Nov. 2019, doi: 10.1109/TAP.2019.2922873.

[4] A. Sharma, G. Das, P. Ranjan, N. K. Sahu and R. K. Gangwar, "Novel Feeding Mechanism to Stimulate Triple Radiating Modes in Cylindrical Dielectric Resonator Antenna," in *IEEE Access*, vol. 4, pp. 9987-9992, 2016, doi: 10.1109/ACCESS.2016.2633361.

[5] M. A. Zakariya *et al.*, "The Development of Dual Band DRA Hybrid Antenna," *2018 International Conference on Intelligent and Advanced System (ICIAS)*, 2018, pp. 1-6, doi: 10.1109/ICIAS.2018.8540640.

[6] Y. Yao, H. Yu, J. Yu and X. Chen, "Design of dual-band compact ceramic chip antenna for terminal applications," *2017 11th European Conference on Antennas and Propagation (EUCAP)*, 2017, pp. 1980-1983, doi: 10.23919/EuCAP.2017.7928390.

# BIBLIOGRAPHIE DE L'AUTEUR

## Articles dans des revues à comité de lecture

- 1- **M. Haydoura**, F. Marlec, C. Le Paven, R. Benzerga, L. Le Gendre, F. Cheviré, F. Tessier, R. Seveno, A. Sharaiha, Tunable TTB strontium and tantalum based thin films: Influence of the deposition parameters on the structural and dielectric properties, Solid State Sciences, Volume 121, 2021, 106733, ISSN 1293-2558, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106733>.
- 2- **M. Haydoura**, R. Benzerga, C. Le Paven, L. Le Gendre, V. Laur, A. Chevalier, A. Sharaiha, F. Tessier, F. Cheviré, Perovskite  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  ceramics: From dielectric characterization to dielectric resonator antenna applications, Journal of Alloys and Compounds 872 (2021) 159728. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159728>.
- 3- L. Le Gendre, C. Le Paven, **M. Haydoura**, R. Benzerga, Florent Marlec, et al. Thermal oxidation of oxynitride films as a strategy to achieve  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  based oxide perovskite films with  $x = 1.65$ , Journal of the European Ceramic Society 40 (2020) 6293. [10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.023](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.023).
- 4- C. Le Paven, A. Ziani, F. Marlec, L. Le Gendre, F. Tessier, **M. Haydoura**, R. Benzerga, F. Cheviré, K. Takanabe, A. Sharaiha, Structural and photoelectrochemical properties of  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering, Journal of the European Ceramic Society 40 (2020) 6301. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.011>.

## Conférence à comité de lecture

### Conférences internationales :

- 1- **M. Haydoura**, R. Benzerga, C. Le Paven, L. Le Gendre, F. Marlec, F. Cheviré, F. Tessier, V. Laur, A. Chevallier, Y. Bai, H. Jantunen, A. Sharaiha, Synthesis and dielectric characterization of perovskite  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  ceramics: application to dielectric resonator antennas, (Présentation par Poster), 15 – 17 Decembre 2021, Calais, France.
- 2- **M. Haydoura**, R. Benzerga, C. Le Paven, L. Le Gendre, A. Sharaiha, Paraelectric perovskite  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  ceramics: application to dielectric resonator antennas, URSI GASS du 28 Aout au 4 Septembre 2021, Rome, Italie, en mode virtuel.
- 3- **M. Haydoura**, R. Benzerga, C. Le Paven, L. Le Gendre, A. Sharaiha, dielectric and ferroelectric characterization of perovskite  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  ceramics : application to dielectric resonator antenna (Présentation par Poster), ISAF 2021, du 16 au 21 Mai 2021 en mode virtuel.

- 4- **M. Haydoura**, C. Le Paven, R. Benzerga, L. Le Gendre, A. Sharaiha, Deposition and dielectric characterization of perovskite and TTB oxide thin films of the (Sr,La)-(Ta,Ti)-O system (Présentation orale), ISAF 2021, du 16 au 21 Mai 2021, en mode virtuel.
- 5- **M. Haydoura**, C. Le Paven, L. Le Gendre, R. Benzerga, F. Marlec, F. Cheviré, F. Tessier, A. Moréac, A. Sharaiha, Original stoichiometric perovskite films produced by controlled oxidation of oxynitride materials (Présentation par poster), Materials Science and Technology International Conference (MS&T19), 30 September - 3 octobre 2019, Portland, États-Unis.
- 6- C. Le Paven, **M. Haydoura**, R. Benzerga, V. Laur, F. Marlec, L. Le Gendre, Y. Bai, H. Jantunen, A. Chevalier, A. Sharaiha, New ferroelectric perovskite ceramics with low losses for applications in microwave antennas (Présentation orale invitée), Materials Science and Technology International Conference (MS&T19), 30 septembre - 3 octobre 2019, Portland, États-Unis.
- 7- **M. Haydoura**, F. Marlec, R. Benzerga, C. Le Paven, V. Laur, A. Chevalier, L. Le Gendre, F. Cheviré, F. Tessier, A. Sharaiha, Comparison of dielectric properties in radiofrequency and microwave ranges of ferroelectric  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  layered perovskite ceramics (Présentation Poster), International Conference on Microwave Materials and their applications 2019 (MMA2018), 01- 04 Octobre 2018, Osaka, Japan,
- 8- L. Le Gendre, C. Le Paven, **M. Haydoura**, R. Benzerga, F. Marlec, A. Sharaiha, F. Tessier, F. Cheviré, (Sr,La)-(Ta,Ti)-O-N perovskite oxide and oxynitride films: influence of the deposition and annealing conditions on the structure and electrical properties (Présentation orale), 10th International Symposium on NiTrides (ISNT 2019), 9-14 juin 2019, Barcelone, Espagne.
- 9- C. Le Paven, L. Le Gendre, A. Ziani, R. Benzerga, F. Marlec, **M. Haydoura**, F. Tessier, F. Cheviré, A. Sharaiha, K. Takanabe, Influence of the substrate on the structural and photocatalytic properties of oxynitride  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  films (Présentation orale), 10th International Symposium on NiTrides (ISNT 2019), 9-14 juin 2019, Barcelone, Espagne.

### Conférences nationales :

- 1- **M. Haydoura**, R. Benzerga, C. Le Paven, L. Le Gendre, A. Sharaiha. Nouvelles céramiques ferroélectriques pour des antennes à résonateur diélectrique (présentation orale), CNRIUT 2021, Lyon, France (juin 2021).
- 2- **M. Haydoura**, C. Le Paven, R. Benzerga, L. Le Gendre, A. Chevallier, V. Laur, A. Sharaiha. Nouvelles céramiques ferroélectriques à faibles pertes utilisées dans des antennes à résonateur diélectrique (Présentation orale), 16èmes Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, 23-25 nov. 2020, Toulouse, France.
- 3- **M. Haydoura**, R. Benzerga, C. Le Paven, V. Laur, A. Chevalier, L. Le Gendre, F. Marlec, A. Sharaiha, Nouvelles céramiques ferroélectriques à faibles pertes pour

# **ANNEXES**





## **Annexe 1 : Fiches JCPDS**

Annexe 1. a : Fiche JCPDS-70-1690 du composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Annexe 1. b : Fiche JCPDS-70-0248 du composé  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$

Annexe 1. c : Fiche JCPDS-72-0921 du composé  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$

Annexe 1. d : Fiche JCPDS 16-0708 du composé  $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$

Annexe 1. e: Fiche JCPDS-79-1311 du composé  $\beta'$ - $\text{SrTa}_2\text{O}_6$

Annexe 1. e : Fiche JCPDS-79-1311 du composé  $\text{SrTaO}_2\text{N}$

Annexe 1. f - Fiche JCPDS 77-2179 du composé  $\text{MgO}$

Annexe 1. g: Fiche JCPDS-86-0179 du composé  $\text{SrTiO}_3$

## **Annexe 2 : Procédure Nicolson-Ross-Weir**



## Annexe 1 : Fiches JCPDS

Annexe 1. a : Fiche JCPDS-70-1690 du composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 

70-1690				Wavelength= 1.54056								C			
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>				2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l		
Lanthanum Titanium Oxide				6.861	40	2	0	0	31.323	5	7	1	1		
				11.831	1	1	1	0	32.129	264	8	0	1		
				13.249	4	2	1	0	32.249	415	0	0	2		
				13.747	101	4	0	0	32.981	544	5	2	1		
				15.327	1	3	1	0	32.981		2	0	2		
				17.394	60	2	0	1	33.441	204	7	2	0		
				17.843	1	4	1	0	34.168	21	8	1	1		
				19.613	6	0	1	1	34.463	4	1	1	2		
				19.917	3	1	1	1	34.602	4	1	3	0		
				20.644	14	5	1	0	34.819	8	10	0	0		
				20.644	6	0	0	0	35.003	3	6	2	1		
				21.126	465	4	0	1	35.003		2	1	2		
				22.201	21	3	1	1	35.206	6	4	0	2		
				23.017	100	1	2	0	35.888	4	3	1	2		
				24.030	18	4	1	1	36.022	3	3	3	0		
				25.033	2	3	2	0	37.159	15	9	1	1		
				26.236	106	5	1	1	37.261	25	4	3	0		
				26.236	6	0	1	1	37.261		7	2	1		
				26.771	26	7	1	0	38.155	5	0	3	1		
				27.697	415	8	0	0	38.321	5	1	3	1		
				28.137	291	1	2	1	38.519	19	10	0	1		
				28.667	115	6	1	1	38.600	25	5	1	2		
				28.667	5	2	0	0	38.600		6	0	2		
				29.830	999*	3	2	1	38.726	12	5	3	0		

Rad.: CuKa1  $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated  
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 3.54  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)  
 Ref: Scheunemann, K., Mueller-Buschbaum, H., J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1879 (1975)

Sys.: Orthorhombic S.G.: Pna2<sub>1</sub> (33)  
 a: 25.745 b: 7.81 c: 5.547 A: 3.2964 C: 0.7102  
 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 8 mp:  
 Ref: Ibid.

Dx: 5.784 Dm: ICSD #: 004132

Peak height intensity. R-factor: 0.070. C.D. Cell: a=7.810, b=25.745, c=5.547, a/b=0.3034, c/b=0.2155, S.G.=Pbn21(33). PSC: oP88. Mwt: 485.61. Volume[CD]: 1115.33.

2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
38.815	6	2	3	1	49.984	8	2	4	1	57.693	134	0	4	2	65.366	69	14	2	2
38.999	28	9	2	0	50.110	12	4	3	2	57.973	119	5	2	3	65.366	11	1	1	3
39.626	10	3	3	1	50.110	9	3	3	1	58.177	75	12	3	1	65.617	11	6	3	3
39.733	8	8	2	1	50.253	6	13	1	1	58.177	2	4	2	2	65.617		12	3	2
39.993	182	1	2	2	50.695	3	3	4	1	58.419	13	13	1	2	65.757	5	6	5	1
40.276	12	10	1	1	50.695	0	1	3	3	58.511	12	13	3	0	66.124	3	17	2	0
40.375	16	6	1	2	50.827	3	1	1	3	58.511	16	1	0	0	66.481	5	8	5	0
40.469	8	2	2	2	50.977	3	14	1	0	58.712	28	15	2	0	66.729	10	10	2	3
40.469	6	3	0	0	51.223	10	2	1	3	58.712	8	1	3	6	66.729		12	0	3
40.739	4	4	3	1	51.223	10	5	3	2	59.214	2	1	5	0	66.899	29	12	4	1
41.253	33	3	2	2	51.373	35	6	4	0	59.357	4	12	2	2	67.040	15	7	3	3
42.082	57	12	0	0	51.373	4	0	3	3	59.357	4	10	4	0	67.040		9	4	2
42.082	5	3	1	1	51.573	93	4	4	1	59.615	4	2	5	0	67.207	11	16	0	2
42.388	129	9	2	1	51.712	89	13	2	0	59.615	4	4	4	2	67.207		7	5	1
42.388	129	7	1	2	51.879	32	3	1	3	59.795	35	16	0	1	67.484	30	0	0	4
42.508	78	7	3	0	52.373	18	14	0	1	60.342	2	14	0	2	67.484		15	3	1
43.017	258	8	0	2	52.373	11	1	2	2	60.554	5	10	3	2					
43.503	30	11	1	1	52.535	12	11	3	0	60.833	19	9	1	3					
43.684	145	5	2	2	52.686	5	6	3	2	60.833	7	2	3	2					
43.684	12	1	0	0	52.686	5	4	1	1	61.076	29	13	3	1					
43.790	85	6	3	1	53.767	7	14	1	1	61.076	16	1	1	1					
44.627	19	8	1	2	53.953	44	6	0	3	61.264	57	15	2	1					
44.739	16	8	3	0	53.953	44	12	0	2	61.458	25	0	3	3					
45.126	31	11	2	0	54.147	38	6	4	1	61.617	4	14	1	2					
45.282	56	12	0	1	54.344	15	7	3	2	61.617	0	5	1	1					
45.282	6	2	2	2	54.476	46	13	2	1	61.706	4	14	3	0					
45.684	3	7	3	1	54.710	17	15	1	0	61.706	4	1	5	1					
46.471	276	0	4	0	54.960	119	8	4	0	61.893	9	10	4	1					
46.612	154	1	4	0	54.960	1	2	3	3	61.893	9	6	4	2					
46.830	19	12	1	1	55.161	71	14	2	0	62.102	7	5	5	0					
47.142	165	7	2	2	55.270	21	11	3	1	62.102	2	5	1	2					
47.142	9	3	0	0	55.270	6	1	3	3	62.268	44	13	2	2					
47.315	95	13	1	0	55.357	16	12	1	2	62.503	25	17	1	0					
47.797	12	8	3	1	55.357	2	2	3	3	62.503	3	3	3	3					
48.166	220	11	2	1	55.452	18	12	3	0	62.680	4	3	5	1					
48.166	10	0	2	0	56.016	86	3	2	3	62.999	9	10	1	3					
48.694	9	4	4	0	56.217	49	8	3	2	62.999	11	3	2	2					
49.116	2	3	3	2	56.545	12	11	2	2	63.486	2	7	4	2					
49.207	1	8	2	2	56.926	5	4	2	3	63.486	4	5	1	2					
49.527	7	14	0	0	56.926	7	1	3	3	64.187	3	14	3	1					
49.527	1	4	1	1	57.064	4	9	4	0	64.475	31	12	4	0					
49.666	10	10	1	2	57.203	7	16	0	0	64.475	31	9	2	3					
49.779	15	10	3	0	57.431	42	15	1	1	64.948	15	15	1	2					
49.779	2	0	3	3	57.431	8	0	3	3	65.173	124	18	0	0					
49.912	8	5	4	0	57.617	107	8	4	1	65.173	8	4	2	2					



© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.02

Annexe 1. b : Fiche JCPDS-70-0248 du composé Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

70-0248		Wavelength= 1.54056										C									
Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		2 $\theta$		Int		h		k		l		2 $\theta$		Int		h		k		l	
Strontium Tantalum Oxide																					
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated																					
Cut off: 17.7 Int.: Calculated l/lor.: 5.01																					
Ref.: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)																					
Ref.: Ishizawa, N et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 32, 2564 (1976)																					
Sys.: Orthorhombic S.G.: Cmcm (63)																					
a: 3.937(6) b: 27.198(6) c: 5.692(7) A: 0.1448 C: 0.2093																					
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 4 mp:																					
Ref: Ibid.																					
Dx: 7.074 Dm: ICSD #: 000601																					
Peak height intensity, R-factor: 0.036, C.D. Cell: a=5.692, b=27.198, c=3.937, a/b=0.2093, c/b=0.1448, S.G.=Amam(63), PSC: oC44, Mwt: 649.13, Volume[CD]: 609.49.																					

2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
53.174	81	2	6	1	72.159	36	2	6	3	87.151		2	14	3
53.765	86	2	8	0	72.750	3	1	5	4	87.811	84	0	24	1
53.891	48	0	16	0	72.750	3	3	0	0	87.811	1	23	1	
54.594	108	1	3	3	73.555	2	2	16	0	88.021	65	3	9	2
55.411	45	0	8	3	74.173	11	3	1	1	88.424	63	2	18	2
55.771	12	1	15	0	74.844	39	2	8	3	88.424	63	0	6	5
56.379	222	2	8	1	74.936	48	3	3	1	89.710	36	1	1	5
56.379		1	5	3	74.936	48	1	7	4	89.710		2	8	4
56.821	163	2	0	2	75.312	26	0	10	4	89.814	26	3	13	1
57.259	9	2	2	2	75.731	4	2	16	1	89.814		0	16	4
57.379	12	0	14	2	76.453	91	3	5	1					
57.768	55	2	10	0	76.535	105	1	15	3					
58.273	192	1	15	1	76.535	105	3	7	0					
58.989	3	1	7	3	77.081	4	0	22	0					
59.340	11	0	10	3	77.771	17	0	20	2					
59.614	26	1	13	2	78.026	40	1	9	4					
60.217	18	2	10	1	78.246	25	2	10	3					
60.692	3	2	6	2	78.590	5	1	19	2					
61.299	51	0	18	0	78.712	2	3	7	1					
62.435	5	2	12	0	79.225	1	0	22	1					
62.624	8	1	17	0	79.570	17	3	9	0					
63.603	93	2	8	2	79.979	42	2	18	0					
63.603		0	18	1	80.628	5	3	1	2					
63.716	50	0	16	2	81.372	2	0	18	3					
64.963	12	1	17	1	81.372	3	3	2						
65.418	21	1	15	2	81.761	1	1	11	4					
65.545	80	0	0	4	82.104	2	2	18	1					
66.441	4	1	11	3	82.104	2	16	2						
67.242	121	2	10	2	82.350	1	2	12	3					
67.707	9	2	14	0	82.520	5	1	17	3					
69.002	25	0	20	0	83.289	1	3	11	0					
69.002		2	2	3	83.815	66	2	0	4					
69.149	37	0	6	4	84.287	5	0	14	4					
69.149		0	14	3	85.075	9	3	7	2					
69.958	60	2	14	1	85.398	6	2	4	4					
70.217	38	2	4	3	85.398	3	11	1						
70.378	31	1	1	4	85.580	5	0	2	5					
70.504	62	0	18	2	85.580	0	22	2						
71.174	41	1	13	3	85.708	6	0	24	0					
71.174	41	0	20	1	85.708	1	23	0						
71.563	7	2	12	2	86.016	4	1	21	2					
71.740	21	1	17	2	86.198	8	1	13	4					
71.862	34	0	8	4	86.637	5	0	4	5					
71.979	22	3	1	0	87.014	23	2	20	0					
72.079	23	1	19	1	87.151	32	2	6	4					

Annexe 1. c : Fiche JCPDS-72-0921 du composé Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

72-0921		Wavelength= 1.54056						C			
Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Strontium Tantalum Oxide		6.506	338	0	2	0	40.309	12	1	3	2
		13.033	1	0	4	0	40.841	2	1	9	1
		16.876	112	0	2	1	41.370	183	0	8	2
		19.602	9	0	6	0	42.540	15	1	5	2
		20.345	372	0	4	1	42.983	1	0	12	1
		22.787	309	1	1	0	43.217	7	1	11	0
		24.623	64	1	3	0	45.720	73	1	7	2
		25.120	391	0	6	1	46.034	263	2	0	0
		26.238	314	0	8	0	46.171	375	0	10	2
		27.709	231	1	1	1	46.171	1	11	1	1
		27.956	15	1	5	0	46.544	11	2	2	0
		29.256	718	1	3	1	46.806	14	0	14	0
		30.645	246	0	8	1	48.051	1	2	4	0
		31.406	458	0	0	2	48.400	5	0	2	3
		32.147	999*	0	2	2	49.346	33	1	13	0
		32.147	*	1	5	1	49.346	2	2	1	1
		32.964	136	0	10	0	49.710	293	1	9	2
		34.133	2	0	4	2	49.864	170	0	4	3
		36.094	10	1	7	1	50.485	3	2	6	0
		36.641	43	0	10	1	50.814	53	2	4	1
		37.294	10	0	6	2	51.561	8	0	12	2
		37.518	131	1	9	0	52.058	106	1	13	1
		39.155	27	1	1	2	52.237	81	0	6	3
		39.809	11	0	12	0	53.155	81	2	6	1
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated											
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 4.94											
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)											
Ref: Ishizawa, N., Marumo, F., Iwai, S.I., Acta Crystallogr., Sec. B, 37, 26 (1981)											
Sys.: Orthorhombic S.G.: Cmc2 <sub>1</sub> (36)											
a: 3.94(2) b: 27.15(3) c: 5.692(1) A: 0.1451 C: 0.2097											
α: β: γ: Z: 4 mp:											
Ref: Ibid.											
Dx: 7.081 Dm: ICSD #: 016388											
Peak height intensity. R-factor: 0.033. C.D. Cell: a=5.692, b=27.150, c=3.940, a/b=0.2097, c/b=0.1451, S.G.=A21am(36). PSC: oC44. Mwt: 649.13. Volume[CD]: 608.88.											

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
53.758	81	2	8	0	72.143	1	19	1		87.188	33	2	14	3
54.590	104	1	3	3	72.691	3	3	3	0	87.710	8	3	13	0
55.436	42	0	8	3	72.691	1	5	4		87.976	110	1	23	1
55.851	11	1	15	0	73.614	2	2	16	0	87.976	110	3	9	2
56.381	216	2	8	1	74.111	11	3	1	1	88.502	56	0	6	5
56.381	1	5	3		74.876	57	2	8	3	88.502	56	2	18	2
56.547	120	0	16	1	74.876	3	3	1		89.269	1	2	20	1
56.789	157	2	0	2	75.010	33	1	7	4	89.269	1	19	3	
57.229	9	2	2	2	75.010	0	16	3		89.704	31	1	1	5
57.455	10	0	14	2	75.346	23	0	10	4	89.704	2	8	4	
57.775	52	2	10	0	75.790	3	2	16	1	89.809	24	3	13	1
58.351	181	1	15	1	76.400	70	3	5	1					
58.536	98	2	4	2	76.603	106	2	14	2					
59.000	4	1	7	3	76.603	1	15	3						
59.378	10	0	10	3	77.242	3	0	22	0					
59.670	25	1	13	2	77.904	16	0	20	2					
60.223	17	2	10	1	78.045	35	1	9	4					
60.674	3	2	6	2	78.252	23	2	10	3					
61.419	46	0	18	0	78.704	6	3	7	1					
62.457	4	2	12	0	78.704	1	19	2						
62.722	7	1	17	0	79.536	16	0	12	4					
63.596	87	2	8	2	79.536	3	9	0						
63.783	48	0	18	1	79.806	10	1	21	1					
63.783	0	16	2		80.059	38	2	18	0					
64.800	1	2	12	1	80.566	5	3	1	2					
65.059	12	1	17	1	81.314	2	3	3	2					
65.545	74	1	15	2	81.445	1	0	18	3					
65.545	0	0	4		81.663	1	3	9	1					
65.950	4	0	2	4	81.794	1	1	11	4					
66.476	3	1	11	3	82.183	2	2	18	1					
67.249	121	2	10	2	82.183	2	16	2						
67.747	8	2	14	0	82.608	5	1	17	3					
69.217	34	0	6	4	82.804	3	3	5	2					
69.217	34	0	14	3	83.268	1	3	11	0					
69.997	64	1	19	0	83.789	60	2	0	4					
69.997	2	14	1		84.351	4	0	14	4					
70.194	51	2	4	3	85.030	8	3	7	2					
70.372	32	1	1	4	85.271	5	2	4	4					
70.616	55	0	18	2	85.532	2	0	2	5					
71.225	40	1	13	3	85.738	4	0	22	2					
71.371	22	0	20	1	85.875	5	0	24	0					
71.585	7	2	12	2	85.875	1	23	0						
71.884	39	0	8	4	86.246	8	1	13	4					
71.884	39	3	1	0	86.642	5	0	4	5					
72.143	38	2	6	3	87.188	33	2	6	4					

Annexe 1. d : Fiche JCPDS 16-0708 du composé SrTa<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

16-0708		Wavelength= 1.54056			
SrTa <sub>4</sub> O <sub>11</sub>		2 $\theta$	Int	h	k l
Strontium Tantalum Oxide		8.662	10	5	1 0
		10.159	20	6	1 0
		11.483	10	0	0 1
		14.390	20	8	3 0
		16.161	40	6	3 1
		20.352	60	12	1 0
		22.962	100	11	8 0
		25.955	100	5	5 2
		28.126	60	15	2 1
		29.159	60	14	10 0
		29.756	100	15	6 1
		30.807	80	12	0 2
		32.291	100	17	5 1
		34.882	80	1	1 3
		37.120	10	12	12 2
		37.441	10	8	0 3
		37.933	80	22	3 0
		38.609	20	18	0 2
		40.040	60	22	4 1
		42.401	60	12	7 3
		46.283	80	24	12 0
		46.788	80	20	17 1
		49.211	80	27	9 0
		52.228	100	30	0 0
		52.879	60	12	6 4
Ref: Gasperin, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 86, 386 (1963)					
Sys.: Tetragonal		S.G.:			
a: 52.59	b:	c: 7.73	A:	C: 0.1470	
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 98	mp:	
Ref: Ibid.					
Dx: 7.516	Dm: 7.400	SS/FOM: F <sub>25</sub> = (0.031 , 852 )			
$\epsilon\alpha$ :	$\eta\phi\beta$ : >2	$\epsilon\gamma$ :	Sign: 2V:		
Ref: Ibid.					
Pseudocell has a=17.53, c=3.865. Mwt: 987.41. Volume[CD]: 21378.92.					



© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.02

Annexe 1. e: Fiche JCPDS-79-1311 du composé  $\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

$\beta'$ -SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Groupe d'espace SG : P4/mbm a=12.389 ; c=3.868 (Sirovkin *et al.* in Russ.J.Inorg.Chem 3 8 (193) 992)

h	k	l	d (Å)	F(real)	F(imag)	F	2 $\theta$	I	M	ID( $\lambda$ )	Phase
1	1	0	8.760346	-32.281890	-2.173997	32.355	10.08906	2.45024	4	1	1
2	0	0	6.194500	-37.323872	-0.857242	37.3337	14.28663	1.61244	4	1	1
2	1	0	5.540529	20.599433	-2.349892	20.733	15.98337	0.79109	8	1	1
2	2	0	4.380173	-36.067121	-5.046449	36.4185	20.25740	0.74975	4	1	1
3	1	0	3.917746	-138.02818	-13.81371	138.718	22.67843	17.20672	8	1	1
0	0	1	3.868000	-399.302169	-36.771623	400.992	22.97404	34.98690	2	1	1
1	1	1	3.538433	6.080367	0.786122	6.13097	25.14728	0.02707	8	1	1
3	2	0	3.436090	-251.242428	-20.624780	252.088	25.90911	42.97341	8	1	1
2	0	1	3.280905	-127.568769	-8.735815	127.868	27.15751	10.00899	8	1	1
2	1	1	3.171575	268.887913	20.084375	269.637	28.11258	82.71386	16	1	1
4	0	0	3.097250	138.791999	12.749000	139.376	28.80159	5.24728	4	1	1
4	1	0	3.004774	-443.302711	-35.475424	444.72	29.70808	100.00000	8	1	1
3	3	0	2.920115	-303.110222	-23.483877	304.019	30.59010	21.94579	4	1	1
2	2	1	2.899341	206.383074	16.310402	207.027	30.81471	20.03577	8	1	1
4	2	0	2.770265	281.862085	26.071016	283.065	32.28876	33.86702	8	1	1
3	1	1	2.752508	331.342442	28.174308	332.538	32.50281	92.15315	16	1	1
3	2	1	2.568869	217.864017	21.799756	218.952	34.89818	34.22919	16	1	1
4	3	0	2.477800	-8.852573	-1.198471	8.93333	36.22444	0.02626	8	1	1
5	1	0	2.429683	-11.014180	1.853531	11.1691	36.96752	0.03925	8	1	1
4	0	1	2.417677	-180.966463	-16.707505	181.736	37.15779	10.27541	8	1	1
4	1	1	2.372916	71.983850	16.425384	73.8341	37.88514	3.25009	16	1	1
3	3	1	2.330552	-22.025505	5.224989	22.6368	38.60080	0.14656	8	1	1
5	2	0	2.300580	120.436696	5.647437	120.569	39.12405	4.03551	8	1	1
4	2	1	2.252215	-97.681066	-16.905919	99.1332	39.99965	5.19453	16	1	1
4	4	0	2.190086	71.978997	6.235104	72.2485	41.18507	0.64631	4	1	1
5	3	0	2.124696	182.163075	10.680724	182.476	42.51307	7.68038	8	1	1
4	3	1	2.086422	29.449189	3.044923	29.6062	43.33196	0.38741	16	1	1
6	0	0	2.064833	79.684980	0.824106	79.6892	43.80831	0.68464	4	1	1
5	1	1	2.057449	-18.886184	-4.086399	19.3232	43.97372	0.15966	16	1	1
6	1	0	2.036739	60.804689	4.627247	60.9805	44.44457	0.77620	8	1	1
5	2	1	1.977276	73.216708	6.885564	73.5398	45.85606	2.10383	16	1	1
6	2	0	1.958873	231.490571	21.124409	232.452	46.31182	10.27745	8	1	1
5	4	0	1.934837	90.797026	10.746376	91.4308	46.92136	1.54362	8	1	1
0	0	2	1.934000	744.058540	58.926488	746.388	46.94287	25.69051	2	1	1
4	4	1	1.905800	27.025084	0.211636	27.0259	47.68018	0.13005	8	1	1
1	1	2	1.888526	-14.718048	-1.501333	14.7944	48.14376	0.03812	8	1	1
5	3	1	1.862242	70.059315	5.071069	70.2426	48.86731	1.66159	16	1	1
6	3	0	1.846843	260.015533	22.760919	261.01	49.30178	11.24252	8	1	1
2	0	2	1.846115	-7.729224	0.613435	7.75353	49.32251	0.00991	8	1	1
2	1	2	1.825954	-16.933144	-4.239301	17.4557	49.90410	0.09783	16	1	1



*Annexe – Fiches JCPDS et Procedure N-R-W*

6	0	1	1.821540	226.800466	20.489889	227.724	50.03334	8.27585	8	1	1
6	1	1	1.802165	-1.444760	-1.187259	1.87	50.60893	0.00109	16	1	1
2	2	2	1.769217	-42.429057	-5.663191	42.8053	51.62002	0.27234	8	1	1
7	1	0	1.752069	-307.458619	-29.524256	308.873	52.16305	13.84600	8	1	1
5	5	0	1.752069	-381.331977	-35.722349	383.002	52.16305	10.64475	4	1	1
6	2	1	1.747551	-272.460359	-26.519847	273.748	52.30811	21.61468	16	1	1
3	1	2	1.734204	-116.372140	-13.920793	117.202	52.74161	3.88822	16	1	1
5	4	1	1.730421	-243.669216	-22.722659	244.726	52.86584	16.86230	16	1	1
6	4	0	1.718045	-13.711279	-1.343073	13.7769	53.27655	0.02625	8	1	1
7	2	0	1.701760	-58.322283	-3.143765	58.407	53.82727	0.46093	8	1	1
3	2	2	1.685376	-184.668286	-18.823683	185.625	54.39348	9.09212	16	1	1
6	3	1	1.666615	-219.749313	-22.326290	220.881	55.05732	12.52356	16	1	1
4	0	2	1.640453	112.092088	12.257651	112.76	56.01192	1.56943	8	1	1
7	3	0	1.626755	66.519676	4.035833	66.642	56.52568	0.53695	8	1	1
4	1	2	1.626258	-301.683153	-29.879734	303.159	56.54452	22.20667	16	1	1
3	3	2	1.612426	-192.876048	-18.816032	193.792	57.07388	4.44241	8	1	1
5	5	1	1.595974	271.527339	31.194688	273.313	57.71722	8.61522	8	1	1
7	1	1	1.595974	273.444379	29.697095	275.052	57.71722	17.45039	16	1	1
6	5	0	1.586249	79.639874	9.511600	80.2059	58.10474	0.73080	8	1	1
4	2	2	1.585788	206.068616	22.771640	207.323	58.12325	9.75887	16	1	1
6	4	1	1.570130	-25.365956	-1.271252	25.3978	58.75927	0.14291	16	1	1
7	2	1	1.557670	-105.259714	-9.244726	105.665	59.27598	2.42536	16	1	1
8	0	0	1.548625	-164.233371	-16.022228	165.013	59.65715	1.45763	4	1	1
8	1	0	1.536666	98.948817	7.284198	99.2166	60.16913	1.03396	8	1	1

Annexe 1.f : Fiche JCPDS-79-1311 du composé SrTaO<sub>2</sub>N

79-1311		Wavelength= 1.54056						C			
SrTaO <sub>2</sub> N		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Strontium Tantalum Oxide Nitride											
		19.048	1	1	0	1	70.035	21	4	0	2
		21.954	113	0	0	2	70.035		3	3	0
		22.067	200	1	1	0	74.092	60	1	1	6
		31.325	991	1	1	2	74.488	99	3	3	2
		31.407	999*	2	0	0	74.488		4	2	0
		36.991	1	2	1	1	77.460	1	3	0	5
		38.650	11	2	0	2	77.633	1	4	1	3
		44.771	126	0	0	4	78.414	3	2	0	6
		45.011	243	2	2	0	78.760	5	4	2	2
		49.179	1	2	1	3	82.884	55	4	0	4
		49.291	1	3	0	1	85.696	1	1	0	7
		50.455	35	1	1	4	85.951	1	3	2	5
		50.675	56	2	2	2	86.205	1	5	0	1
		50.675		3	1	0	86.886	5	2	2	6
		55.707	175	2	0	4	87.098	7	3	3	4
		55.861	398	3	1	2	87.268	6	5	1	0
		59.622	1	3	2	1					
		65.360	128	2	2	4					
		65.547	128	4	0	0					
		68.676	1	2	1	5					
		68.949	1	4	1	1					
		69.674	4	0	0	6					
		69.901	24	3	1	4					
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated											
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 12.15											
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)											
Ref: Pors, F et al., Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 24, 239 (1988)											
Sys.: Tetragonal S.G.: I42m (121)											
a: 5.6919(2) b:	c: 8.0905(8) A:	C: 1.4214									
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:							
Ref: Ibid.											
Dx: 7.971	Dm:	ICSD # : 066301									
Peak height intensity. R-factor: 0.032. PSC: tI20. Mwt: 314.57. Volume[CD]: 262.11.											




© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.02

## Annexe 1. g - Fiche JCPDS 77-2179 du composé MgO

77-2179		Wavelength= 1.54056				C
MgO		2 $\theta$	Int	h	k	l
Magnesium Oxide		36.939	116	1	1	1
		42.915	999*	2	0	0
		62.307	454	2	2	0
		74.692	50	3	1	1
		78.632	110	2	2	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated			
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	l/ICor.: 3.04				
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)						
Ref: Schmahl, N.G., Barthel, J., Eikerling, G.F., Z. Anorg. Allg. Chem., 332, 230 (1964)						
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)					
a: 4.2114	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 3.584	Dm:	ICSD #: 060492				

Peak height intensity. R-factor: 0.170. Cl Na type. PSC: cF8.  
Mwt: 40.30. Volume[CD]: 74.69.

 © 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.02

Annexe 1. h: Fiche JCPDS-86-0179 du composé SrTiO<sub>3</sub>

86-0179		Wavelength= 1.54056				C
Sr(TiO3)		2 $\theta$	Int	h	k	l
Strontium Titanium Oxide		22.777	36	1	0	0
		32.431	999*	1	1	0
		39.998	191	1	1	1
		46.521	367	2	0	0
		52.403	19	2	1	0
		57.851	306	2	1	1
		67.903	169	2	2	0
		72.651	10	2	2	1
		77.279	106	3	1	0
		81.822	36	3	1	1
		86.316	47	2	2	2
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated			
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	l/lor.: 7.89				
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)						
Ref: Abramov, Yu.A et al., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 51, 942 (1995)						
Sys.: Cubic	S.G.: Pm3m (221)					
a: 3.901(1)	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 1	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 5.133	Dm:	ICSD # : 080874				
Peak height intensity, R-factor: 0.007. PSC: cP5. Mwt: 183.52. Volume[CD]: 59.36.						

 © 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.02



## Annexe 2 : Procédure Nicolson-Ross-Weir

La méthode de Nicolson-Ross-Weir se repose sur La théorie des lignes de transmission analysée dans la littérature par Baker-Jarvis et al. [1]. Ici, nous discutons uniquement du principe de base des mesures de transmission et de réflexion. La figure A.1 montre une configuration de mesure typique pour une méthode de ligne de transmission. L'échantillon à l'étude est inséré dans un segment de la ligne de transmission, dont l'axe est dans la direction  $x$ . Les équations de diffusion sont souvent utilisées pour analyser les champs électriques de l'interface d'échantillon. Nous définissons les champs électriques aux trois tronçons de la ligne de transmission comme  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  associé au 3 zone, Zone 1, 2 et 3 respectivement.

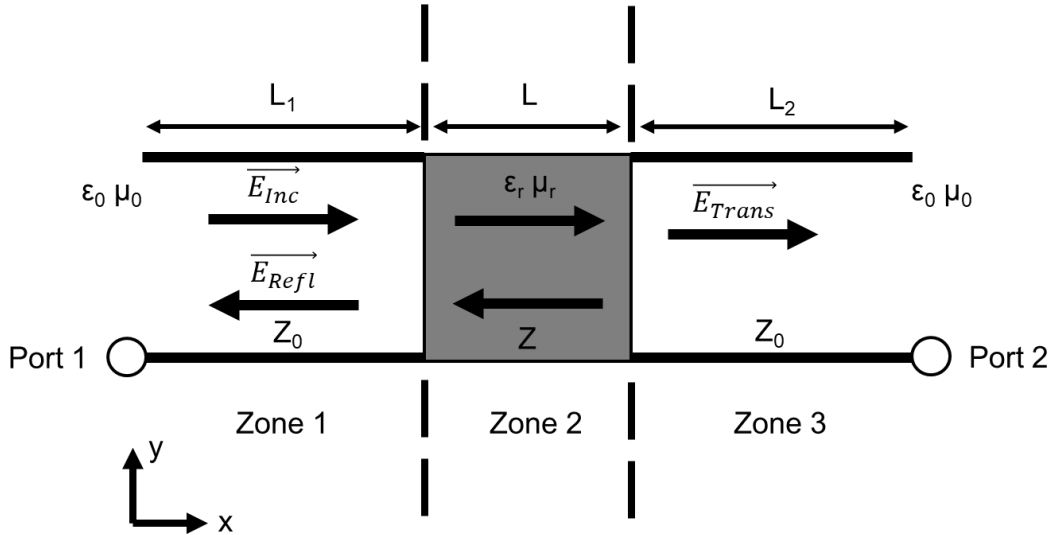


Figure A.1 : Les ondes électromagnétiques transmises et réfléchissant à partir d'un échantillon de permittivité  $\epsilon_r$  et de perméabilité  $\mu_r$ , inséré dans une ligne de transmission.

Pour une onde stationnaire incidente normalisée, nous avons :

$$E_1 = \exp(-\gamma_0 x) + C_1 \exp(\gamma_0 x) \quad (1)$$

$$E_2 = C_2 \exp(-\gamma x) + C_3 \exp(\gamma x) \quad (2)$$

$$E_3 = C_4 \exp(-\gamma_0 x) \quad (3)$$

où :

$$\gamma = j \sqrt{\frac{w^2 \mu_r \epsilon_r}{c^2} - \left(\frac{2\pi}{\lambda_c}\right)^2} \quad (4)$$

$$\gamma_0 = j \sqrt{\left(\frac{w}{c}\right)^2 - \left(\frac{2\pi}{\lambda_c}\right)^2} \quad (5)$$

Avec  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$  sont des constantes déterminées à partir des conditions aux limites sur les champs  $E$  et  $H$  et des longueurs  $L_1$ ,  $L$  et  $L_2$ .  $\gamma_0$  et  $\gamma$  représentent les constantes de propagation de l'onde électromagnétique dans l'espace libre et dans l'échantillon inséré dans la zone 2 respectivement.  $\omega = 2\pi f$  est la pulsation de l'onde et  $c$  représente la célérité de l'onde dans le vide.  $\lambda_c$  est la longueur d'onde de coupure de la ligne de transmission, pour un mode TEM  $\lambda_c = \omega$ .

La résolution de ces équations, on arrive à définir la matrice contenant les paramètres de réflexion ( $S_{11}$  et  $S_{22}$ ) et de transmission ( $S_{12}$  et  $S_{21}$ ). Comme la matrice est symétrique, on a  $S_{12} = S_{21}$ . Les équations sont données par les expressions qui suivent :

$$S_{11} = R_1^2 \frac{\Gamma(1 - T^2)}{1 - \Gamma^2 T^2} \quad (6)$$

$$S_{22} = R_2^2 \frac{\Gamma(1 - T^2)}{1 - \Gamma^2 T^2} \quad (7)$$

$$S_{12} = R_1 R_2 \frac{\Gamma(1 - T^2)}{1 - \Gamma^2 T^2} \quad (8)$$

Avec :  $R_1$  et  $R_2$  représentent les plans référents aux ports 1 et 2 respectivement :

$$R_1 = \exp(-\gamma_0 L_1) \quad (9)$$

$$R_2 = \exp(-\gamma_0 L_2) \quad (10)$$

Le coefficient de transmission  $T$  est donné par :

$$T = \exp(-\gamma L) \quad (11)$$

Le coefficient de réflexion  $\Gamma$  est donné par :

$$\Gamma = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} = \frac{\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} - 1}{\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} + 1} \quad (12)$$

Finalement, pour une zone 2 vide sans échantillon : le paramètre  $S_{21}^0$  est donné par la relation :

$$S_{12}^0 = R_1 R_2 \exp(-\gamma_0 L) \quad (13)$$

La méthode de Nicolson – Ross – Weir [2 – 3] se base sur les équations 6, 7 et 8 pour la détermination des formules explicites pour le calcul de la permittivité et de la perméabilité de l'échantillon inséré dans la zone 2. Les coefficients de réflexion et de transmission sont exprimés en fonction de  $S_{11}$  et  $S_{12}$ . Le coefficient de réflexion est donné par :

$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1} \quad (14)$$

Où :

$$K = \frac{(S_{11}^2 - S_{12}^2)}{2S_{11}} \quad (15)$$

En prenant la valeur absolue du coefficient de réflexion tel que  $|\Gamma| \leq 1$  on peut définir le coefficient de transmission  $T$  :

$$T = \frac{(S_{11} + S_{12}) - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{12})\Gamma} \quad (16)$$

Et par la suite la permittivité  $\epsilon_r$  est calculée par :

$$\epsilon_r = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r \left[ \left( \frac{1}{\lambda_c^2} \right) - \left( \frac{1}{\Lambda^2} \right) \right]} \quad (17)$$

Avec :

$$\frac{1}{\Lambda^2} = - \left[ \frac{1}{2\pi D} \ln \left( \frac{1}{T} \right) \right]^2 \quad (18)$$

Où  $\lambda_0$  la longueur d'onde dans le vide et  $\lambda_c$  la longueur d'onde de coupure d'une section de la ligne de transmission ( $\lambda_c = \infty$  pour une ligne en mode TEM).

Cette méthode convient parfaitement aux mesures réalisées aux fréquences éloignée de la fréquence de résonance du mode TEM ou quand la longueur de l'échantillon n'est pas un multiple de la moitié de la longueur d'onde effective de l'échantillon global. Autour de ces fréquences, le paramètre  $S_{11}$  est faible conduisant à la divergence de  $K$  et ensuite du paramètre  $\Gamma$ . L'équation (17) possède un nombre infini de solutions ; la partie imaginaire de  $\ln(1/T)$  est égale à  $j(\theta + 2\pi n)$  où  $n$  correspond à  $1/\lambda_g$  ( $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Pour résoudre ce problème plusieurs solutions ont été proposées. L'une de ces solutions a été proposée par Weir [3] introduisant un "Groupe delay". Il est calculé théoriquement par la relation :

$$\tau_{theorique} = L \frac{d}{df} \left( \frac{\epsilon_r \mu_r}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

Et ensuite expérimentalement à partir de la phase  $\phi$  du coefficient de transmission  $T$  avec la relation :

$$\tau_{experimental} = - \frac{1}{2\pi} \frac{d\phi}{df} \quad (20)$$

La solution est correcte lorsque :

$$\tau_{theorique} - \tau_{experimental} = 0 \quad (21)$$

[1] Baker-Jarvis, J., "Transmission/reflection and short-circuit line permittivity measurements", STIN...91, 1990.

[2] A. M. Nicolson and G. F. Ross, "Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques," in *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 19, no. 4, pp. 377-382, Nov. 1970, doi: 10.1109/TIM.1970.4313932.

[3] W. B. Weir, "Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies," in *Proceedings of the IEEE*, vol. 62, no. 1, pp. 33-36, Jan. 1974, doi: 10.1109/PROC.1974.9382







Titre : Etude de matériaux innovants ferroélectriques en céramiques et couches minces pour une intégration dans des dispositifs miniatures et agiles en fréquences

**Mots clés : Pérovskite – Bronze de tungstène – Céramiques – Couche mince – Oxydes – Antenne à résonateur diélectrique – Mode HEM<sub>116</sub> – Cavity résonante – Accordabilité**

**Résumé :** Ce travail porte sur la caractérisation et l'intégration de matériaux issus de 2 phases voisines, l'une perovskite STLTO [(Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>100-x</sub>(La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub>] et l'autre bronze de tungstène (TTB) [isotype de β'-SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], pour des applications antennaires en céramiques et en couches minces. Sur céramiques, pour le composé perovskite, des caractérisations diélectriques @3GHz montrent, pour x≤1, des permittivités modérées entre 80 et 120 avec de faibles pertes (tanδ~10<sup>-3</sup>). Le composé TTB β'-SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> est associé à une permittivité de 70 et des pertes tanδ~10<sup>-3</sup> à 3,5 GHz. Ces travaux présentent le potentiel d'utilisation de ces matériaux pour réaliser des antennes compactes à résonateur diélectrique rayonnant à des fréquences inférieures à 6 GHz.

Des prototypes ont été simulés, réalisés et mesurés. Le dépôt de films minces par pulvérisation cathodique réactive a été réalisé à partir d'une cible STLTO (x=1,65) conduisant à des films oxydes ou oxynitrides en fonction du plasma utilisé. Des recuits oxydants ex-situ et in-situ ont été effectués sur les films oxynitrides et les films oxydes lacunaires. Le dépôt sous plasma Ar+O<sub>2</sub> mène à des films oxydes TTB qui présentent des faibles pertes (tanδ < 10<sup>-3</sup>) pour des permittivités proches de 130 et une accordabilité de 15% @260kV/cm entre 1 et 100 kHz. Aux hautes fréquences, des valeurs de permittivités de l'ordre de 70 et des très faibles pertes (tanδ<10<sup>-3</sup>) ont été mesurées pour les films TTB polycristallins déposés sur platine.

Title : Study on innovative ferroelectric ceramics and thin-films materials for integration into miniature and frequency tunable devices

**Keywords : Perovskites – Tungsten bronze – Ceramics – Thin films – Oxides – Dielectric resonator antenna – HEM<sub>116</sub> Mode – Resonant cavity – Tunability**

**Abstract:** This work concerns the characterization and integration of materials from two neighboring phases, one perovskite STLTO [(Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>100-x</sub>(La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub>] and the tungsten bronze (TTB) STLTO [isotype of β'-SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], for antenna applications. On ceramics, for the perovskite compound, dielectric characterizations @3GHz show, for x≤1, moderate permittivities between 80 and 120 with low losses (tanδ~10<sup>-3</sup>). The TTB compound is associated with a permittivity of 70 and losses tanδ~10<sup>-3</sup> @3.5 GHz. This work shows the potential for using these materials to produce compact dielectric resonator antennas radiating at frequencies below 6 GHz. Prototypes were simulated, produced and measured.

The deposition of thin films by reactive sputtering was carried out using an STLTO target (x=1.65) leading to oxide or oxynitride films depending on the plasma used. Ex-situ and in-situ oxidative anneals were carried out on the oxynitride films and the lacunar oxide films. The Ar+O<sub>2</sub> plasma deposition leads to TTB oxide films which exhibit low losses (tanδ<10<sup>-3</sup>) for permittivities close to 130 and a tunability of 15% @260kV/cm between 1 and 100 kHz. At high frequencies, permittivity values of around 70 and very low losses (tanδ<10<sup>-3</sup>) were measured for polycrystalline TTB films deposited on platinum.