Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis

Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de

VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS

Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'Ecole Doctorale est accréditée :
Electronique, Micro et Nano technologie

Présentée et soutenue par Jean, Midy.

Le 30/05/2012, à Lille

Ecole doctorale :
Sciences Pour l'Ingénieur (SPI)

Equipe de recherche, Laboratoire :
Institut d'Electronique, de Micro-Electronique et de Nanotechnologie/Département d'Opto-Acousto-Electronique (IEMN/DOAE)

ETUDE DE LA CROISSANCE DU TITANATE DE BARYUM ET DE STRONTIUM EN COUCHES MINCES ET DE SES PROPRIETES ELECTRIQUES SUR UNE LARGE GAMME DE FREQUENCE

JURY

Président du jury
- Maglione, Mario. Research Director. Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

Rapporteurs
- Madrangeas, Valérie. Professeur. Université de Limoges.
- Gundel, Hartmut. Professeur. Université de Nantes.

Examinateurs
- Lasri, Tuami. Professeur à l'IEMN. Université de Lille 1.
- Assaad, Jamal. Professeur. Université de Valenciennes. (Excusé)

Directeur de thèse
- Remiens, Denis. Professeur. Université de Valenciennes.

Membres invités
- Guegan, Guillaume. Société Microélectronique de Tours.

À mes parents

À mes amis

Remerciements

Cette étude a été réalisée à l'**Institut d'Electronique, de Micro-électronique et de Nanotechnologies** de Villeneuve d'Ascq et financée par **ST Microelectronics** (Tours).

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs Alain CAPPY et Lionel BUCHAILLOT (actuel directeur de l'Institut) de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie M. Denis REMIENS (IEMN) de m'avoir intégré au sein de son équipe et M. Guillaume GUEGAN (ST Micro) pour m'avoir convaincu d'effectuer cette thèse. Leur encadrement et leurs précieux conseils ont permis l'aboutissement de ce travail.

Je tiens également à remercier Mme Valérie MADRANGEAS et M. Hartmut GUNDEL d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse ainsi que MM. Mario MAGLIONE et Tuami LASRI d'en être les examinateurs.

Ce travail n'aurait pas non plus été possible sans l'intervention de membres extérieurs à l'équipe comme MM. Christophe BOYAVAL et Dominique DERESMES ou encore Benoît LAURENT, Jean-François LEGIER et Cyril BACHELET.

Je remercie les membres de l'équipe MIMM, parmi lesquels Freddy PONCHEL, sans qui l'étude à hautes fréquences n'aurait pas pu être menée à bien. Et pour tous les bons moments et échanges que nous avons eus ensemble, je salue également Jean COSTECALDE, Yves SAMANOSIKPENDOU, Areski GHALEM ainsi que Sébastien QUIGNON. Je leur souhaite tous mes vœux de réussite pour les années futures.

Table des matières

Remerciements v

Introduction générale 1

1 Généralités 5
1.1 Classification cristalline . . . 5
1.1.1 Différentes classes de cristaux . . . 5
1.1.2 La maille perovskite . . . 6
1.2 Définitions générales . . . 7
1.2.1 Le milieu diélectrique . . . 7
1.2.1.1 La polarisation . . . 7
1.2.1.2 Champ électrique local dans un milieu diélectrique . . . 8
1.2.1.3 La permittivité diélectrique . . . 9
1.2.2 Notion de perte diélectrique – Approche de Debye . . . 10
1.2.3 Contributions à la permittivité . . . 11
1.3 Le matériau à base de titanate de baryum . . . 12
1.3.1 Contexte historique . . . 12
1.3.2 La céramique de titanate de baryum . . . 14
1.3.2.1 La ferroélectricité . . . 14
1.3.2.2 Evolution des phases en fonction de la température . . . 15
1.3.2.3 Réponse du matériau à un champ électrique . . . 17
1.3.3 Du $BaTiO_3$ au $BaSrTiO_3$ . . . 19
1.3.4 Le BST en couches minces . . . 19
1.3.4.1 Nucléation du film sur le substrat . . . 20
1.3.4.2 Environnement du matériau et effets d'interfaces . . . 21
1.3.4.3 Rôle de la microstructure dans les propriétés électriques du matériau déposé . . . 22
1.3.4.4 Propriétés électriques du BST en couches minces . . . 23
1.4 Le BST dans le domaine des hyperfréquences . . . 24
1.4.1 Propriétés requises . . . 24
1.4.2 Évolution des propriétés électriques . . . 24
1.4.2.1 Évolution des pertes diélectriques . . . 25
1.4.2.2 Accordabilité du matériau . . . 25
1.4.2.3 Facteur de mérite du matériau . . . 26
1.4.3 Structures communément utilisées en hyperfréquences . . . 26
1.4.3.1 Le déphaseur variable . . . 27
1.4.3.2 Les filtres . . . 28
1.4.3.3 Les commutateurs microondes . . . 29

1.4.4 Autres matériaux utilisés en hyperfréquences 30
1.4.4.1 Le titanate de strontium (STO) 30
1.4.4.2 Le niobate de sodium et de potassium (NKN) 30
1.4.4.3 Le titanate de plomb et de strontium (PST) 31
1.4.4.4 Le niobate de bismuth et de zinc (BZN) 31
1.4.4.5 Le tantalo-niobate de potassium (KTN) 31
1.4.4.6 Synthèse 31
1.5 Perspectives 32

2 Maîtrise de la croissance du BST 33
2.1 Introduction 33
2.2 Sélection des paramètres d'étude 33
2.2.1 La pression de la chambre de dépôts 34
2.2.2 Effet de la puissance radiofréquence 35
2.2.3 Composition de l'atmosphère – Ajout d'oxygène 36
2.2.4 Distance entre la cible et le porte-substrats 36
2.2.5 Nature de la cible 36
2.2.6 Matériaux retenus pour réaliser les électrodes 37
2.3 Synthèse des résultats de l'étude préliminaire 38
2.3.1 Protocole expérimental 38
2.3.2 Croissance, microstructure et composition chimique 39
2.3.2.1 Evaluation de la qualité cristalline du BST 39
2.3.2.2 Evolution de la microstructure 44
2.3.2.3 Analyse de la composition chimique des films de BST par RBS 45
2.3.3 Propriétés électriques 46
2.4 Fiabilité de la synthèse de matériaux 49
2.4.1 Étude concernant l'environnement de la capacité MIM 49
2.4.1.1 Influence du budget thermique imposé. 51
2.4.1.2 Comparaison du platine fourni avec celui synthétisé au laboratoire 52
2.4.1.3 Choix de l'électrode 54
2.4.2 Tests de reproductibilité du dépôt de BST sur platine 54
2.4.2.1 Processus de cristallisation 55
2.4.2.2 Propriétés électriques des films de BST à 100 kHz 55
2.5 Conclusions 57

3 Dopage du BST 59
3.1 Introduction 59
3.2 Origine des pertes diélectriques 60
3.2.1 Deux origines distinctes 60
3.2.2 Établissement de courants de fuite 60
3.2.2.1 Transfert de porteurs par effet tunnel. 60
3.2.2.2 Transfert par effet tunnel de Fowler-Nordheim 61
3.2.2.3 Transfert par émission thermo-ionique ou émission Schottky 61
3.2.2.4 Transfert par émission de Poole-Frankel 61
3.2.2.5 Processus de conduction ohmique 62
3.2.2.6 Processus de conduction ionique 62

3.2.2.7 Effet de la zone de charges d'espace . . . 62
3.2.3 Détermination des mécanismes d'injection majoritaires . . . 62
3.3 État des connaissances sur le dopage du BST . . . 63
3.3.1 Implantation de l'élément dopant . . . 63
3.3.2 Les dopants de type A . . . 64
3.3.2.1 Le bismuth . . . 64
3.3.2.2 Le lanthane . . . 64
3.3.2.3 Le potassium . . . 65
3.3.3 Les dopants de type B . . . 65
3.3.3.1 Le chrome . . . 65
3.3.3.2 Le magnésium . . . 67
3.3.3.3 Le manganèse . . . 68
3.3.3.4 Le tungstène . . . 69
3.3.3.5 Le nickel . . . 69
3.3.3.6 Le zirconium . . . 69
3.3.3.7 Le fer . . . 69
3.3.3.8 Le cobalt . . . 70
3.3.4 Influence de l'enrichissement en titane . . . 70
3.3.5 Bilan . . . 71
3.3.5.1 Résumé . . . 71
3.3.5.2 Tableau de synthèse . . . 72
3.4 Croissance du BST dopé . . . 73
3.4.1 Influence du taux de titane dans le BST . . . 73
3.4.1.1 Évolution du processus de cristallisation . . . 73
3.4.1.2 Évolution de la microstructure . . . 75
3.4.1.3 Évaluation de la taille moyenne des grains et de la rugosité 77
3.4.1.4 Mesure de la composition chimique par RBS . . . 80
3.4.2 Ajout de magnésium . . . 80
3.4.2.1 Cristallisation des films . . . 80
3.4.2.2 Analyse de la topographie obtenue par AFM . . . 82
3.4.2.3 Composition chimique dans le film . . . 84
3.4.3 Dopage au lanthane . . . 84
3.4.3.1 Évolution de la cristallisation du film . . . 84
3.4.3.2 Analyse de la topographie par microscopie de champ proche 85
3.4.3.3 Composition chimique des films minces . . . 86
3.5 Évolution des propriétés électriques . . . 87
3.5.1 Dépôts sur électrode inférieure de platine . . . 88
3.5.1.1 Évolution de la constante diélectrique . . . 88
3.5.1.2 Réaction du film mince à un champ électrique continu . 89
3.5.1.3 Facteur de mérite . . . 91
3.5.1.4 Mesures électriques à basse température (enrichissement en titane de 1 à 5 %) . . . 92
3.5.1.5 Évolution des courants de fuite en fonction de la tension appliquée . . . 93
3.5.2 Propriétés électriques des films minces déposés sur $LaNiO_3$ . . . 97
3.5.2.1 Évolution de la permittivité et de l'accordabilité . . . 97

3.5.2.2 Évolution des courants de fuite en statique à température ambiante . . . 98
3.5.2.3 Évolution des courants de fuite à haute température. . . 100
3.6 Synthèse des résultats principaux . . . 102
3.7 Conclusion . . . 104

4 Caractérisation du BST de 1 à 60 GHz 107
4.1 Choix du type de structure pour l'investigation . . . 107
4.2 De la basse à la haute fréquence . . . 108
4.2.1 Circuit équivalent et grandeurs caractéristiques de la ligne . . . 108
4.2.2 La matrice S . . . 109
4.3 Croissance du BST sur silicium haute résistivité . . . 110
4.3.1 Influence de la température de dépôt . . . 110
4.3.1.1 Conditions de dépôt . . . 110
4.3.1.2 Evolution de la cristallisation . . . 112
4.3.1.3 Evolution de la microstructure avec la température . . . 113
4.3.2 Rôle de la couche tampon . . . 114
4.3.3 Conséquences de la structure colonnaire . . . 116
4.3.3.1 Plans parallèles – Structure micro-ruban . . . 117
4.3.3.2 Structure coplanaire . . . 117
4.4 Propriétés électriques du BST en hyperfréquences . . . 118
4.4.1 Démarche générale . . . 118
4.4.1.1 Dimensionnement du dispositif de test . . . 120
4.4.1.2 Réalisation des structures tests . . . 120
4.4.2 Données expérimentales . . . 121
4.4.2.1 Mesure des paramètres S . . . 121
4.4.2.2 Constante de propagation expérimentale . . . 121
4.4.3 Simulation numérique . . . 124
4.4.3.1 Paramètres d'entrée pour le substrat SiHR . . . 124
4.4.3.2 Paramètres d'entrée pour le BST . . . 126
4.4.4 Résultats obtenus . . . 126
4.4.4.1 Permittivité diélectrique du substrat SiHR . . . 126
4.4.4.2 Permittivité diélectrique de la couche de BST . . . 127
4.4.4.3 Perspectives . . . 127
4.5 Évaluation de l'accordabilité du matériau . . . 128
4.5.1 Problématique . . . 128
4.5.2 Dimensionnement de nouvelles lignes . . . 128
4.5.2.1 Evaluation des performances de l'analyseur de réseau. . . 129
4.5.2.2 Étude des différents paramètres géométriques de la ligne coplanaire . . . 130
4.5.2.3 Réalisation des nouvelles structures . . . 133
4.5.3 Résultats obtenus . . . 134
4.6 Résultats concernant le BST dopé . . . 136
4.7 Conclusion . . . 138

Conclusions et perspectives **139**
Conclusions . . . 139
Perspectives . . . 140
Caractérisation en basses fréquences . . . 140
Caractérisation en hyperfréquences . . . 140

A Techniques de dépôt **141**
A.1 Introduction . . . 141
A.2 Procédés par voie chimique . . . 141
A.2.1 Dépôt par sol-gel . . . 141
A.2.2 Dépôt par réaction chimique en phase vapeur (CVD) . . . 142
A.3 Procédés par voie physique . . . 143
A.3.1 Évaporation . . . 143
A.3.2 Techniques de dépôt par pulvérisation . . . 143
A.3.2.1 Pulvérisation cathodique . . . 143
A.3.2.1.1 Formation du plasma. . . . 143
A.3.2.1.2 La pulvérisation. . . . 144
A.3.2.1.3 La pulvérisation radiofréquence (RF). . . . 146
A.3.2.1.4 Le magnétron. . . . 146
A.3.2.1.5 Transfert et condensation des éléments sur le substrat. . . . 147
A.3.2.2 Dépôt par faisceau d'ions . . . 148
A.3.2.3 Dépôt par ablation laser . . . 149

B Moyens de caractérisation **151**
B.1 Analyse par diffraction des rayons X . . . 151
B.2 La microscopie électronique à balayage . . . 152
B.3 Spectroscopie par faisceaux d'ions (RBS) . . . 153
B.3.1 Instrumentation . . . 153
B.3.2 Principe . . . 154
B.3.2.1 Détermination de la composition chimique d'un film mince 154
B.3.2.2 Application aux films minces de BST . . . 156
B.4 Profilométrie . . . 156
B.5 Microscopie à force atomique (AFM) . . . 157
B.5.1 Les limites de la microscopie optique . . . 157
B.5.2 Interaction pointe - surface . . . 157
B.5.3 Détection de l'interaction . . . 157
B.5.4 Modes de fonctionnement . . . 158
B.5.4.1 Le mode hauteur constante . . . 158
B.5.4.2 Mode d'imagerie à force constante . . . 159
B.5.4.3 Mode oscillant . . . 159
B.5.4.4 Mode contact intermittent . . . 159
B.6 Mesures électriques . . . 160
B.6.1 Généralités . . . 160
B.6.2 Instrumentation . . . 161

C Protocole expérimental **163**
C.1 Fabrication de la cible . . . 163
C.2 Réalisation de la capacité MIM . . . 163

D Éléments de théorie des lignes **165**
D.1 Introduction . . . 165
D.2 Équation des télégraphistes . . . 165
D.2.1 Le circuit équivalent . . . 165
D.2.2 Équations variationnelles . . . 166
D.2.2.1 La tension . . . 166
D.2.2.2 Le courant . . . 166
D.2.3 Établissement des équations de propagation . . . 166
D.2.4 Solutions de l'équation . . . 167
D.2.4.1 Constante de propagation . . . 167
D.2.4.2 Impédance caractéristique de la ligne . . . 167
D.2.4.3 Impédance le long de la ligne et coefficient de réflexion . 168
D.3 Les paramètres S . . . 168

Bibliographie **171**

Introduction

Ces dernières années, nous assistons à un accroissement sans précédent de la demande en dispositifs sans fils tels que les téléphones portables ainsi qu'à l'établissement de réseaux sans fils de toutes sortes allant du réseau local par Wifi aux communications par satellites. De plus, concernant la téléphonie mobile, les appareils se doivent d'être multifonctionnels (en plus des appels et de l'émission de messages, l'usager peut naviguer sur Internet, utiliser un GPS intégré, regarder la télévision, prendre des photos, faire des vidéos, écouter de la musique...) sur des écrans tactiles dont la taille devient comparable à celle du boîtier. Cela implique une utilisation de l'appareil toujours plus longue et exigeante en énergie. Répondre à ce besoin nécessite donc un recours à des dispositifs intégrés.

Pour ce faire, l'industrie de la micro-électronique tend vers une miniaturisation de plus en plus poussée des composants, répondant toujours à la loi de Moore selon laquelle le nombre de composants sur un circuit de taille donnée double tous les 18 mois. Mais cette réduction des dimensions devrait aboutir aux limites de la physique d'ici 2017. Une solution envisagée est donc le remplacement des matériaux couramment utilisés. Par exemple, pour l'oxyde de grille des transistors, on remplacera le SiO_2 par un matériau à forte constante diélectrique (High-K) dont la permittivité plus élevée permet une réduction du facteur d'échelle. Par ailleurs, certains de ces matériaux sont accordables en présence d'un champ électrique. Cette propriété peut être exploitée en appliquant une tension de commande sur le matériau, ce qui autorise dès lors la réalisation de capacités de couplage, de découplage, de déphaseurs, de filtres... En utilisant de tels matériaux, il devient plus aisé d'accorder l'impédance des divers dispositifs constitutifs d'un appareil nomade, ce qui conduit à l'augmentation de la durée de vie des batteries, objectif si important pour le développement de ces technologies.

Pour répondre à toutes ces demandes, un certain nombre de matériaux semblent intéressants. On peut notamment citer les titanates de baryum ($BaTiO_3$), de strontium ($SrTiO_3$), le titanate de baryum et de strontium ($(Ba,Sr)TiO_3$, dit BST) ou encore le titanate de plomb et de strontium ($(Pb,Sr)TiO_3$). Ils tiennent cette propriété de leur maille cristalline.

Pour l'industrie de la micro-électronique, des normes environnementales sont aussi à prendre en considération. Par exemple, pour des questions de traitement des déchets, l'utilisation du plomb dans la composition chimique des nouveaux matériaux High-K n'est pas souhaitable à cause de sa toxicité.

Compte tenu de ces différents éléments, l'utilisation du BST en tant que matériau accordable dans le cadre d'un développement industriel paraît intéressant. C'est un matériau High-K, accordable mais ayant des pertes relativement élevées à la fréquence usuelle en téléphonie mobile.

C'est la raison pour laquelle ST Microelectronics, acteur majeur dans le domaine de

niveau mondial, a lancé une collaboration avec l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies afin d'acquérir une connaissance plus précise des propriétés du matériau.

Le travail de cette thèse, financé par ST Microélectronics, s'articulera suivant deux axes. Le premier consistera à étudier le matériau à basse fréquence afin de se familiariser avec ses propriétés. Le deuxième explorera le domaine des hyperfréquences sans toutefois se limiter à quelques gigahertz. Les analyseurs de réseau du laboratoire permettent en effet d'atteindre une fréquence de soixante gigahertz.

Nous étudierons le titanate de baryum et de strontium en couches minces déposées par pulvérisation cathodique. Cette technique présente l'avantage de permettre la synthèse d'un matériau d'une grande pureté dont le dépôt peut s'effectuer à haute température afin de permettre sa cristallisation directement lors de sa croissance. Une chambre de dépôt par pulvérisation permet en effet de chauffer le substrat à une température pouvant atteindre 800°C. La synthèse du matériau peut éventuellement être transférable, par la suite, industriellement.

Afin de rendre compte de ce travail, le présent mémoire comporte quatre chapitres.

- Dans **le premier**, nous exposerons les caractéristiques cristallines de la famille de matériaux à laquelle appartient le $BaSrTiO_3$ avant d'étudier ses propriétés électriques qui font de lui un matériau de choix pour les dispositifs accordables. Nous définirons plusieurs notions telles que la permittivité complexe ou encore l'accordabilité avant de situer le matériau dans son contexte historique, ce qui nous permettra de le comparer à d'autres de la même famille. Nous découvrirons ensuite certaines spécificités des couches minces avant d'exposer rapidement les propriétés du BST en hyperfréquences et de le comparer aux autres matériaux accordables dans ce domaine.
- Après une description de l'influence des paramètres de dépôt en pulvérisation cathodique radio-fréquence, nous présenterons, dans un **deuxième chapitre**, les différents résultats expérimentaux nous ayant permis d'aboutir à un premier point de fonctionnement pour l'étude du BST,puis nous passerons à l'analyse de la tenue en température du platine, métal utilisé pour l'élaboration des électrodes, ainsi qu'à la reproductibilité des dépôts.
- Cette étude aura donc permis d'établir les conditions de dépôt du BST sur une électrode métallique. Il apparaît néanmoins de nouvelles questions, comme celle de la non variabilité des pertes diélectriques avec les paramètres de dépôt. Afin d'y répondre, une nouvelle investigation portant sur le dopage du matériau a été menée. Ce sera l'objet du **troisième chapitre**. Les pertes peuvent être liées à des mécanismes de conduction, qui seront décrits brièvement dans une première partie. Ensuite, nous verrons quels sont, d'après la littérature, les dopants couramment utilisés dans le cas du BST ainsi que leurs rôles supposés. L'exposé des résultats expérimentaux se déroulera par la suite suivant deux axes : l'influence des dopants sur la croissance des films puis sur leurs propriétés électriques (permittivité complexe, accordabilité et courants de fuite). L'influence de la température sur les courants sera abordée dans une dernière partie.
- Le **quatrième chapitre** étudiera la montée en fréquence au travers de l'utilisation de nouvelles structures (de 1 à 60 GHz). En effet, le formalisme utilisé jusque là n'est plus valable lorsque la fréquence de l'onde atteint le gigahertz. La notion de propagation doit alors être prise en compte. Nous exposerons ensuite le principe

utilisé pour la caractérisation du matériau. Nous verrons en quoi l'utilisation d'un outil de simulation numérique peut conduire à une détermination rigoureuse des propriétés intrinsèques du BST (permittivité, pertes diélectriques). Un paragraphe entier sera dédié à la mesure de l'accordabilité. Enfin nous conclurons ce chapitre par l'impact du dopage sur le matériau dans ces gammes de fréquence.

Chapitre 1

Généralités

Le présent chapitre a pour but de présenter les principales propriétés générales du titanate de baryum et de strontium. C'est un matériau diélectrique de synthèse dont la permittivité complexe varie lorsqu'on lui applique un champ électrique.

Nous allons commencer par décrire ce phénomène en nous basant sur la nature cristalline de ce type de matériau. Ensuite, nous exposerons les caractéristiques de quelques uns d'entre eux avant d'évoquer quelques particularités propres aux couches minces. Nous terminerons par un exposé des applications et des matériaux utilisés dans le domaine des fréquences supérieures au gigahertz, conformément au but de notre étude.

1.1 Classification cristalline

1.1.1 Différentes classes de cristaux

Les cristaux sont des matériaux dont la structure atomique est agencée suivant des motifs se répétant périodiquement et à l'infini. Ils sont répertoriés en trente-deux classes qui tiennent compte de la nature de ces motifs (voir la figure 1.1). Pour vingt-et-une d'entre elles, les cristaux sont non centrosymétriques et les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas, et sur ces vingt-et-une, vingt sont piézoélectriques, c'est-à-dire que les cristaux peuvent se polariser électriquement par l'application d'une contrainte mécanique. Pour la moitié d'entre eux, leur polarisation varie suite à un changement de température (ils sont pyroélectriques). Parmi ces derniers, certains sont paraélectriques : les charges sont alors déplacées par un champ électrique appliqué mais les barycentres des charges positives et négatives sont à nouveau confondus en l'absence de champ. D'autres sont ferroélectriques : leur polarisation peut être renversée sous l'action d'un champ mais ils conservent, après suppression de celui-ci, une polarisation rémanente de même sens.

On comprend dès lors l'intérêt d'utiliser des matériaux à maille cristalline non centrosymétrique pour la réalisation d'un nombre important de capteurs ou d'actionneurs.

Nous allons maintenant décrire la maille de notre matériau d'étude. C'est une structure complexe dont la forme peut varier suite à l'application d'une contrainte, d'un changement de température ou d'un champ. Il s'agit de la maille perovskite.

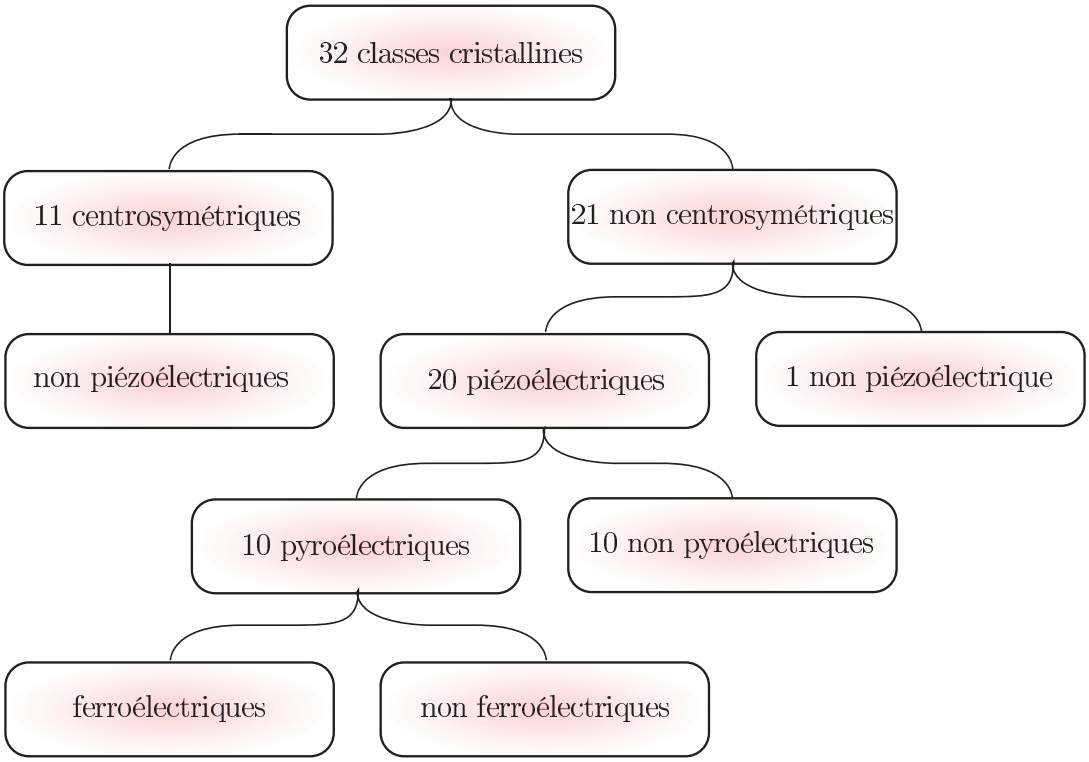


FIGURE 1.1 – Propriétés des différentes classes cristallines

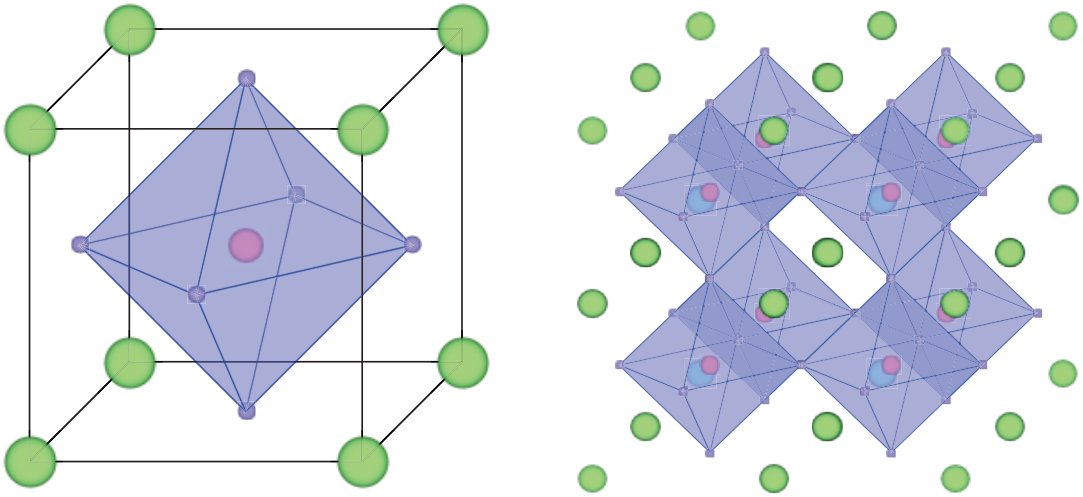


FIGURE 1.2 – Représentation de la maille perovskite du cristal ABO_3. A droite, empilement de 8 mailles avec l'octaèdre d'ions oxygène

1.1.2 La maille perovskite

Découverte sur le cristal de $CaTiO_3$, la maille élémentaire de ce type de minéral est cubique dans sa phase non polaire (comme représentée sur la figure 1.2) et a pour formule générale ABO_3. Les sommets des faces sont occupés par les cations A et leurs centres par les anions oxygène, qui forment un octaèdre régulier. Enfin, au centre de la maille se trouve le cation B. Les exemples les plus connus de matériaux perovskite sont le $BaTiO_3$ (le baryum étant bivalent et le titane tétravalent), le $PbTiO_3$, le $Pb(Zr,Ti)O_3$ ou encore le $KNbO_3$ (le potassium étant monovalent et le niobium pentavalent). La ferroélectricité,

pour ce type de matériau, provient du déplacement du cation B par rapport à l'octaèdre d'ions oxygène, phénomène dépendant de la configuration géométrique de la maille.

Ces composés sont connus pour leurs propriétés électriques marquées (très forte permittivité diélectrique, importante variation de cette dernière en présence d'un champ électrique).

L'application d'un champ électrique sur la structure entraîne des déplacements ioniques plus ou moins importants suivant la nature des atomes et leur environnement. Cela fait apparaître des moments dipolaires non nuls. Dans le cas particulier du $BaTiO_3$ et du $BaSrTiO_3$, la polarisation peut apparaître spontanément sous l'effet de la température du milieu (voir le paragraphe 1.3.2.2).

1.2 Définitions générales

1.2.1 Le milieu diélectrique

Un matériau diélectrique se distingue des autres par l'absence de circulation de charges libres en son sein [1] lorsqu'il est plongé dans un champ électrique. Un tel matériau est donc apte à accumuler des charges sur sa surface lorsqu'il est placé dans de telles conditions. Ce phénomène est caractérisé par le vecteur déplacement électrique $\vec{D}$, qui est relié au vecteur champ électrique $\vec{E}$ par :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \tag{1.1}$$

La permittivité relative ϵ_r du matériau est définie à partir de sa susceptibilité diélectrique χ par :

$$\epsilon_r = 1 + \chi \tag{1.2}$$

Ces deux grandeurs caractérisent le matériau.

1.2.1.1 La polarisation

La polarisation macroscopique $\vec{P}$ est alors reliée au champ électrique global par la susceptibilité diélectrique :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \tag{1.3}$$

$\vec{P}$ traduit la somme des effets exercés par le champ électrique $\vec{E}$ sur les dipôles d'une unité de volume du matériau. Ainsi, du point de vue microscopique, la polarisation diélectrique $\vec{P}$ est reliée au champ électrique local $\overrightarrow{E_{loc}}$ par la polarisabilité α_j [2] de chaque espèce chargée j :

$$\vec{P} = \sum_j (N_j \alpha_j) \overrightarrow{E_{loc}}(j) \tag{1.4}$$

où N_j est la concentration dipolaire par unité de volume. Voyons maintenant comment expliciter ce champ local.

1. du moins à une échelle macroscopique.
2. La polarisabilité traduit l'aptitude d'un atome ou d'une molécule à se mouvoir dans un champ électrique local.

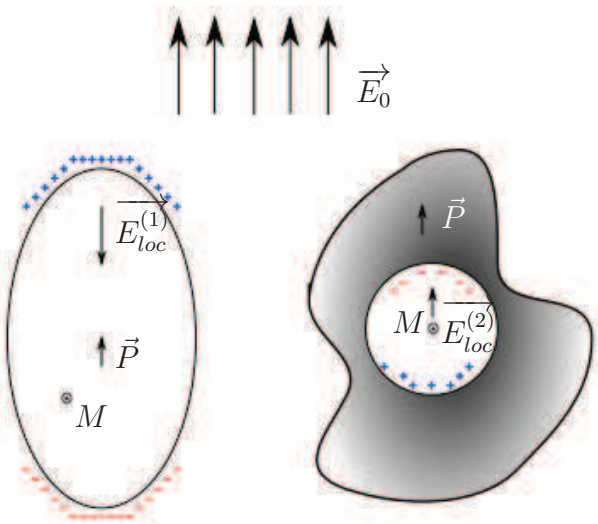


FIGURE 1.3 – Éléments constitutifs du champ électrique local au voisinage d'un ion situé en un point M de la cavité dite de Lorentz, montrant le champ appliqué $\vec{E_0}$, la polarisation $\vec{P}$, les champs de dépolarisation $\vec{E}_{loc}^{(1)}$ et de Lorentz $\vec{E}_{loc}^{(2)}$

1.2.1.2 Champ électrique local dans un milieu diélectrique

Le potentiel V créé en un point M extérieur à un échantillon de solide diélectrique de volume $\mathcal{V}$ dépourvu de charges macroscopiques est :

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\int_{\mathcal{V}} \vec{P}\cdot\vec{\nabla}\frac{1}{r}dV \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\int_{\mathcal{V}}\left(\vec{\nabla}\cdot\frac{\vec{P}}{r} - \frac{1}{r}\vec{\nabla}\cdot\vec{P}\right)dV \end{aligned} \tag{1.5}$$

Dans le cas d'une polarisation $\vec{P}$ uniforme ou d'un diélectrique linéaire et isotrope, $\vec{\nabla}\cdot\vec{P} = 0$ et, d'après le théorème de Green, V se réduit au potentiel dû à une densité superficielle de charges $\sigma = \vec{P}\cdot\vec{n}$ répartie à la surface S délimitant le volume $\mathcal{V}$:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\int_S \frac{\vec{P}\cdot\vec{n}}{r}dS \tag{1.6}$$

où $\vec{n}$ est le vecteur unitaire de la normale à la surface dirigé vers l'extérieur.

Pour calculer le champ correspondant en un point M à l'intérieur du volume $\mathcal{V}$, il est commode de le décomposer en trois parties en creusant autour de M une cavité fictive (dite de Lorentz) dont les dimensions sont grandes devant la distance moyenne entre les éléments polarisables, mais faibles à l'échelle des variations macroscopiques de $\vec{E}$. Ceci permet de considérer la polarisation comme uniforme sur l'espace occupé par la cavité et de ne traiter sur une base microscopique que les dipôles situés à l'intérieur de celle-ci. La contribution des autres dipôles peut être remplacée par celle des charges

superficielles situées à la surface de $\mathcal{V}$, qui comprend maintenant la surface extérieure de l'échantillon donnant le champ de dépolarisation $\overrightarrow{E_{loc}^{(1)}}$ (le plus souvent proportionnel au champ électrique appliqué), et la surface interne de la cavité qui donne un champ $\overrightarrow{E_{loc}^{(2)}}$ appelé champ de Lorentz (voir la figure 1.3). Ce dernier est souvent calculé pour une cavité sphérique [1], mais, dans notre cas (cristal de structure cubique), on peut tout aussi bien partir d'une cavité cubique de centre M , dont deux des six faces sont normales à la direction de polarisation. Dans ce cas, le champ local émis par la densité surfacique interne vaut, la contribution des faces tangentes étant nulle :

$$\overrightarrow{E_{loc}^{(2)}} = 2\frac{\Omega}{4\pi\epsilon_0}\vec{P} \tag{1.7}$$

où Ω est l'angle solide sous lequel de M on voit une face du cube. Ce dernier en ayant six, $\Omega = 4\pi/6$, ce qui donne :

$$\overrightarrow{E_{loc}^{(2)}} = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \tag{1.8}$$

Si on désigne par $\overrightarrow{E_0}$ le champ dans lequel est plongé l'échantillon et par $\overrightarrow{E_{loc}^{(3)}}$ le champ émis par les dipôles se trouvant à l'intérieur de la cavité, on a donc le champ local en M :

$$\overrightarrow{E_{loc}^{(M)}} = \overrightarrow{E_0} + \overrightarrow{E_{loc}^{(1)}} + \overrightarrow{E_{loc}^{(2)}} + \overrightarrow{E_{loc}^{(3)}} \tag{1.9}$$

où $\overrightarrow{E_{loc}^{(3)}}$ dépend de la structure cristalline. Pour un réseau cubique simple, il est nul par suite de la symétrie de la structure, mais il n'en est pas de même pour la maille perovskite à cause de la liaison B–O qui provoque une augmentation importante du champ au niveau de l'ion central de la structure perovskite [2].

1.2.1.3 La permittivité diélectrique

L'expression de la permittivité relative du matériau peut être reliée à la somme des différentes polarisabilités par la relation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0}\sum_j N_j\alpha_j \tag{1.10}$$

La constante diélectrique est donc représentée en fonction des concentrations d'ions N_j et des différentes polarisabilités par l'expression :

$$\epsilon_r = \frac{1 + \frac{2}{3\epsilon_0}\sum_j N_j\alpha_j}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0}\sum_j N_j\alpha_j} \tag{1.11}$$

qui fait apparaître la notion de *catastrophe de polarisation* lorsque la somme des produits de la concentration des espèces chargées par leur polarisabilité remplit la condition :

$$\sum_j N_j\alpha_j = 3\epsilon_0 \tag{1.12}$$

La permittivité diélectrique atteint alors une valeur très élevée. Ce phénomène est dépendant de la température du matériau et intervient à une température critique T_C, dite de Curie. En effet, l'influence de la somme des différentes polarisabilités est atténuée par l'agitation thermique qui provoque une décorrélation des dipôles.

1.2.2 Notion de perte diélectrique – Approche de Debye

Dans un milieu dispersif, l'interaction d'un porteur de charges de vecteur position $\vec{u}$ avec le milieu peut être traduite par une force d'amortissement visqueux $-\alpha\dot{\vec{u}}$ et une force de rappel élastique $-K\vec{u}$ [3]. Soient τ la durée de relaxation des vitesses, m la masse du porteur et ω_0 la pulsation de l'oscillation de la charge autour de sa position d'équilibre. Ainsi :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\alpha}{m} \text{ et } \omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}} \tag{1.13}$$

L'équation du mouvement s'écrit donc, en négligeant les interactions magnétiques :

$$\frac{d^2\vec{u}}{dt^2} = \frac{q\vec{E}}{m} - \frac{1}{\tau}\frac{d\vec{u}}{dt} - \omega_0^2\vec{u} \tag{1.14}$$

Soit $\vec{E}$ de pulsation ω et d'expression $\vec{E_0}\exp(-i\omega t)$. L'équation différentielle admet comme solution en régime permanent :

$$\vec{u}(t) = \vec{u_0}\exp(-i\omega t) \text{ avec } \vec{u_0} = \frac{q}{m\left[(\omega_0^2 - \omega^2) - \frac{i\omega}{\tau}\right]}\vec{E_0} \tag{1.15}$$

Le vecteur polarisation s'écrit :

$$\vec{P} = n_v q\vec{u} = \frac{n_v q^2}{m\left[(\omega_0^2 - \omega^2) - \frac{i\omega}{\tau}\right]}\vec{E} \tag{1.16}$$

où n_v est la densité volumique des porteurs de charge.

D'où l'expression de la susceptibilité diélectrique complexe en fonction de la fréquence du champ électrique :

$$\chi(\omega) = \frac{n_v q^2}{m\epsilon_0\left[(\omega_0^2 - \omega^2) - \frac{i\omega}{\tau}\right]} = \chi(0)\frac{\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - \frac{i\omega}{\tau}} \text{ avec } \chi(0) = \frac{n_v q^2}{m\epsilon_0\omega_0^2} \text{ ;} \tag{1.17}$$

$\chi(0)$ est la susceptibilité diélectrique du matériau en statique. Les parties réelle et imaginaire de cette grandeur s'écrivent donc :

$$\begin{cases} \chi'(\omega) = \Re\{\chi\} = & \chi(0)\dfrac{(\omega_0^2 - \omega^2)\,\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega_0^2/\tau^2} \\ \chi"(\omega) = \Im\{\chi\} = & \chi(0)\dfrac{\omega_0^2\omega/\tau}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega_0^2/\tau^2} \end{cases} \tag{1.18}$$

La susceptibilité complexe est représentée sur la figure 1.4. De ces expressions découle la permittivité complexe avec :

$$\begin{cases} \underline{\epsilon'_r}(\omega) = & 1 + \underline{\chi'}(\omega) \\ \underline{\epsilon"_r}(\omega) = & \underline{\chi"}(\omega) \end{cases} \tag{1.19}$$

On définit alors les pertes diélectriques par le rapport de la partie imaginaire à la partie réelle de la permittivité du matériau diélectrique. Elles sont exprimées par la tangente de l'angle de déphasage δ :

$$\tan\delta = \frac{\epsilon"}{\epsilon'} \tag{1.20}$$

La figure 1.4 présente la variation de la susceptibilité diélectrique lors d'une résonance à une fréquence de $\omega_0/2\pi$. Au voisinage de ω_0 la partie réelle chute tandis que la partie imaginaire présente un pic centré sur ω_0. A cette fréquence, la polarisation du matériau est en effet en quadrature de phase avec le champ électrique.

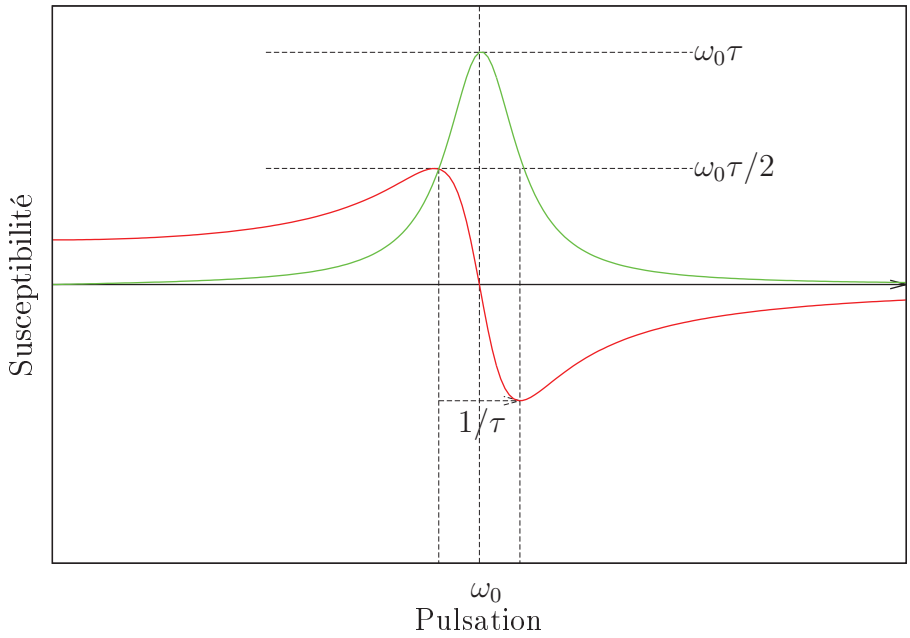


FIGURE 1.4 – Représentation des parties réelle (en rouge) et imaginaire (en vert) de la susceptibilité autour de la pulsation ω_0

1.2.3 Contributions à la permittivité

Nous avons vu précédemment que la permittivité diélectrique est reliée à une notion locale, la polarisabilité, qui elle-même dépend du mouvement de charges plus ou moins localisées dans l'espace. Ainsi la constante diélectrique est en fait fonction de la fréquence du signal. Plus la polarisabilité est liée à une charge localisée, plus elle aura de facilité à suivre l'évolution du champ électrique. Cela donne lieu à des relaxations propres au matériau pour différentes fréquences. L'évolution de la permittivité résultante en fonction de la fréquence du champ électrique est visible sur la figure 1.5.

Nous pouvons distinguer quatre types de polarisabilité :

Polarisabilité de charge d'espace Elle résulte d'un phénomène d'ensemble. Dans un matériau diélectrique les charges positives et négatives ont tendance à se regrouper autour des défauts et des joints de grain. Cette contribution n'apparaît qu'à basse fréquence.

Polarisabilité d'orientation Sous l'action d'un champ électrique, les molécules possédant un moment dipolaire s'orientent suivant la direction du champ électrique.

Polarisabilité ionique Elle intervient à l'échelle du réseau cristallin du matériau. Sous l'action du champ électrique, les ions subissent des déplacements donnant lieu à la formation de dipôles.

Polarisabilité électronique Elle correspond au déplacement du nuage électronique sous l'application d'un champ électrique. Cette contribution subsiste aux plus hautes fréquences. Au-delà de la fréquence de coupure, la permittivité relative du matériau est égale à 1.

On peut également ajouter, à la suite de ces polarisabilités intrinsèques, la **polarisabilité interfaciale** liée à la présence de défauts et d'impuretés dans le réseau cristallin.

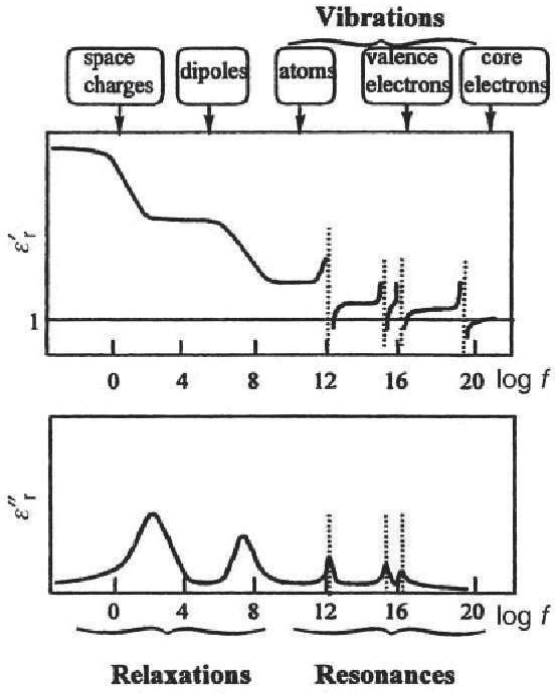


FIGURE 1.5 – Évolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité d'un matériau diélectrique en fonction de la fréquence [4]

La variation en fonction de la fréquence de la permittivité complexe a été formalisée par les équations de Kramers-Kronig [5] :

$$\begin{cases} \epsilon'_r(\omega) = \epsilon'_r(\infty) + \dfrac{2}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \frac{\Omega \epsilon"_r(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \\ \epsilon"_r(\omega) = -\dfrac{2\omega}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \frac{\epsilon'_r(\Omega) - \epsilon'_r(\infty)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \end{cases} \tag{1.21}$$

où ω est la pulsation du signal, $\epsilon'_r(\infty)$ la permittivité du matériau à très haute fréquence et Ω la variable d'intégration.

Le tableau 1.1 montre la dépendance fréquentielle des différents types de polarisabilité participant à la permittivité globale du matériau.

1.3 Le matériau à base de titanate de baryum

1.3.1 Contexte historique

Le sel de Seignette (tartrate de potassium et de sodium) fut obtenu pour la première fois à la fin du XVII ème siècle par Pierre Seignette, apothicaire à La Rochelle, et utilisé comme curatif. Ce sont les propriétés électriques non linéaires de ce matériau, observées par Valashek en 1921 [6], qui sont considérées comme à l'origine de la découverte de la ferroélectricité (d'abord connue sous le nom de seignettoélectricité), bien que les propriétés piézoélectriques de ce même sel eussent été mises au jour 40 ans plus tôt par Pierre et Jacques Curie (sous l'action d'un champ électrique, le matériau se déforme mécaniquement).

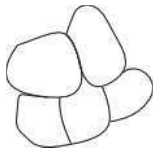
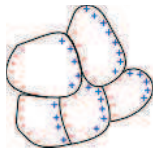
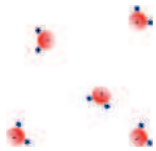
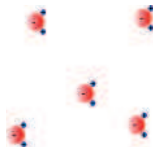
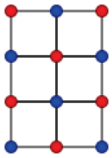
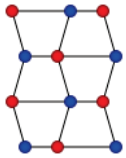
Type de polarisabilité	Fréquence de coupure	Structure sans champ	Structure sous champ (←)
Charge	100 Hz		
Orientation	10 MHz		
Ionique	1 THz		
Electronique	> 1000 THz		

TABLEAU 1.1 – Contributions des différents types de polarisabilité à la permittivité totale du matériau en fonction de la fréquence (les charges négatives sont en rouge et les charges positives en bleu)

L'histoire de la découverte de la ferroélectricité dans les céramiques remonte au début de la seconde guerre mondiale. Suscités par la nécessité de concevoir des capacités plus fortes que celles à base de mica, TiO_2, $MgTiO_3$ ou encore de $CaTiO_3$ ($\epsilon_r < 100$), des travaux non publiés font alors état d'une nouvelle céramique à base de titanate de baryum, de permittivité plus de 1000 fois supérieure [8], et qui a pu être utilisée notamment comme transducteur mécanique durant cette période [9].

La nature ferroélectrique du titanate de baryum a été mise en évidence en 1945 par l'existence d'une polarisation spontanée due à la présence de moments dipolaires permanents au sein du matériau et à l'orientation de ces derniers suivant un champ électrique appliqué [10][11]. Suite à cette découverte, de nombreux autres matériaux ferroélectriques ont été étudiés, comme le niobate de potassium ($KNbO_3$) et le titanate de plomb ($PbTiO_3$) en 1949 ou encore le zirconate de plomb. En mélangeant ces deux derniers composés, on obtient le titano-zirconate de plomb ($Pb(Zr,Ti)O_3$) dont les propriétés électriques dépendent du taux de titanate de plomb : lorsque celui ci est supérieur à 10 %, le matériau est de nature ferroélectrique à la température ambiante [12] ; ce matériau peut présenter d'excellentes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, mais reste sensible à la fatigue.

Le tableau 1.2 présente quelques matériaux ferroélectriques (plus de mille sont connus

Formule chimique	Date de découverte	Symétrie à l'ambiante	T_C (K)	P_r ($\mu C/cm^2$)
$KNaC_4H_4O_6.4H_2O$	1921	Monoclinique entre les points de Curie sinon orthorhombique	255,297	0.25
$BaTiO_3$	1945	Tétragonale	389	25
$LiNbO_3$	1949	Trigonale	1415	[10 ;30]
$KNbO_3$	1949	Orthorhombique	400	[20 ;40]
$C(NH_2)3Al(SO_4)_2.6(H_2O)$	1955	Trigonale	473	0.5
KN_2PO_4	1935	Orthorhombique	123	6.1
$PbTiO_3$	1950	Tétragonale	763	[20 ;96.5]
$Pb(Zr,Ti)O_3$	1949	Tétrag. (Maj. Zr) Rhomboédrique (Maj. Ti)	[230,475]	[20 ;97]
$SrBi_2Ta_2O_9$	1960	Orthorhombique	600	[30 ;70]
$Ba_{0.73}Sr_{0.27}TiO_3$	1960	Tétragonale	298	[10 ;30]
$Bi_4Ti_3O_{12}$	1961	Orthorhombique	953	[10 ;30]

TABLEAU 1.2 – Liste non exhaustive de matériaux ferroélectriques avec leurs propriétés pertinentes [7]

de nos jours) en détaillant leurs caractéristiques à température ambiante. La température de Curie T_C, température de transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique, ainsi que la polarisation rémanente P_r (polarisation du matériau en l'absence de champ électrique) sont indiquées pour chacun d'entre eux. Nous observons dans la plupart des cas que les matériaux ayant une température de Curie plus élevée que la température ambiante ont une polarisation spontanée plus élevée.

C'est en 1960 que fut découvert le titanate de baryum et de strontium, matériau dont la température de Curie peut être amenée à la température ambiante en faisant varier le taux de strontium. Son agilité [3] fait de lui un bon candidat pour une utilisation dans le domaine des micro-ondes.

1.3.2 La céramique de titanate de baryum

1.3.2.1 La ferroélectricité

Un cristal ferroélectrique possède un moment dipolaire électrique même en l'absence de champ électrique extérieur. Sa structure est organisée sous forme de domaines, qui sont des zones où la polarisation est uniforme. En l'absence de champ électrique, ces domaines sont orientés aléatoirement. En sa présence, ils s'orientent peu à peu dans la direction du champ.

Lorsque tous les domaines sont orientés dans le sens du champ, la polarisation globale est maximale. On atteint alors la valeur de saturation P_s.

Si le champ électrique est coupé, les domaines se réorientent de manière à minimiser l'énergie électrostatique. Dans le cas d'un matériau ferroélectrique, la polarisation n'est plus nulle dès lors qu'un champ électrique y a été appliqué : le matériau a une polarisation

3. importance de la variation de la permittivité avec le champ électrique

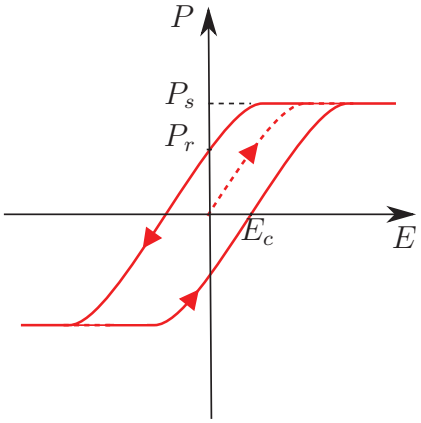


FIGURE 1.6 – Cycle de polarisation d'un matériau ferroélectrique

rémanente P_r. Pour annuler la polarisation globale du matériau, il convient d'y appliquer un champ : le champ coercitif E_c.

L'origine de la polarisation est le plus souvent liée au mouvement de l'atome de type B au sein de la maille ABO_3 sous l'action d'un champ électrique mais elle peut aussi provenir de la déformation de la maille sous l'effet de la température (voir paragraphe suivant). Dans ce cas, la polarisation est spontanée. Lorsque la maille est symétrique (cristal cubique), on n'observe pas ce phénomène ; le matériau est alors en phase paraélectrique.

1.3.2.2 Evolution des phases en fonction de la température

Le cristal de $BaTiO_3$, pyroélectrique, se déforme avec la température [13] (voir fig 1.7). À une température supérieure à 120°C (température de Curie), il est centrosymétrique et ne présente pas de phase polaire. La maille est cubique de paramètre $a = 4.009\mathring{A}$ et, comme précédemment, le matériau est paraélectrique.

En dessous de cette température, le matériau subit une élongation suivant l'axe c et une contraction suivant les deux autres directions. Les paramètres de maille sont alors de $a = 4.032\mathring{A}$ et $c = 3.992\mathring{A}$. La polarisation créée par le mouvement du cation tétravalent est parallèle à l'axe c de direction $< 100 >$ et le décalage de ce dernier par rapport au centre de l'octaèdre formé par les atomes d'oxygène est à l'origine de la polarisation spontanée apparaissant en l'absence de champ électrique. Cette polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique. Cette structure est stable jusqu'à une température de 5°C.

En dessous de 5°C, une nouvelle distorsion apparaît dans la maille qui présente alors une symétrie orthorhombique. Elle consiste en une élongation de la diagonale d'une face de la maille. Cette phase est encore ferroélectrique, mais l'orientation de la polarisation spontanée est $< 110 >$.

Enfin, une troisième phase ferroélectrique existe à une température inférieure à -90°C. La maille devient alors rhomboédrique et son allongement se fait suivant la direction de la grande diagonale $< 111 >$.

La variation de la permittivité diélectrique de cristaux monodomaines de $BaTiO_3$ pour chacune de ces phases est représentée sur la figure 1.8. Pour une température supérieure à 120°C, les permittivités diélectriques mesurées parallèlement (ϵ_a) et perpendiculairement (ϵ_c) à l'axe de polarisation sont confondues. Les deux directions sont donc équivalentes ; la maille est cubique. En dessous de la température de Curie, ceci n'est plus vérifié et

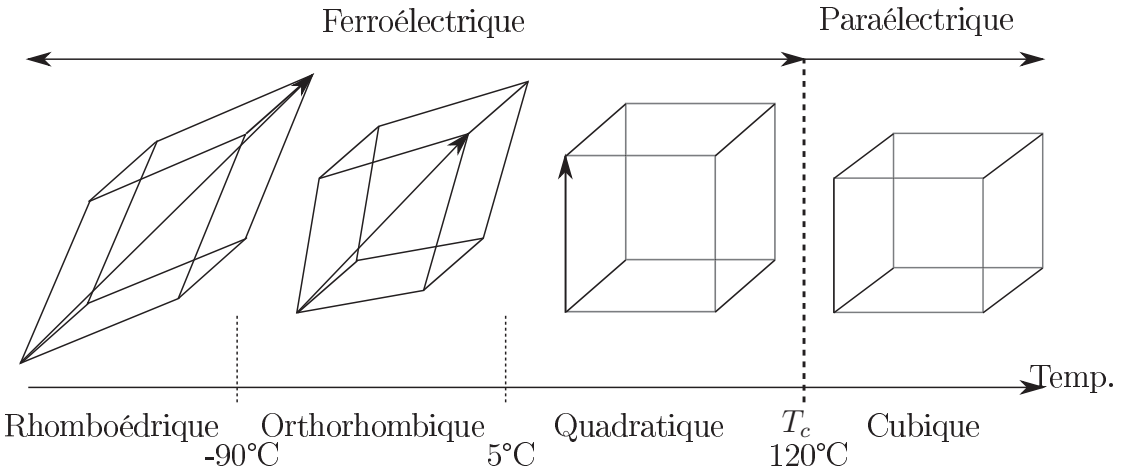


FIGURE 1.7 – Phases cristallines de la maille élémentaire de $BaTiO_3$ en fonction de la température

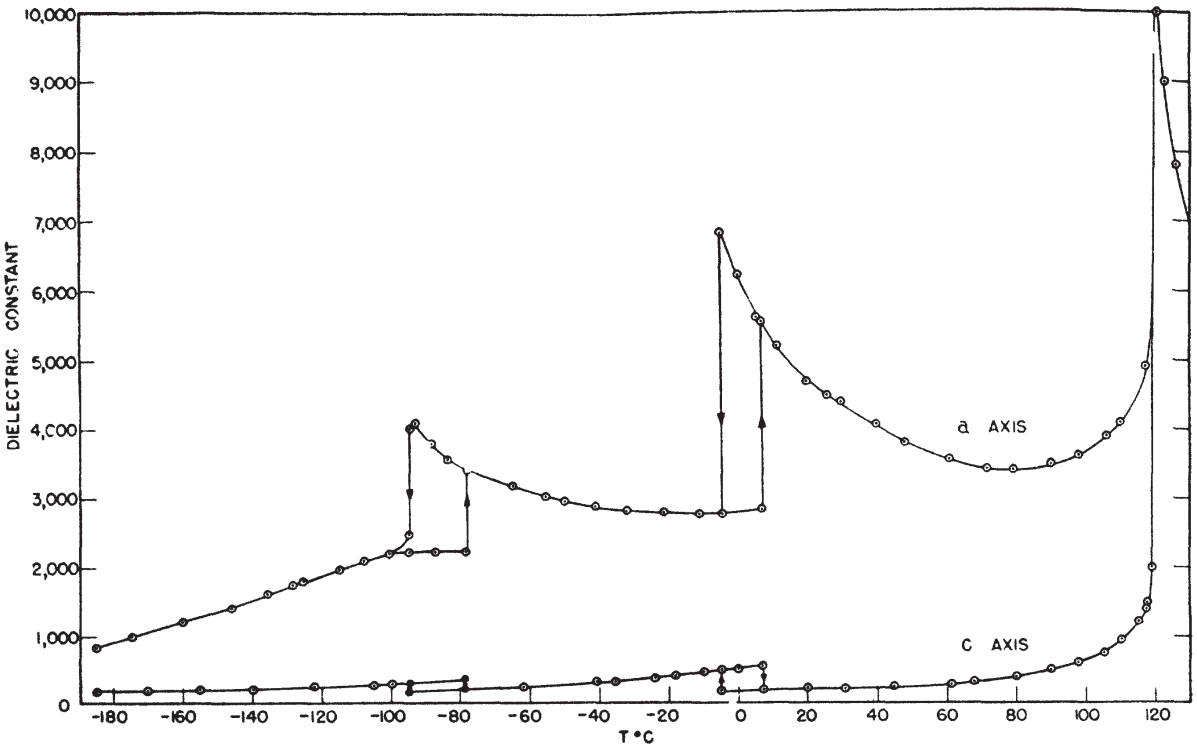


FIGURE 1.8 – Variation de la constante diélectrique du titanate de baryum en fonction de la température [11]

ϵ_c chute. Les cristaux monodomaines sont dès lors anisotropes. Cela s'explique par le changement de géométrie de la maille. À mesure que la température baisse, le nombre de degrés de liberté de l'axe de polarisation diminue ainsi que la permittivité diélectrique. Nulle pour une température supérieure à 120°C, la polarisation spontanée mesurée évolue d'une manière analogue à celle de ϵ_a avec la température [11].

1.3.2.3 Réponse du matériau à un champ électrique

Afin de décrire l'évolution de la permittivité en présence d'un champ électrique, en particulier au voisinage d'une transition de phase, il convient d'utiliser une approche thermodynamique et d'expliciter l'expression de l'énergie libre de Helmholtz qui définit les transformations réversibles et indépendantes du temps d'un matériau donné. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$F = U - TS \tag{1.22}$$

où U est l'énergie interne du matériau, T sa température et S son entropie.

Pour calculer F, on utilise la théorie de Landau-Ginzburg-Devonshire, [14][15][16]. Dans le cas où $\vec{P}$ et $\vec{E}$ sont colinéaires, on écrit l'énergie libre sous la forme d'un développement de Taylor en puissances de P dont les coefficients dépendent de la température, en y ajoutant un terme traduisant la présence du champ électrique. À l'ordre 4 :

$$F(P,T) = \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 - PE \tag{1.23}$$

(comme F ne dépend pas de l'orientation de la polarisation, seules les puissances paires de P peuvent intervenir) .

À l'équilibre thermodynamique, l'énergie libre est minimale et on annule la dérivée de F par rapport à P, d'où :

$$E = \alpha P + \beta P^3 \tag{1.24}$$

En faisant tendre P vers zéro, on voit que α est proportionnel à l'inverse de la susceptibilité diélectrique, et en vertu de la loi de Curie-Weiss, s'exprime par :

$$\alpha = \frac{1}{\chi\epsilon_0} = \frac{T - T_C}{\epsilon_0 C} \tag{1.25}$$

où T_C est la température de Curie et C la constante du même nom.

Dans le cas où le champ électrique est nul, il existe des valeurs P_s de la polarisation qui annulent la dérivée de l'énergie libre :

$$\begin{aligned} P_s &= \pm\sqrt{\frac{T_C - T}{\beta\epsilon_0 C}} && \text{pour T} < \text{T}_\text{C} \\ P_s &= 0 && \text{pour T} \geq \text{T}_\text{C} \end{aligned} \tag{1.26}$$

La figure 1.9 illustre cette propriété en montrant la variation de l'énergie libre en fonction de la polarisation du matériau et distingue les cas ferroélectrique *(a)* et paraélectrique *(b)*. Dans le premier, l'atome du milieu n'est plus centré à l'équilibre thermodynamique pour $E = 0$.

En définissant la susceptibilité diélectrique par :

$$\chi = \frac{1}{\epsilon_0}\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T \tag{1.27}$$

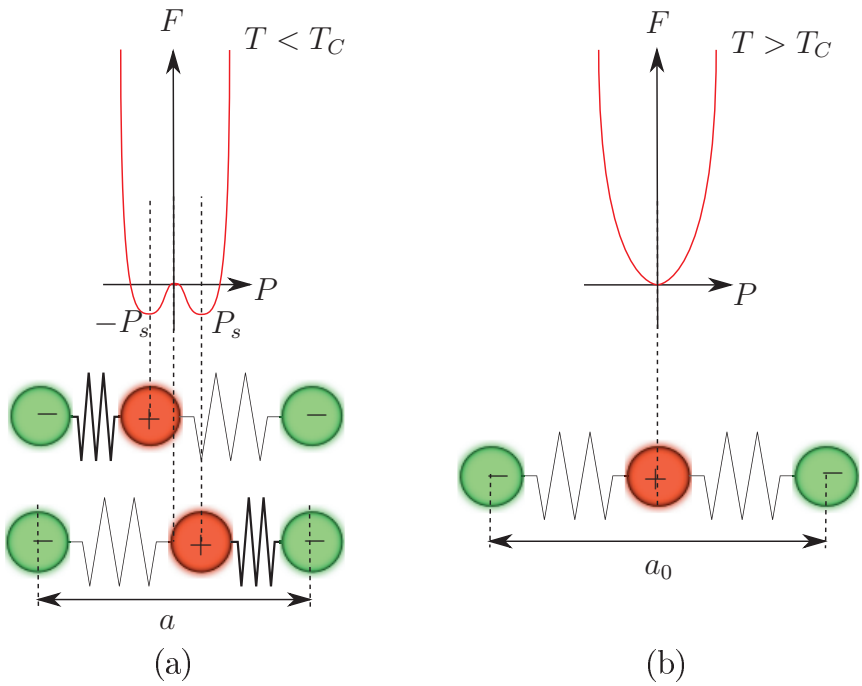


FIGURE 1.9 – Variation de l'énergie libre en fonction de la polarisation dans les cas ferroélectrique (a) et paraélectrique (b)

et en utilisant (1.24), nous obtenons la relation entre la susceptibilité et la polarisation :

$$\frac{1}{\chi} = \epsilon_0 \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \epsilon_0(\alpha + 3\beta P^2) \tag{1.28}$$

Dans le cas où le matériau est paraélectrique, l'état stable à champ nul est atteint pour $P = 0$. On a alors $\chi(E = 0) = 1/(\epsilon_0\alpha)$, ce qui donne :

$$\chi(P) = \frac{\chi(0)}{1 + 3\epsilon_0\chi(0)\beta P^2} \tag{1.29}$$

En vertu de la relation entre la polarisation et le champ électrique, la variation de la susceptibilité en fonction du champ s'écrit finalement :

$$\chi(E) = \frac{\chi(0)}{1 + 3\epsilon_0^3\chi^3(0)\beta E^2} \approx \chi(0)(1 - 3\epsilon_0^3\chi^3(0)\beta E^2) \tag{1.30}$$

au voisinage de $E = 0$. On peut quantifier expérimentalement cette caractéristique du matériau ferroélectrique grâce à une grandeur souvent exprimée de deux manières différentes :

l'accordabilité absolue :

$$T_a = \frac{\chi(E)}{\chi(0)} \approx \frac{\epsilon_r(E)}{\epsilon_r(0)} \quad \text{si} \quad \epsilon_r(\mathrm{E}) \gg 1 \tag{1.31}$$

et l'accordabilité relative :

$$T_r = \frac{\epsilon_r(0) - \epsilon_r(E)}{\epsilon_r(0)} = 1 - T_a \tag{1.32}$$

1.3.3 Du $BaTiO_3$ au $BaSrTiO_3$

Comme nous l'avons vu précédemment, le titanate de baryum fut l'un des premiers matériaux high-K à avoir été étudiés dans le domaine des céramiques. Sa température de Curie est de 120°C et peut être modulable par substitution d'atomes en site A ou en site B. Ainsi, en remplaçant une partie des atomes de baryum en site A par du strontium, pour former un composé dérivé, le $BaSrTiO_3$, on diminue linéairement la température de Curie de 3.4°C par pourcentage de strontium substitué au baryum comme l'illustre la figure 1.10.

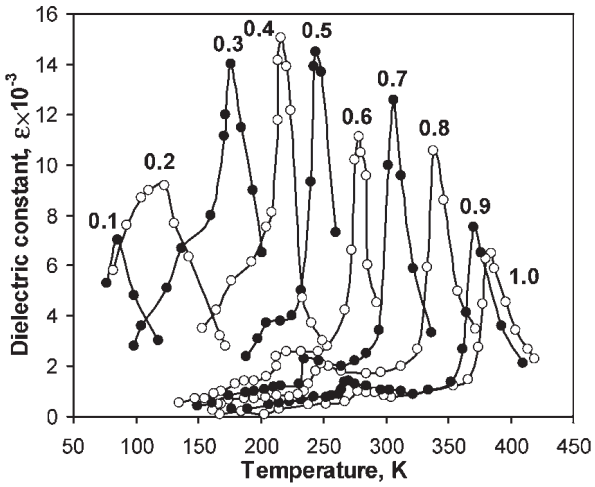


FIGURE 1.10 – Variation de la température de Curie en fonction du ratio Ba/Sr pour du $BaSrTiO_3$ en céramique [17]

En ajustant le ratio Ba/Sr à 70/30, la température de Curie coïncide avec la température ambiante et on obtient alors une permittivité décuplée. Mais la forte variabilité en température pour ce ratio ne permet pas vraiment d'applications industrielles. Le ratio 60/40 (voire 50/50) est couramment choisi car il permet de conserver une permittivité élevée tout en étant en phase paraélectrique [18][19][20]. Afin de réaliser des composants intégrés, l'étude de ces matériaux en couches minces est indispensable.

1.3.4 Le BST en couches minces

Depuis le début des années 90, le BST est largement étudié en couches minces. Une couche mince a comme caractéristique d'avoir une épaisseur beaucoup plus faible que ses deux dimensions planaires : couramment, l'épaisseur d'une couche mince est inférieure à 1 micromètre. Au-delà, on parle de films épais.

Étudier un matériau en couche mince présente plusieurs avantages. D'une part, sa faible épaisseur peut permettre d'évaluer son comportement en présence d'un champ électrique sans avoir besoin d'appliquer une forte tension. D'autre part, divers effets spécifiques des couches minces permettent de réduire la dépendance en température de la permittivité du matériau comme le souligne la figure 1.11 [21], ce qui est appréciable en microélectronique.

Mais il est aussi souvent plus difficile de connaître les propriétés intrinsèques du matériau à cause notamment des effets d'interface et des éventuelles contraintes liées à l'envi-

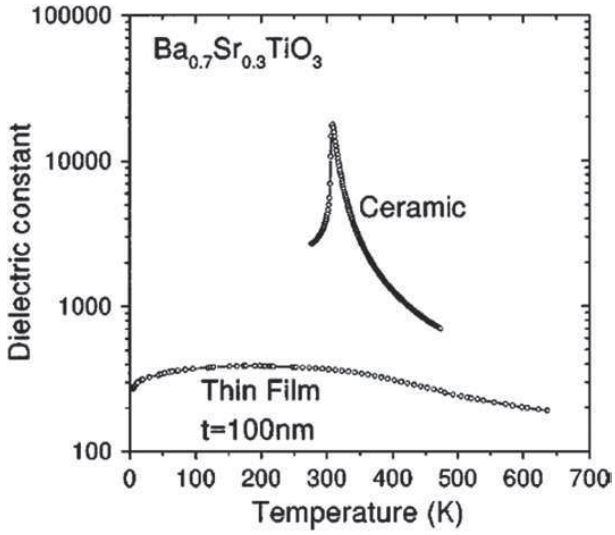


FIGURE 1.11 – Variation de la constante diélectrique d'une céramique et d'un film mince en fonction de la température [21]

ronnement. D'autre part, cette caractéristique peut mener à une dégradation prématurée du matériau (établissement de courants de fuite, fatigue, ...).

De plus, le film mince est toujours déposé sur un substrat, support dont les propriétés (nature cristalline, paramètre de maille, coefficient de dilatation thermique...) auront une importance capitale pour les caractéristiques structurelles et de croissance du film. Nous allons maintenant détailler ces particularités.

1.3.4.1 Nucléation du film sur le substrat

De manière générale, la croissance d'un film mince sur un substrat n'est jamais directement uniforme. Dans les premiers stades du processus, la matière se dépose sous forme d'agrégats très mobiles diffusant sur le substrat. Ces îlots grossissent et se regroupent par coalescence. Le phénomène est facilité par une température élevée du substrat. A terme, cela laisse place à une croissance uniforme du film [22]. Mais cette coalescence n'est pas toujours observée. Ainsi, nous pouvons définir généralement trois modes de croissance différents, comme l'illustre la figure 1.12.

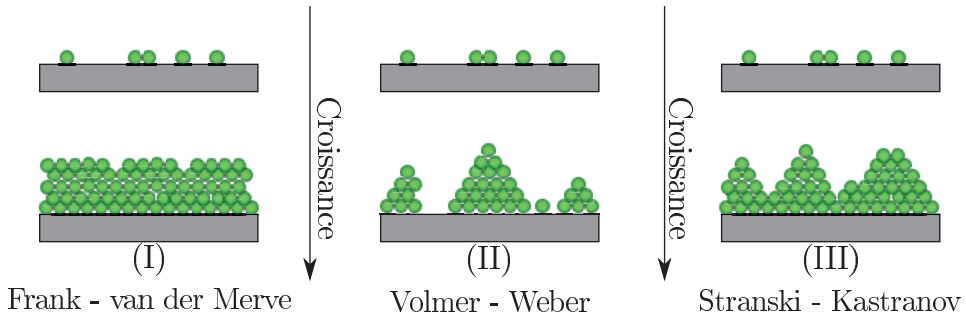


FIGURE 1.12 – Les trois principaux modes de croissance de films minces

Dans le cas idéal, le dépôt s'effectue de manière uniforme à partir de la couche d'amorce (mode de Frank - van der Merve). Mais, en fonction de la nature du matériau et du substrat, le processus de croissance peut se dégrader. En effet, si l'énergie de

cohésion des îlots est plus grande que l'énergie d'interaction avec le substrat, les éléments déposés se regroupent entre eux sans former de film mince jusqu'à un stade avancé de la croissance (mode de Volmer-Weber). Enfin, il existe un cas intermédiaire (le mode de Stranski-Kastranov où les premières couches de croissance sont bien formées, sans que les couches supérieures le soient correctement, donnant lieu à des structures semblables à celles constatées dans le mode de Volmer-Weber. Des contraintes liées à un mauvais accord de maille entre le substrat et le film notamment peuvent mener à une configuration devenant défavorable au mode de croissance couche par couche.

Des matériaux amorphes ou monocristallins peuvent être utilisés dans la réalisation de films minces de BST.

1.3.4.2 Environnement du matériau et effets d'interfaces

Les propriétés du BST en couche mince diffèrent de celles du BST en céramique à cause de phénomènes d'origine à la fois physique et chimique. La différence la plus immédiate entre les deux formes de matériau est la baisse drastique de la permittivité diélectrique. Alors que celle-ci peut atteindre plusieurs milliers pour la céramique, elle est inférieure à 1000 dans le cas des couches minces. Cette baisse peut s'expliquer par des effets d'interface entre le matériau et les électrodes ou le substrat. Ces effets peuvent provenir de :

- l'existence de contraintes liées à des désaccords de maille,
- la présence d'une couche morte de quelques nanomètres à plus faible permittivité,
- la création d'une zone de charge d'espace.

Pour assurer une bonne qualité de la couche, celle-ci doit être déposée sur un substrat cristallisé dont le paramètre de maille soit relativement proche de celui du BST. Le dépôt peut être effectué soit sur des électrodes métalliques (généralement, on choisit le platine car son paramètre de maille est proche de celui du BST), soit sur des électrodes d'oxydes métalliques ($SrRuO_3$, MgO, $(\mathbf{La}\mathbf{A}lO_3)(\mathbf{Sr}_2\mathbf{Ta}\mathbf{A}lO_6)$, $LaSrCoO_3$,...). Ces matériaux à maille perovskite permettent également une bonne nucléation du BST. Mis à part le STO, ces substrats sont des oxydes à faible permittivité (voir le tableau 1.3).

Un désaccord de maille peut entraîner un stress sur les premières couches de nucléation du matériau et/ou la formation de lacunes. Cela détériore les propriétés électriques du film. Le stress peut directement provenir du désaccord de maille, dont l'effet est plus accentué sur la croissance du film à haute température (observation faite pour une croissance de BST sur saphir) [24], ou encore être d'origine thermique. Le stress peut être à l'origine d'un décalage de la température de Curie [25][26]. Son influence a été observée en microscopie électronique par transmission à haute résolution (HRTEM) pour du BST déposé sur un oxyde métallique ($SrRuO_3$) [27].

Dans le cas de l'utilisation d'une électrode métallique telle que le platine, il y a souvent apparition d'une couche morte à l'interface entre les deux couches. En effet, il a été observé une formation importante de TiO_x amorphe à l'interface entre le platine et le film diélectrique de BST [28]. Cette couche forme une capacité en série avec la capacité du matériau (bulk). Néanmoins, la croissance d'une couche morte aux interfaces avec les électrodes reste mal comprise. Des calculs ont montré que des propriétés d'écrantage électronique étaient indispensables pour minimiser la formation d'une couche morte, et le platine présente ce type de propriété [29].

D'autre part, indépendamment de la formation d'une éventuelle couche morte, la différence des travaux de sortie entre le platine et le BST provoque une courbure des

Substrat/ Couche sup.	**Paramètre de maille** (Å)	**Permittivité relative**	**Coef. d'extention thermique** ($10^{-6}K^{-1}$)
MgO	a = 0.42	9.8	12.8
$SrTiO_3$ (*)	a = 0.39	$\sim$ 200	9.4
Saphir (*)	c = 12.99	11.58	7.3
$LSAT$	a = 0.39	22	10 ?
$LaAlO_3$	a = 0.38	25	11
$SrRuO_3$	a = 3.94 b = 3.92 c = 3.91	nc	nc
Si (*)	nc	11.9	2.5
Pt	a = 3.92	nc	8.9
Au	a = 4.07	nc	14.1
Cu	a = 3.61	nc	8.6

TABLEAU 1.3 – Caractéristiques physiques de différents substrats et électrodes [23]. Le paramètre de maille du BST est de 3.95 ± 0.10 Å (selon la composition chimique). Les substrats figurant avec un astérisque ne sont pas conducteurs.

bandes de valence et de conduction au niveau de l'interface entre les deux matériaux, ce qui produit une désertion des porteurs libres à l'interface. Cela entraîne la formation d'une zone de charge d'espace qui ajoute une capacité en série à celle mesurée.

Du fait de l'influence de l'électrode située à proximité, il peut se créer un champ dépolarisant qui contribue aussi à la baisse de la permittivité. Ce phénomène a été mis en évidence par le calcul de la variation de la polarisation aux abords de l'interface par une approche phénoménologique.

1.3.4.3 Rôle de la microstructure dans les propriétés électriques du matériau déposé

La microstructure du matériau est fortement influencée par la température de croissance ainsi que par les phénomènes décrits précédemment. En outre, des facteurs de taille, comme l'épaisseur du film, jouent sur les performances électriques : plus cette épaisseur est faible, plus les effets d'interface avec les électrodes influeront sur la microstructure du film, notamment sur la taille des grains observés à la surface de celui-ci. La présence de grains est caractéristique d'une croissance colonnaire du film à partir du substrat. En faisant varier la température de dépôt (pulvérisation cathodique)[30], Horikawa et al ont, par exemple, observé un lien de cause à effet entre la taille des grains et les propriétés électriques : à 500°C, la taille des grains déduite de la largeur des pics de diffraction par rayons X (voir l'annexe B) a été estimée à 45nm au lieu de 220 à 700°C ; dans le premier cas, la constante diélectrique était inférieure à 200, alors que dans le second elle atteignait 700. D'après ces mêmes auteurs, la diminution de la taille de grain est corrélée avec le décalage négatif de la position du maximum de permittivité observé lorsque l'on fait varier la température du substrat lors de la mesure. Plus larges sont les grains, plus la position du maximum de permittivité tend vers la valeur de la température de Curie correspondant à la composition du matériau en céramique (voir paragraphe 1.3.3). La diminution de la taille des grains peut donc être assimilée à un effet de couche mince.

Techn. Dépôt	Taux Ba	Epaiss. BST (nm)	Const. diel.	Pertes (%)	Temp. croiss. (°C)	Freq. (kHz)	Struct. MIM	Ref
Ablation	50	220	325	*	575	10	Pt/BST/Pt	[31]
Ablation	60	200	460	2	700	1	Pt/BST/Al	[32]
Ablation	60	300	150	3	700	100	Pt/BST/Pt	[33]
Ablation	50	160	650	3	650	100	Pt/BST/Pt	[34]
IBS	70	500	175	0.2	450	100	Pt/BST/Pt	[35]
IBS	50	100	< 150	*	*	*	Pt/STO/BTO/Pt	[36]
LSCVD	50	200	230	1.3	440	1	Pt/BST/Pt	[37]
MOCVD	70	60	310	2	570	100	(Ir ou Ru)/BST/Pt	[38]
MOD	70	300	280	*	750/1h	100	Pt/BST/Pt	[39]
Pulvé	50	200	600	7	750	1000	LCMO/BST/LCMO	[40]
Pulvé	60	300	478	2	650	1000	Pt/BST/Pt	[19]
Pulvé	60	220	680	1.8	600	100	Pt/BST/Pt	[41]
Pulvé	80	300	650	2	650	100	Pt/BST/Pt	[42]
Pulvé	25	300	450	*	750	1000	Pt/BST/Pt	[24]
Sol Gel	50	350	463	2.5	750/30min	100	Pt/BST/Pt	[43]
Sol Gel	50	400	960	*	700/2h	100	Pt/BST/Pt	[44]
Sol Gel	60	500	360	3	650/30min	1000	Pt/BST/Pt	[45]
Sol Gel	60	*	600	2.5	750/1h	100	Cu/BST/Pt	[46]
Sol Gel	70	285	77	4.5	650/1h	100	Pt/BST/Pt	[47]

TABLEAU 1.4 – Propriétés du BST en couches minces en fonction des techniques de dépôt utilisées

L'introduction de dopants dans le film modifie aussi sa microstructure. Dans le cadre du dopage, le but visé est la diminution des pertes ou des courants de fuite afin d'optimiser les propriétés électriques du matériau.

1.3.4.4 Propriétés électriques du BST en couches minces

Le titanate de baryum et de strontium est largement étudié et bénéficie d'une littérature abondante. Il est utilisé par certains fabricants dans l'intégration de composants électroniques [48][49]. Les techniques les plus courantes employées pour réaliser des dépôts en couches minces de ce matériau sont répertoriées dans l'annexe A. Le tableau 1.4 donne un panorama de ses propriétés électriques en fonction de ces différentes techniques.

Dans le domaine des films minces, la constante diélectrique est généralement inférieure à 1000. Elle dépend, pour partie, de la technique de dépôt utilisée. Par exemple, elle est relativement faible dans le cas des dépôts réalisés par faisceaux d'ions. Il n'est pas rare alors d'obtenir une permittivité relative aux abords de 600. Mais la température de croissance ou de post-recuit est en général supérieure à 500 °C. Cela montre qu'une température élevée est nécessaire pour synthétiser du titanate de baryum et de strontium cristallisé à maille perovskite.

Le tableau 1.5 résume les avantages et les inconvénients liés au dépôt en films minces de matériaux à maille perovskite selon les techniques mises en œuvre.

Techniques	Avantages	Inconvénients
Sol-gel	Maîtrise de la stœchiométrie Homogénéité en épaisseur Faibles coûts	Contrôle structural
Evaporation	Simple à mettre en œuvre	Faible énergie des espèces Difficulté du contrôle de la stœchiométrie
MOCVD	Dépôts sur de larges surfaces Modulabilité de la technique	Difficulté de contrôle des précurseurs
Pulvérisation cathodique	Faible pollution Répandue dans l'industrie Possibilité de dépôt in situ en température	Contrôle de la stœchiométrie Faible vitesse de dépôt
Ablation laser	Contrôle structural de la couche Faible pollution Possibilité de dépôts en température Transferts stœchiométriques	Utilisation dans le milieu industriel onéreuse Uniformité des dépôts
Pulvérisation par faisceau d'ions	Transferts stœchiométriques Faible pollution Possibilité de réduction du budget thermique	Faibles vitesses de dépôt Mauvaise uniformité des dépôts

TABLEAU 1.5 – Avantages et inconvénients des différentes techniques de dépôt

1.4 Le BST dans le domaine des hyperfréquences

1.4.1 Propriétés requises

Pour qu'un matériau puisse être utilisable dans le domaine des hyperfréquences, il est nécessaire d'optimiser son accordabilité et de minimiser ses pertes. Ce premier travail devra être fait au préalable en basse fréquence. Nous allons dresser dans cette partie l'état actuel des connaissances sur les propriétés du BST à plus haute fréquence en nous appuyant sur la synthèse de P. Bao et al [23]. Nous commencerons par présenter les principaux types de structures employées pour la caractérisation dans le domaine des hyperfréquences, puis les différents composants réalisables à base de BST. Enfin, nous comparerons notre matériau avec quelques autres utilisables dans le même domaine de fréquences.

1.4.2 Évolution des propriétés électriques

Comme nous l'avons vu précédemment, la permittivité du matériau ne peut que décroître avec la fréquence et les pertes augmenter, vu l'extinction progressive des différents types de polarisabilité.

1.4.2.1 Évolution des pertes diélectriques

Les pertes diélectriques du matériau sont d'origine à la fois intrinsèque et extrinsèque. Il faut pour les caractériser prêter une attention particulière à la diminution des pertes non reliées à la nature même du matériau. Dans la gamme de fréquences des micro-ondes, les champs électriques et magnétiques qui se propagent dans le métal sont concentrés sur une épaisseur typique de quelques microns. L'intensité de ces champs décroît exponentiellement dans le métal à partir de la surface du matériau suivant une caractéristique appelée épaisseur de peau :

$$\delta_p = \frac{1}{\sqrt{\pi \mu_0 \mu_r \sigma f}} \tag{1.33}$$

où σ est la conductivité de l'électrode, μ_r sa susceptibilité magnétique relative et f la fréquence de l'onde.

La résistance surfacique du conducteur est alors déterminée en fonction de l'épaisseur de la métallisation par l'intermédiaire de σ et de l'épaisseur de peau :

$$R_s = \frac{1}{\sigma \delta_p \left(1 - e^{-t/\delta_p}\right)} \tag{1.34}$$

où t est l'épaisseur du conducteur. La résistance surfacique croît comme la racine carrée de la fréquence du signal. D'autre part, l'épaisseur de la métallisation doit être suffisamment grande devant la distance de pénétration du champ électromagnétique pour minimiser la contribution de l'effet de peau à cette résistance au niveau de l'électrode. Les pertes apparentes d'une couche de 200 nm de BST déposée sur saphir ont été réduites de 25 % en passant d'une métallisation coplanaire d'aluminium de 500 nm d'épaisseur à une métallisation de 2 μm sur une bande de fréquence de 1 à 3 GHz [50].

Le comportement en fréquence des pertes métalliques dépend aussi de la configuration du dispositif. Dans le cas d'un guide d'ondes coplanaire, les pertes métalliques varient ainsi :

$$\tan \delta_C = \frac{1}{\sigma R_s l} \tag{1.35}$$

où l est la distance séparant les lignes. Dans celui d'une ligne micro-ruban, on a par contre :

$$\tan \delta_C = \frac{2}{3} R_s \omega C \tag{1.36}$$

où C est la capacité du dispositif. Alors que ces pertes sont proportionnelles à $\omega^{3/2}$ dans le cas de la ligne micro-ruban, elles sont inversement proportionnelles à la racine carrée de la fréquence dans le cas des lignes coplanaires [51]

1.4.2.2 Accordabilité du matériau

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.3.2.3, l'accordabilité du matériau vient du mouvement de l'atome de titane par rapport au centre de la maille qui crée un moment dipolaire à l'origine de la variation de la permittivité. Ces mouvements à l'échelle atomique ont une fréquence de coupure très élevée. Cette propriété est donc très intéressante à exploiter dans le domaine des micro-ondes. Beaucoup de travaux font état de la mesure de l'accordabilité à haute fréquence en utilisant deux types de dispositifs : la capacité Métal/BST/Métal (configuration parallèle) et la capacité interdigitée (configuration coplanaire). En règle générale, il est plus aisé de mesurer l'accordabilité du matériau dans

Compo Ba/Sr (%)	Type capa	Freq (GHz)	E (kV/cm)	V_{appl} (V)	Acc (%)	Ref
60/40	MIM	BF	570	20	61	[52]
60/40	MIM	20	570	20	53	[52]
60/40	IDC	18	–	55	20	[52]
20/80	MIM	20	887	–	50	[53]
75/25	IDC	26	116	35	40	[54]

TABLEAU 1.6 – Synthèse de valeurs d'accordabilité relevées sur des capacités ferroélectriques de BST

le cas d'une configuration parallèle car la mesure nécessite une tension de commande moins élevée. Le tableau 1.6 relate des valeurs que l'on peut trouver dans la littérature, l'accordabilité étant définie comme :

$$acc = \frac{C(0V) - C(V_{max})}{C(0V)} \times 100 \tag{1.37}$$

En fonction des configurations, le champ électrique n'est pas réparti de la même façon (lignes de champ transverses à la direction de croissance du matériau étudié dans le cas d'une structure coplanaire et parallèles dans l'autre cas). Il faut donc aussi tenir compte de l'éventuelle anisotropie du matériau.

1.4.2.3 Facteur de mérite du matériau

Afin d'évaluer la qualité du dispositif réalisé, il est utile de définir une nouvelle grandeur : le facteur de mérite, exprimé en degrés par décibel. C'est le rapport entre la commandabilité du dispositif et les pertes mesurées en décibels à une fréquence donnée sous un champ électrique évalué en kV/cm. Ce facteur est important pour réaliser n'importe quel circuit micro-ondes agile en fréquence. La commandabilité (ou l'accordabilité) est traduite par le déphasage entre l'état soumis à une tension continue et celui à tension nulle. Pour ce qui est du BST, on peut trouver des valeurs autour de $40\,°dB^{-1}$ à plusieurs dizaines de GHz [55][56] (il s'agit ici d'un déphaseur). Le facteur de mérite dépend non seulement du matériau étudié, mais aussi de la structure avec laquelle est faite la mesure.

1.4.3 Structures communément utilisées en hyperfréquences

Deux configurations de base sont habituellement utilisées pour les applications hyperfréquences :

La configuration parallèle, avec le matériau diélectrique situé entre le plan de masse et l'électrode supérieure

La configuration coplanaire, où l'ensemble des métallisations sont déposées sur le matériau à étudier. Le matériau est synthétisé directement sur le substrat isolant. Avec ce type de structure, il est possible de réaliser des lignes de transmission ou encore des capacités interdigitées. Pour ces dispositifs plans , le champ électrique s'établit perpendiculairement à la direction de croissance et son intensité dépend de la distance inter-électrodes W_i (voir fig. 1.13 ou fig. 4.13 page 120 pour la légende). Cette dernière étant typiquement de plusieurs microns, le champ électrique n'est pas très intense.

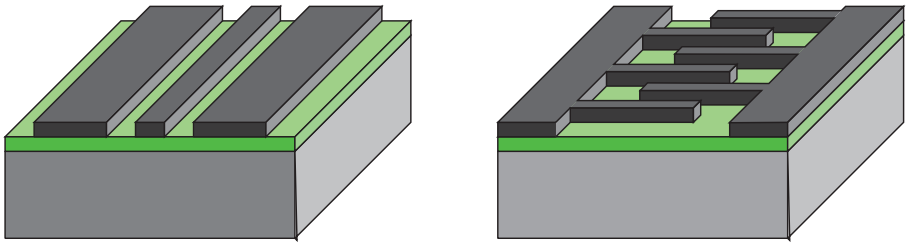


FIGURE 1.13 – Vue en 3D du guide d'ondes coplanaire (gauche) et de la capacité interdigitée (droite)

La structure à configuration parallèle normalement utilisée pour la caractérisation hyperfréquences est la structure micro-ruban. Contrairement à la situation précédente, le champ électrique sera concentré essentiellement entre l'électrode inférieure et la ligne micro-ruban. Son intensité dépendra de l'épaisseur du film e_m (voir fig. 1.13 ou fig. 4.13 page 120 pour la légende). Avec cette configuration, il est possible d'appliquer des champs électriques d'intensité beaucoup plus élevée. Dans ce cas, l'électrode inférieure peut soit se situer sous le matériau diélectrique, soit en face arrière du substrat.

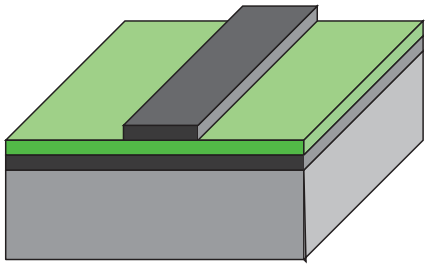


FIGURE 1.14 – Vue en 3D d'une structure micro-ruban

Nous allons maintenant répertorier différents types de dispositifs à base de BST utilisés dans le domaine des hyperfréquences.

1.4.3.1 Le déphaseur variable

Le déphaseur est le composant le plus simple à fabriquer. Il peut être réalisé à partir de configurations coplanaires ou parallèles (voir les figures 1.13 et 1.14).

Pour ce faire, il suffit de disposer plusieurs lignes de transmission d'une longueur appropriée sur le film ferroélectrique ou de charger une ligne de transmission à l'aide de capacités inter-digitées ferroélectriques. Les déphaseurs accordables doivent avoir une adaptation d'impédance à un circuit extérieur de 50 Ω ainsi que de faibles pertes.

Le déphasage d'un dispositif conçu à base de lignes de transmission est proportionnel à la racine carrée de la permittivité effective du matériau. Quand un champ électrique continu est appliqué, celle-ci décroît et le déphaseur peut ainsi être accordé.

La qualité du dispositif est évaluée par le rapport du déphasage observé en présence d'un champ continu aux pertes diélectriques de la structure, exprimées en décibels.

Par exemple, un déphaseur à base de BST contenant 40 % de baryum et 60 % de strontium déposé par ablation laser sur un substrat de MgO présente un facteur de mérite de 45 °dB^{-1} à 130 kV/cm et 30 GHz [56]. Une performance semblable a été atteinte dans le cas d'un déphaseur à technologie micro-ruban constitué de huit lignes couplées (38 $°dB^{-1}$

à 145kV/cm) mais à une fréquence de 15 GHz dans le cas d'une ligne microruban chargée périodiquement de capacités de type MIM. Le BST a été déposé par voie sol-gel sur un substrat de $LaAlO_3$. La métallisation supérieure est constituée de 15 nm de chrome et de 2 μm d'or. Dans les deux cas, le champ est appliqué perpendiculairement à la direction de croissance du matériau ferroélectrique [55].

Les déphaseurs de type micro-ruban intégrant des capacités de type MIM (métal - BST - métal) présentent l'avantage d'avoir une grande accordabilité à faible tension de commande appliquée (l'épaisseur du film étant moindre). Un facteur de mérite de 93 °dB^{-1} a été atteint avec une tension de commande inférieure à 20 V pour une fréquence de 6 GHz dans le cas d'une ligne coplanaire chargée périodiquement par des capacités de type MIM [57].

Type dépôt	**Ratio Ba/Sr**	**Substrat utilisé**	**f (GHz)**	**E (kV/cm)**	**FOM (°/dB)**	**Ref**
Ablation	40 % Ba, 60 % Sr	MgO	30	130 (V_{eq}= 500 V)	45	[56]
Sol-gel	60 % Ba, 40 % Sr	$LaAlO_3$	15	145 (V_{eq}= 340 V)	38	[55]
–	–	Métal.	8.5	20 V	85	[57]

TABLEAU 1.7 – Synthèse des propriétés de déphaseurs à base de BST réalisés en structures coplanaire et micro-ruban

1.4.3.2 Les filtres

Les filtres agiles en fréquence jouent un rôle important dans le domaine des hyperfréquences. Ils peuvent avoir des applications tant civiles (téléphonie mobile) que militaires (cryptage d'information par l'utilisation de canaux à fréquence aléatoire). L'agilité peut se faire mécaniquement. Ce type de filtres peuvent transmettre de fortes puissances. Ils possèdent de faibles pertes mais leur réponse fréquentielle est relativement lente. De plus, ils sont de taille importante [58]. Des filtres à base de capacités variables constitués de micro-systèmes électromécaniques (MEMS) possèdent également de faibles pertes mais leur temps de réponse reste de l'ordre de la microseconde [59][60]. De ce fait, l'utilisation d'un matériau accordable tel que le BST peut être envisagée afin d'avoir la possibilité de modifier plus rapidement les caractéristiques des filtres considérés à partir d'une tension de commande.

Les capacités ferroélectriques permettant de faire varier les caractéristiques du filtre sont souvent de type interdigité (IDC). Dans l'article [61], elles sont constituées de doigts de 200 μm de long, 5 de large et un gap inter-doigts de 5 μm. Le filtre trois-pôles en technologie microruban [61], constitué de résonateurs quart d'onde chargés par de telles capacités placées en série avec des capacités de blocage de 1 nF, possède une agilité de 16 % (variation de la fréquence centrale de 2.44 à 2.88 GHz) en appliquant une tension de commande de 200 V, ce qui correspond à peu près à un champ électrique de 400 kV/cm [61]. Mais, étant donnée la dimension du gap entre les doigts de la capacité, il est nécessaire d'appliquer une tension très importante pour obtenir une accordabilité significative. Pour pouvoir utiliser des tensions de commande faibles, il faut soit réduire les dimensions du gap entre les doigts afin d'augmenter le champ électrique à tension constante, soit réaliser un dispositif tricouche de type Métal/Ferroélectrique/Métal.

Il est en effet possible d'accorder un filtre à l'aide d'une capacité variable constituée à partir d'un empilement Pt/BST/Pt. La distance inter-électrodes étant réduite, le champ électrique est localisé entre l'électrode inférieure et l'électrode supérieure et orienté suivant la direction de croissance des grains.

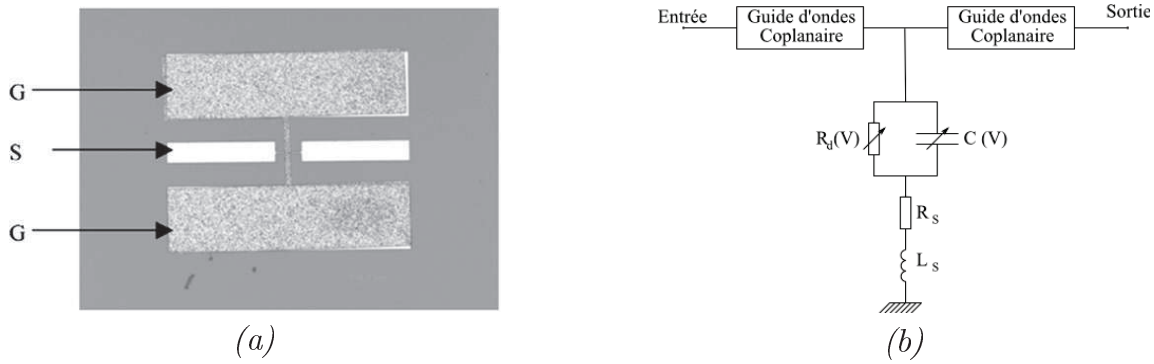
Des filtres passe-bas et passe-bandes ont été réalisés en intégrant des capacités MIM ferroélectriques. Une accordabilité de 40 % à $9V$ ($300kV/cm$) a été atteinte pour le filtre passe-bas (fréquence de coupure à $-3dB$ de 120 MHz à $0V$ contre 170 à $9V$) et de 57 % à $6V$ pour le filtre passe-bande (200 kV/cm) (fréquence centrale de 176 MHz à 0 V et de 276 MHz à $6V$) [62].

Capa. modulation	Matériau d'accueil	Fréq. Centrale (largeur bande)	E (kV/cm)	V_{appl} (V)	Shift (%)	Ref
IDC [4]	Saphir	2.66 (± 0.22) GHz	400	200	16	[61]
MIM ferro.	Pt	176 (± 26) MHz	200	6	57	[62]

TABLEAU 1.8 – Propriétés de filtres à base de BST

1.4.3.3 Les commutateurs microondes

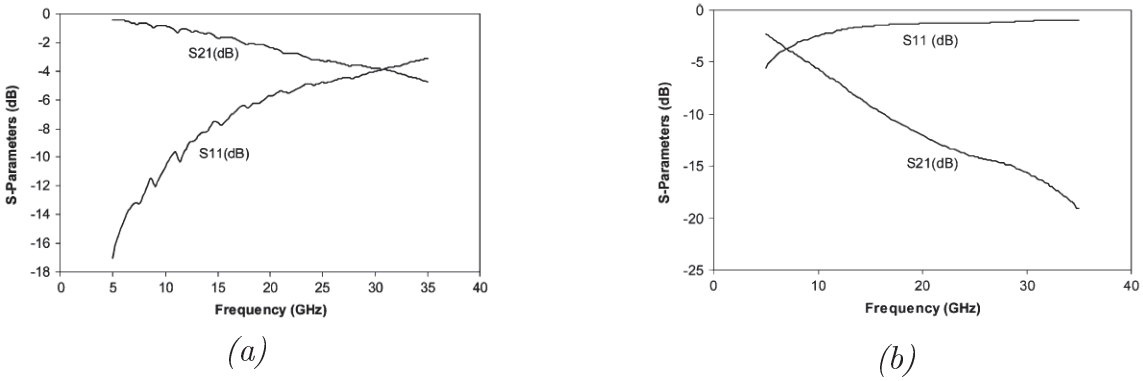
Le fonctionnement des commutateurs repose une fois de plus sur l'accordabilité du matériau considéré. Il est donc encore une fois nécessaire d'obtenir une agilité optimisée tout en minimisant les pertes. Dans le cas d'un commutateur à configuration parallèle, lorsque la tension appliquée aux bornes de la capacité variable est nulle, la valeur de cette dernière est maximale et l'atténuation du signal importante ($\sim 35dB$). L'impédance présentée par la capacité ferroélectrique est alors faible et la ligne d'entrée est donc reliée à la masse (voir le schéma équivalent, figure 1.15(b)). Le dispositif se trouve alors à l'état OFF. Dans le cas où la tension continue appliquée à la capacité variable est maximale, la valeur de cette dernière est minimale et l'impédance correspondante maximale. Le système est alors passant. Un exemple d'un tel dispositif a été réalisé par l'équipe de Subramanyam et al [63]. Le BST est déposé sur des électrodes de platine de mêmes dimensions que les lignes de masse, reliées par un pont, perpendiculaires aux lignes de propagation, comme l'illustre la figure 1.15(a). La figure 1.15(b) donne le schéma électrique équivalent de cette structure : R_S et L_S représentent des résistances et des inductances parasites, $R_d(V)$ est la résistance équivalente liée aux pertes diélectriques du matériau.



(a) (b)

FIGURE 1.15 – Photo MEB d'un switch en hyperfréquences (a) et son schéma électrique équivalent (b) [63]

Sans polarisation appliquée, les pertes d'insertion (symbolisées par l'élément de matrice S_{21}) du dispositif sont de -20 dB à 35 GHz (état OFF). Avec une tension appliquée de 10 V, ces dernières se réduisent à -4 dB à 35 GHz (état passant). Cette grande variation du paramètre S illustre l'accordabilité du matériau diélectrique.



(a) *(b)*

FIGURE 1.16 – Paramètres S de la capacité variable dans l'état ON ($V_{bias} = 10$V) (a), dans l'état OFF (b) [63]

Il y a un fort contraste entre les deux états. Malgré tout, l'atténuation à l'état passant atteint tout de même -4 dB à 35 GHz.

La même équipe a montré que mettre deux commutateurs en cascade permettait d'améliorer les caractéristiques. En effet, la cascade fait passer l'atténuation dans l'état OFF de -20 à -27 dB sans augmenter les pertes dans l'état ON.

1.4.4 Autres matériaux utilisés en hyperfréquences

D'autres matériaux ont été étudiés pour des applications à des fréquences supérieures au GHz. L'objet de ce paragraphe est de présenter les propriétés essentielles de quelques-uns d'entre eux.

1.4.4.1 Le titanate de strontium (STO)

Le STO est aussi un matériau agile intéressant. Cependant, il ne possède pas une permittivité très élevée ($\epsilon_r < 200$) et ses pertes restent supérieures à celles du BST à température ambiante [64][65]. En revanche, à plus basse température (77K), ce matériau devient intéressant pour des dispositifs micro-ondes en particulier en raison de ses faibles pertes et de ses propriétés accordables, et peut être associé à des supraconducteurs à haute température critique. Des systèmes de communication employant ce genre de matériau sont déjà commercialisés [66].

1.4.4.2 Le niobate de sodium et de potassium (NKN)

Une accordabilité supérieure à 10 % à 200 kV et une fréquence de 10 GHz a été mesurée à partir d'une capacité Métal/Isolant/Semi-conducteur pour un taux de sodium et de potassium de 50 %. L'aspect le plus intéressant de ce matériau pour la fabrication de capacités variables est que ses pertes diminuent avec la fréquence contrairement au cas du BST [67].

1.4.4.3 Le titanate de plomb et de strontium (PST)

Le titanate de strontium et de plomb est un autre candidat sérieux à une utilisation dans la réalisation de capacités variables. L'ajout de plomb d'une teneur de 30 % par rapport au taux de strontium permet d'ajuster le point de Curie (catastrophe de polarisation T_c) au voisinage de la température ambiante [68]. Il autorise de plus des performances supérieures : en effet, le facteur de mérite d'un déphaseur fabriqué à partir de ce matériau (déposé sur un substrat de LAO) sur la base du couplage de huit capacités interdigitées peut atteindre 50 $°dB^{-1}$ à 15 GHz, ce qui est légèrement supérieur aux performances obtenues sur $Ba_{50}Sr_{50}TiO_3$ ($33°dB^{-1}$) [69]. Pour du PST déposé sur saphir, une capacité variable formée d'une capacité interdigitée a montré une accordabilité de 30 % sous une tension de 400 V, ce qui équivaut pour le dispositif à un champ électrique de 40 kV/cm et une permittivité estimée à 200 à 0 V. Les pertes diélectriques du matériau ont été estimées entre 3 et 5 % [70].

Ce matériau diélectrique semble être tout à fait compétitif par comparaison avec les performances du BST. En revanche, son intérêt industriel reste limité compte tenu des contraintes environnementales liées à la présence de plomb.

1.4.4.4 Le niobate de bismuth et de zinc (BZN)

Le niobate de bismuth et de zinc présente également un bon rapport accordabilité sur pertes. Des capacités variables à base de ce matériau ont été réalisées en configuration MIM, et l'étude a montré qu'à 20 GHz, l'accordabilité du matériau s'élevait à 30 % sous application d'un champ de 1 MV/cm avec des pertes diélectriques inférieures à 1 % [71]. Malgré ses faibles pertes, le BZN est donc bien moins accordable que le BST.

En revanche il peut s'avérer intéressant dans le cadre de l'élaboration de structures multicouches en vue d'obtenir un matériau diélectrique à faibles pertes [72].

1.4.4.5 Le tantalo-niobate de potassium (KTN)

Tout comme le BST, le KTN est constitué de deux composés, le niobate de potassium (KN) et le tantalate de potassium (KT). Ces deux matériaux ont des températures de Curie très différentes $T_c^{(KT)} = 13°K$ et $T_c^{(KN)} = 701°K$. Il est donc possible de définir le ratio des concentrations des deux matériaux de manière à amener la catastrophe de polarisation au voisinage de la température ambiante.

Ceci est effectivement le cas pour une teneur en tantale de 60 % [73]. Le KTN déposé sur saphir se révèle particulièrement agile. Une accordabilité de 39 % a été obtenue sur une capacité interdigitée à base de ce matériau sous une tension de 120V (correspondant à un champ électrique de 60 kV/cm) [74]. En revanche, les pertes demeurent trop élevées (10 %) pour envisager de l'utiliser dans un dispositif accordable.

1.4.4.6 Synthèse

Le tableau 1.9 suivant résume les propriétés observées avec les différents matériaux listés ci-dessus :

Matériau	**Permit.**	**Pertes (%)**	**Acc (%)**	E **(kV/cm)**	**Freq (GHz)**	**Intérêt**	**ref**
STO	<200	4	-	-	-	basses temp.	[66]
NKN	-	-	>10	200	50	Tanδ freq.	[67]
PST	200	5	30	40	12	Perf.	[70]
BZN	180	<1	30	1000	20	Pertes	[71]
KTN	500	10	39	60	12.5	Acc.	[74]

TABLEAU 1.9 – Synthèse des propriétés des différents matériaux listés

1.5 Perspectives

Nous avons, dans ce chapitre, exposé les principales caractéristiques des matériaux ferroélectriques tout en nous focalisant plus particulièrement sur le titanate de baryum et de strontium, matériau que nous voudrions utiliser dans des dispositifs à capacité variable dans le domaine des hyperfréquences.

Bon nombre d'études portant sur les couches minces de matériaux à constante diélectrique complexe sont réalisées en basse fréquence à partir de dispositifs de type MIM. Cela permet une analyse plus rapide de leurs principales propriétés (permittivité, pertes, accordabilité...) ainsi que des paramètres extérieurs pouvant les influencer (la température notamment). Le BST, dont la permittivité en couches minces peut atteindre 500, est un matériau dont la transition de phase ferroélectrique/paraélectrique peut se situer à la température ambiante.

D'autres matériaux que le BST peuvent être utilisés dans des dispositifs à capacités variables. Mais le NKN et le BZN, bien que donnant lieu à de faibles pertes, sont moins accordables. Inversement, celles du KTN sont un peu élevées pour des applications hyperfréquences. D'après notre revue, seul le PST peut sembler plus intéressant que le BST, mais sa teneur en plomb contrarie les exigences environnementales imposées à l'industrie de la microélectronique.

L'état de l'art concernant l'intégration de ce matériau dans des dispositifs employés en hyperfréquences nous permet de mieux définir nos objectifs. Dans ce domaine de fréquences, les structures utilisées sont de nature propagative (lignes de transmission). Elles peuvent être couplées à des dispositifs localisés et accordables pour moduler les signaux qui sont soit des capacités interdigitées (IDC) coplanaires soit des capacités de type MIM. Dans le premier cas, nous avons vu qu'il fallait appliquer une tension de commande élevée pour moduler de manière significative le signal, tandis que dans le second une dizaine de volts peut suffire.

Nous avons choisi, dans un premier temps, de nous concentrer sur des dispositifs de type MIM en basse fréquence afin de concevoir un matériau qui puisse être utilisable à haute fréquence. Ceci est l'objet du second chapitre.

Chapitre 2

Maîtrise de la croissance du BST déposé en pulvérisation cathodique.

2.1 Introduction

Ce chapitre rassemble les résultats d'une première étude destinée à se familiariser avec les propriétés générales du BST déposé par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence sur une électrode métallique en vue d'obtenir un point de fonctionnement. Le but étant l'utilisation du matériau à haute fréquence, une constante diélectrique et une accordabilité relativement élevées ainsi que de faibles pertes sont attendues.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le dépôt de matériaux par pulvérisation cathodique dépend de paramètres intrinsèques à la formation du plasma, parmi lesquels la pression dans la chambre, la puissance RF du générateur, la composition du gaz utilisé (argon, oxygène), la distance entre la cible et le substrat, mais aussi de paramètres extrinsèques comme la température du substrat, la disposition des échantillons par rapport à la zone de dépôt ou encore la composition de la cible. Même si certains paramètres paraissent liés (augmenter la distance entre la cathode et le porte-substrats peut s'apparenter à un abaissement de pression), la maîtrise du dépôt ne semble pas aisée...

Dans l'absolu, il faudrait étudier les effets de tous ces paramètres sur la croissance et les propriétés électriques du matériau déposé, mais ceci est bien trop fastidieux. Nous allons donc commencer par expliciter l'impact de ces différents facteurs sur la croissance par pulvérisation cathodique d'un matériau afin de justifier le choix des paramètres étudiés expérimentalement ainsi que leurs plages de variation. Ensuite, nous exposerons les résultats obtenus lors de l'étude et aboutirons à la définition du point de fonctionnement.

2.2 Sélection des paramètres d'étude

Dans cette partie, nous allons détailler l'influence de chacun des paramètres de contrôle sur la formation du dépôt.

2.2.1 La pression de la chambre de dépôts

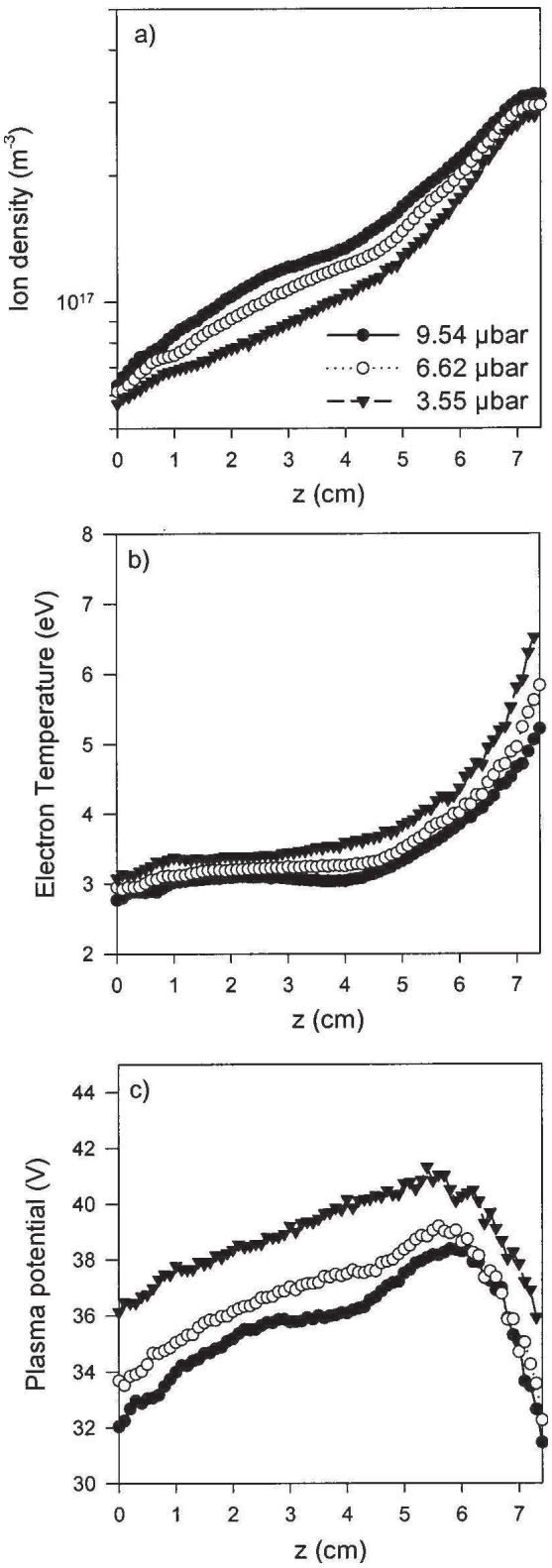


FIGURE 2.1 – Paramètres du plasma pour différentes pressions [75]

La pression du gaz à ioniser joue un rôle central dans le processus de dépôt. Il n'est pour autant pas simple d'en définir clairement les effets, car il existe des interactions importantes avec la puissance RF appliquée par exemple. Supposons cette dernière constante. L'énergie apportée par le générateur permet l'ionisation partielle du gaz. L'effet de la pression peut être étudié à l'aide d'une sonde de Langmuir, pointe métallique (tungstène) permettant de relever le courant des particules chargées dans le plasma en fonction du potentiel plasma. Un contrôleur permet de déplacer la sonde perpendiculairement à la cible (dans la direction z). La cathode est ici située à $z = 7.5$ cm [75]. Nous remarquons que la densité ionique augmente avec la pression, tandis que la température électronique, au contraire, diminue. En effet, à puissance RF constante, l'augmentation de la pression implique une augmentation du taux de collision entre les atomes d'argon et les électrons dans le plasma. Ainsi, les électrons perdent plus d'énergie par unité de temps (diminution de la température électronique), mais une plus grande quantité d'ions est produite.

La densité ionique ainsi que la température électronique diminuent à mesure que l'on s'éloigne de la cathode (voir fig. 2.1 a) et b)). Ces grandeurs sont maximales au niveau des lignes de champ magnétique du magnétron. La figure 2.1 (c) représente la variation du potentiel plasma en fonction de la position de la sonde de Langmuir. Celui-ci augmente graduellement au cœur du plasma avant de chuter au voisinage de la cathode. De plus, nous remarquons aussi une diminution du potentiel plasma avec la pression, due à l'écrantage du champ électrique par les particules chargées. Plus celles-ci sont nombreuses, plus cet écrantage devient effectif.

Pour résumer, l'augmentation de la pression provoque une diminution de

l'énergie des électrons due à la réduction du libre parcours moyen des particules du plasma, et conjointement, une augmentation de la densité ionique.

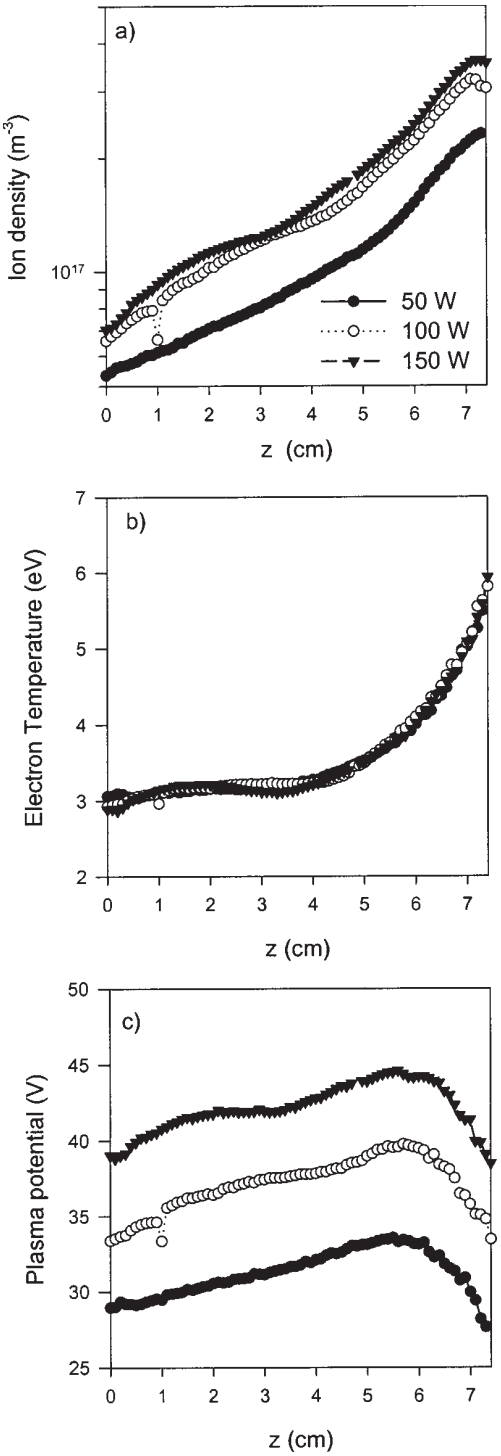


FIGURE 2.2 – Effet de la puissance RF sur les propriétés du plasma à une pression de 5 mTorr [75]

Sachant les différences d'émissivité entre le titane d'une part, et le baryum et le strontium de l'autre, il faut favoriser la diffusion des espèces aux dépens de leur libre parcours moyen afin d'en optimiser le mélange. Ce faisant, nous avons choisi de fixer la pression de l'argon à 30 mTorr (le ratio $(Ba + Sr)/Ti$ sera ensuite évalué en mesurant la composition chimique du film).

2.2.2 Effet de la puissance radiofréquence

Les figures 2.2 (a), (b) et (c) montrent l'effet de l'augmentation de la puissance RF sur la densité ionique du plasma, la température électronique ainsi que le potentiel plasma pour une pression constante de 5 mTorr (voir figure 2.1). Nous constatons qu'avec une puissance RF trois fois plus intense, la densité ionique augmente, surtout pour des puissances mises en jeu relativement faibles. Par contre, la température électronique reste constante. Cela veut donc dire que l'augmentation de la puissance fait croître la population d'électrons à haute énergie, favorisant ainsi l'ionisation du gaz. En revanche, la population d'électrons à plus faible énergie ne varie pas, ce qui fait qu'en moyenne la température électronique n'est pas touchée.

Enfin, on constate une augmentation du potentiel plasma avec la puissance RF. Cela signifie donc que l'augmentation du champ électrique consécutive à celle de la puissance injectée a un effet plus important que l'écrantage du champ lié à une population ionique plus dense.

La puissance appliquée par le générateur au plasma a donc surtout un effet sur la densité ionique de celui-ci ainsi que sur le potentiel vu par la cible. Il est par ailleurs inutile d'augmenter la puissance dans le cas d'un plasma fortement ionisé. Dans notre cas, sachant que nous travaillons avec des cibles très fragiles, nous appliquerons une puissance de 70 W afin d'avoir une bonne den-

sité ionique sans toutefois créer des champs trop intenses qui risqueraient d'endommager la cible.

2.2.3 Composition de l'atmosphère – Ajout d'oxygène

Actuellement, l'argon est communément utilisé en pulvérisation car il possède un rendement de pulvérisation maximal à relativement basse énergie [76]. D'autres gaz rares comme le xénon, ou encore le néon, peuvent aussi être utilisés.

D'autre part, le matériau étant un oxyde, il est naturel de vouloir effectuer le dépôt en présence d'oxygène dans le plasma, bien que cet élément ait un faible rendement de pulvérisation. Plusieurs études ont montré l'impact du taux d'oxygène dans le plasma ($\mathrm{OMR} = O2/(Ar + O2)$). Ajouter de l'oxygène a en effet pour but de saturer les lacunes d'oxygène dans le film, qui peuvent être à l'origine de phénomènes de conduction. L'augmentation de l'OMR à 40 % permet de diminuer la densité de défauts d'un facteur 2 [77]. Ce faisant, on réduit donc le nombre de lacunes d'oxygène. Une étude de synthèse du BST y incluant volontairement une couche tampon au niveau de l'électrode inférieure contenant moins d'oxygène a d'ailleurs montré que celle-ci était responsable de l'injection dans le film de courants de fuite provoqués par un amincissement de la barrière Schottky à l'interface entre le platine et le matériau diélectrique [78]. En revanche, l'ajout d'oxygène peut aussi modifier la proportion de strontium par rapport au baryum dans le film. En effet, l'incorporation du strontium y est alors favorisée à fort OMR. Une diminution de 7 % du taux de baryum a été constatée pour un OMR de 50 % sur du BST contenant 50 % de baryum. Ce dernier étant plus lourd que le strontium, la pulvérisation de cet élément est défavorisée en présence d'oxygène [79].

Quelques dépôts sous oxygène ont été tentés, mais la qualité des films obtenus n'est pas satisfaisante du point de vue de l'état cristallin et des propriétés électriques même avec un OMR de 10 %. L'atmosphère réactive est pourtant fréquemment préconisée pour les dépôts effectués par pulvérisation cathodique avec des cibles en céramique dans la littérature [80]. Ceci est lié à la nature particulière des cibles que nous utilisons dans le cadre de cette étude (voir le paragraphe 2.2.5) Nous avons donc choisi de travailler sous argon pur, les cibles étant déjà saturées en oxygène. Un recuit à 500 °C sous oxygène est par ailleurs effectué pour saturer les lacunes d'oxygène à l'interface entre l'électrode supérieure et le film.

2.2.4 Distance entre la cible et le porte-substrats

Faire varier la distance entre la cible et le porte-substrats a un effet immédiat sur le libre parcours moyen des différents constituants de la cible. Éloigner ces deux éléments revient donc à augmenter ce libre parcours. Au voisinage du porte-substrats (d'après la figure 2.1), la densité ionique va fortement diminuer. Cela sera donc analogue à une baisse de pression conjuguée à une diminution de la puissance RF du générateur.

Nous préférons alors garder cette distance fixée à 8 cm. L'effet des autres paramètres de dépôt extrinsèques au plasma va être analysé lors de l'étude suivante.

2.2.5 Nature de la cible

La plupart du temps, des cibles frittées sont utilisées pour les dépôts par pulvérisation cathodique. Recuites à des températures supérieures à 1000 °C, elles sont densifiées et ont

un bon rendement de pulvérisation.

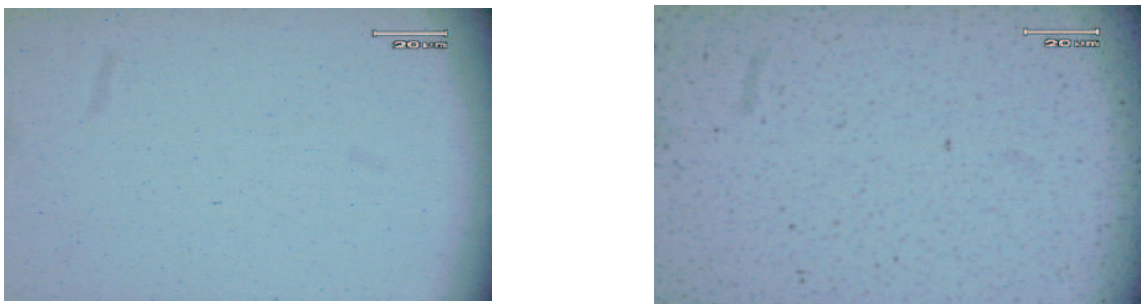
Nous avons fait le choix de n'utiliser que des cibles pressées au sein du laboratoire pour disposer de toute la liberté de choix possible concernant la composition du BST. Cela permet d'étudier l'impact des proportions de baryum et de strontium sur les propriétés électriques du matériau ainsi que, plus tard, de réaliser de manière autonome une étude sur le dopage dans le but de diminuer les pertes diélectriques du matériau.

Composées de poudres d'oxydes pressées à température ambiante, les cibles réalisées sont particulièrement fragiles et il faudra s'assurer de la reproductibilité du processus de dépôt. En effet, des défauts tels que des fissures ou des irrégularités de surface peuvent être présents à la surface de la cible, ce qui pourrait altérer le matériau déposé. La nature chimique de ses constituants nous dispense de rajouter de l'oxygène lors des dépôts

2.2.6 Matériaux retenus pour réaliser les électrodes

Afin d'étudier les propriétés électriques du matériau qui nous intéresse, nous devons réaliser des structures simples nous permettant de remonter à la permittivité du matériau. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la structure la plus couramment utilisée pour des mesures basse fréquence est l'empilement Métal/Isolant/Métal. Des métallisations en or seraient l'idéal pour la caractérisation du matériau, du fait de la très bonne conductivité de l'or en massique ($44.10^6 Sm^{-1}$ [81]), mais ce métal risque de se dégrader de manière importante vu le fort budget thermique nécessaire pour synthétiser du BST cristallisé. Pour la caractérisation de ce matériau, le platine est le plus souvent utilisé. Il sera, dans notre cas, déposé sur du Si/SiO_2.

Avant la couche servant d'électrode inférieure pour nos capacités MIM, on dépose une couche d'accroche à base d'oxyde de titane afin de permettre à la couche de platine d'adhérer à la surface. Des défauts liés au stress thermique ou mécanique ainsi qu'à l'épaisseur de la couche métallique peuvent apparaître : les hillocks. Lors d'une observation en microscopie optique, ces défauts forment des points noirs à la surface du platine, et selon leur importance, leur couleur est plus ou moins intense. Leur présence dégrade les caractéristiques globales de la structure test. La conductivité de l'électrode métallique se dégrade et des courants de fuite relativement intenses peuvent être engendrés.



(a) (b)

FIGURE 2.3 – Électrodes de Pt d'épaisseurs 100 (a) et 300 nm (b) vues en microscopie optique

Nous avons observé que la densité de hillocks diminue lorsque l'épaisseur de platine déposée est plus faible (voir les figures 2.3 (a) et (b)). Pour cette raison, en dépit de la moins bonne conductivité de l'électrode (qui croît avec l'épaisseur), nous privilégions des

substrats dotés d'une électrode la plus fine possible. Ainsi, l'épaisseur des électrodes est de 100 nm.

Les substrats platinés utilisés, dont les figures 2.3 (a) et (b) illustrent l'état de surface, ont subi au préalable un premier recuit sous air de 700 °C pendant une heure dans un four tubulaire afin de permettre une bonne adhérence du platine au substrat et de favoriser l'état cristallin de la couche.

2.3 Synthèse des résultats de l'étude préliminaire

2.3.1 Protocole expérimental

Cette première étude permettra de se familiariser avec le matériau, le but final étant de définir des conditions de dépôt conduisant à la synthèse d'un matériau doué de bonnes performances électriques potentielles à plus haute fréquence. Les effets de la composition de la cible, de la température de dépôt et de la position des échantillons lors du dépôt sont étudiés expérimentalement.

Concernant la composition de la cible, faire varier le ratio Ba/Sr semblait intéressant en termes de compréhension physique du matériau. Sa propriété ferroélectrique dépend de ce rapport. En effet, d'après la littérature, un ratio de 70 % de baryum et de 30 % de strontium permet d'optimiser la permittivité et l'accordabilité à température ambiante, dans le cas de matériaux massifs [82][83][84].

Or, en couches minces, le matériau est soumis aux contraintes imposées par la couche inférieure et d'autres compositions peuvent être préférées [85].

D'autre part, la température de dépôt influe sur la croissance du matériau (taille des grains, rugosité). Enfin, le positionnement des échantillons peut aussi avoir un effet sur la croissance du film, la densité d'énergie du plasma étant plus élevée sur l'axe de symétrie qu'au bord du porte-substrats.

Les autres paramètres de dépôt utilisés dans l'étude sont résumés dans le tableau 2.1.

Paramètre	Valeur choisie
Pression de dépôt	30 mTorr
Puissance RF	70 W
Distance cible – échantillon	8 cm
Vitesse de rotation	40 tours/min
Diamètre des cibles	3 pouces
Atmosphère	Argon pur

TABLEAU 2.1 – Valeurs des paramètres de dépôt fixés

Le diamètre des cibles est déterminé par la dimension du moule et celle de la cathode employée pour le dépôt. Plus la cible est grande, plus le dépôt est homogène en épaisseur, mais, compte tenu du procédé de fabrication, sa fragilité augmente considérablement avec sa taille.

2.3.2 Croissance, microstructure et composition chimique

2.3.2.1 Evaluation de la qualité cristalline du BST

La qualité cristalline des films est évaluée par diffraction X. Comme exposé dans l'annexe A, la longueur d'onde du rayonnement X issu de l'irradiation de la cathode de cuivre (1.54 Å) permet d'atteindre la résolution atomique et ainsi de savoir comment la matière est ordonnée. Le faisceau est diffracté par les différentes couches cristallisées de l'échantillon. Les orientations des différents plans cristallins sont repérées grâce aux indices de Miller (h, k, l).

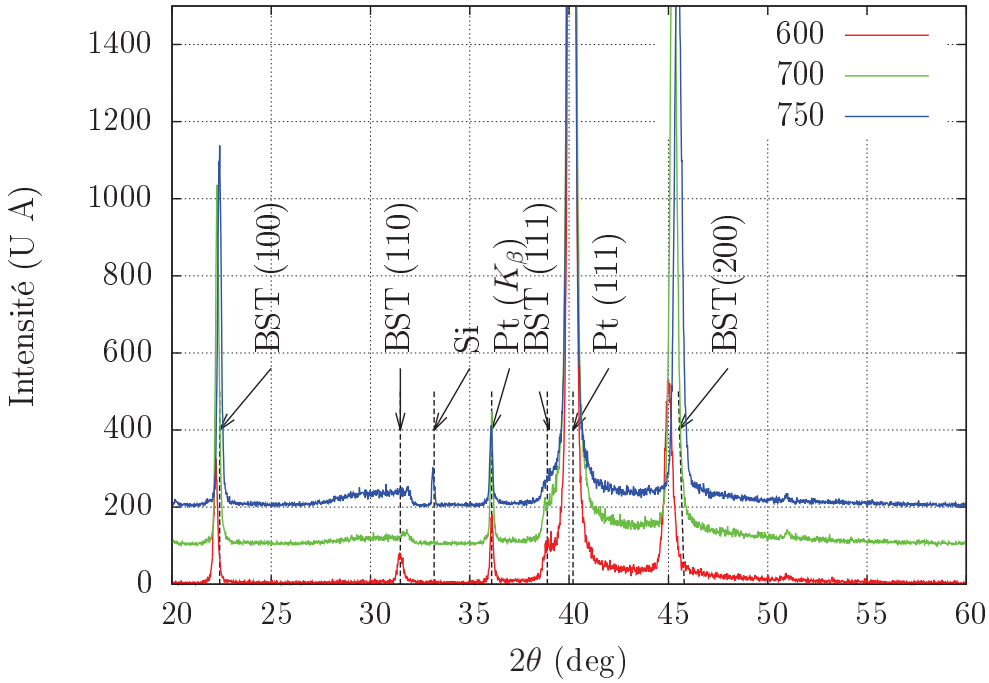


FIGURE 2.4 – Évolution de la cristallisation des films suivant la température de dépôt (en °C) pour du $Ba_{50}Sr_{50}TiO_3$ en position hors axe. La mesure de température a été calibrée sous vide au niveau du porte-substrats au moyen d'un pyromètre optique installé dans la chambre de dépôt

Les figures 2.4 à 2.6 présentent des spectres de diffraction X de BST déposé sur platine dont on remarque les raies k_β [1] à 36° et k_{α_i} d'orientation $< 111 >$ à 40°.

La figure 2.4 met en évidence l'effet de la température de croissance sur la cristallisation du film. Les premières tentatives de dépôt de BST dans le cadre de ce travail avaient par ailleurs été effectuées sans utiliser le dispositif chauffant pour élever la température du porte substrat. Nous n'observions alors pas de phase cristalline du BST, et ce quel que soit le budget thermique imposé suite au dépôt. De plus, la couche de platine servant d'électrode inférieure se décollait systématiquement lors de la tentative de gravure

1. La diffraction K correspond à un phénomène de désexcitation électronique consécutif à une vacance d'un niveau de cœur. L'indice α signifie que l'électron impliqué dans la désexcitation (provoquant le rayonnement X) provient de la couche L située immédiatement au dessus, tandis que l'indice β signifie que l'électron provient de la couche encore supérieure (couche M). Les intensités relatives des deux pics nous renseignent qualitativement sur les probabilités de transition.

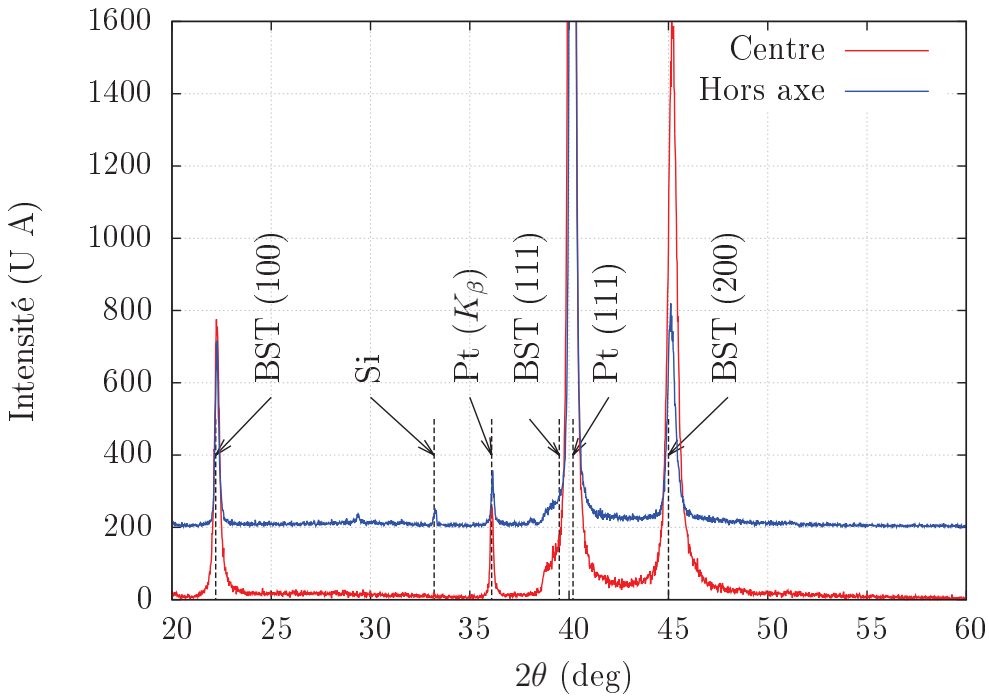


FIGURE 2.5 – Évolution de la cristallisation des films suivant leur position dans le dépôt pour du Ba_{50} Sr_{50} TiO_3 déposé à 750°C

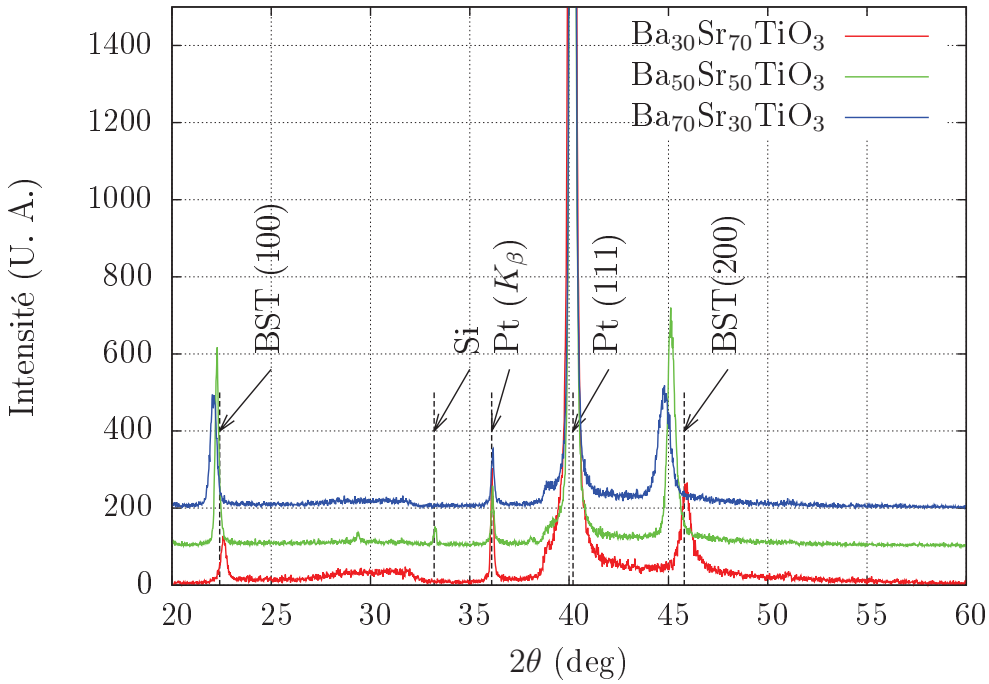


FIGURE 2.6 – Évolution de la cristallisation des films en fonction de la composition de la cible (température de 750°C et position hors axe)

chimique, ceci à cause d'une mauvaise activation de la couche d'accroche d'oxyde de titane déposée directement sur le wafer Si/SiO_2. Nous en étions venus à la conclusion que, dans le cadre de notre processus de synthèse, il était préférable d'imposer d'emblée une température adéquate lors du dépôt (in situ).

D'après la littérature, la température nécessaire au processus de cristallisation du BST en couches minces est d'au moins 550°C (voir le tableau 1.4 du chapitre 1). Ayant la possibilité d'imposer une température in situ allant jusqu'à 800°C, nous avons décidé d'étudier l'effet de la température de croissance sur une échelle allant de 600°C à 750°C. Nous ne pouvons par ailleurs pas imposer un budget thermique trop élevé pour des raisons que nous allons expliciter par la suite.

Dans le cadre de l'analyse de ces données, définissons certaines grandeurs permettant de formaliser l'évolution de la cristallisation des films. Plus un film mince est cristallisé, plus les pics caractéristiques de cet état sont fins et intenses. Nous pouvons donc prendre comme premier indicateur la largeur à mi-hauteur, ou FWHM (de l'anglais : *Full Width Half Maximum*). Nous pouvons aussi définir $\alpha_{Pt_{(111)}}$ comme étant le rapport de l'orientation cristalline la plus intense du film de BST à celle de l'électrode inférieure de platine (raie k_α) et enfin $\alpha_{h,k,l}$, l'intensité normalisée [2] du pic (h,k,l). Nous avons donc :

$$\alpha_{Pt_{(111)}} = \frac{max\left(\sum_{i,j,k} I_{i,j,k}\right)}{I_{Pt_{(111)}}} \tag{2.1}$$

et :

$$\alpha_{h,k,l} = \frac{I_{h,k,l}}{\sum_{i,j,k} I_{i,j,k}} \tag{2.2}$$

Le tableau 2.2 nous résume les résultats ainsi obtenus.

Température de dépôt	600°C	700°C	750°C
$\alpha_{Pt_{(111)}}$	2.3	4.0	5.7
α_{100}	60	82	100
α_{110}	15	4	0
α_{111}	25	14	0
FWHM – BST (100)	0.24	0.23	0.23

TABLEAU 2.2 – Évaluation de la qualité cristalline de films de $Ba_{50}Sr_{50}TiO_3$ en fonction de la température de dépôt

Nous n'observons pas de changement de la position des pics de diffraction lorsque la température de dépôt augmente. En revanche, une nette évolution de la nature cristalline du matériau apparaît alors d'après le tableau 2.2. Lorsqu'il est déposé à 600°C, le film croît suivant diverses orientations (à 60 % en orientation (100), 15 % en orientation (110) et 25 % en orientation (111)). A 700°C, les orientations (110) et (111) s'atténuent devant l'orientation (100). A 750°C, le matériau ne croît que suivant l'orientation (100). L'orientation des cristallites s'établit de manière à minimiser l'énergie libre de Gibbs [45][86]. La largeur à mi-hauteur du pic d'orientation (100) ne semble pas diminuer avec la température, contrairement à ce qu'on aurait pu attendre. Ceci peut être relié à la

2. Normalisation par rapport à la somme des intensités de tous les pics caractéristiques du matériau

présence dans le film de microcontraintes résiduelles qui produisent une déformation de la maille et donc un décalage de la position des pics de diffraction caractéristiques de ces mailles déformées. Ces déformations étant distribuées, elles conduisent à une largeur à mi-hauteur plus importante. Il pourrait donc y avoir une compétition entre l'apparition de ces contraintes d'une part et la détection de pics plus intenses et plus fins de l'autre, qui se traduirait finalement par la non-évolution de la largeur à mi-hauteur. Cette constatation peut aussi être liée à la limite de résolution du goniomètre. Néanmoins, l'évolution des phases cristallines avec la température de dépôt est semblable à celle observée dans la littérature [87].

De la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic, il est possible de remonter à la taille moyenne des cristallites grâce à la formule (B.4) de Lauë-Scherrer. D'après les données que nous avons, cette taille devrait rester sensiblement constante malgré l'élévation de la température (la variation demeure dans la marge d'erreur). D'autre part, nous ne connaissons pas le facteur de correction à apporter à cause de la limite de détection optique de l'appareil. Il n'est donc pas possible d'évaluer la microstructure d'après ce calcul.

Sur la figure 2.5, seul l'effet de l'emplacement de l'échantillon sur le porte-substrats est étudié. La dénomination *"centre"* signifie que l'échantillon est collé au centre du porte-échantillons, tandis que *"hors axe"* indique au contraire que l'échantillon est situé à un centimètre du bord de ce dernier, ou excentré de trois centimètres [3].

L'épaisseur du film de BST situé au centre est de 475 $\pm$ 35 nm tandis que celle du film situé au bord du porte-substrats est de 300 $\pm$ 20 nm. Le tableau 2.3 présente la cristallisation relative du BST (100) par rapport au platine ainsi que l'évolution de sa largeur à mi-hauteur.

Positionnement	Centré	Hors axe
$\alpha_{Pt_{(111)}}$	5.0	5.7
FWHM	0.3	0.23

TABLEAU 2.3 – Valeur des paramètres de dépôt fixés

La largeur à mi-hauteur du pic de BST (100) de l'échantillon situé en position hors axe diminue. A contrario, son intensité relative par rapport à la raie k_β de l'électrode inférieure de platine augmente, ce qui traduit une amélioration de la qualité cristalline du film lorsque l'échantillon est désaxé par rapport au cône d'émission. Ce positionnement permet en effet de limiter l'effet néfaste du bombardement du plasma sur les dernières couches atomiques du film et ainsi de favoriser la croissance des cristallites [88].

La figure 2.6 ainsi que le tableau 2.4 montrent l'évolution de la qualité cristalline en fonction de la composition des cibles utilisées lors des dépôts et du positionnement des échantillons.

Comme précédemment, les pics de BST (100) sont généralement légèrement plus fins lorsque l'échantillon est situé hors axe, et leur intensité relative par rapport à la raie k_β du platine plus élevée.

Presque tous les films déposés à une température de 750 °C présentent une seule phase cristalline. Cette phase (100) correspond à la famille de plans où la densité atomique est la plus forte (voir la figure 2.6), ce qui se traduit électriquement par une augmentation de la permittivité du matériau [89].

3. la symétrie du dépôt est cylindrique, comme indiqué sur la figure A.3 de l'annexe A

Ratio *Ba/Sr*	30/70		50/50		70/30	
Positionnement	**C**entre	**H**ors **A**xe	**C**	**HA**	**C**	**HA**
2θ (deg)	22.7	22.65	22.36	22.4	22.26	22.25
Paramètre de maille (Å)	3.92	3.92	3.96	3.97	*	*
$\alpha_{(100)}$	79	100	100	100	100	100
$\alpha_{(110)}$	21	0	0	0	0	0
$\alpha_{(111)}$	0	0	0	0	0	0
$\alpha_{Pt_{(111)}}$	1	0.8	5	6.5	3.4	3.6
$\mathrm{FWHM}_{BST(100)}$ (deg)	0.26	0.23	0.3	0.23	0.3	0.24
$\mathrm{FWHM}_{Pt(111)}$ (deg)	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22

TABLEAU 2.4 – Évolution de la qualité cristalline du BST en fonction de la composition et du positionnement des échantillons sur le porte-substrats, les dépôts ayant été effectués à 750°C

D'autre part, nous pouvons voir sur la figure 2.6 un décalage significatif des pics du BST dû au changement de composition et qui peut s'expliquer par les différents rayons ioniques des atomes de la maille. Le rayon ionique du baryum est 1.65 Å, celui du strontium 1.16 Å et enfin celui du titane 0.65 Å [90]. De ce fait, le paramètre de maille, que l'on détermine à partir de la loi de Bragg, diminue avec l'addition de strontium dans la maille.

Ratio Ba/Sr	**Céramiques** [91]	**Films minces**
30/70	-140°C	-75°C [92]
50/50	-30°C	-1.5°C [92]
70/30	50°C	50°C [93]

TABLEAU 2.5 – Température de transition entre la phase paraélectrique et la phase ferroélectrique du BST en fonction du ratio Ba/Sr

La figure 2.7 montre l'évolution de la capacité mesurée sur l'échantillon à une fréquence de 100 kHz sous une tension crête à crête de 0.1 V (voir la partie caractérisations électriques) en fonction de la température du substrat. La position du maximum correspond à la température de Curie, au delà de laquelle le matériau se trouve dans une phase cristalline tétragonale. Contrairement à ce qui est observé sur le BST en céramique (cf. fig 1.11), la variation de la capacité est progressive et quadratique. De plus amples détails seront donnés sur ces mesures à basse température dans le chapitre concernant l'étude du matériau dopé en basses fréquences.

Le tableau 2.5 répertorie les températures de transition entre les phases paraélectrique et ferroélectrique du BST en céramique d'une part et en film mince de l'autre. Il apparaît que la température de transition dans le cas du $Ba_{70}Sr_{30}TiO_3$ est supérieure à la température ambiante, ce qui traduit le caractère ferroélectrique du film. Dans ce cas, la maille devient tétragonale. La distance inter-réticulaire s'exprime alors comme suit :

$$d_{h,k,l} = \frac{a^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2}l^2}} \tag{2.3}$$

où h,k et l sont les indices de Miller et a et c les paramètres de mailles suivant les axes a et c du cristal tétragonal.

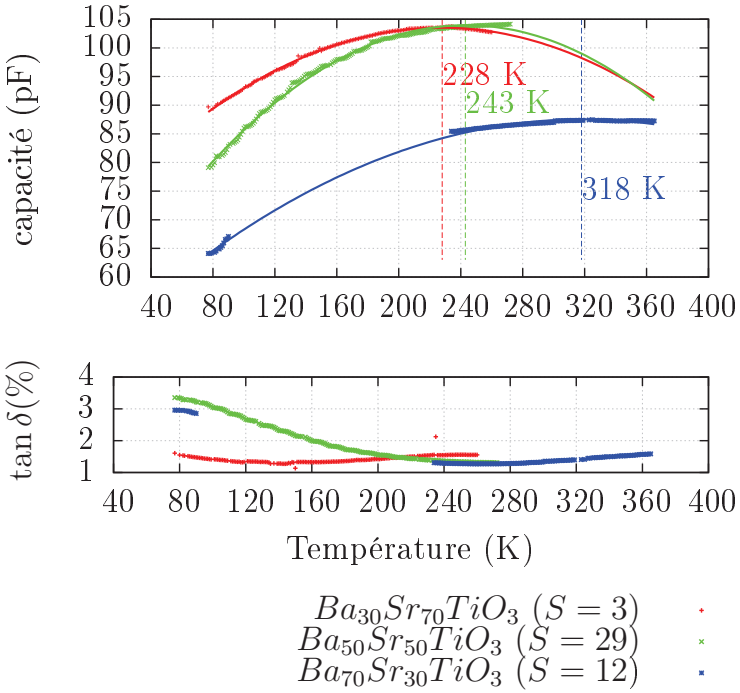


FIGURE 2.7 – Évolution de la capacité et des pertes diélectriques en fonction de la température du substrat pour un taux de strontium allant de 30 à 70 %

Ne pouvant pas identifier de familles de plans suivant le troisième indice de Miller, il est ici impossible de déterminer le paramètre c.

Conformément à la littérature, les mesures électriques effectuées à basse température montrent que le BST contenant plus de 50 % de baryum est bien en phase cubique à la température ambiante tandis que le $Ba_{70}Sr_{30}TiO_3$ serait déjà en phase quadratique. Nous ne pouvons donc effectivement pas, à la vue du spectre, caractériser complètement la maille.

2.3.2.2 Evolution de la microstructure

La microstructure du BST a été analysée par microscopie électronique à balayage (microscope Ultra 55). Les clichés de la figure 2.8 proviennent d'un film de BST composé de 30 % de baryum et de 70 % de strontium. Les échantillons étudiés ont été placés au bord du porte-substrats lors du dépôt. L'effet de l'accroissement de la température de dépôt sur la microstructure est présenté ici.

Alors que la taille de grains est de 50 nm sur le film déposé à 700 °C, celle-ci double pour atteindre 100 nm sur le matériau déposé à 750 °C. D'autre part, une structure en facettes se généralise peu à peu avec l'augmentation de la température. Dans ce mode d'analyse (émission d'électrons secondaires), l'information obtenue est liée uniquement à la topographie de la surface du film et non à un contraste chimique. La rugosité du film augmente donc avec la température de croissance. Cette observation est conforme aux conclusions précédemment établies dans la littérature pour du BST déposé par pulvérisation cathodique en température [30].

La figure 2.9 présente l'évolution de la microstructure en fonction de la position des échantillons (au centre (1) et au bord (2) du porte-substrats) pour un film de $Ba_{30}Sr_{70}TiO_3$

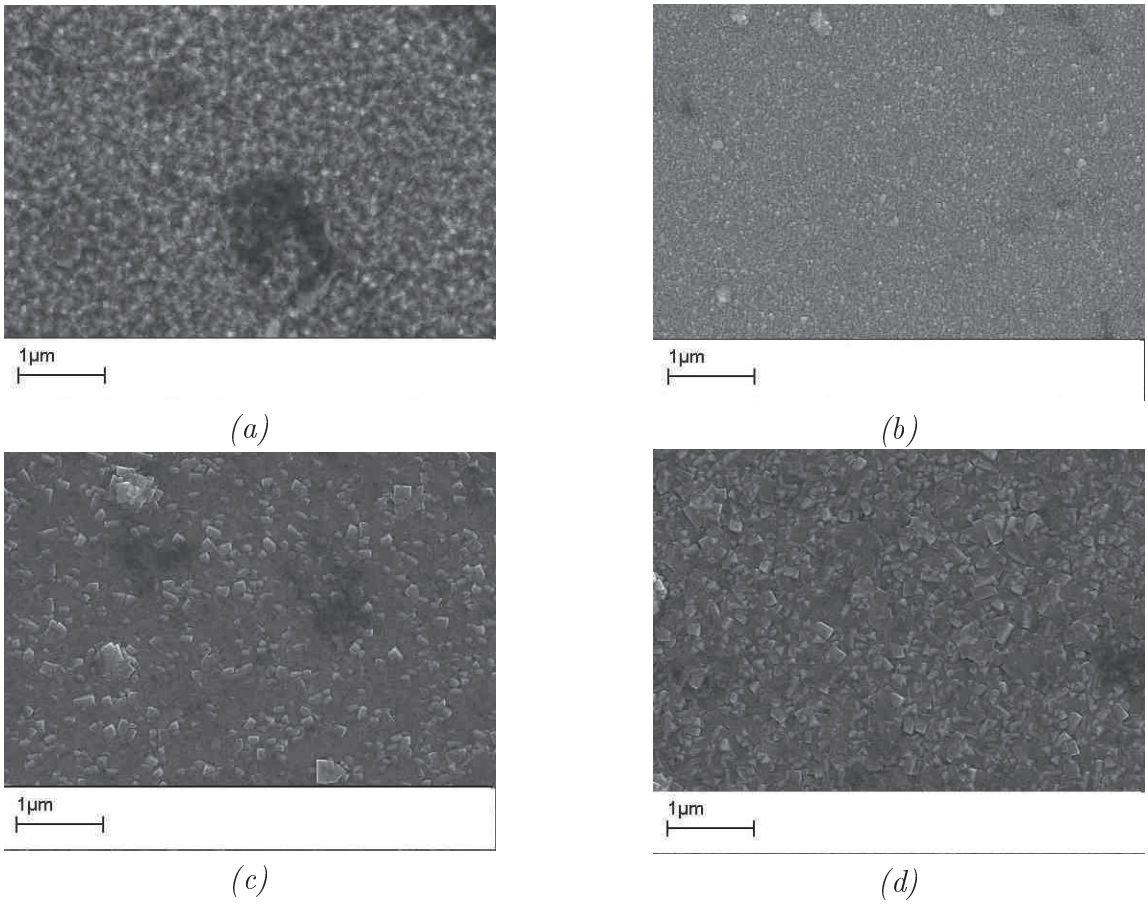


FIGURE 2.8 – Photographies au microscope électronique à balayage de $Ba_{30}Sr_{70}TiO_3$ déposé sur des échantillons situés au bord du porte-substrats. La température de dépôt est de 600°C (a), 650°C (b), 700°C (c) et 750°C (d)

dans le cas (a) et de $Ba_{70}Sr_{30}TiO_3$ dans le cas (b). Particulièrement dans le cas (a), on observe une évolution de la microstructure à facettes. Celle-ci est beaucoup plus marquée lorsque l'échantillon est placé au bord du porte-subtrats qu'en son centre. Cette constatation a déjà été faite [30]. Un bombardement plus intense du plasma limite la croissance et l'élargissement des grains : étant moins important pour les échantillons situés au bord, les grains y sont de plus grande taille et mieux formés [77], comme en témoigne le contraste topographique.

2.3.2.3 Analyse de la composition chimique des films de BST par RBS

Les analyses par RBS ont été effectuées sur du BST déposé directement sur silicium car la présence d'une couche de platine est problématique pour l'analyse. En effet, la nature métallique de l'électrode fait que cette couche rétrodiffuse trop. Du coup l'ajustement numérique du spectre qui permet d'estimer l'aire liée à la présence des différents éléments est imprécis, ce qui agit directement sur la pertinence des résultats de l'analyse. La composition chimique des films de BST a été estimée sur deux échantillons issus d'une cible de $Ba_{30}Sr_{70}TiO_3$, cette proportion ayant été retenue pour la suite du travail. En effet, les coûts élevés ne permettent pas une approche systématique. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.6.

On constate un léger déficit de baryum lorsque l'échantillon est positionné au centre

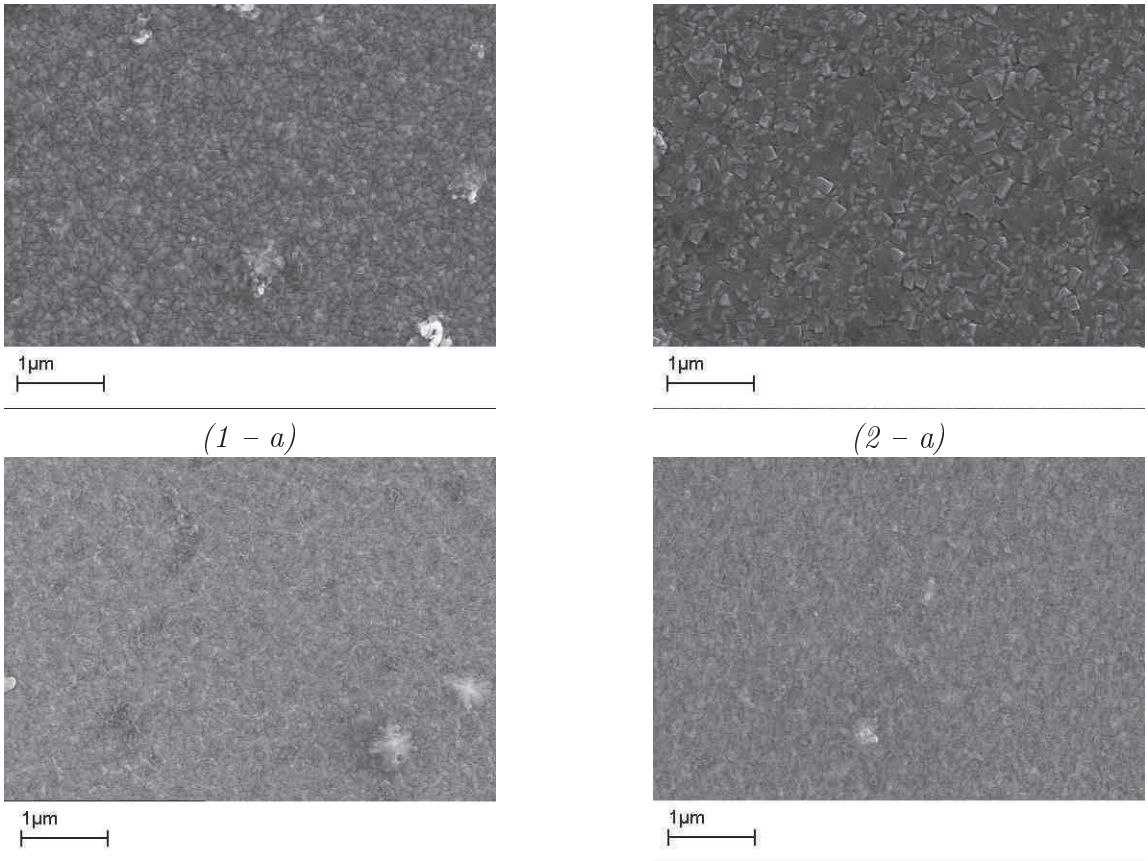


FIGURE 2.9 – Microstructure du BST dont la croissance a été effectuée à 750°C au centre (1) et au bord du porte-substrats (2). Il s'agit de $Ba_{30}Sr_{70}TiO_3$ dans le cas (a) et de $Ba_{70}Sr_{30}TiO_3$ dans le cas (b).

	Ba	**Sr**	**Ti**	**O_3**
Centre	26	74	98	97
Hors axe	31	69	104	94

TABLEAU 2.6 – Composition chimique des films de BST déposés sur SiO_2 en fonction de leur positionnement dans le dépôt

du dépôt, mais ce manque est compensé sur l'échantillon excentré. Cela montre que la pression du gaz et la puissance du plasma sont correctement ajustés.

2.3.3 Propriétés électriques

Le principe et le protocole expérimental utilisés pour déterminer les propriétés électriques des films minces de BST sont décrits dans l'annexe B au paragraphe B.6.

La figure 2.10 et le tableau 2.7 présentent les variations de la permittivité diélectrique en fonction de la température de dépôt pour les différents ratios Ba/Sr étudiés dans le cas d'échantillons placés au centre du dépôt et au bord du porte-substrats à une fréquence de 100 kHz. Nous constatons que malgré la différence d'épaisseur des films (450 nm pour les échantillons au centre du dépôt contre 300 nm pour les autres), les permittivités mesurées pour des compositions et températures de dépôt identiques sont sensiblement

égales. Mais, compte tenu des effets d'interface, les films plus minces ont normalement une permittivité plus faible à cause des défauts de structure et autres couches mortes [87][94]. À épaisseur égale, nous pouvons supposer que le BST des échantillons situés au bord du porte-substrats a une permittivité plus élevée. Nous pouvons relier cela au meilleur état cristallin du film obtenu grâce à une intensité de bombardement ionique moindre [77].

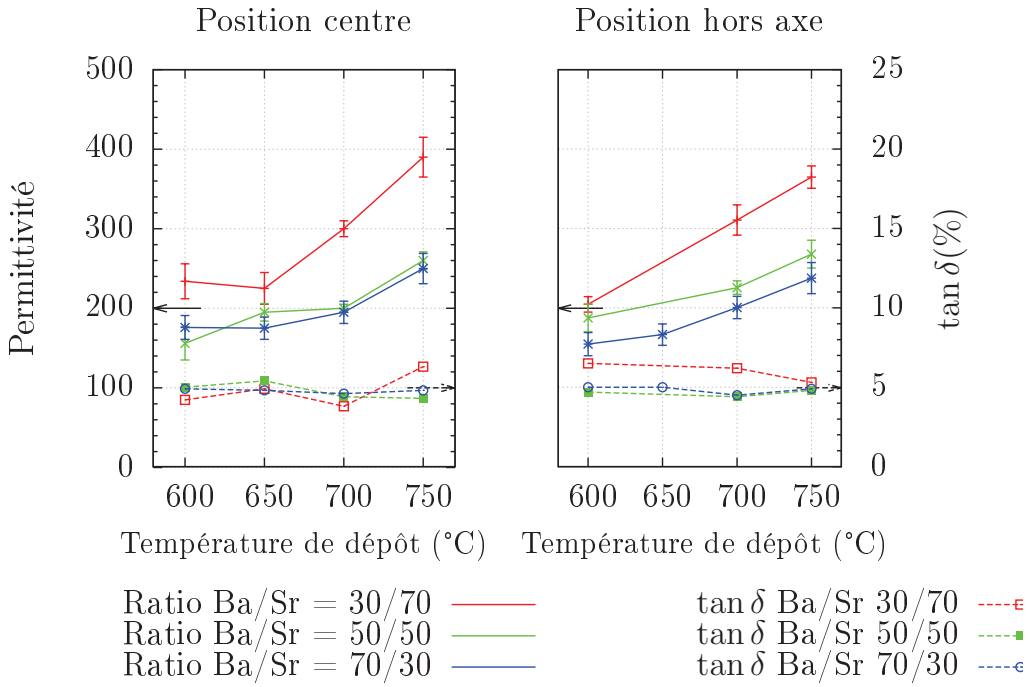


FIGURE 2.10 – Variation de la permittivité avec la température du substrat pour différents ratios Ba/Sr et des échantillons placés au centre du dépôt (graphe de gauche) et au bord du porte-substrats (graphe de droite) à une fréquence de 100 kHz. Les échelles du graphe de gauche sont identiques à celles du graphe de droite.

Le changement de composition a aussi un impact important sur la valeur de la permittivité du film. Nous remarquons ici que diminuer le taux de baryum provoque une augmentation de la permittivité. Ceci n'est pourtant pas conforme au diagramme de phase du matériau. Les mesures étant effectuées à température ambiante, nous devrions observer un maximum de permittivité pour un ratio Ba/Sr de 60 à 70 % dans le cas du BST en céramique (voir la figure 1.10).

De toutes manières, ce changement de composition entraîne une modification des paramètres géométriques de la maille, comme le montrent la figure 2.6 et le tableau 2.4 car les rayons ioniques des atomes de baryum et de strontium sont différents.

Dans le cas du film mince contenant 30 % de baryum, nous calculons un paramètre de maille de 3.92 Å, très proche de celui du platine qui, lui, est de 3.90 Å. Pour cette composition, les contraintes liées au désaccord de maille lors de la croissance sont minimales. L'intensité de la raie k_β du platine étant nettement plus élevée que les pics de diffraction du BST, l'accord de maille peut s'avérer déterminant. Ceci n'est pourtant généralement pas observé dans la littérature. En effet, il est plus largement reporté que la permittivité du matériau, en couches minces comme en céramique, est maximale au voisinage de la température de Curie. Pour que cette dernière corresponde à la température ambiante, il faut au contraire un taux de baryum proche de 60 % dans le film. Cela voudrait dire que,

Ratio Ba/Sr de la cible	Température de croissance	Position de l'échantillon	Epaisseur mesurée du film	Permittivité relative	Pertes diélectriques (%)
30/70	600°C	Hors axe	305 nm	210	4.2
30/70	600°C	Centrée	475 nm	234	4.1
30/70	750°C	Hors axe	330 nm	382	4.8
30/70	750°C	Centrée	400 nm	390	6.3
50/50	600°C	Hors axe	290 nm	135	5.9
50/50	600°C	Centrée	450 nm	156	5
50/50	750°C	Hors axe	300 nm	277	4.6
50/50	750°C	Centrée	500 nm	260	4.3
70/30	600°C	Hors axe	300 nm	176	4.5
70/30	600°C	Centrée	400 nm	179	4.9
70/30	750°C	Hors axe	290 nm	250	4.7
70/30	750°C	Centrée	420 nm	240	4.8

TABLEAU 2.7 – Propriétés électriques du BST en fonction des paramètres de dépôt mesurées à une fréquence de 100 kHz.

dans notre cas, les effets de couches minces liés au désaccord de maille entre le platine et le BST sont prépondérants. Les valeurs de la permittivité sont quant à elles comprises entre 200 et 600 pour des épaisseurs de film comparables aux nôtres [95]. Nous nous situons donc dans la fourchette basse, mais ceci peut être lié à l'utilisation de cibles non frittées, pressées à froid.

En dépit de la variation des différents paramètres, la mesure des pertes diélectriques demeure comprise entre 4.1 et 6.3 %. Peut être n'avons nous pas alors accès directement aux pertes intrinsèques au matériau, mais à des pertes par conduction liées à l'environnement de la couche.

La figure 2.11 présente la variation de la permittivité en fonction du champ électrique appliqué. L'espace entre deux points de mesure correspond à l'application d'un volt supplémentaire. Le champ électrique modifie progressivement l'orientation des domaines, qui s'alignent suivant sa direction. La permittivité représentant l'habilité de la couche mince à s'opposer à l'application du champ électrique, plus ce dernier augmente, moins le film conserve cette habilité. Ainsi, la valeur de la permittivité décroît.

Nous voyons ici que la permittivité du BST comportant 70 % de strontium décroît dès que l'on applique un champ électrique. En revanche, 90 kV/cm sont nécessaires pour constater une diminution de la permittivité dans le cas où le BST contient autant de strontium que de baryum et 120 kV/cm lorsque le baryum est majoritaire (matériau ferroélectrique). Il convient néanmoins d'être prudent, car des phénomènes de conduction peuvent modifier la mesure de la capacité.

Les figures 2.12 et 2.13 représentent l'accordabilité, grandeur qui définit la facilité avec laquelle les domaines de polarisation s'alignent avec le champ suivant la formule B.20 donnée dans l'annexe B à une fréquence de 100 kHz. Dans le cadre de nos travaux, la capacité mesurée à champ nul sert toujours de référence.

La figure 2.12 met en évidence l'impact du ratio Ba/Sr sur le comportement électrique du matériau. L'effet ferroélectrique est nettement visible ici et on observe sensiblement la même chose sur les échantillons situés au centre du dépôt ou hors axe. Afin de confirmer

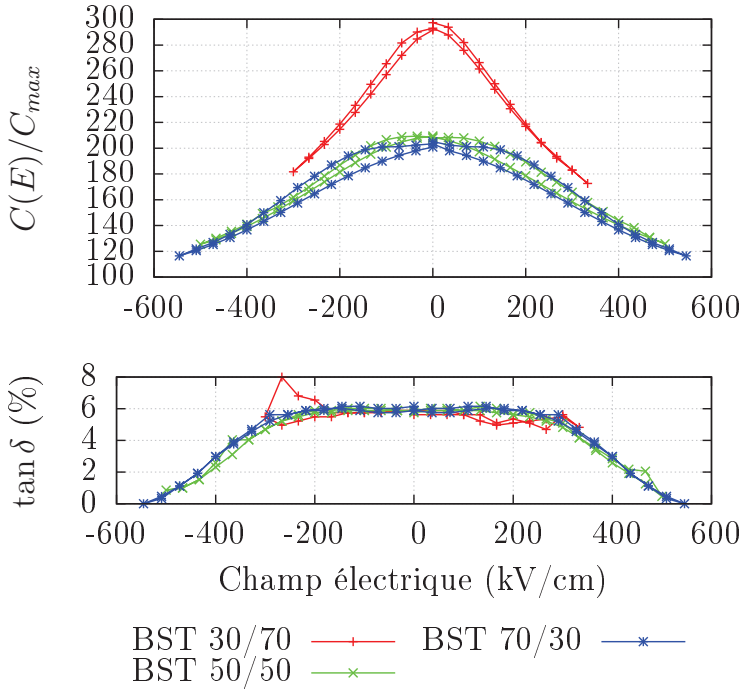


FIGURE 2.11 – Variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction du champ appliqué pour les différentes compositions étudiées. La température de dépôt est de 700°C et la fréquence utilisée pour les mesures de 100 kHz.

ces observations, une étude de la variation de la polarisation avec le champ électrique appliqué a été tentée, mais la forme des cycles, très large, trahissait la présence de courants de conduction au sein du film. Il est donc difficile de conclure quant à l'importance de la ferroélectricité.

D'autre part, la température de dépôt a aussi un impact important sur l'accordabilité. Pour du BST contenant 50 % de baryum, cette grandeur est quadruplée lorsque le BST a été déposé à 750°C par rapport au cas où la température de dépôt est de 600°C à champ maximum (voir la figure 2.13).

Dans le cas où le BST contient 70 % de strontium, nous obtenons une accordabilité de 56 % à 400 kV/cm contre 36 % à champ identique quand le matériau se trouve en phase ferroélectrique ($Ba_{70}Sr_{30}TiO_3$).

2.4 Fiabilité et reproductibilité de la synthèse de matériaux

2.4.1 Étude concernant l'environnement de la capacité MIM

Comme nous l'avons remarqué dans le paragraphe 2.2.6, la qualité de la couche de platine de 100 nm utilisée pour les dépôts peut être sujette à caution. En effet, elle n'est pas exempte de points noirs, défauts qui peuvent altérer la qualité de l'interface métal/diélectrique et les propriétés électriques de l'électrode elle-même. Nous venons de constater qu'un fort budget thermique (750°C/4h) était nécessaire à la synthèse du BST. Or, vu l'état des électrodes de départ (toutes issues du même dépôt), il est légitime de se

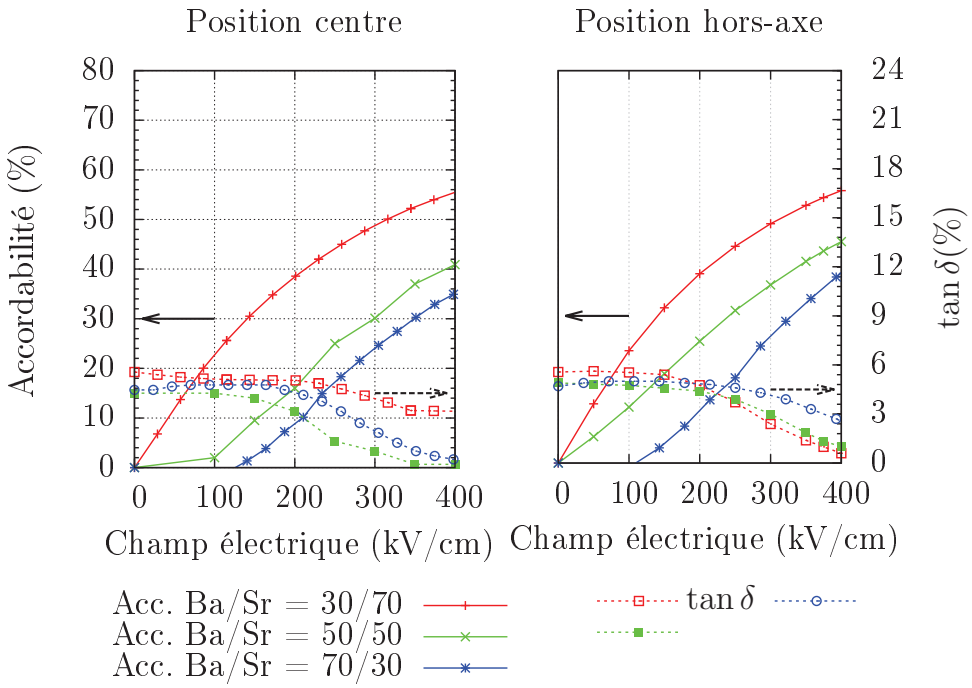


FIGURE 2.12 – Évolution de l'accordabilité et des pertes mesurées à une fréquence de 100 kHz des films de BST déposés à 750°C en fonction de la composition chimique des cibles ayant servi pour le dépôt. Les échelles du graphe de gauche sont identiques à celles du graphe de droite.

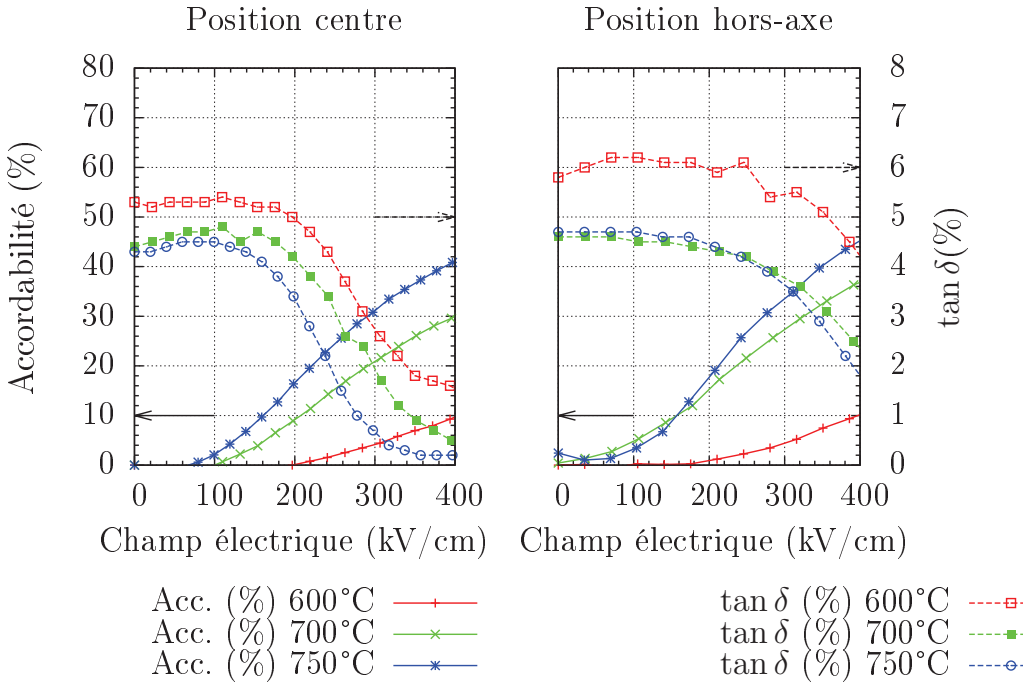


FIGURE 2.13 – Variation de l'accordabilité et des pertes mesurées à une fréquence de 100 kHz en fonction de la température pour le $Ba_{50}Sr_{50}TiO_3$. Les échelles du graphe de gauche sont identiques à celles du graphe de droite.

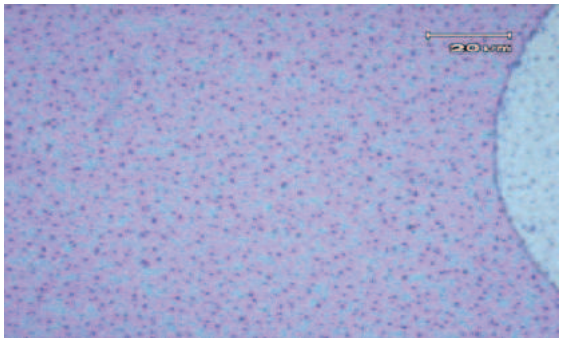


FIGURE 2.14 – Vue au microscope optique de l'électrode de platine au travers d'un dépôt de BST effectué à 750°C. L'arc de cercle blanc correspond à l'électrode supérieure.

poser la question de l'évolution de la couche avec ce budget thermique.

Nous constatons d'après la figure 2.14 que l'état de surface de l'électrode inférieure de platine s'est visiblement dégradé. La densité d'hillocks a visiblement augmenté et les points noirs sont aussi plus intenses. Il convient donc d'étudier ce phénomène de plus près et de réajuster les paramètres de dépôt en conséquence.

La formation d'hillocks sur l'électrode de platine est liée au stress compressif que celle-ci subit lorsque le matériau est déposé à haute température. Il en résulte une rugosité caractérisée en microscopie optique par l'apparition de "*points noirs*". Électriquement, cela engendre des effets de pointe à l'interface avec le matériau. À ces endroits, les phénomènes de conduction sont facilités, ce qui dégrade le fonctionnement de la capacité étudiée, notamment par l'établissement de courants de fuite. Ces derniers peuvent même conduire à un court-circuit [96].

2.4.1.1 Influence du budget thermique imposé.

Afin de permettre l'adhérence de la couche de platine, les substrats métallisés sont recuits sous air pendant une heure à 700°C. De ce fait, la couche de platine est stabilisée et en partie cristallisée. L'échantillon est alors utilisable pour un dépôt.

Afin de mieux se rendre compte de l'influence de la température de dépôt sur la morphologie des électrodes, des recuits sous une atmosphère contrôlée de 30 mTorr d'argon à 600°C, 700°C et 750°C ont été effectués.

L'estimation de la densité d'hillocks a été effectuée en découpant un carré de 10 nm de côté sur l'image à l'échelle dans une zone représentative de l'ensemble du cliché (voir la figure 2.15). Afin d'obtenir une mesure plus précise, l'opération a été répétée sur trois zones différentes des clichés et le résultat moyenné. Il est manifeste que le fait d'imposer une température de dépôt élevée provoque une augmentation du nombre de défauts et qu'une température de 750°C est néfaste pour la fiabilité des capacités alors réalisées. Une solution est donc d'abaisser la température de dépôt et il faut dans ce cas trouver un compromis entre la qualité du dépôt de BST et la non-dégradation du substrat.

Des mesures de profilométrie effectuées directement sur la surface des électrodes ont montré qualitativement que leur rugosité augmente suite au pré-recuit d'une heure, et que la situation empire après la réalisation des recuits sous atmosphère contrôlée. Malgré tout, le fait de déposer du BST lorsque la température est maximale permet de limiter l'augmentation du nombre de défauts sur l'électrode de platine, ceci grâce au rôle stabilisateur des premières couches atomiques.

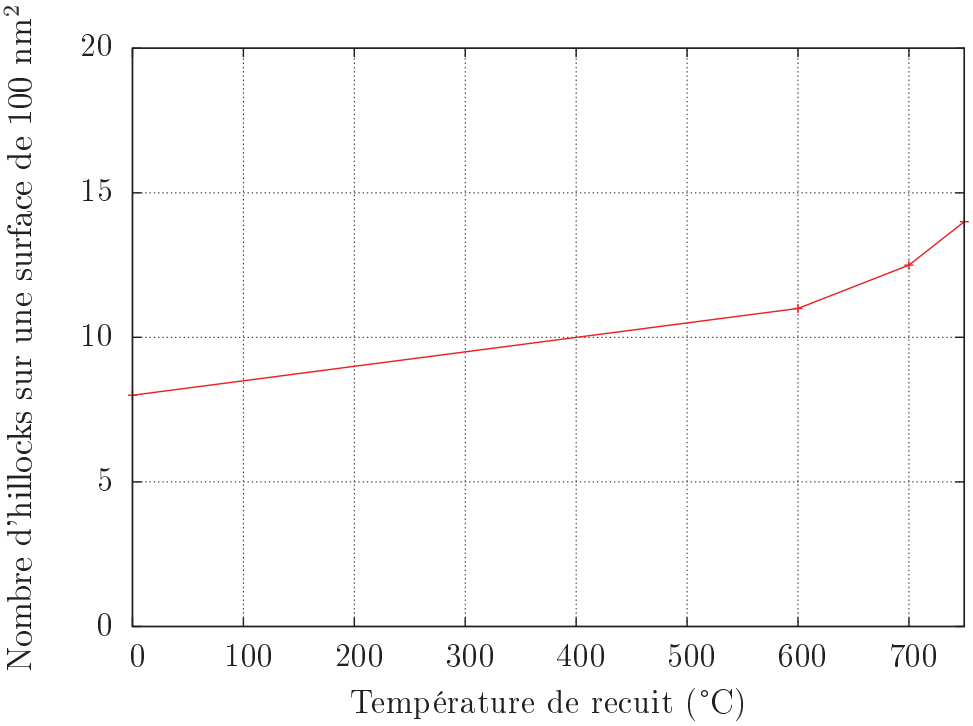


FIGURE 2.15 – Évolution de la densité moyenne de points noirs avant et après « recuit » correspondant aux budgets thermiques nécessaires pour les dépôts.

Il n'empêche qu'ayant la possibilité de déposer du platine par pulvérisation cathodique au sein du laboratoire, il est intéressant de comparer les deux types d'électrodes disponibles pour les dépôts.

2.4.1.2 Comparaison du platine fourni avec celui synthétisé au laboratoire

La synthèse de platine en couches minces étant complexe, il est possible que le procédé de départ ne soit pas totalement optimisé pour éviter la formation d'hillocks. Il est donc intéressant de comparer les deux matériaux à notre disposition.

Les substrats ont été soumis au même budget thermique et sont issus des mêmes recuits et dépôts simulés. Nous constatons d'après la figure 2.16 que le platine fourni par *ST Microelectronics* possède un meilleur état cristallin, ce qui est important pour la croissance structurée du film.

Ce spectre montre aussi que la cristallisation de l'électrode de platine n'est pas achevée lors du premier recuit. Le processus se poursuit très largement par la suite.

L'évolution de l'état des électrodes a été observée au microscope optique après s'être assuré que le platine déposé par pulvérisation cathodique au laboratoire ne comportait aucun hillock visible après dépôt. L'état des électrodes est visible sur la figure 2.17.

Il apparaît ici que les électrodes de platine supportent mal le budget thermique imposé. Il nous semble alors préférable d'abaisser celui-ci pour n'effectuer les dépôts qu'à 700 °C au lieu de 750°C, au prix d'une diminution des caractéristiques électriques du film synthétisé.

La figure 2.18 montre l'état des électrodes suite à une simulation de dépôt réalisée à 700°C. La morphologie constatée sur l'électrode « ST » ne semble pas beaucoup évoluer, mais en revanche la situation s'améliore nettement pour les défauts constatables sur le platine synthétisé au sein du laboratoire.

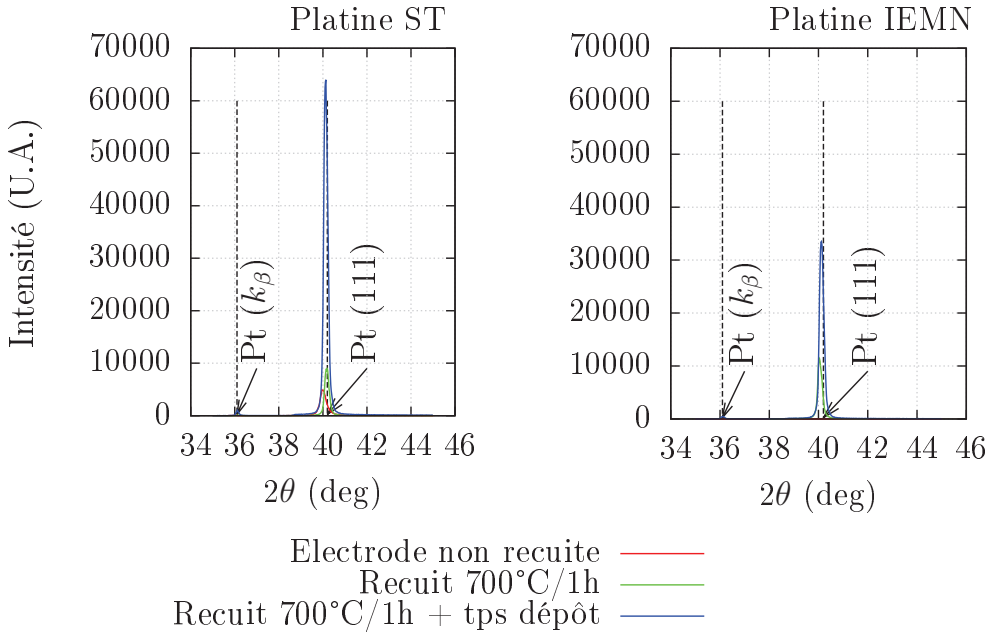
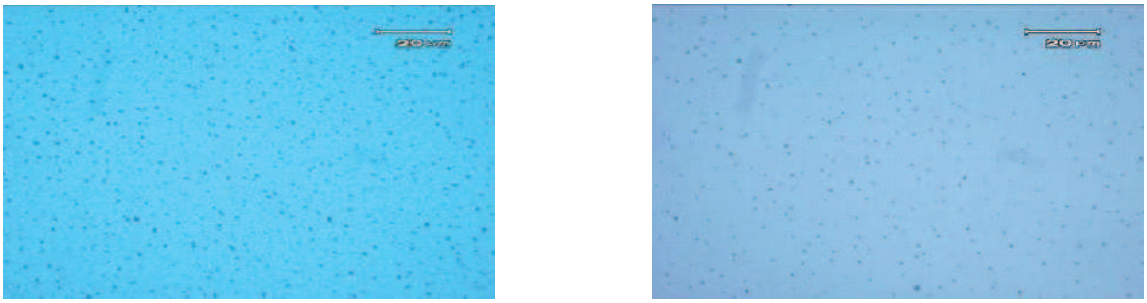
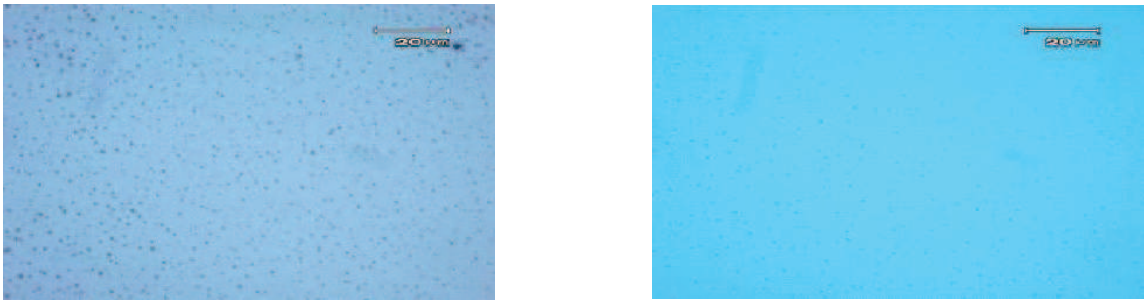


FIGURE 2.16 – Comparaison de la cristallisation des électrodes de platines « ST » et « IEMN » après chaque phase de recuit.



(a) *(b)*

FIGURE 2.17 – État des électrodes de platine ST (a) et IEMN (b) suite à la simulation de dépôt effectuée à une température de 750°C.



(a) *(b)*

FIGURE 2.18 – État des électrodes de platine ST (a) et IEMN (b) suite à la simulation de dépôt effectuée à une température de 700°C.

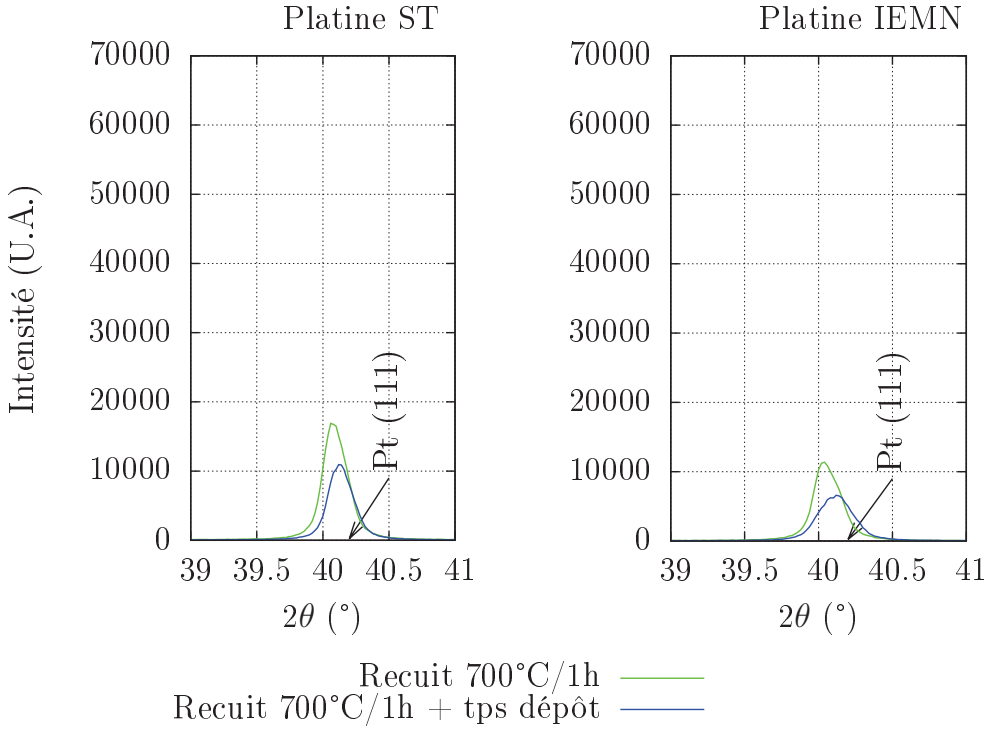


FIGURE 2.19 – Évolution de la cristallisation du film de platine après recuit à 700°C sous atmosphère contrôlée d'argon pur (30 mTorr)

Sur la figure 2.19, nous observons une nette diminution de l'intensité de la raie k_α du platine avec la simulation de dépôt effectuée sous argon à 700 °C. L'échelle en ordonnée est identique à celle de la figure 2.16.

2.4.1.3 Choix de l'électrode

En résumé, nous avons montré que l'électrode synthétisée au laboratoire avait une meilleure tenue en température que l'électrode de l'entreprise. Mais à l'inverse, les pics caractéristiques de la raie k_α du platine synthétisé chez *ST Microelectronics* sont systématiquement plus intenses que ceux observés sur les électrodes du laboratoire. Or, comme nous le verrons par la suite, la cristallisation du substrat a son importance dans la texturation des premières couches atomiques du film dont nous cherchons à maîtriser la croissance.

Par ailleurs, les wafers platinés de l'entreprise proviennent tous du même lot, ce qui ne sera jamais le cas du platine synthétisé au sein de l'équipe. Travailler à partir de substrats issus du même dépôt de platine peut être un élément important pour pouvoir faire une analyse comparative des dépôts successifs. Nous prenons donc le risque d'utiliser des substrats dont le platine n'est pas dépourvu d'hillocks. Afin de limiter l'instabilité thermique de l'électrode, il a en revanche été décidé collégialement d'abaisser la température de dépôt de BST sur platine de 750 °C à 700 °C.

2.4.2 Tests de reproductibilité du dépôt de BST sur platine

Comme nous l'avons dit dans le paragraphe 2.2.5, la fabrication des cibles est délicate et elles demeurent de toutes manières très fragiles. Il est donc nécessaire de s'assurer de la

reproductibilité des dépôts une fois défini le point de fonctionnement. C'est l'objet de ce paragraphe. Nous avons donc réalisé plusieurs dépôts à l'aide du protocole expérimental défini au paragraphe 2.3.1 à partir de différentes cibles de composition chimique identique.

2.4.2.1 Processus de cristallisation

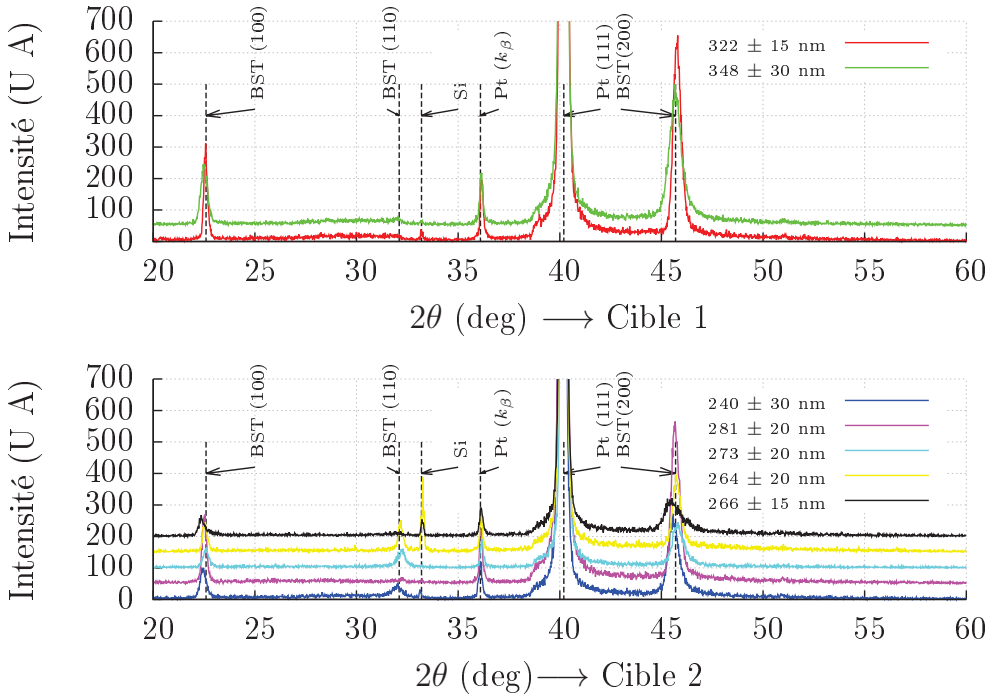


FIGURE 2.20 – Spectres de diffraction X des films synthétisés à une température de 700°C lors des tests de répétabilité. Les épaisseurs moyennes obtenues ainsi que les écarts-types associés sont indiqués dans la légende.

La cristallisation du BST ne s'effectue pas systématiquement suivant l'orientation (100) ; l'orientation (110) peut aussi apparaître. Ceci n'est pas lié à l'orientation du substrat dans le plan (x,y) lors de la mesure. En effet, pour cette température de dépôt, nous nous trouvons dans une zone de transition entre deux modes possibles : soit une orientation (100) et (110) comme lors de la synthèse du film à plus basse température, soit une orientation (100) comme sur les dépôts effectués à 750 °C.

Une série de cinq dépôts a été effectuée sur la deuxième cible. Nous constatons sur la figure 2.20 que le pic (100) a alors une intensité plus faible que dans le cas des dépôts réalisés à partir de la première cible (où la cristallisation des deux films est analogue), alors que les substrats utilisés sont tous équivalents. Sa largeur à mi-hauteur reste en revanche similaire, ce qui nous amène à penser que la cible est trop érodée dans les zones où la pulvérisation est la plus intense. Ceci peut entraîner une perturbation de la stœchiométrie dans le film conduisant à une dégradation du processus de cristallisation.

2.4.2.2 Propriétés électriques des films de BST à 100 kHz

Nous allons maintenant évaluer les propriétés électriques de ces films afin de valider ou non l'ensemble de la technique de dépôt.

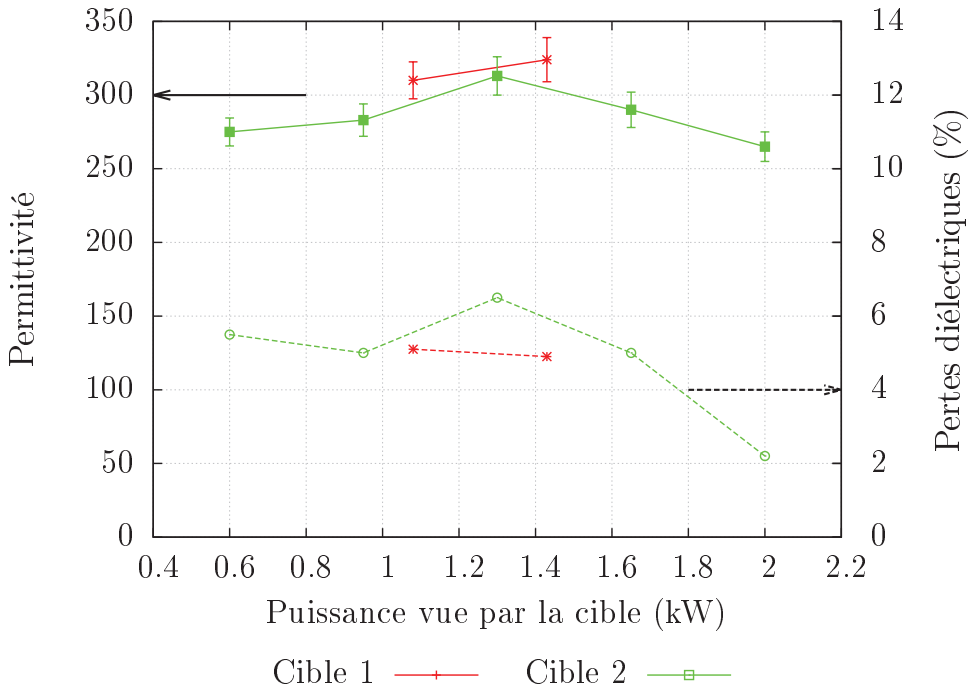


FIGURE 2.21 – Permittivité et pertes diélectriques mesurées sur l'impédancemètre utilisé pour les mesures en basse fréquence (HP4192A) en fonction de la puissance vue par la cible avant les dépôts

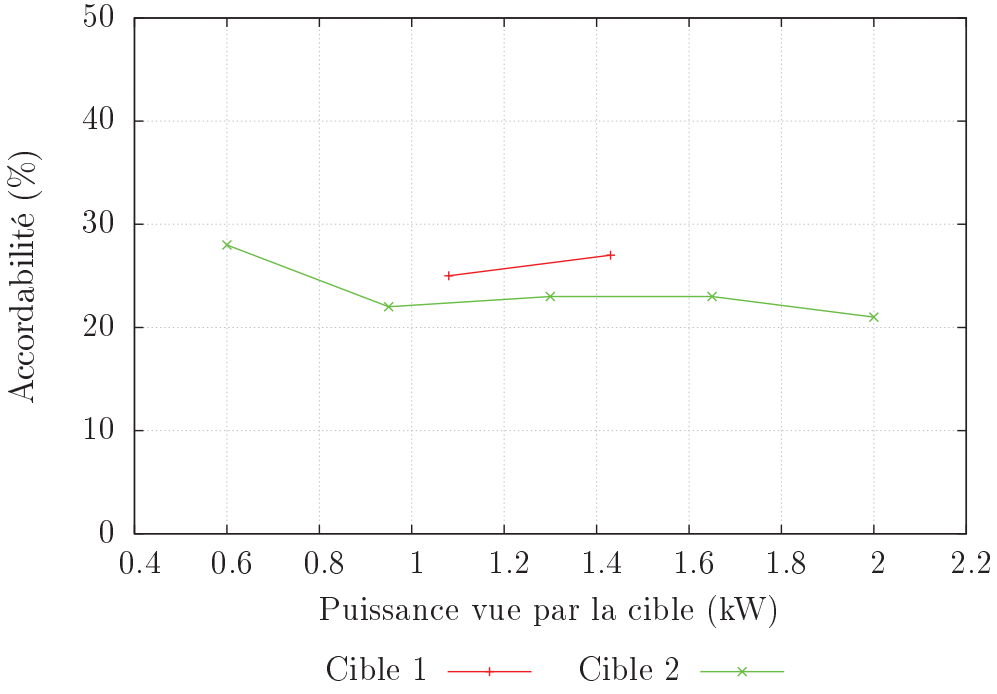


FIGURE 2.22 – Reproductibilité de la mesure d'accordabilité sous un champ de 300 kV/cm à une fréquence de 100 kHz

Nous constatons un aléa important concernant les résultats trouvés pour la valeur de la permittivité et les pertes (voir la figure 2.21). La permittivité mesurée pour ces films synthétisés à 700°C est toujours comprise entre 250 et 300. La première cible conduit à des permittivités plus élevées et des pertes plus faibles que la seconde. En ce qui concerne les pertes, une tendance à la baisse se fait jour à mesure que la cible vieillit.

La figure 2.22 présente la répétabilité concernant l'accordabilité du matériau sous un champ de 300 kV/cm. Celle-ci est comprise entre 20 et 28 %. L'aléa de dépôt à dépôt semble moins important. A la vue de ces résultats, nous pouvons noter que le rapport de l'accordabilité aux pertes à 0 V s'accroît à mesure du vieillissement de la cible. Nous pouvons donc conclure que les cibles sont réutilisables pour plusieurs dépôts et que l'aléa créé par le changement de cible est plus grand, même si les résultats obtenus sont relativement stables en dépit de la complexité du processus de changement de cible dans la chambre de dépôt.

2.5 Conclusions

Dans ce chapitre, les résultats d'une étude préliminaire visant à se familiariser avec le matériau d'étude ont été présentés. Cette campagne systématique visait à déterminer l'impact de trois facteurs : la température de croissance des films lors du dépôt, le positionnement des échantillons sur le porte-substrats et enfin le ratio Ba/Sr intervenant dans la fabrication des cibles.

La température de croissance a une forte influence sur le processus de cristallisation des films. Plus elle augmente, plus l'orientation du film devient indépendante de celle donnée par le substrat (fortement orienté (111)). Nous n'observons pas pour autant de diminution de la largeur des pics liée à la température. En revanche, ce paramètre a une forte influence sur la permittivité, qui augmente avec la qualité cristalline des films. De même, l'accordabilité est quadruplée à haute température.

Le ratio Ba/Sr a aussi un fort impact sur les propriétés électriques du BST. Mais contrairement à ce que l'on pourrait attendre, c'est en phase paraélectrique que l'on observe une permittivité significativement supérieure. Cela est en contradiction avec ce qui est généralement observé dans la littérature [95]. On atteint une permittivité de 390 lorsque le film est déposé à 750°C. La seule raison qui pourrait permettre d'expliquer ce résultat surprenant est spécifiquement liée à la nature d'une couche mince Ce serait un meilleur accord de maille entre la couche de platine et celle de BST qui favoriserait une constante diélectrique plus élevée.

Enfin, le positionnement des échantillons lors du dépôt a une influence sur la microstructure et la qualité cristalline du matériau. L'effet du bombardement ionique est néfaste sur la croissance des grains. Les pics de diffraction sont plus fins lorsque les échantillons sont disposés au bord du porte-substrats. En revanche, l'impact du positionnement n'est pas visible du point de vue du comportement électrique. La différence d'épaisseur des films compense le gain en termes de microstructure.

Un examen de l'état de surface des électrodes de platine utilisées pour les caractérisations électriques avant et après recuit sous atmosphère contrôlée pendant quatre heures a par ailleurs permis de souligner qu'une température de dépôt de 750 °C dégradait l'état de l'électrode de manière importante. Il a donc été décidé d'abaisser la température à 700°C tout en conservant le même type d'électrode. La variabilité des résultats étant au plus de 15 %, le procédé de synthèse du BST peut être validé au regard notamment des

aléas liés à la fabrication des cibles. L'impact de leur vieillissement suite au nombre de dépôts n'apparaît pas comme significatif au vu des résultats électriques.

Certaines questions demeurent en revanche non élucidées, notamment l'invariabilité des pertes diélectriques à un niveau élevé (suspicion de courants de conduction). Ceci constitue un point critique pour la montée en fréquence. Or, pour diminuer les pertes diélectriques, le dopage du matériau est souvent employé. Ce sera l'objet du chapitre 3.

Chapitre 3

Dopage du BST et caractérisations en basses fréquences

3.1 Introduction

Nous avons déjà perçu l'intérêt que pouvait avoir le titanate de baryum et de strontium dans l'optique de son intégration dans des dispositifs fonctionnant à haute fréquence.

Par ailleurs, l'étude à basse fréquence a permis d'établir un point de fonctionnement autorisant une accordabilité supérieure à 20 % sous un champ électrique de 200 kV/cm. D'autre part, nous avons pu vérifier que la composition chimique du film déposé sur platine était quasiment identique à celle de la cible. Mais les pertes du matériau mesurées en basse fréquence demeuraient élevées par rapport aux valeurs communément citées dans la littérature (aux alentours du pourcent).

Il existe deux voies principales de réduction des pertes. La première consiste à agir sur la microstructure par dopage afin de limiter les pertes par conduction sans toutefois modifier drastiquement les propriétés du film, et la seconde à utiliser des couches tampon afin de faire barrière aux courants de conduction. On peut par exemple introduire une couche de SiO_2, matériau stable chimiquement, à faible constante diélectrique et faibles pertes postérieurement au dépôt de celle de BST (il ne faut ni modifier le processus de cristallisation du film par la présence de cette couche, ni multiplier le nombre d'interfaces)[97]. V. Reymond a montré que l'ajout d'une telle couche d'épaisseur allant de 1 à 4 % de celle de BST permettait d'abaisser les pertes de 65 %, tout en maintenant une accordabilité mesurable (supérieure à 10 % sous un champ électrique de 800 kV/cm dans une gamme de fréquence variant de 10 kHz à 1 MHz). Cependant, l'alternance de couches de SiO_2 risque de dégrader fortement les propriétés du matériau à des fréquences de plusieurs gigahertz. L'alternance d'une couche tampon de MgO avec du BST déposé par sol-gel a également été proposée, mais il faut prendre garde à la diffusion de ce composé dans la matrice de BST lors du recuit [98][99]. La voie qui utilise des couches tampons n'est donc pas envisageable dans notre cas.

La voie d'abaissement des pertes par dopage consiste à substituer partiellement un élément de la matrice de BST par un autre de valence et de rayon atomique judicieusement choisis. Mais doper peut faire apparaître du stress ainsi que des défauts de structure dans le film mince. Ainsi, dans la plupart des cas, seule une faible dose de dopant permet d'améliorer le compromis entre bonne accordabilité et faibles pertes.

Dans un premier temps, nous allons revenir sur la notion de pertes diélectriques pour

un matériau en film mince avant de nous concentrer sur le dopage.

3.2 Origine des pertes diélectriques

3.2.1 Deux origines distinctes

Nombre d'études sur les films minces sont conduites à basse fréquence ($f < 1$MHz) pour des raisons technologiques. Dans cette gamme de fréquences, ce qu'on appelle *pertes* est la résultante de deux phénomènes :

Les pertes par conduction statique que l'on peut évaluer en mesurant les courants de fuite. Ces effets indésirables peuvent être dus à la présence dans le réseau de défauts liés à des lacunes, à des phénomènes de conduction des courants via les joints de grains ou encore à la présence aux interfaces de zones de charges d'espace non réduites. Les deux voies d'abaissement des pertes diélectriques évoquées ci-dessus peuvent permettre de diminuer l'importance de ces phénomènes par l'introduction de barrières de conduction et de pièges à porteurs de charges libres.

Les pertes intrinsèques (déjà évoquées dans le chapitre 1) qui sont liées à la réponse du réseau en fonction de la fréquence du signal. Au-delà d'une certaine fréquence, les effets évoqués précédemment n'ont plus d'impact sur les pertes diélectriques car la fréquence du signal est supérieure à la fréquence de coupure du phénomène qui en est la cause, ce qui neutralise ses effets. Mais le fait que le matériau ne réponde que partiellement au signal provoque mécaniquement une élévation des pertes intrinsèques difficilement évitable.

3.2.2 Établissement de courants de fuite

Ces phénomènes caractérisent des pertes par conduction associées à la présence de charges et de défauts au sein du matériau. Leur présence est liée à différents mécanismes d'injection dont les principaux sont exposés ci-dessous [100].

3.2.2.1 Transfert de porteurs par effet tunnel.

Lorsque la barrière de potentiel formée par l'interface entre l'électrode métallique et le film diélectrique est fine, il existe une probabilité non nulle pour qu'un porteur de charge puisse la franchir bien qu'il n'ait pas l'énergie suffisante pour cela. Cette probabilité est une fonction exponentiellement décroissante de la hauteur de barrière :

$$J_T \propto E_i^2 \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m^*(q\phi_B)^3}}{3q\hbar E_i}\right) \tag{3.1}$$

où E_i est le champ électrique appliqué, m^* la masse effective de l'électron, q sa charge et ϕ_B la hauteur de barrière présente à l'interface entre le matériau diélectrique et l'électrode métallique.

Le processus de conduction par effet tunnel est indépendant de la température. Vu l'épaisseur des films considérés, ce mode de conduction est fort peu probable.

3.2.2.2 Transfert par effet tunnel de Fowler-Nordheim

Ce processus de conduction est assez analogue au précédent, mais il intervient lorsqu'un fort potentiel est appliqué sur la structure. Par l'effet de ce dernier, l'épaisseur de la barrière diminue du fait de la polarisation imposée, ce qui augmente la probabilité de passage du porteur de charge.

3.2.2.3 Transfert par émission thermo-ionique ou émission Schottky

Pour peu que l'énergie nécessaire pour franchir la barrière présente à l'interface ($q\phi_B$) soit largement supérieure à l'énergie d'agitation thermique (k_BT), que l'équilibre thermique soit établi et que l'existence d'un courant ne perturbe pas cet équilibre, l'expression du courant provenant de l'énergie thermique des porteurs de charge peut s'écrire :

$$J_{Th} = A^*T^2 \exp\left(\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE_i/4\pi\epsilon_i})}{k_BT}\right) \tag{3.2}$$

où ϵ_i est la permittivité du milieu, k_B la constante de Boltzmann et A^* celle de Richardson, qui s'exprime à partir de la masse effective de l'électron :

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k_B^2}{h^3} \tag{3.3}$$

Dans le cas d'électrons libres ($m^* = m_e$), elle vaut 120 A/cm^{2}K^2.

Le second terme correspond à un effet d'abaissement de barrière lié à la force image : lorsqu'un électron s'approche à une distance d de l'interface métallique, une charge positive est induite à l'intérieur du métal. La force d'attraction que subit alors l'électron se traduit par un abaissement de barrière :

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{qE_i}{4\pi\epsilon_i}} \tag{3.4}$$

3.2.2.4 Transfert par émission de Poole-Frankel

L'émission de Poole-Frankel est due à l'activation de porteurs de charge préalablement piégés dans la barrière. Ce processus est typiquement lié à la présence de défauts. Il s'enclenche par activation thermique et le porteur de charge doit franchir une hauteur de barrière qui correspond à la profondeur du puits de potentiel créé par le piège. Tout comme pour le processus d'émission thermo-ionique, la présence de la particule chargée provoque un abaissement de barrière dû à la force image. Le courant provoqué par cet effet s'écrit sous la forme :

$$J_{PF} = E_i \exp\left(\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE_i/\pi\epsilon_i})}{k_BT}\right) \tag{3.5}$$

L'application d'un potentiel déformant la barrière permet de faciliter l'activation des porteurs de charges.

3.2.2.5 Processus de conduction ohmique

A faible tension et haute température, des électrons piégés peuvent être activés thermiquement et se propager de pièges en pièges. Ce processus de conduction a une caractéristique ohmique dépendant exponentiellement de l'inverse de la température :

$$J_\Omega \propto E_i \exp\left(\frac{-\Delta E_{ac}}{k_B T}\right) \tag{3.6}$$

où ΔE_{ac} est l'énergie d'activation des électrons.

3.2.2.6 Processus de conduction ionique

La conduction ionique est analogue à un processus de diffusion. A cause de sa masse, la mobilité d'un ion est moindre que celle d'un électron. De ce fait, on peut considérer que seuls les électrons peuvent être activés suite à l'application d'un champ.

Après l'établissement d'un courant, des zones de charges d'espace positives (zones déficitaires en électrons) et négatives, génératrices de forts champs internes, vont se créer et ainsi provoquer des distorsions dans le réseau cristallin. Ceci peut être à l'origine de phénomènes d'hystérésis sur les cycles I(V). L'évolution de ce type de conduction est donnée par :

$$J_I \propto \frac{E_i}{T} \exp\left(\frac{-\Delta E_{ai}}{k_B T}\right) \tag{3.7}$$

où ΔE_{ai} est l'énergie d'activation ionique.

3.2.2.7 Effet de la zone de charges d'espace

L'introduction en faible quantité d'un élément dopant non isovalent dans la matrice d'un matériau provoque l'apparition d'une ou plusieurs charges positives ou négatives qui peuvent servir de pièges à porteurs. L'activation de ces dernières sous l'application d'un champ électrique continu provoque un courant dont l'intensité est proportionnelle au carré du potentiel V appliqué :

$$J_{SC} = \frac{9\epsilon_i \mu V^2}{8d^3} \tag{3.8}$$

où μ est la mobilité du porteur de charge et d l'épaisseur de la couche d'oxyde.

3.2.3 Détermination des mécanismes d'injection majoritaires

En utilisant les expressions théoriques ci-dessus du courant en fonction du champ électrique, il est possible dans la plupart des cas de déterminer, à partir de la variation expérimentale de ces grandeurs, le mécanisme de conduction majoritaire dans la structure.

La figure 3.1 illustre certains des mécanismes d'injection de courant développés ci-dessus à l'aide des diagrammes de bande à l'interface isolant-métal.

Comme évoqué, le dopage du matériau peut permettre de moduler les mécanismes d'injection de courant. Ce procédé et ses effets sont généralement analysés à basse fréquence. Le paragraphe suivant, par un regard sur la littérature, détaillera le rôle de certains des dopants déjà été utilisés.

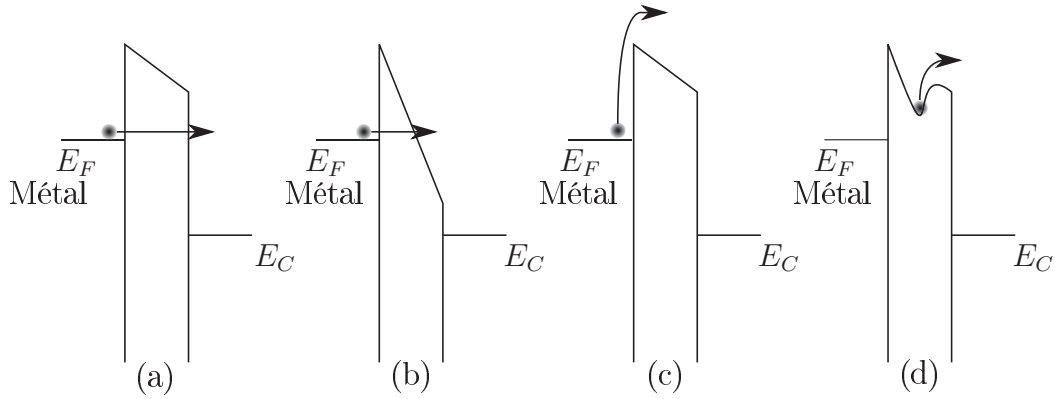


FIGURE 3.1 – Diagrammes de bandes illustrant les mécanismes d'injection de courants (a) par effet tunnel, (b) par effet tunnel de Fowler-Nordheim, (c) par émission thermo-ionique et (d) par effet de Poole-Frenkel

3.3 État des connaissances sur le dopage du BST

3.3.1 Implantation de l'élément dopant

Afin d'implanter un atome autre que le baryum, le titane ou le strontium dans le réseau cristallin du BST, il faut sélectionner judicieusement l'impureté. La structure de la maille cristalline étant du type $A^{2+}B^{4+}O^{2-}$, il n'y a que deux sites de substitution possibles, l'un bivalent (site A) et l'autre tétravalent (site B). L'incorporation du dopant se fait essentiellement sur la base de deux critères : la valence de l'élément dopant et son rayon ionique, qui en dépend.

La figure 3.2 présente l'évolution du facteur de tolérance pour l'insertion d'un ion trivalent. Dans le cas du (Ba,Sr)TiO_3, la trivalence permet l'insertion en site A ou en site B suivant la taille du rayon ionique. Dans un cristal cubique de type perovskite, les différents rayons ioniques satisfont une relation qui définit le facteur de tolérance de Goldschmidt [101].

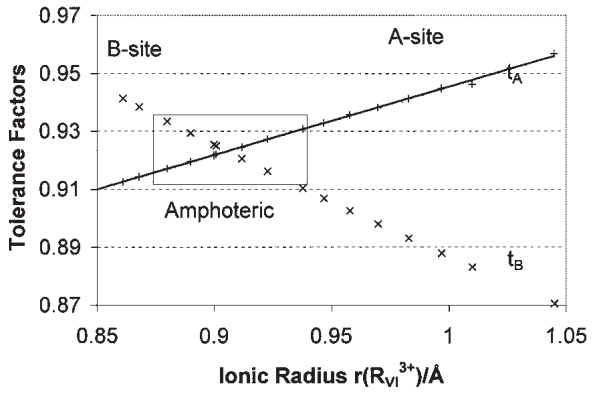


FIGURE 3.2 – Facteurs de tolérance t_A et t_B pour des ions trivalents en fonction de leur rayon ionique [101]

Les rayons des ions Ba^{2+}, Sr^{2+} et Ti^{4+} sont respectivement de 1.50 Å, 1.27 Å et 0.68 Å [102]. Dans le cas du $BaTiO_3$ pur, le facteur de tolérance vaut 1.06, ceci étant dû au fait que l'espace occupé par l'ion titane au centre de la maille est légèrement inférieur à la taille de la cavité formée par le cube et l'octaèdre d'oxygène.

La figure 3.2 met en évidence une zone pour laquelle la cristallinité du film mince est dégradée par l'ajout de dopants de rayons ioniques compris entre 0.87 et 0.94 Å. En effet, dans cette zone, les atomes sont trop gros pour se substituer au titane et trop petits pour occuper un sommet du cube de la maille.

Ainsi, un dopant trivalent dont le rayon ionique est supérieur à 0.94 Å pourra se substituer à un atome de baryum ou de strontium et un autre de même charge dont le

rayon ionique est inférieur à 0.87 Å se placera en site titane. Nous pouvons aussi conclure qu'il faut, pour un ion trivalent, un facteur de tolérance supérieur à 0.93 pour assurer le processus de cristallisation en phase perovskite du matériau.

L'état des connaissances concernant une liste non exhaustive de différents dopants couramment utilisés pour optimiser les performances du BST synthétisé en couches minces sera présenté en fonction du site de substitution de ces derniers.

3.3.2 Les dopants de type A

Les éléments dopants de type A sont au maximum trivalents et de rayon ionique supérieur à l'angström.

3.3.2.1 Le bismuth

Le dopage en bismuth du BST déposé par sol-gel a été étudié par K-T Kim et al [103]. L'ajout de ce dopant à des doses allant de 5 à 20 % n'a pas d'impact immédiatement visible sur la cristallisation des films (pas de variation de l'intensité des pics caractéristiques ni de changement d'orientation préférentielle). Néanmoins, une légère augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics permet de conclure à une diminution de la taille des grains par l'addition du dopant.

L'ajout de bismuth dans la matrice de BST permet la diminution de la densité de courants de fuite mesurée à 5V de 8.10^{-6}A/cm^2 à 5.10^{-7}A/cm^2. Une telle réduction peut s'expliquer par le fait que le bismuth agit comme un dopant de type N par suite de son aliovalence avec les ions de baryum ou strontium [104]. Le bismuth se substitue au baryum par le mécanisme de réaction suivant :

$$\begin{aligned} Bi^{2+} &\longrightarrow Bi^{3+} + e^- \\ O^{2-} &\longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \end{aligned} \tag{3.9}$$

La seconde de ces équations décrit le mécanisme de formation d'une lacune d'oxygène responsable de la production de porteurs libres, le plus souvent au voisinage de l'interface avec le platine. L'ion bismuth agit comme donneur en cédant un électron dans la matrice, ce qui prévient la formation de lacunes d'oxygène. Finalement, cela peut conduire à une réduction du nombre de porteurs d'autant plus que la charge positive du bismuth peut servir dans le même temps de piège à porteurs.

D'après ces auteurs, la réduction de la taille des grains augmente le chemin à parcourir par les porteurs de charges responsables du courant de fuite dans les joints de grain. Mais cette évolution de la microstructure provoque aussi une densification des canaux de conduction entre les grains, ce qui peut, au contraire, augmenter la densité de courants de fuite.

3.3.2.2 Le lanthane

L'ajout de lanthane dans la structure du BST déposé par MOCVD aboutit aux mêmes conséquences que pour le bismuth [105]. On observe de même un accroissement de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction avec l'augmentation de la teneur en dopant, ce qui traduit une diminution de la taille de grains. La visualisation par microscopie à force atomique de la microstructure des films confirme ce résultat. La taille de grains varie de

60 nm pour le BST non dopé à 50 pour celui contenant 1 % de lanthane, allant jusqu'à 22 nm pour le BST dopé à 10 %. Il apparaît d'après cette étude que doper le matériau à hauteur de 1 % permet déjà de limiter considérablement les pertes diélectriques tout en maintenant son accordabilité à une valeur supérieure à 10 % lors de l'application d'un champ de 200 kV/cm. En revanche, au-delà d'un taux de 5 %, le film présente une cristallisation immature ainsi que des caractéristiques électriques qui ne sont plus acceptables pour des systèmes à base de semi-conducteurs nécessitant une tension de commande inférieure à 10 V. En effet, l'accordabilité a alors été évaluée sous le seuil des 5 % sous le même champ électrique.

Cette étude montre clairement l'intérêt du lanthane dans le cadre du dopage du BST. Il suffit d'une quantité infime d'impuretés pour modifier de manière importante les propriétés du matériau.

La synthèse d'une couche mince de BST de 150 nm d'épaisseur contenant une dose variable de BST a été réalisée [1]. Le taux de lanthane, plus élevé aux interfaces, varie, dans ce cas de 1 à 5 % [106]. Il a été mis en évidence une chute de six ordres de grandeur de l'intensité des courants de fuite par rapport à une couche de BST non dopée de même épaisseur. Il apparaît alors clairement, de par la faible épaisseur des couches considérées, que le BST dopé au lanthane est fortement résistif. L'analyse de la variation des courants de fuite en statique en fonction du voltage appliqué a montré un mécanisme d'injection de Poole-Frenkel majoritaire.

3.3.2.3 Le potassium

L'ion K^+ ayant un rayon comparable à celui du Ba^{2+} (et ce, malgré la différence de valence), il se substitue naturellement compte tenu des forces coulombiennes en présence. L'introduction de cet ion dans une cible de BST à une dose de 5 % [2] produit un basculement d'orientation cristalline de (110) vers (100). Contrairement aux cas précédents, l'introduction de cet ion conduit à une augmentation de la taille de grains, ainsi que de la permittivité, mais aussi des pertes diélectriques [107]. A des concentrations supérieures, la rugosité du film augmente.

Ce résultat original a aussi été observé lors d'un dépôt par sol-gel avec un quasi doublement de la constante diélectrique lors de l'introduction de 7.5 % de potassium.

Bien qu'étant très intéressant dans l'optique de l'optimisation de la constante diélectrique, ce dopant n'est pas à préconiser en vue de l'abaissement des pertes.

3.3.3 Les dopants de type B

Dans la littérature, la plupart des dopants employés se fixent en substitution au titane. Nous allons ici décrire les effets de certains d'entre eux sur le BST.

3.3.3.1 Le chrome

Introduire cet élément dans un film mince de BST ne perturbe pas le processus de cristallisation du matériau, du moins à une teneur inférieure à 10 % [108]. D'après cette

1. Les couches ont été synthétisées par ablation laser à partir de cibles de compositions différentes par dépôts successifs sans interrompre le vide. Chaque couche mesurait 30 nm.
2. Dépôt par pulvérisation cathodique.

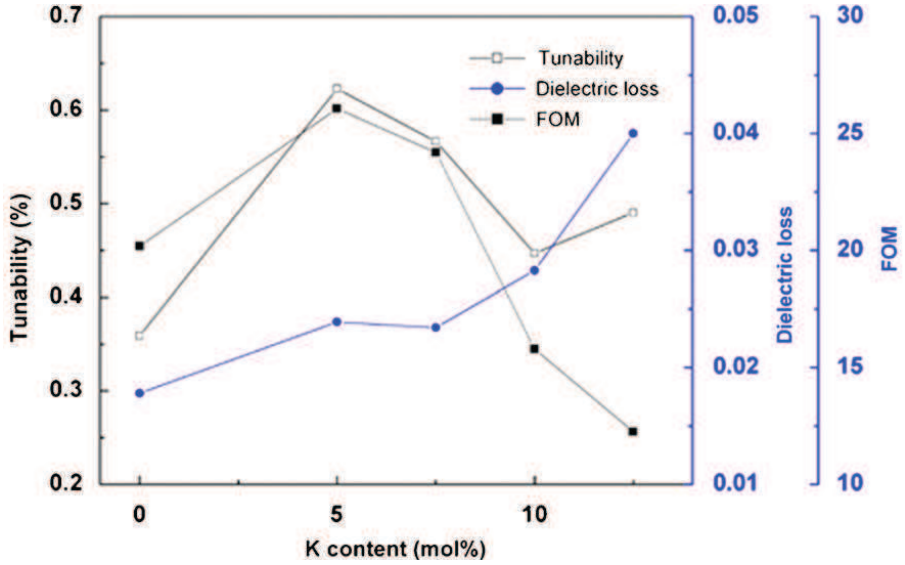


FIGURE 3.3 – Variation des propriétés électriques du BST avec le dopage en potassium [107]

étude où le BST est déposé par sol-gel, le dopage favoriserait même le processus. A la dose maximale, il apparaît un pic caractéristique d'une phase secondaire de CrO_3 à $2\theta = 25,7°$.

Le chrome a un rayon ionique comparable à celui du titane et son état d'oxydation principal est constitué de trois charges positives. Ainsi, en se substituant au titane, il prévient la réduction de celui-ci en empêchant la formation de lacunes d'oxygène. Par suite du surplus de charges positives à l'endroit du défaut, les atomes de titane, de baryum et de strontium s'écartent de leur position d'équilibre et provoquent une dilatation de la maille [109]. Ainsi, l'addition de chrome permet de diminuer les contraintes liées à la formation de lacunes d'oxygène. D'ailleurs, contrairement à ce qui est communément observé, on constate avec l'ajout de chrome une augmentation nette de la taille moyenne des grains (de 20 nm pour le BST pur à 90 nm pour celui dopé à hauteur de 5 %) et de la rugosité moyenne (respectivement de 4 à 8 nm).

Du point de vue des propriétés électriques, le BST dopé au chrome à hauteur de 5% présente à la fois une permittivité plus élevée (augmentation de 20 % pour atteindre 400) et une réduction de deux tiers de l'angle de pertes pour atteindre une valeur de 0.7 %. Le matériau se montre également agile avec une accordabilité mesurée à 47.7 % sous un champ de 500 kV/cm, ce qui se traduit par un facteur de mérite de 72.3. L'évolution de la densité de courants de fuite a aussi été mesurée : elle passe de $1,6.10^{-6}$ A/cm^2 à $5,31.10^{-8}$ A/cm^2 sous un champ électrique de 100 kV/cm.

Une autre étude effectuée sur du BST déposé par pulvérisation cathodique confirme le rôle intéressant du chrome en tant que dopant dans le BST et arrive aux mêmes conclusions, bien que les effets soient moins spectaculaires [110].

Le chrome semble donc être un élément tout à fait intéressant pouvant pallier la formation de défauts structurels dans la maille perovskite, ceci conduisant à une amélioration notoire des propriétés électriques. Néanmoins, il n'est pas conseillé de l'utiliser en pulvérisation cathodique car il serait nocif pour le bâti de dépôt [111].

3.3.3.2 Le magnésium

Le magnésium est un dopant accepteur permettant de réduire le nombre de charges libres. D'après Yoon et al [43], le remplacement de l'atome de titane par celui de magnésium est décrit par l'équation suivante :

$$MgO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Mg_{Ti}^{2+} + O_2 \tag{3.10}$$

Cette substitution est rendue possible grâce à la taille similaire des rayons ioniques ($R_{Mg^{2+}} = 0.65$ Å et $R_{Ti^{4+}} = 0.68$ Å). Un doute subsiste à ce propos à cause de l'existence du titanate de magnésium qui prouve que la substitution en site A est aussi possible. Mais les rayons ioniques du baryum et du strontium sont de l'ordre du double de celui du magnésium. Différentes quantités d'acétate de magnésium ont été introduites dans du BST déposé par sol-gel avec des concentrations allant de 5 à 20 %, ceci dans l'optique d'établir une structure multicouche permettant de localiser le BST dopé au niveau de l'interface avec les électrodes de platine. D'après cette étude, une phase secondaire de $MgTi_2O_5$ apparaît dans les phases cristallines des films contenant plus de 10 % de magnésium à des angles de 25.2° et 47.3°.

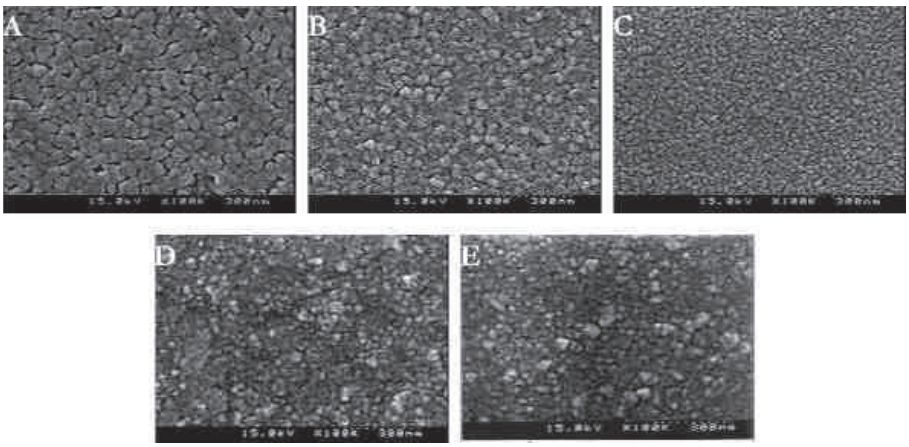


FIGURE 3.4 – Microstructure du BST déposé par sol-gel en fonction de l'ajout en magnésium : 0 % (A), 5 % (B), 10 % (C), 15 % (D) et 20 % (E) [43]

La figure 3.4 illustre l'évolution de la microstructure des films de BST avec l'ajout d'acétate de magnésium dans les précurseurs. Nous pouvons distinguer deux phases. Dans un premier temps, la taille de grains diminue pour des teneurs en magnésium de 5 à 10% par rapport à la composition de référence non dopée, puis celle-ci laisse place à une phase bimodale où des grains de $MgTi_2O_5$ se ségrègent de la phase de BST dopée. Nous voyons en effet deux populations de grains de tailles différentes et contrastées.

L'ajout de magnésium permet donc de réduire d'un facteur supérieur à 100 la densité de courants de fuite dans la structure avec la dose optimale de 10 %. A une concentration supérieure, cette densité augmente. L'hypothèse avancée est celle d'une cristallisation immature due à la présence d'une phase secondaire de $MgTi_2O_5$. Une structure multicouche a ensuite été étudiée à partir de BST dopé à 10 % en magnésium situé aux interfaces, d'épaisseur variable. Cette approche démontre clairement un intérêt en vue de la réduction des niveaux de courants de fuite de 3.10^{-7} A/cm^2 à 8.10^{-8} A/cm^2 sans abaissement de la permittivité diélectrique tant que l'épaisseur de la couche de BST dopée ne dépasse

pas 70 nm. Ainsi, l'émission thermo-ionique diminue suite à la réduction du nombre de porteurs libres aux interfaces.

D'autres études mènent aux mêmes conclusions. Dans le cas de la synthèse de BST dopé par pulvérisation cathodique, on constate la présence d'une phase secondaire de MgO dès l'addition du dopant [102] ou, du moins, à une concentration supérieure à 5 % [112]. L'addition de magnésium à une teneur de 5 % permet de diminuer les courants de fuite par le mécanisme de captation des porteurs libres [102][113].

3.3.3.3 Le manganèse

L'addition de manganèse dans le BST a des effets semblables à celle de magnésium. Sa substitution en site titane à une dose inférieure à 5 % permet une diminution d'un facteur 100 de la densité de courants de fuite [114][115].

D'autre part, la cristallisation du BST est facilitée par l'ajout de manganèse [40][114]. Un phénomène similaire a été observé dans le cas du BST dopé à l'or. A faible dose, l'or s'incorpore sous forme de clusters distincts des grains de BST. Leur présence permet une meilleure amorce du processus de cristallisation [116], ce qui peut s'expliquer par les différences de température de fusion. Celle de l'or est de 1064°C contre 1650°C pour le titanate de baryum et 2080°C pour le titanate de strontium. L'ajout d'or dans le matériau permet donc l'abaissement de sa température de fusion, ce qui autorise sa cristallisation à plus basse température. Au-delà de 3 %, les clusters d'or provoquent une contrainte qui détériore la croissance du film ainsi que ses performances électriques.

Dans le cas de BST déposé par ablation laser sur des électrodes de $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$, il a été montré par microscopie micro-onde à balayage (fréquence appliquée de 2.48 GHz) que le dopage du BST à 2 % permettait une meilleure homogénéité des performances électriques du film mince, comme on peut le voir sur la figure 3.5.

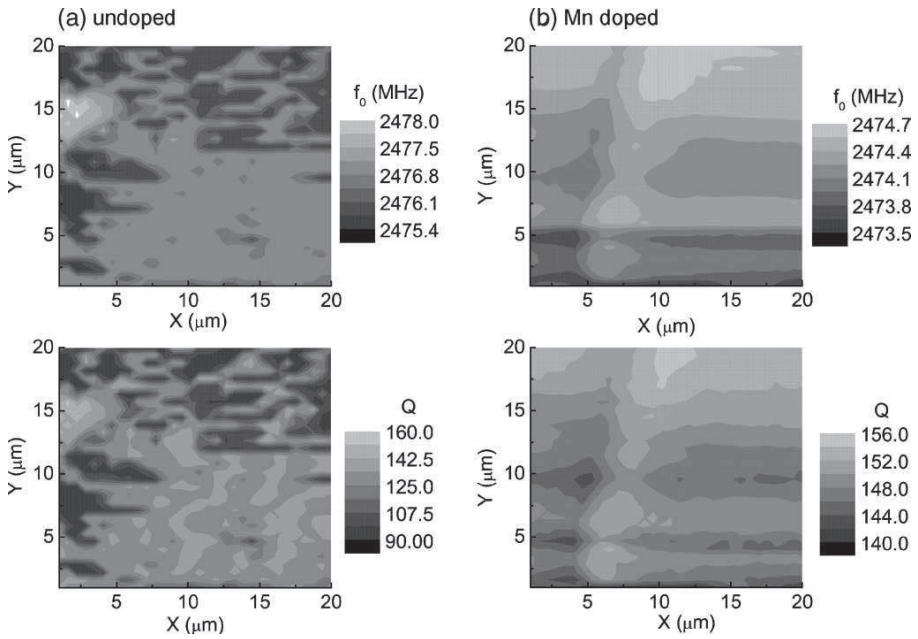


FIGURE 3.5 – Facteur de résonance et facteur de qualité du BST non dopé (a) et dopé à 2 % (b) en manganèse mesurés par microscopie micro-onde à balayage [114]

3.3.3.4 Le tungstène

Le tungstène a un rayon ionique proche de celui du titane. Par contre, étant donné sa charge, cet ion est un dopant de type N (W^{6+}). Les électrons en excès contribuent à la diminution de la concentration des lacunes d'oxygène qui entraîne une réduction de la taille de la maille de BST. L'effet bénéfique de ce dopage n'est visible qu'à très faible dose (1 %) [117]. En effet, l'accordabilité du film chute déjà de moitié dès l'introduction de ce dopant à 1 %.

3.3.3.5 Le nickel

Le nickel est un dopant accepteur tout comme le magnésium ou le manganèse. Son incorporation produit les mêmes effets (diminution du nombre de porteurs de charge dans le réseau, augmentation de la hauteur de la barrière Schottky). L'introduction de 1 % de nickel permet d'optimiser le facteur de mérite [118].

3.3.3.6 Le zirconium

L'ion zirconium est de même charge que celui du titane mais de rayon assez largement supérieur (84 pm contre 68 pm) et proche de la limite d'incorporation (voir la figure 3.2). L'addition du dopant agit uniquement sur le stress élastique. L'augmentation de sa teneur provoque une diminution de la taille de grains.

La diminution de la taille des cristallites inhibe la formation de larges domaines de polarisation. La polarisation de saturation diminue donc avec l'accroissement du ratio Zr/Ti.

3.3.3.7 Le fer

L'introduction de l'ion Fe^{3+} – de rayon légèrement inférieur à celui du titane – provoque une légère contraction de la maille perovskite. Cette observation est avérée aussi bien pour du BST déposé par sol-gel [119] que par ablation laser [120]. L'ajout d'oxyde de fer dans le BST produit la réaction suivante :

$$BaO + Fe_2O_3 \longrightarrow Ba^{2+}_{Ba^{2+}} + 2Fe^{3+}_{Ti^{4+}} + 4O + V_O \tag{3.11}$$

D'après l'équation ci-dessus, l'incorporation de l'oxyde de fer dans le BST provoque l'apparition d'une lacune d'oxygène mais, d'autre part, le caractère trivalent de l'ion fer inhibe la formation de nouveaux porteurs de charges. Il apparaît d'après l'étude du BST déposé par sol-gel [119] que l'addition de fer améliore aussi l'agilité du film en dépit de la réduction de la taille de grains estimée à 25 % suite à l'addition de 2 % de dopant. En effet, l'accordabilité du matériau passe dans ce cas de 40 à 45 % sous un champ électrique de 400 kV/cm à une fréquence de 10 kHz. Ceci a également été observé avec d'autres études portant sur le dopage du BST.

L'amélioration de l'accordabilité par l'ajout de fer reste limitée et n'est pas forcément vérifiée, en tout cas concernant l'étude du BST déposé par ablation laser [120]. A faible dose (inférieure à 0.3 % molaire), l'ajout de fer ne diminue pas l'agilité du film, mais permet la diminution des pertes diélectriques via l'abaissement de la densité de courants de fuite (atténuation d'un facteur 10).

Nous pouvons donc finalement conclure qu'à faible concentration, la substitution de l'atome de titane par celui de fer permet de mieux contrôler la densité de courants de fuite

en limitant celle de porteurs libres, tout en conservant l'agilité du film. Cela contribue donc à une optimisation du facteur de mérite. De plus, le dopage contribue aussi à réduire la taille des grains.

3.3.3.8 Le cobalt

L'addition de cobalt à du BST déposé par sol-gel provoque aussi une réduction de la taille des grains, ce qui conduit à une diminution de la permittivité ainsi que des propriétés ferroélectriques du film.

Par suite du caractère bivalent de l'ion de substitution, une lacune d'oxygène induite a tendance à apparaître, de manière à équilibrer les charges dans la maille. Une telle configuration tend à favoriser en énergie la structure cubique [121]. Ceci peut permettre d'expliquer le décalage du maximum de permittivité vers les plus basses valeurs.

Mais la conséquence la plus remarquable de l'ajout de ce dopant est l'apparition de propriétés ferromagnétiques du BSTC lorsque la proportion molaire du cobalt est de 3 % (en témoigne la présence du cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique) [122][123].

3.3.4 Influence de l'enrichissement en titane

Comme nous venons de le constater dans cette synthèse, l'incorporation des éléments dopants dans la matrice de BST n'est effective que pour des faibles valeurs de dopage (en général inférieures à 5 %). Au-delà, il se peut qu'un phénomène de ségrégation se produise. Les dopants ne pouvant plus être incorporés dans le BST à cause d'un stress induit trop important ou bien d'un environnement électronique défavorable, s'agglomèrent sous la forme de phases secondaires ($MgTi_2O_5$ dans le cas du magnésium, ou CrO_3 dans le cas du chrome). On retrouve ces phases autour des grains, donc au sein même des joints de grains.

Il n'est pas sûr que le titane se trouvant dans les joints de grains soit dioxydé. En effet, l'oxyde de titane est souvent désigné par TiO_x dans la littérature. En cas de non respect de la valence, cette forme d'oxyde peut devenir conductrice. Sa présence dans les joints de grain peut alors créer des chemins de conduction pour la propagation de courants de fuite.

Une étude portant sur la synthèse de BST enrichi en titane en abaissant la pression de dépôt montre néanmoins son intérêt en termes de réduction des pertes diélectriques et d'augmentation du champ de claquage lors des mesures C(V), sans pour autant donner d'interprétation physique liée à la croissance de la couche qui permettrait d'expliquer cette amélioration [124]. Une hétérostructure formée de BST enrichi en titane de 5 nm aux interfaces avec les électrodes de platine a été réalisée en faisant varier la pression dans la chambre de dépôt. Il en résulte aussi une augmentation du champ de claquage sans détérioration de l'accordabilité de la couche [125].

De manière similaire à celle de l'incrustation d'or dans la couche mince de BST, l'ajout de titane supplémentaire peut influer sur la cristallisation des couches. La température de fusion du dioxyde de titane étant inférieure d'environ 200°C à celle du titanate de strontium (majoritaire dans le film par rapport au titanate de baryum), l'excès de titane contribue alors à abaisser la température de fusion de l'ensemble de la couche.

3.3.5 Bilan

3.3.5.1 Résumé

Cette revue bibliographique a permis d'établir quelques résultats importants. Plusieurs caractéristiques physico-chimiques des éléments dopants permettent de définir leur fonction au sein d'une matrice de BST. Parmi elles, trois sont essentielles :

Le rayon ionique : il doit être relativement proche de ceux des éléments constitutifs du BST. Cela influe sur le niveau de tolérance du matériau par rapport au dopage.

La charge de l'ion de substitution : l'élément dopant doit être aliovalent pour servir de dopant de type N (donneur) ou P (accepteur) dans l'optique de réduire les pertes. Une différence de charge trop importante peut engendrer des défauts au sein du film (lacunes d'oxygène notamment).

La concentration du dopant : afin de pouvoir améliorer les performances électriques du film (optimisation du facteur de mérite), elle doit la plupart du temps rester inférieure à 5 %. A trop grande concentration, il y a de forts risques d'atteindre la limite de solubilité, ce qui provoquerait la formation de phases secondaires lors de la cristallisation du film. Ceci est alors critique, surtout en termes de permittivité et d'agilité. Il se peut même que, par la présence d'un trop grand nombre de défauts structurels liés à un stress important, les pertes diélectriques réaugmentent.

3.3.5.2 Tableau de synthèse

Dopant	Site	Déposition	Elec. inf	Intrv (%mol)	Taux dopage optimal (%)	$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{dop}}$	$\frac{tan\ \delta_0}{tan\ \delta_{dop}}$	$\frac{I_{F_0}}{I_{F_{dop}}}$ à 200kV/cm	$\frac{FOM_0}{FOM_{dop}}$	But	Ref
Bi	A	Sol Gel	Pt	[0 ;20]	10	1.08	2.5	26.6	0.83	I_F	[103]
La	A	MOSD	Pt	[0 ;10]	1	1.59	1.31	nc	1.76	tan δ	[105]
	A	PLD	Pt	[0 ;5]	graduel	>1.17	nc	10^6	NC	I_F	[106]
K	A	Sputtering	Pt	[0 ;12.5]	5	0.46	0.75	NC	0.75	FOM	[107]
	A	Sol gel	Pt	[0 ;20]	7.5	0.6	0.96	NC	0.6	FOM	[46]
Cr	B	Sol gel	Pt	[0 ;5]	5	1.4	2.76	21.8	**0.27**	FOM	[108]
	B	Sputtering	Pt	[0 ;10]	5	0.9	2	nc	0.52	FOM	[110]
Mg	B	MOSD	Pt	[0 ;20]	5	1.17	1.85	1.53	0.88	tan δ	[113]
	B	Sol Gel	Pt	[0 ;20]	10	1.53	1.5	25	nc	I_F	[43]
	B	PLD	LSMO	[0 ;2]	2	0.82	2.34	227	0.27	I_F	[114]
Mn	B	Sputtering	Pt	[0 ;3]	3	1.17	nc	60	nc	I_F	[115]
	B	Sputtering	LCMO	[0 ;3]	3	0.83	6.1	100	0.2	I_F	[40]
Zr	B	Sol Gel	Pt	[0 ;20]	10	1,25	nc	Nc	nc	Capteur NH_3	[126]
W	B	Sputtering	LNO	[0 ;3]	1	1.4	4.7	0.5	0.65	tan δ	[117]
Ni	B	Sputtering	LSCO	[0 ;5]	1	1.24	1.6	0.5	0.76	tan δ	[118]
Fe	B	Sol gel	Pt	[0 ;2]	2	1.88	1.4	10	0.73	FOM	[119]
	B	PLD	Pt	[0 ;1]	0.3	1.29	2	5	0.5	FOM	[120]
Co	B	Sol gel	Pt	[0 ;10]	5	1,49	1,53	1250 (à 280 kV/cm)	0,71	M(H)	[122]
Pt	–	Sputtering	Pt	[100 ;136]	136	3,46	3,82	nc	0,24	FOM	[124]

TABLEAU 3.1 – Synthèse des propriétés électriques du BST dopé en fonction du type d'élément ajouté

Le tableau 3.1 synthétise l'apport des différents dopants listés ci-dessus. Nous avons choisi de nous concentrer sur l'étude de trois d'entre eux : le BST riche en titane, le dopage en magnésium (site B) et le dopage en lanthane (site A). Intrv (% mol) donne l'intervalle du pourcentage molaire de l'élément dopant étudié, $I_F/I_{F_{dop}}$ le gain mesuré en termes de courants de fuite grâce au dopage pour la dose optimale, et FOM/FOM_{dop} le gain en terme de facteur de qualité.

3.4 Croissance du BST dopé

3.4.1 Influence du taux de titane dans le BST

Comme nous venons de le constater dans l'étude bibliographique, la proportion de titane dans le film par rapport aux espèces de site A semble être une première voie prometteuse d'abaissement des pertes. Nous avons dans un premier temps vérifié que cet enrichissement en titane pouvait être contrôlé par la pression de dépôt. Les résultats de cette analyse ne sont toutefois que qualitatifs. En effet, pour des raisons de coût, aucune mesure de composition chimique par RBS n'a été effectuée sur ces films . Nous avons donc finalement opté pour l'approche consistant à enrichir la cible en oxyde de titane en introduisant celui-ci en poudre, en proportions stœchiométriques, dans la barbotine utilisée pour presser les cibles.

3.4.1.1 Évolution du processus de cristallisation

Pour l'ensemble des dépôts, la température lors de la croissance des films est fixée à 700°C. Deux types d'électrodes (Pt et $LaNiO_3$) ont été utilisés lors d'une première série de dépôts enrichis en titane entre 5 et 20 %. Par la suite, du BST déposé sur platine a été synthétisé avec de plus faibles taux d'enrichissement.

Les figures 3.6 et 3.7 montrent l'état cristallin des films issus des différents dépôts suivant les types d'électrodes utilisés. Concernant les dépôts sur platine, nous n'observons pas d'évolution de l'état de cristallisation pour un enrichissement en titane inférieur à 5 %. Les films sont orientés suivant les directions (100) et (110), tout comme l'échantillon de référence. Au-delà de ces taux apparaît une nette évolution du processus. Le BST s'oriente alors suivant la direction (111) aux dépens de l'orientation (100) (BST enrichi à 10 %) puis de l'orientation (110) (BST enrichi à 20 %). Ce basculement de l'orientation préférentielle à forte concentration de dioxyde de titane peut s'expliquer par une diminution de la température de fusion du matériau qui facilite la cristallisation. Il est à noter que même à la plus forte concentration, nous n'observons pas la formation d'une phase secondaire liée à une concentration excessive de l'élément ajouté.

La comparaison avec les échantillons de BST déposés sur $LaNiO_3$ (LNO) nous permet de mieux comprendre ce phénomène de basculement. Le LNO est orienté (100) sans phase parasite. Malgré la différence de maille, le BST suit l'orientation imposée par la couche inférieure lors de sa croissance. L'intensité relative des pics de BST par rapport à ceux des substrats augmente considérablement avec l'enrichissement en titane. Celui-ci permettrait donc d'augmenter l'impact de l'orientation cristalline du substrat sur celle du film mince diélectrique. Ce résultat est analogue à ce qui a été observé pour le dépôt de BST sur platine avec une couche tampon de TiO_x de faible épaisseur (5 nm). L'addition de cette couche permet d'accroître le nombre de sites de nucléation pour le BST et favorise sa

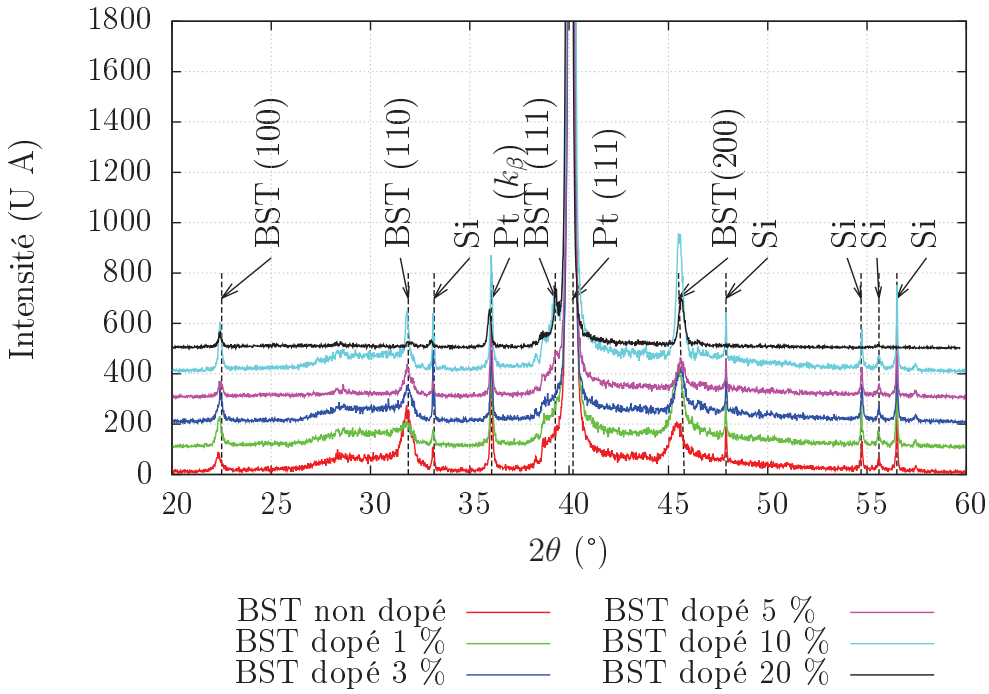


FIGURE 3.6 – Évolution de l'état cristallin des films minces de BST déposés sur platine en fonction de l'ajout de TiO_2 à la cible

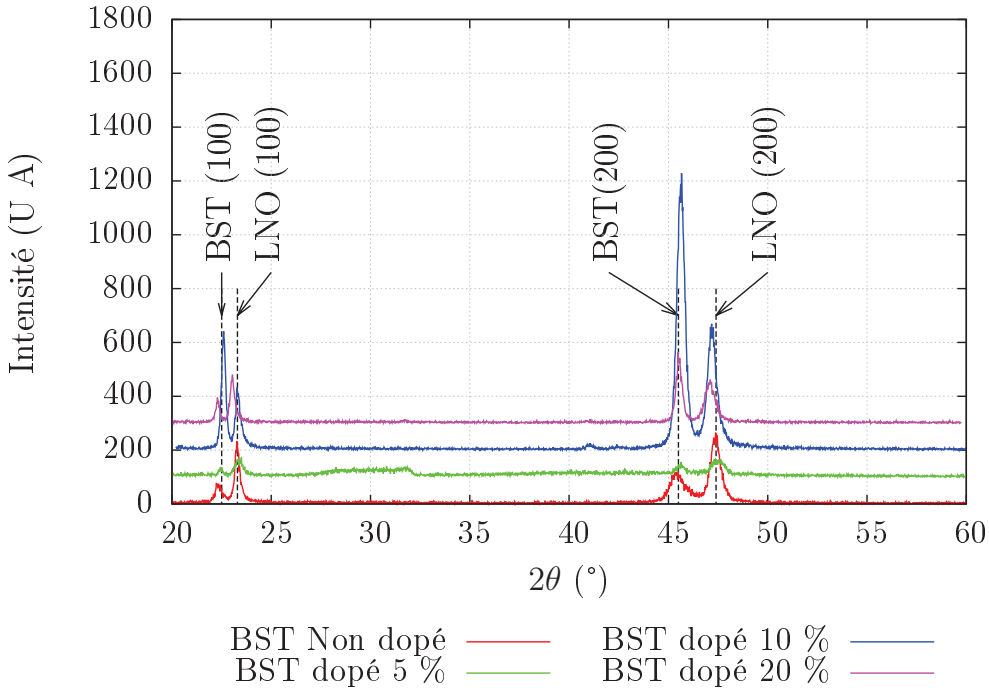
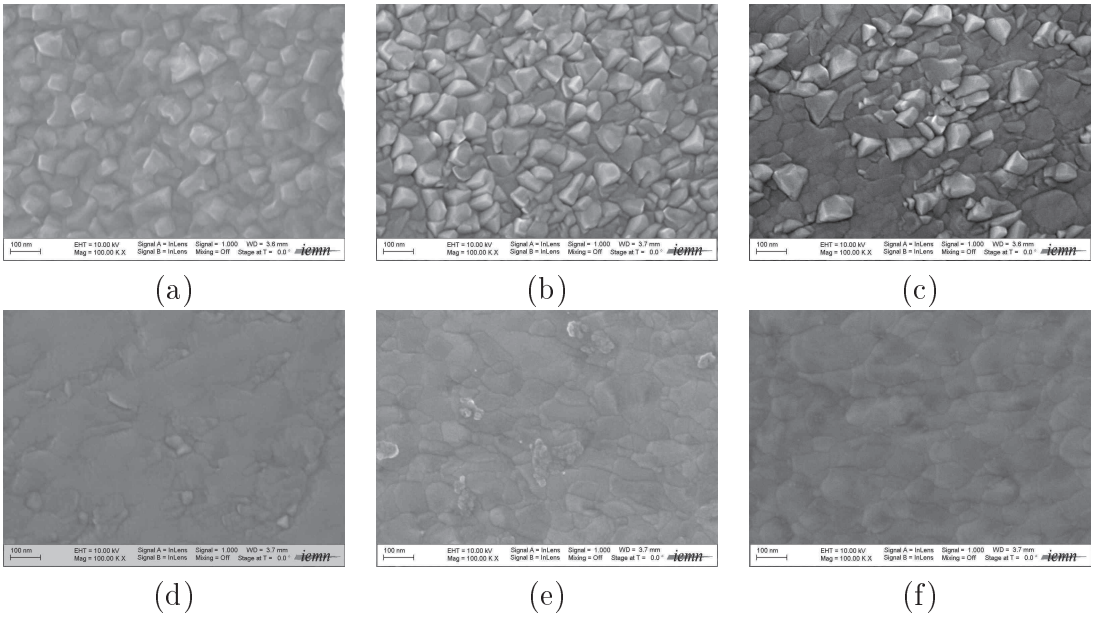


FIGURE 3.7 – Évolution de l'état cristallin des films minces de BST déposés sur $LaNiO_3$ (LNO) en fonction de l'ajout de titane

croissance suivant la direction donnée par l'orientation de la couche de platine (électrode inférieure) [127]. Cet effet n'est en revanche pas toujours observé, comme le montre l'étude de l'impact de la pression de dépôt sur la croissance des films, dans laquelle il apparaît

au contraire que les films les plus riches en titane sont moins bien cristallisés [124].

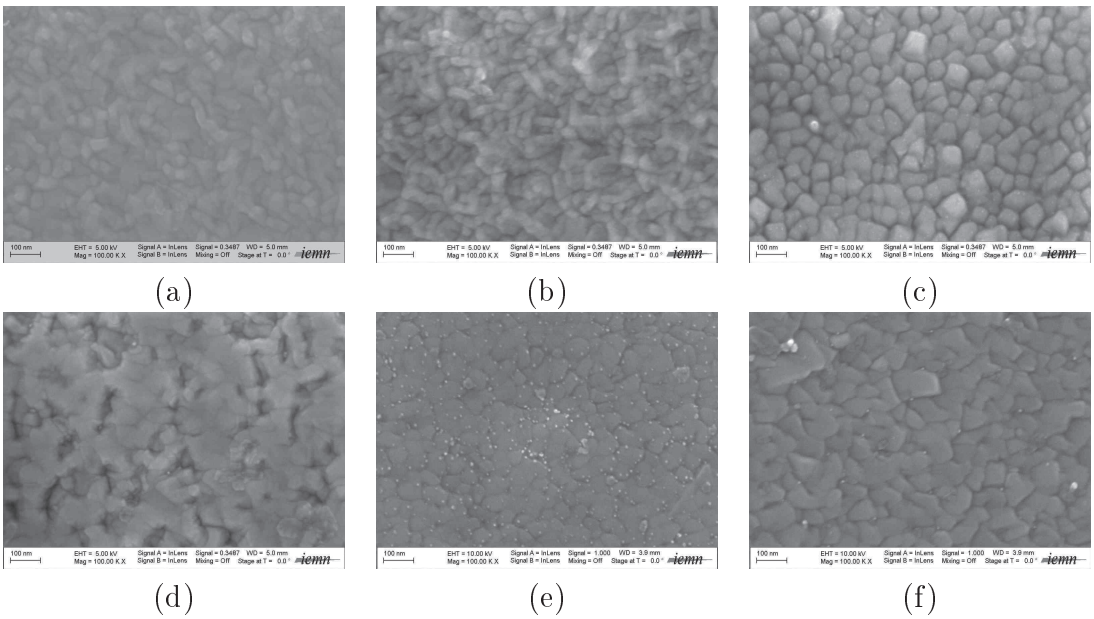
3.4.1.2 Évolution de la microstructure



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

FIGURE 3.8 – Évolution de la microstructure des échantillons de BST enrichis en titane sur platine. BST non enrichi (a), +1 % (b), 2.5 % (c), 5 % (d), 10 % (e), 20 % (f)



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

FIGURE 3.9 – Évolution de la microstructure des échantillons de BST enrichis en titane sur $LaNiO_3$. BST non enrichi (a), +1 % (b), 2.5 % (c), 5 % (d), 10 % (e), 20 % (f)

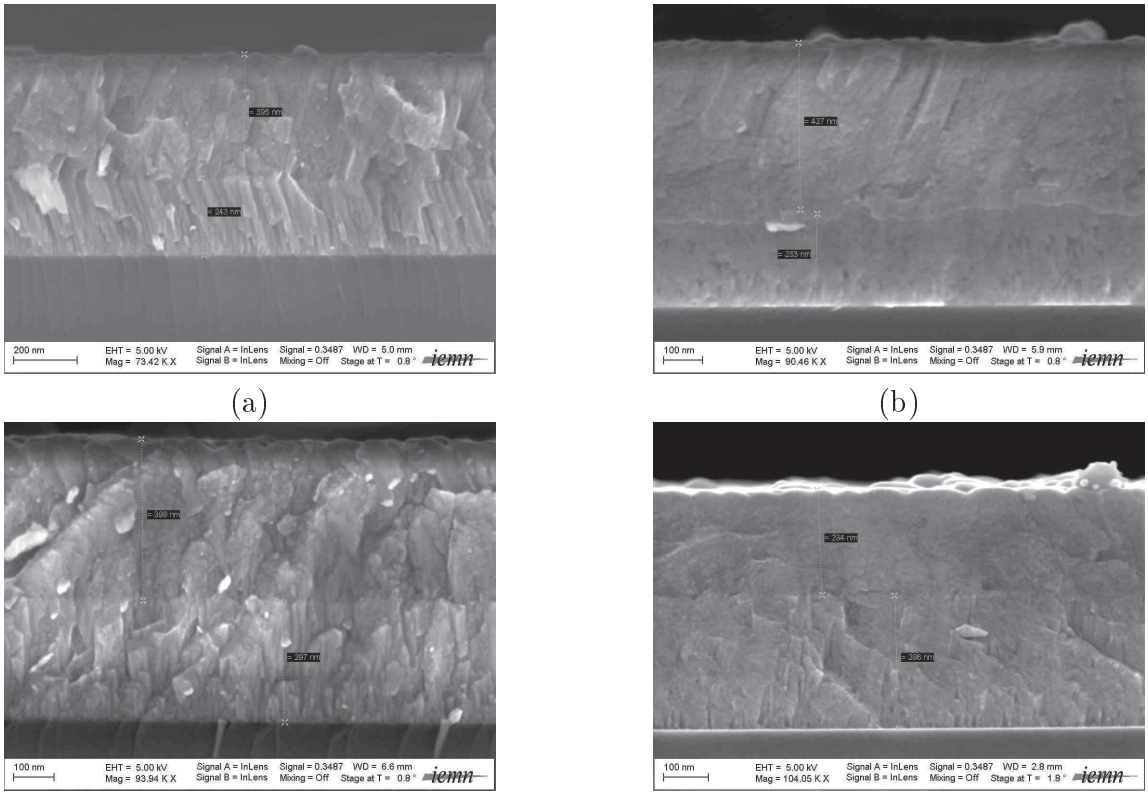


FIGURE 3.10 – Vue en coupe des des échantillons de BST enrichis en titane sur $LaNiO_3$. BST non enrichi (a), +1 % (b), 2.5 % (c), 5 % (d)

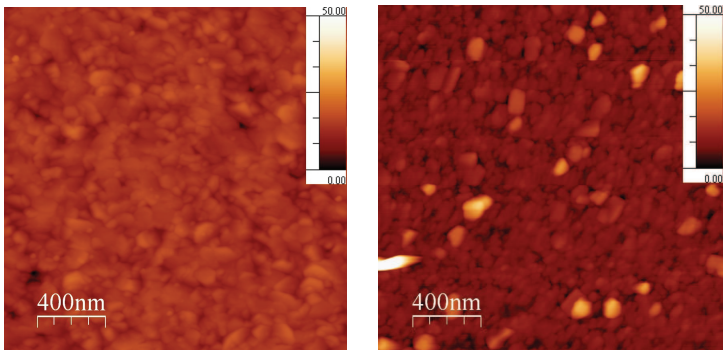
Les figures 3.8 et 3.9 présentent l'évolution de la microstructure du BST déposé respectivement sur platine et sur LNO. Sur platine, la structure granulaire est la plus fortement marquée sur l'échantillon contenant 1 % de titane en excès. La surface du film est de plus en plus lissée à mesure de l'enrichissement.

Pour les échantillons de LNO, nous voyons sur l'échantillon de référence des grains de forme rectangulaire. La microstructure semble évoluer de la même manière que sur platine, à savoir que la structure granulaire est la mieux définie pour un dopage à 1 %. Ensuite, nous avons un lissage. La taille des grains ne semble pas évoluer de manière significative.

Afin d'évaluer l'épaisseur des films de BST déposés sur LNO, les échantillons ont été clivés et leur section observée au MEB. Les clichés des échantillons dont l'enrichissement en titane est inférieur à 5 % sont présentés sur la figure 3.10. Il est parfois difficile de distinguer clairement l'interface entre l'électrode d'oxyde et le matériau diélectrique. Néanmoins, l'épaisseur de ces films est sensiblement égale à celle des films de BST déposés sur platine.

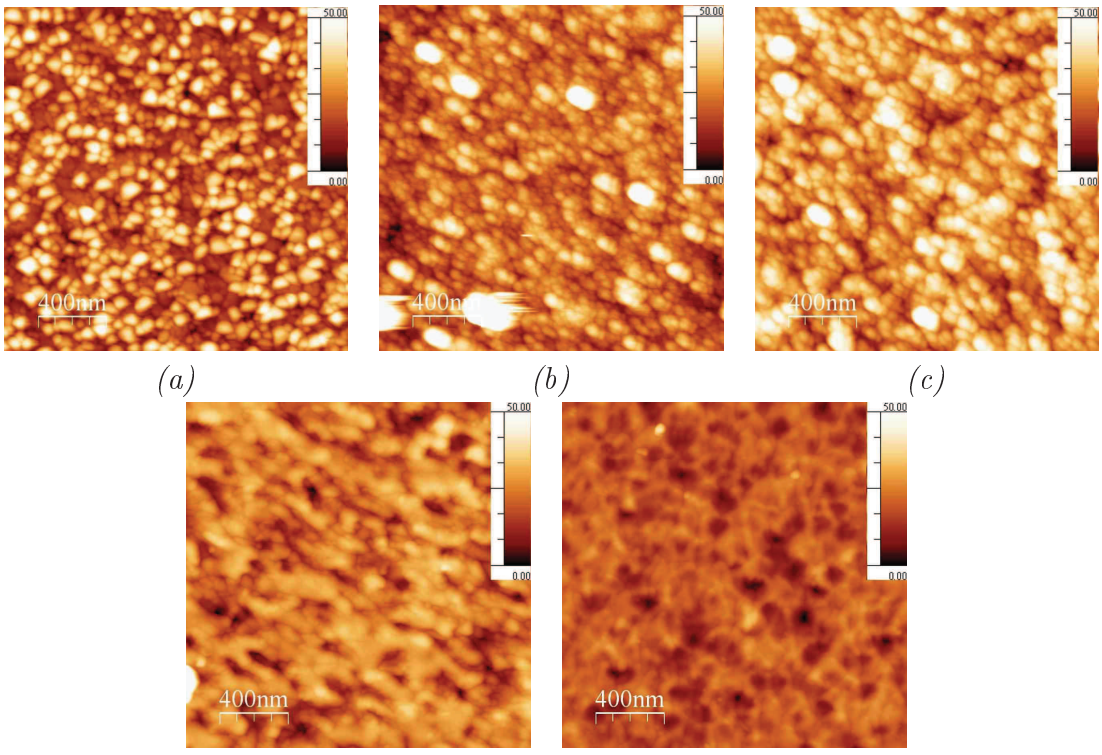
3.4.1.3 Évaluation de la taille moyenne des grains et de la rugosité

Afin de mesurer plus précisément la taille des grains et de pouvoir estimer mathématiquement l'évolution de la rugosité des films, une analyse topographique par microscopie de champ proche (AFM) a été effectuée sur chacun d'entre eux.



(a) *(b)*

FIGURE 3.11 – Topographie AFM d'une électrode de platine *(a)*, de LNO *(b)*



(a) *(b)* *(c)*

(d) *(e)*

FIGURE 3.12 – Évolution de la topographie du BST *(a)* de référence, *(b)* enrichi à 1 %, *(c)* à 3, *(d)* à 5 et *(e)* à 20 % en titane déposé sur électrode de platine

La figure 3.11 présente la topographie d'une électrode de platine et d'une électrode de LNO. Dans les deux cas, l'électrode est de structure granulaire et faiblement rugueuse.

La figure 3.12 présente l'évolution de la topographie des dépôts de BST sur platine. L'échelle de couleur rendant compte des différences de hauteur est identique sur toutes les images. Comparativement à la surface de l'électrode nue, celle des échantillons de BST a un aspect beaucoup plus rugueux. Avec un ajout de titane inférieur à 5 %, la rugosité des films semble augmenter (présence de grains de taille importante et image contrastée). Pour un taux d'enrichissement supérieur à 5 %, la rugosité d'ensemble paraît diminuer légèrement en dépit de la présence de grains de taille toujours importante.

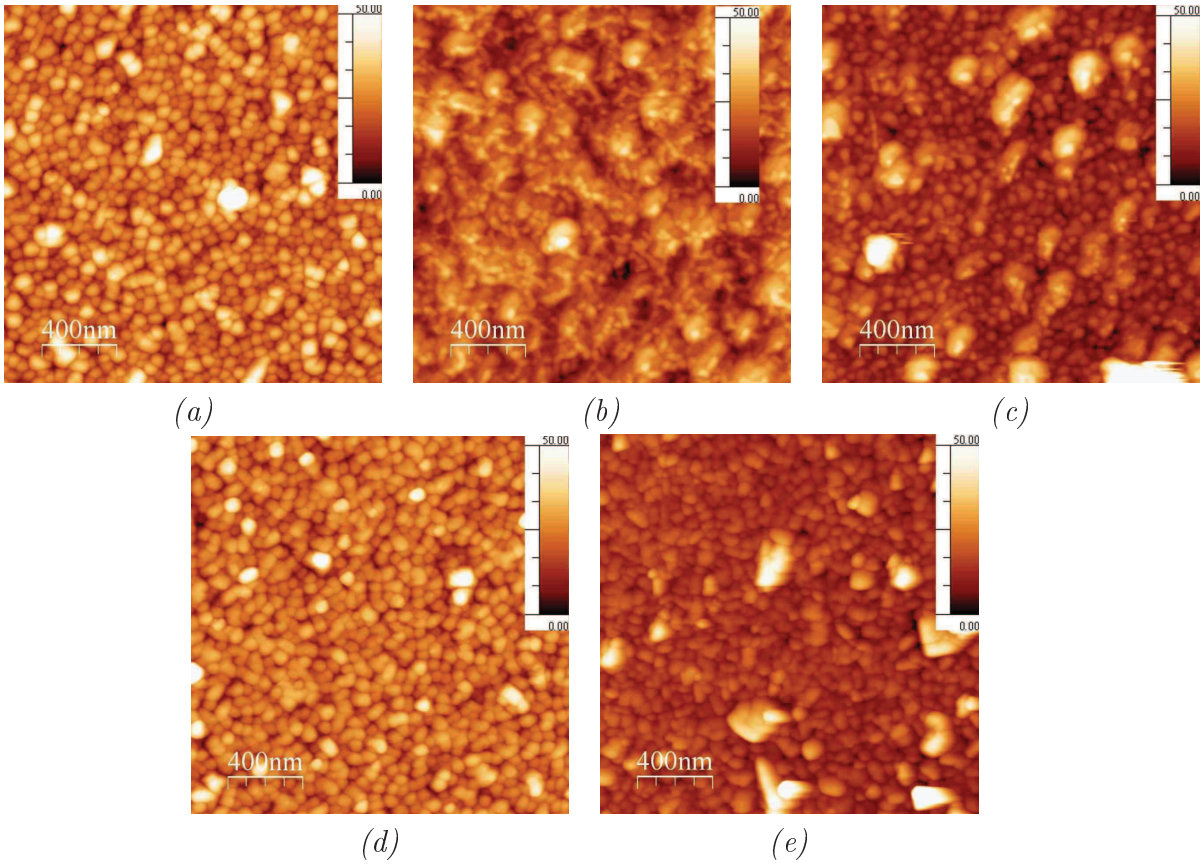


FIGURE 3.13 – Évolution de la topographie du BST *(a)* de référence, *(b)* enrichi à 1 %, *(c)* à 3, *(d)* à 5 et *(e)* à 20 % en titane déposé sur électrode de $LaNiO_3$

L'évolution de la topographie du BST déposé sur LNO (figure 3.13) semble peu influencée par l'addition de titane. Nous pouvons constater qu'avec 20 % de titane supplémentaire (figures 3.12 et 3.13 (e)), des grains d'environ 200 nm sont présents quel que soit le type d'électrode inférieure. Il est difficile de conclure quoi que ce soit en ce qui concerne une éventuelle modification locale de la composition chimique. Avec un ajout de 20 % de titane, on pourrait supposer qu'une partie se ségrège.

La figure 3.14 présente l'évolution de la rugosité moyenne des films minces de BST enrichis en titane. Dans tous les cas, ces films présentent des aspérités parfois importantes, ce qui complique la comparaison des différents dépôts. La rugosité est évaluée statistiquement à partir de la topographie des échantillons. Les courbes en trait plein correspondent à l'évaluation de la rugosité de l'intégralité de la surface balayée par la pointe tandis que les courbes en pointillé ne prennent en compte que la gaussienne de la

distribution topographique de la surface. Pour ce faire, on cherche à minimiser le kurtosis de la distribution contenant tous les points de mesure. Les zones de plus grandes altitudes sont alors exclues.

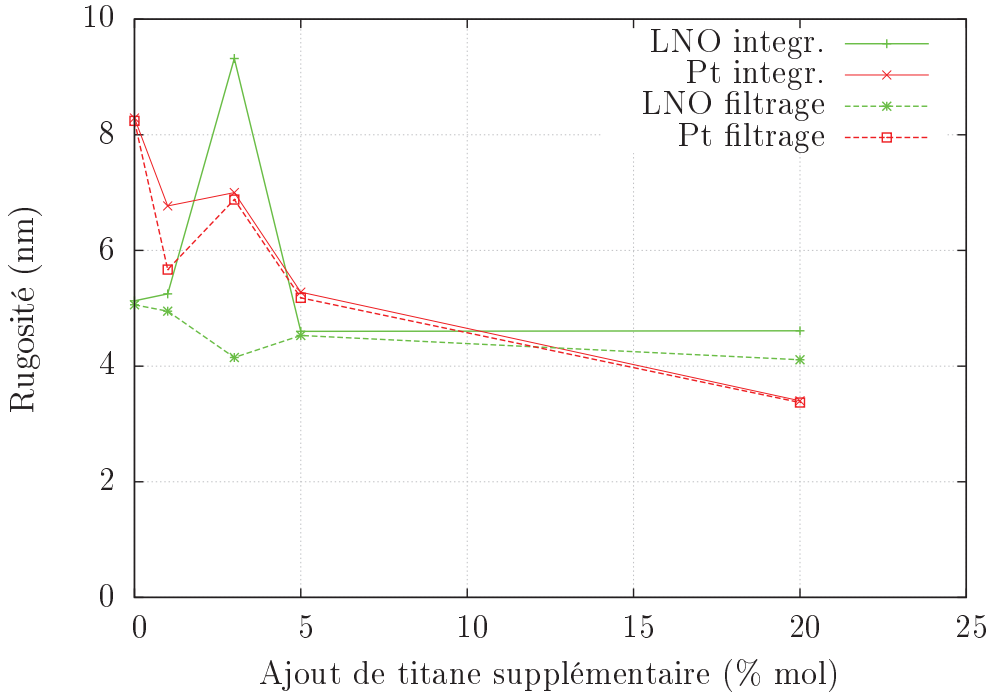


FIGURE 3.14 – Évolution de la rugosité moyenne des films en fonction de l'ajout de titane

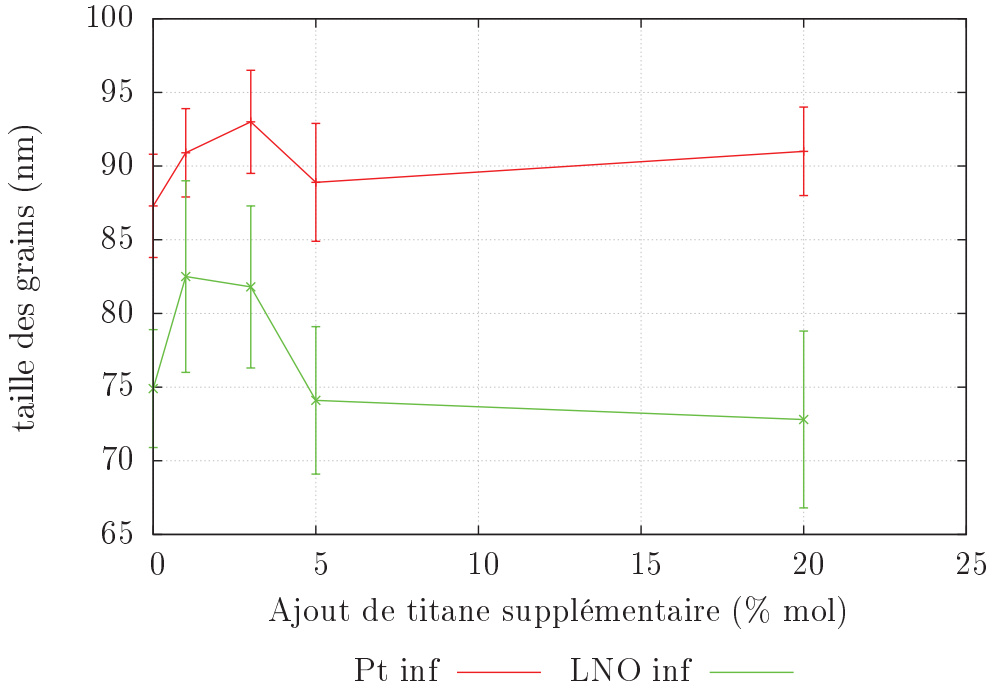


FIGURE 3.15 – Évolution de la taille moyenne des grains en fonction de l'ajout de titane

La rugosité moyenne des échantillons de BST déposé sur LNO est quasi constante quel

que soit l'ajout de titane. L'échantillon contenant 3 % de titane supplémentaire apparaît anormalement rugueux. Concernant le BST déposé sur platine, on constate que l'ajout de titane diminue nettement sa rugosité. La topographie paraît beaucoup plus homogène, ce qui joue globalement sur la mesure de rugosité.

La figure 3.15 présente, estimée grâce à la topographie AFM, l'évolution de la taille moyenne des grains des échantillons sur les deux types d'électrodes. Elle a été évaluée à partir de la mesure de la densité de grains par micron carré. En dépit du changement de composition, on ne voit pas d'évolution notoire de la taille des grains.

3.4.1.4 Mesure de la composition chimique par RBS

Afin de mesurer expérimentalement la composition chimique des films de BST enrichis en titane, l'échantillon de référence ainsi que ceux contenant 1 et 5 % de titane supplémentaire ont été analysés par RBS suivant la méthodologie décrite dans l'annexe B. Au regard des performances électriques obtenues, seuls les échantillons contenant de faibles taux de titane ajouté ont été analysés par cette technique. Le tableau 3.2 résume les résultats.

	Ba	Sr	Ti
Référence	29 %	71 %	98 %
BST + 1 % Ti	29 %	71 %	103 %
BST + 5 % Ti	29 %	71 %	106 %

Tableau 3.2 – Taux de baryum, strontium et titane trouvés dans les films enrichis en titane (de 1 à 5 %)

Nous constatons, comme dans le cas de l'étude portant sur la température de dépôt (chapitre 2, paragraphe 2.3.2.3), que les quantités de baryum et de strontium contenues dans le film sont conformes à la composition de la cible. Par contre, le titane est en proportion légèrement sous-stœchiométrique dans le cas de l'échantillon de référence, mais, comme il s'agit d'un élément plus léger que le baryum et le strontium, l'incertitude sur son dosage est aussi plus grande. Toujours est-il que la composition chimique mesurée dans les films par rétrodiffusion de Rutherford reflète celle des cibles utilisées pour les dépôts.

3.4.2 Ajout de magnésium

Une autre série de dépôts a par ailleurs été effectuée pour étudier l'effet du dopage en magnésium sur le BST. De la poudre d'oxyde de magnésium (MgO) a donc été ajoutée à la composition de base du BST de manière à obtenir un dopage à des taux de 1, 3, 5, 10 et 20 % de magnésium dans la cible [3]. Les conditions de dépôt restent inchangées. Seuls des substrats platinés ont été utilisés.

3.4.2.1 Cristallisation des films

La figure 3.16 présente l'évolution de la cristallisation des films en fonction de la dose d'oxyde de magnésium ajoutée dans la cible.

3. Il est possible que l'incorporation du matériau dopant ne soit pas complète pour les fortes concentrations (10 et 20 %)

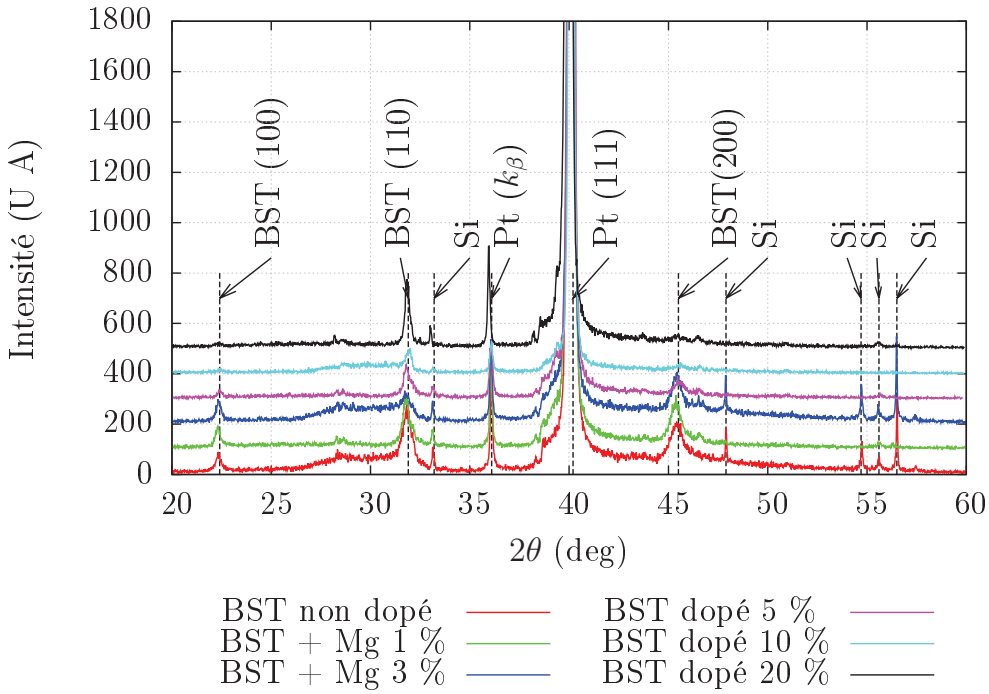


FIGURE 3.16 – Évolution de la cristallisation du BST avec le dopage en magnésium

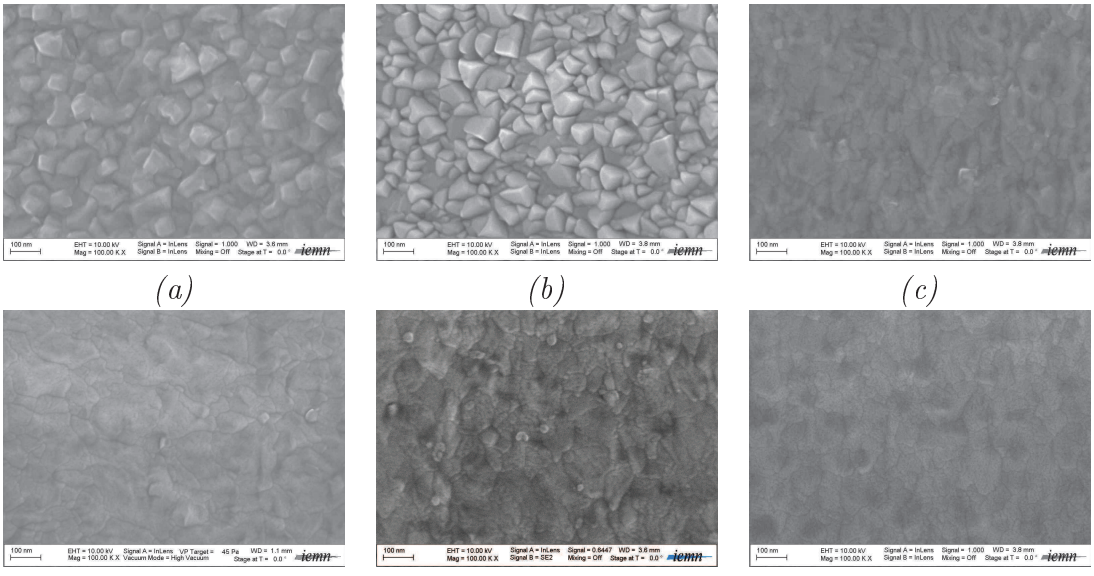


FIGURE 3.17 – Microstructure des échantillons de BST dopés en magnésium sur platine. BST non enrichi *(a)*, +1 % *(b)*, + 2.5 % *(c)*, + 5 % *(d)*, + 10 % *(e)*, + 20 % *(f)*

Pour un dosage inférieur à 5 %, nous ne voyons pas d'évolution concernant la cristallisation des films minces. Au-delà, le BST s'oriente préférentiellement en (110). A un taux supérieur à 10 %, l'orientation (100) a totalement disparu. Contrairement au BST enrichi en titane, l'effet du dopage ne conduit pas à une orientation cristalline majoritaire en (111).

La figure 3.17 présente l'évolution de la microstructure des films de BST en fonc-

tion du dosage en magnésium. On observe une nette évolution de la microstructure avec une structure granulaire fortement marquée pour l'échantillon le plus faiblement dopé. Ensuite, plus le taux augmente, plus la surface du film se lisse. Nous pouvons voir des motifs de tailles assez inégales sur les échantillons dopés à plus de 5 %, dont les plus gros excèdent 100 nm.

3.4.2.2 Analyse de la topographie obtenue par AFM

L'évolution de la topographie des films minces en fonction du dosage en magnésium est représentée sur la figure 3.18.

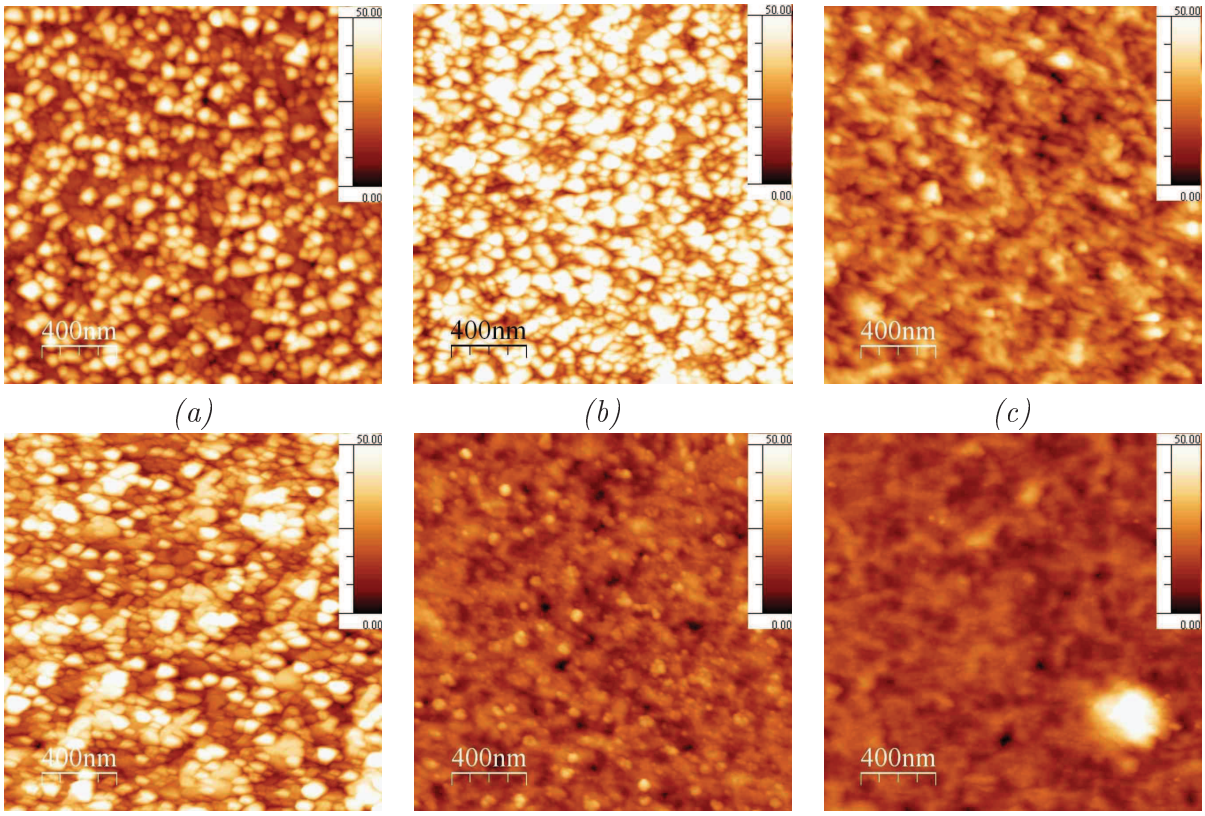


FIGURE 3.18 – Topographie des échantillons de BST dopés en magnésium sur platine imagée en AFM. BST non enrichi *(a)*, +1 % *(b)*, + 2.5 % *(c)*, + 5 % *(d)*, + 10 % *(e)*, + 20 % *(f)*

Dans le cas des échantillons faiblement dopés, il est encore une fois très difficile de discerner une évolution notoire. Par contre, la topographie des échantillons dopés en magnésium à hauteur de 10 et 20 % (figure 3.18 (e) et (f)) est bien moins contrastée.

Bien que les clichés du microscope à balayage électronique et les profils obtenus à l'AFM aient été effectués sur les mêmes échantillons, il est difficile d'y voir les mêmes motifs. Seule l'impression d'une diminution de la rugosité avec l'augmentation du dopage est commune. La structure granulaire visible à l'AFM n'apparaît pas au MEB (voir la figure 3.17).

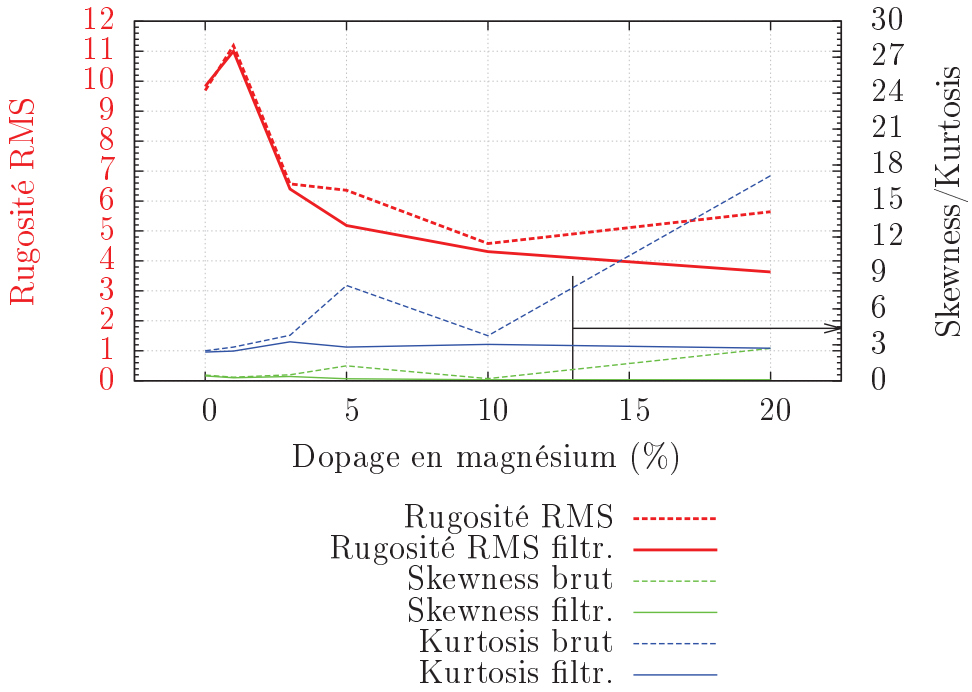


FIGURE 3.19 – Évolution de la rugosité moyenne des films en fonction de l'ajout de magnésium

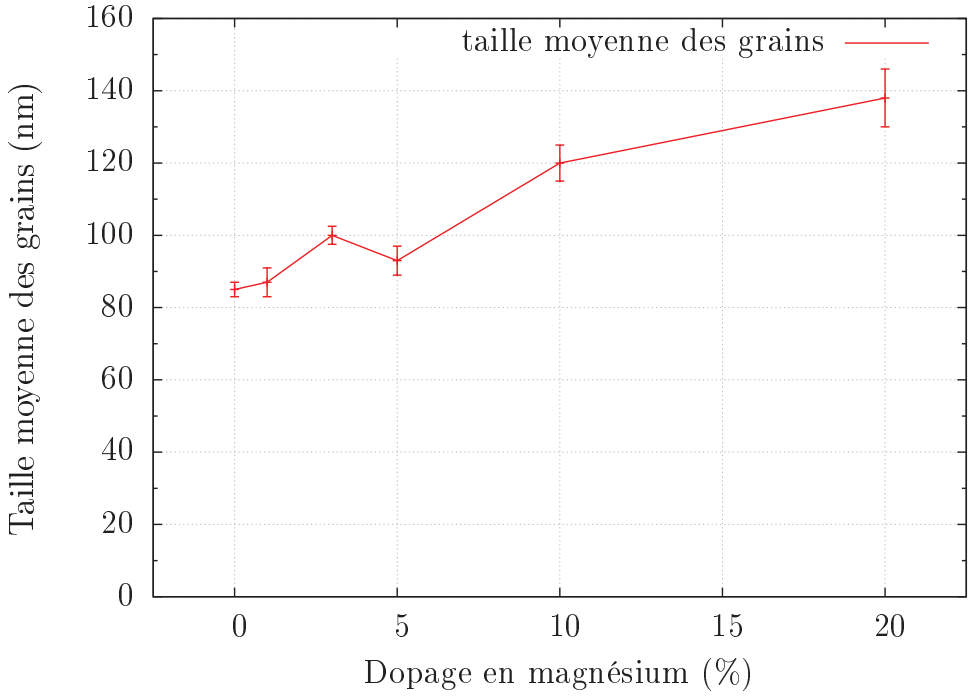


FIGURE 3.20 – Évolution de la taille moyenne des grains en fonction de l'ajout de magnésium

La figure 3.19 présente l'évolution de la rugosité RMS des films dopés au magnésium ainsi que celles du skewness et du kurtosis. Nous voyons que le recours au dopage permet de diminuer la rugosité.

Si nous excluons les zones les plus élevées de la statistique (en particulier la tache blanche sur le cliché du film le plus dopé) de manière à contenir la valeur du kurtosis

autour de 1, nous constatons que la rugosité du BST dopé à 20 % a diminué de moitié par rapport à celle mesurée sur l'échantillon non dopé.

La figure 3.20 présente l'évolution de la taille moyenne de grains estimée à partir de la densité de grains obtenue sur les profils topographiques. Celle-ci augmente légèrement mais les motifs observés au MEB semblent orientés différemment. Il est donc difficile de conclure quant à l'augmentation formelle de la taille de grains.

3.4.2.3 Composition chimique dans le film

Seul un échantillon dopé au magnésium a été analysé par RBS afin de déterminer la composition chimique du film. Mais le magnésium étant un élément deux fois plus léger encore que le titane, sa détection dans le film est plus difficile que celle de tous les autres éléments. Aucune trace du du dopant considéré n'a d'ailleurs été détectée sur le spectre RBS (non montré ici)

3.4.3 Dopage au lanthane

Une série de trois dépôts de BST dopé au lanthane a été réalisée en ajoutant en proportions stœchiométriques de l'oxyde de lanthane (La_2O_3). D'après la littérature, un dopage au lanthane à hauteur de 1 % permet une diminution significative des courants de fuite. Nous avons donc choisi de synthétiser du BST dopé à 1 %, 3 et 5 %.

3.4.3.1 Évolution de la cristallisation du film

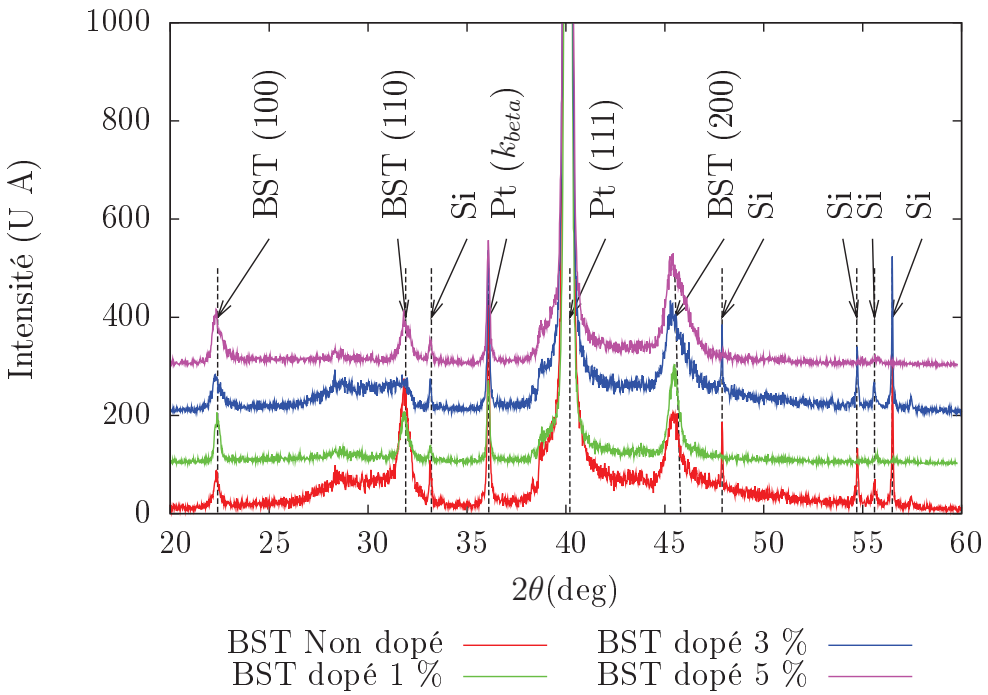


FIGURE 3.21 – Évolution de la cristallisation des films minces de BST en fonction du dopage au lanthane

La figure 3.21 présente l'évolution de la cristallisation des films de BST. Les échantillons sont dans l'ensemble faiblement cristallisés et il n'est pas possible de dégager de

tendance. Sur les échantillons dopés à 1 et 5 %, nous ne constatons pas de changement dans la cristallisation du BST par rapport à l'échantillon de référence. En revanche, sur celui dopé à 3 %, nous constatons la disparition de l'orientation (110).

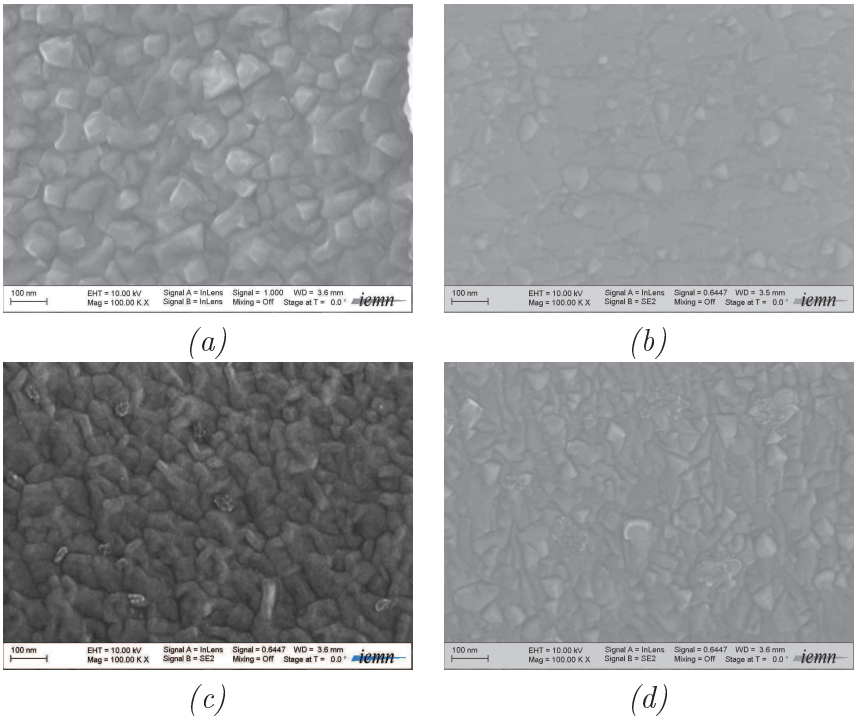


FIGURE 3.22 – Évolution de la microstructure du BST dopé au lanthane. BST de référence *(a)*, dopé à 1 % *(b)*, 3 % *(c)* et 5 % *(d)*.

La figure 3.22 montre l'évolution de la microstructure observée par microscopie électronique. Ici encore, nous pouvons observer une modification de la microstructure. Tout comme dans le cas du dopage au magnésium, on constate une diminution de la taille des grains. En revanche, il n'y a pas de lien de cause à effet évident entre l'évolution de la microstructure et l'augmentation du taux d'oxyde de lanthane dans la cible. Une analyse de la topographie par microscopie de champ proche s'avère nécessaire pour tenter de clarifier cette évolution.

3.4.3.2 Analyse de la topographie par microscopie de champ proche

La figure 3.23 présente la topographie analysée en microscopie de champ proche (AFM). On constate visuellement ici une nette diminution de la rugosité avec l'addition de 1 % de lanthane dans le film. Par contre, elle augmente pour des dopages à plus forte concentration.

L'évolution de la rugosité est décrite sur la figure 3.24. La tendance pressentie graphiquement se traduit bien quantitativement. Nous pouvons aussi remarquer que la distribution statistique est homogène. Le kurtosis est à peine supérieur lorsque les parties extrêmes de la distribution sont exclues. Leur poids étant négligeable, cela montre que l'évolution de la rugosité est véritablement significative.

L'évolution de la taille moyenne des grains est présentée sur la figure 3.25. Elle est toujours évaluée à partir du même procédé que précédemment.

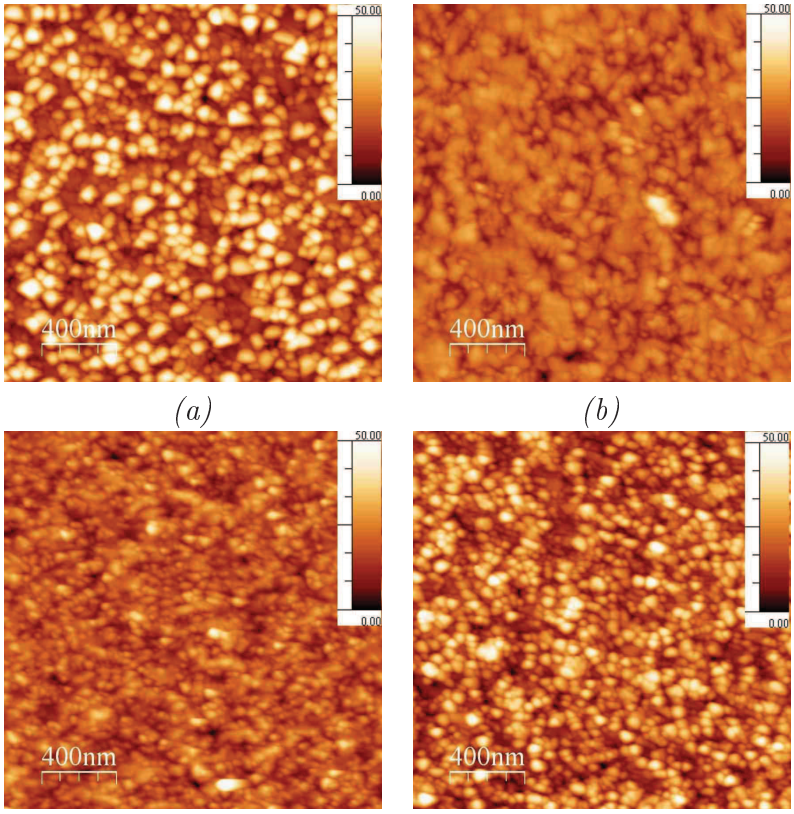


FIGURE 3.23 – Topographie du BST dopé au lanthane. BST de référence *(a)*, dopé à 1 % *(b)*, 3 % *(c)* et 5 % *(d)*.

Sur l'échantillon dopé à 1 %, la structure granulaire est moins marquée. Ceci est clairement visible sur les clichés effectués en microscopie électronique, mais il n'est pas plus évident de discerner une grandeur moyenne en raison de la forte disparité des motifs. Alors que certains grains semblent être de taille inférieure aux 100 nm, il apparaît aussi des sortes « d'écoulements » dont les dimensions sont bien plus importantes. Cela influe donc sur l'estimation de la taille moyenne des grains. Sur les échantillons plus fortement dopés, la structure granulaire est mieux définie ; on observe une légère diminution de la taille moyenne, bien que cette dernière reste toujours supérieure à celle estimée sur l'échantillon non dopé.

3.4.3.3 Composition chimique des films minces

La composition chimique réelle du film mince a aussi été évaluée par RBS sur l'échantillon contenant le plus fort dopage (5 %). De même que pour le magnésium, l'élément dopant étant beaucoup plus léger et moins abondant que les éléments constitutifs du film, le dosage de ce dernier reste imprécis.

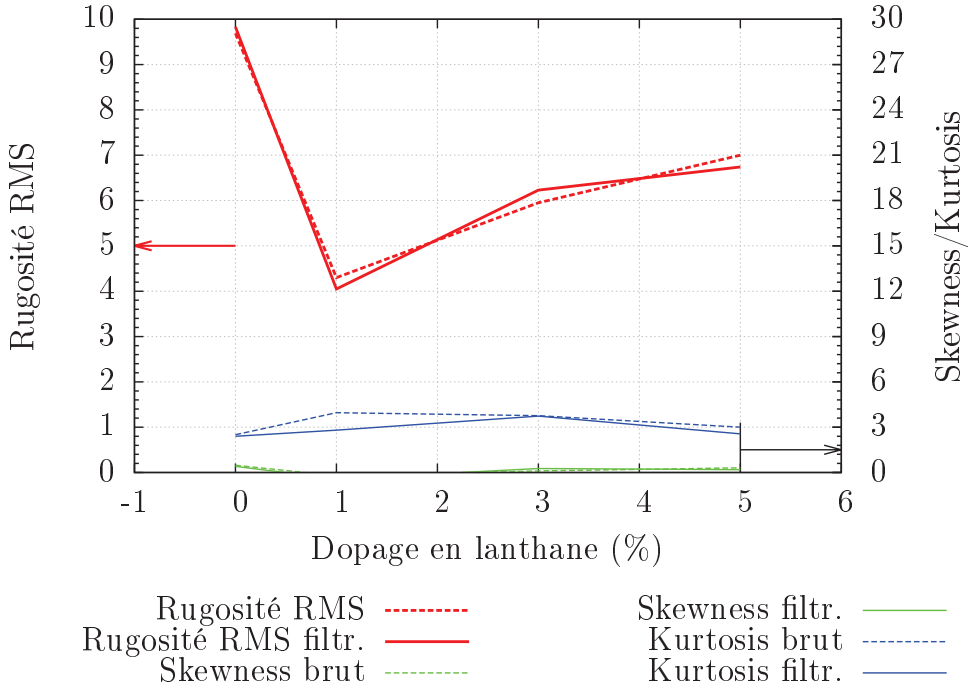


FIGURE 3.24 – Évolution de la rugosité moyenne des films en fonction de l'ajout de lanthane

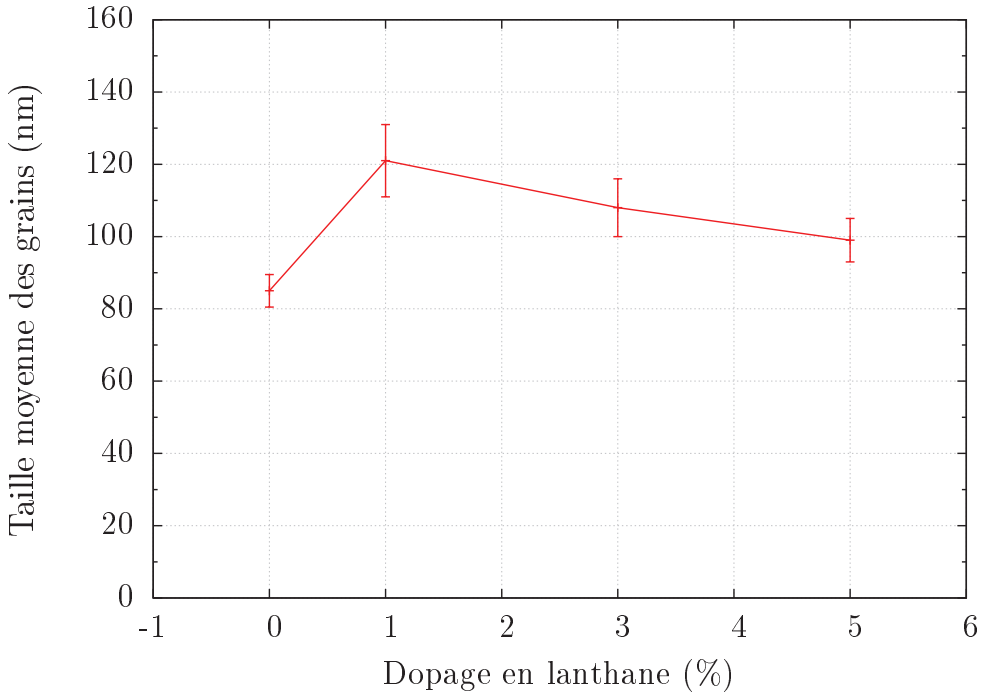


FIGURE 3.25 – Évolution de la taille moyenne des grains en fonction de l'ajout de lanthane

3.5 Évolution des propriétés électriques

Un des effets du dopage est de modifier la microstructure. Il est par exemple communément rapporté dans la littérature une réduction de la taille moyenne des grains. Plus cette taille diminue, plus la proportion des joints de grains (matériau amorphe) aug-

mente par rapport à celle des grains cristallisés. Nous pouvons considérer la constante diélectrique comme une résultante de ces deux contributions [128] :

$$\begin{aligned} \epsilon_{eff} &= \frac{1}{2}(\epsilon_s + \epsilon_p) \\ \epsilon_p &= f_a\epsilon_a + (1 - f_a)\epsilon_c \\ \frac{1}{\epsilon_s} &= \frac{f_a}{\epsilon_a} + \frac{1 - f_a}{\epsilon_c} \end{aligned} \tag{3.12}$$

où ϵ_a et ϵ_c sont les permittivités des phases amorphe et cristalline du film, f_a et f_c étant leurs fractions en volume. ϵ_p et ϵ_s sont les permittivités diélectriques calculées respectivement en parallèle et en série. La permittivité des phases amorphes peut être plus de dix fois plus faible que celle des phases cristallisées [129][130]. Ainsi cela peut être une des causes expliquant la diminution de la permittivité diélectrique avec le dopage. Il est vrai que notre étude concernant la microstructure n'a pas décelé de lien évident entre le dosage du matériau dopant dans la matrice de BST et une évolution de la taille moyenne de grains. Il n'en demeure pas moins que l'addition de matériaux dopants dans le film y engendre des contraintes mécaniques qui peuvent conduire à la formation de grains plus petits.

Nous allons commencer par présenter l'évolution des propriétés électriques pour des films minces déposés sur une électrode inférieure de platine, puis nous la comparerons avec celle des échantillons enrichis en titane issus des mêmes dépôts effectués sur des électrodes de LNO.

3.5.1 Dépôts sur électrode inférieure de platine

3.5.1.1 Évolution de la constante diélectrique

La figure 3.26 représente l'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques mesurées à une fréquence de 100 kHz, avec une tension alternative de 0.1 V, en fonction des trois types de dopage. Nous constatons une baisse marquée de la permittivité globale à très forts dopages (doses supérieures à 10 %). Nous ne pouvons expliquer cette baisse par l'évolution de la taille de grains estimée dans les paragraphes précédents (relativement constante dans le cas de l'enrichissement en titane et augmentant en ce qui concerne le dopage en magnésium). En revanche, la mauvaise définition des motifs granulaires, en particulier à fort dopage (grains inhomogènes, joints peu visibles) pourrait laisser penser que les grains des films minces sont de plus petites dimensions ($\sim$ 30 nm) et que les motifs observés sont des paquets de grains. Dans ce cas, la baisse de la permittivité à très fort dopage pourrait s'expliquer pour partie par l'évolution de la taille de grains.

Une étude portant sur le dépôt de BST par MOCVD au microscope électronique à haute résolution montre que le surplus de titane présent dans le film est présent majoritairement dans les joints de grains. Un enrichissement important en titane favoriserait donc la croissance de ces phases amorphes aux dépens du développement des phases cristallines.

Il est beaucoup plus difficile de caractériser une évolution au sujet de la constante diélectrique pour les échantillons à plus faible dopage. Celle-ci semble néanmoins diminuer légèrement. La forte dispersion concernant ces dépôts à faible dopage peut s'expliquer par l'aléa lié au processus de fabrication des cibles. Dans la littérature, il est indiqué que doper

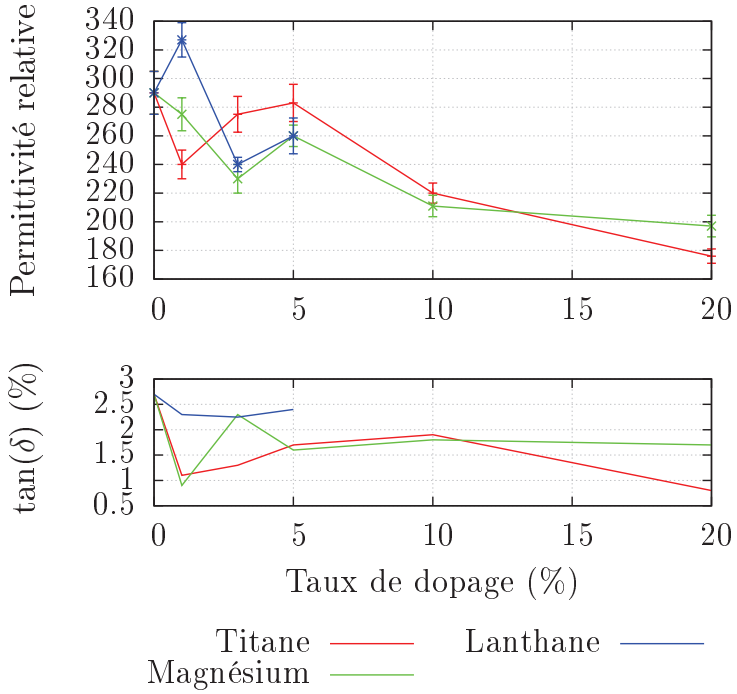


FIGURE 3.26 – Évolution de la permittivité diélectrique et des pertes des films minces dopés à la fréquence de 100 kHz

à 1 % suffit à engendrer une chute de la permittivité diélectrique atteignant parfois plus de 30 % [105].

Concernant l'évolution des pertes diélectriques moyennes, nous constatons que les valeurs mesurées sur les films dopés sont systématiquement inférieures à celles trouvées sur l'échantillon non dopé. Dans le cas du magnésium et du titane, des valeurs moyennes inférieures au pour-cent ont même été relevées. Par ailleurs, mis à part le cas du magnésium dopé à 1 %, nous constatons souvent une évolution similaire des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique complexe. Au vu de ces comportements, il est superflu de doper le BST à un taux supérieur à 5 % même si, d'un point de vue académique, ces films trop fortement dopés permettent de souligner l'effet d'un dopage trop conséquent. La permittivité diélectrique est alors trop fortement dégradée, par suite d'une inhibition trop importante de la croissance des cristallites et du fait que les pertes ne diminuent pas à cause du trop grand nombre de défauts provoqués par les éléments ajoutés. Les niveaux courants de fuite mesurés en statique contribuent aussi à l'augmentation des pertes diélectriques. Ces analyses seront détaillées dans le paragraphe 3.5.1.5.

3.5.1.2 Réaction du film mince à un champ électrique continu

Le dopage influe aussi beaucoup sur l'accordabilité du matériau. On peut de même y voir un lien avec la microstructure. Le recours à l'ajout d'impuretés conduit à limiter la croissance de la taille des grains lors du dépôt [113]. Cette caractéristique de la microstructure est liée directement à la taille des grains. Plus ils sont petits, plus les zones polarisées sous l'action du champ électrique sont réduites. L'effet du déplacement des atomes lié à la présence du champ électrique est alors plus faible. La figure 3.27 met en évidence ce phénomène. Elle représente la variation relative de l'accordabilité en fonction

du champ électrique appliqué, son intensité ne dépassant pas 175 kV/cm.

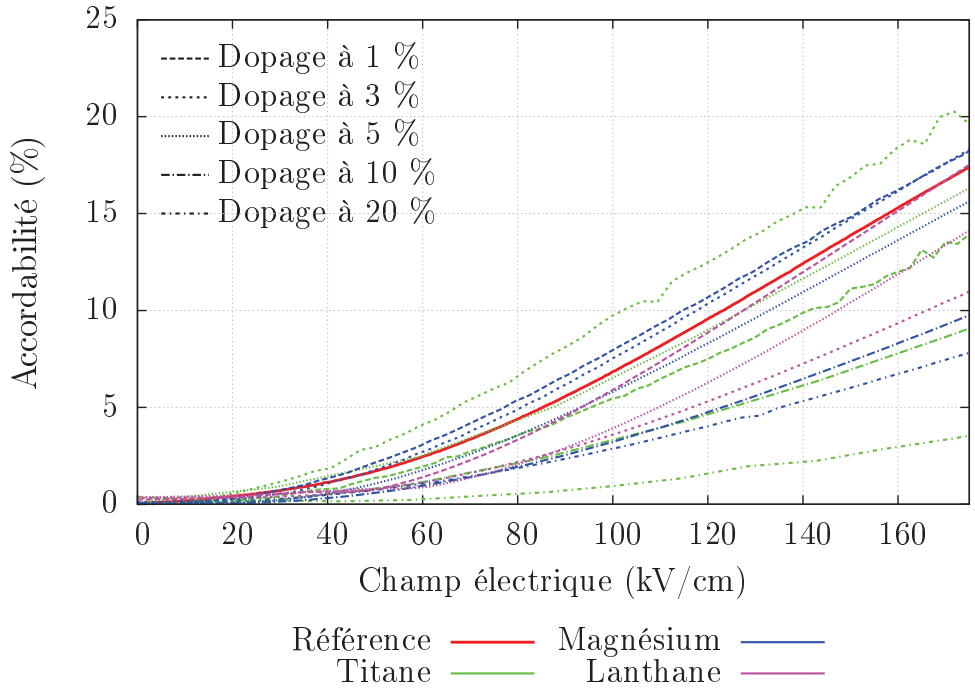


FIGURE 3.27 – Évolution de l'accordabilité en fonction des doses de chacun des dopants étudiés

Ces mesures ont également été effectuées en appliquant une tension alternative de 0.1 V à une fréquence de 100 kHz. L'accordabilité du film non dopé atteint 17.5 % à 175 kV/cm. Nous remarquons que pour les échantillons les plus faiblement dopés elle est légèrement supérieure, du moins dans le cas du dopage au magnésium et de l'enrichissement en titane. A champ électrique égal, elle est respectivement de 18 et 20 %. Dans le cas du lanthane, son évolution par rapport à la référence est identique. Tant que la dose du dopage n'est pas supérieure à 5 %, son effet sur l'accordabilité n'est pas significativement néfaste. En revanche, il est sûr qu'ajouter plus de 10 % d'impureté dans le film diminue celle-ci de moitié au moins. Pour un champ appliqué de 175 kV/cm, l'accordabilité, que ce soit dans le cas de l'enrichissement en titane ou dans celui du dopage au magnésium, n'atteint alors pas 10 %. Pour un ajout de 20 % de titane, sa variation relative est même inférieure à 5 %.

Du point de vue de l'accordabilité, la figure 3.27 montre clairement que seul un faible dosage permet de ne pas provoquer de diminution. L'effet de l'élément alors introduit est logiquement plus faible sur la microstructure du film. Son dosage faible peut en revanche être suffisant pour permettre l'activation du dopant comme décrit dans les paragraphes 3.3.2 et 3.3.3. L'examen des cycles C(V) pour les films fortement dopés conforte cette observation (figure 3.28).

Nous constatons sur les cycles correspondants que l'effet ferroélectrique, très faible pour le BST non dopé, a totalement disparu dans le cas des matériaux faiblement dopés. Comme nous le verrons sur la figure 3.30, la température de transition entre les phases ferroélectrique et paraélectrique diminue de 25 K entre le BST non enrichi et celui enrichi à 3 %. Ceci, conjugué à la diminution de la taille des grains, contribue à la disparition du cycle ferroélectrique. Enfin, nous pouvons remarquer que la capacité est fortement perturbée lorsqu'on applique un champ polarisant négatif. Ceci est consécutif

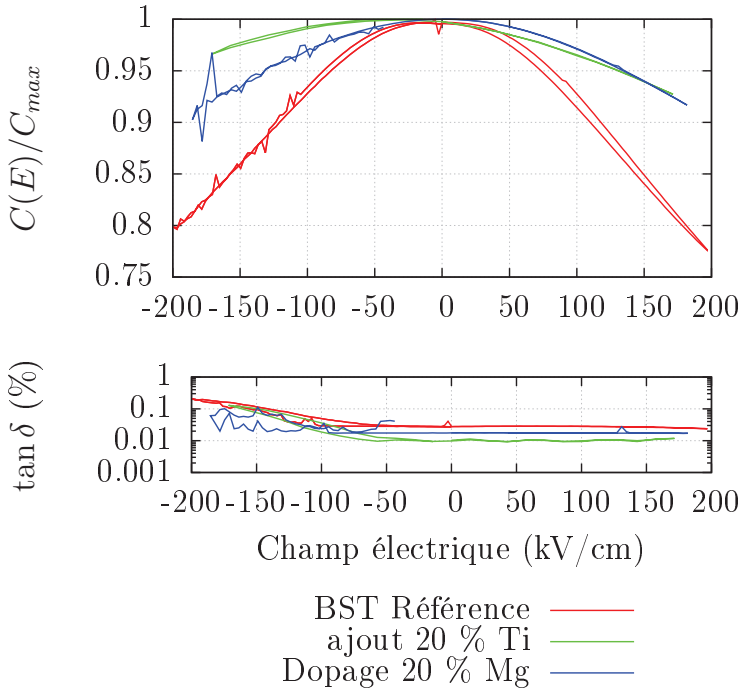


FIGURE 3.28 – Variation de la capacité et des pertes diélectriques en fonction du champ électrique pour les films les plus fortement dopés

à une augmentation très importante des pertes diélectriques (ici représentées en échelle logarithmique afin de permettre une plus grande étendue). Nous constatons que les pertes sont effectivement abaissées par suite du changement de composition, mais l'injection de courants de fuite sous l'effet du champ statique négatif est très importante dans tous les cas.

3.5.1.3 Facteur de mérite

La variation du facteur de mérite, soulignant la qualité globale du matériau, nous est maintenant fort utile pour permettre d'identifier le dopant le plus avantageux ainsi que son dosage.

Nous voyons clairement sur la figure 3.29 que le fait de doper le BST permet un meilleur compromis entre la diminution des pertes et l'accordabilité. Celle-ci, mesurée à un champ électrique de 175 kV/cm sur les films faiblement dopés est, comme nous l'avons vu, peu affectée. C'est donc uniquement la diminution constatée des pertes diélectriques à 0 V qui améliore la performance électrique du film. Une dose de dopants supérieure à 5 % n'apparaît pas probante dans cette optique. Aussi bien dans le cas du magnésium que dans celui du titane, l'accordabilité se trouve en effet trop fortement dégradée par rapport au gain obtenu par la diminution des pertes diélectriques.

Les modifications engendrées dans le cas d'un dopage au lanthane n'améliorent pas les propriétés électriques du BST d'après nos résultats. L'accordabilité est alors trop dégradée pour que le gain engendré par la diminution des pertes puisse attester d'une augmentation globale de la qualité du film.

Toutefois, la forte variabilité des pertes diélectriques mesurées en présence d'un champ électrique statique nous a poussé à effectuer une étude sur la variation des courants de

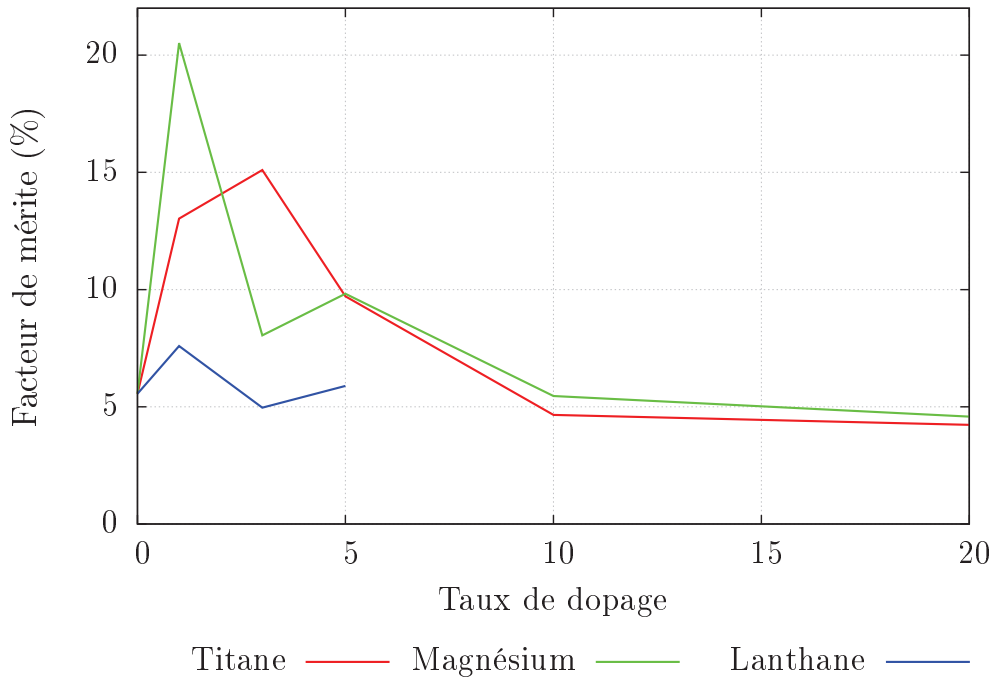


FIGURE 3.29 – Évolution du facteur de mérite, défini par le rapport entre l'accordabilité et les pertes diélectriques mesurées à 0 V, en fonction du dopage pour les trois espèces

fuite dans la capacité sous l'action d'un tel champ. Nous en parlerons au paragraphe 3.5.1.5.

3.5.1.4 Mesures électriques à basse température (enrichissement en titane de 1 à 5 %)

A cause de la composition chimique du film, nous avons vu dans le chapitre 2 que la température de transition entre les phases ferroélectrique et paraélectrique était fortement négative. En mesurant la variation de la permittivité avec la température, nous pouvons déterminer expérimentalement la température de Curie (les mesures sont effectuées au moyen d'une station cryogénique permettant d'abaisser la température du substrat jusqu'à 77°K en utilisant de l'azote liquide). Afin d'éviter la formation de givre à la surface de l'échantillon, l'expérience doit se faire sous vide. La conductivité des électrodes métalliques variant avec la température et les pointes se dilatant, la calibration en circuit ouvert et fermé doit être refaite lorsque la pointe arrive au bord de l'électrode supérieure. Cette difficulté est d'ailleurs majeure pour la fiabilité de la mesure. Ce critère de dilatation thermique des pointes semble bien arbitraire. Pour bien faire, la calibration devrait être effectuée à chaque changement de température. Dans les faits, ceci est impossible, car demandant trop de temps. De plus, ceci conduirait à une dégradation très rapide de l'électrode supérieure de platine sous l'effet des posés de pointe répétés. L'effet de la variation de la conductivité des électrodes métalliques avec la température n'est donc pas totalement pris en compte.

La figure 3.30 présente les résultats obtenus uniquement dans le cas du titane. Pour l'échantillon enrichi à 5 % la dispersion des pertes diélectriques ainsi que les variations consécutives de la mesure de la capacité sont liées à la calibration. Pour tous les échan-

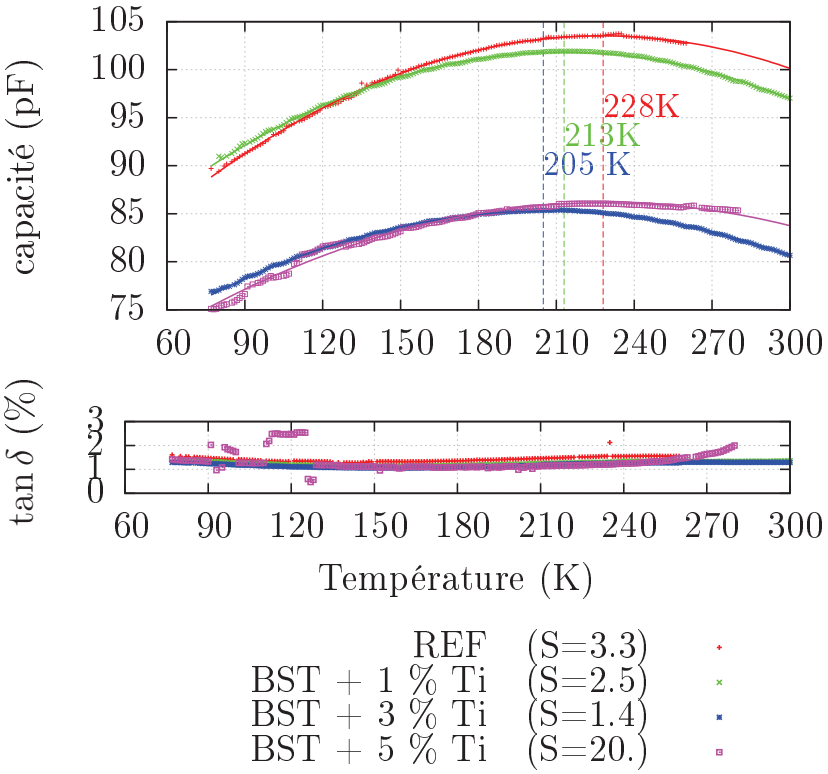


FIGURE 3.30 – Variation de la capacité et des pertes en fonction de la température du BST faiblement enrichi en titane

tillons, nous observons une variation douce de la capacité, même au voisinage du maximum, ce qui est différent du cas du BST en céramique, où la capacité augmente fortement au voisinage de la température de Curie. D'autre part, la position des maximums (T_m) est largement supérieure à la température de Curie attendue pour le BST de cette composition chimique ($T_C \sim 135K$). Un tel décalage peut s'expliquer par la présence de forts champs internes dans le film ainsi que par l'existence de contraintes spécifiquement liées à la configuration en films minces (influence du substrat, des couches inférieures) [131][132]. Pour les films enrichis à 1 et 3 % en titane, la position du maximum semble légèrement se décaler vers les basses températures, mais vu l'allure de la courbe, cette variation ne semble pas significative. Par ailleurs, l'augmentation à partir de 260°K des pertes de l'échantillon enrichi à 5 % provoque un décalage artificiel du maximum de capacité vers les hautes températures.

3.5.1.5 Évolution des courants de fuite en fonction de la tension appliquée

Comme nous venons de le constater, les pertes diélectriques mesurées peuvent devenir conséquentes lorsqu'on applique un champ électrique statique. Des mesures de courant de fuite en statique ont donc été effectuées pour tenter de mieux comprendre ce phénomène. Pour l'ensemble des échantillons, une tension allant de 0 à 6 volts, puis de 0 à -6 V a été progressivement appliquée sans palier de stabilisation entre les mesures.

Les figures 3.31, 3.32 et 3.33 montrent l'évolution des courants de fuite lors de l'application d'un champ électrique statique pour les films enrichis en titane, ou dopés au magnésium ou au lanthane.

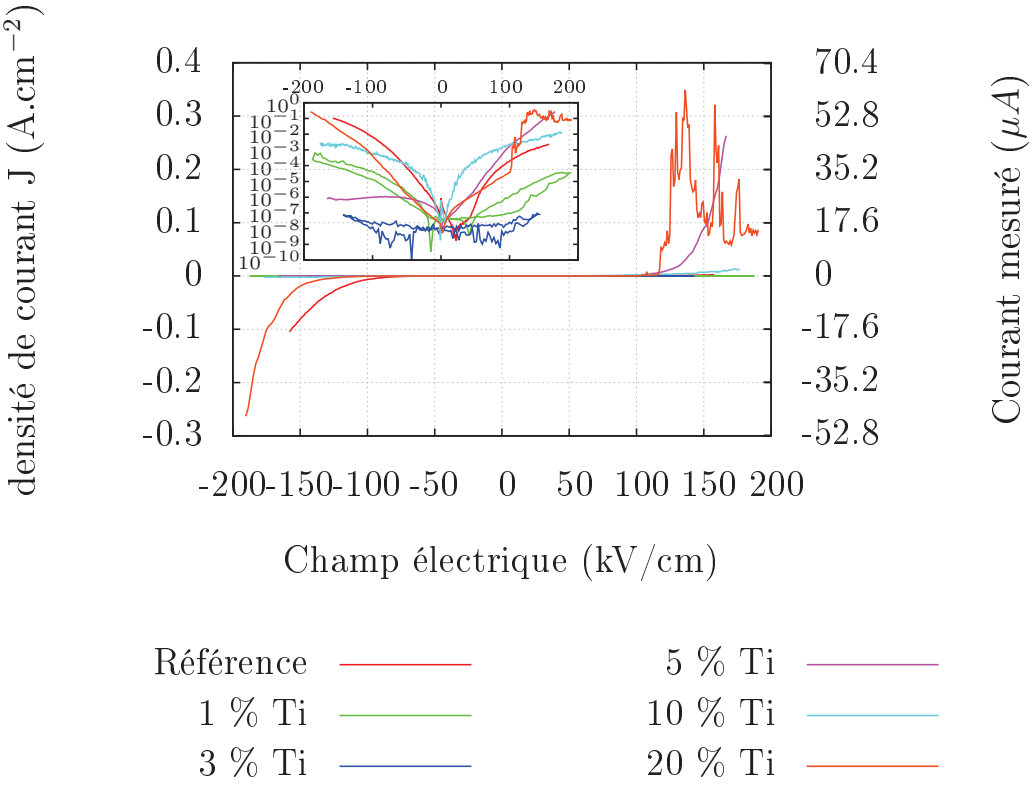


FIGURE 3.31 – Évolution des courants de fuite en fonction du champ électrostatique appliqué pour les échantillons enrichis au titane.

Dans le cas de l'enrichissement en titane, nous pouvons constater que les niveaux de courants de fuite diminuent à très faibles dopages pour réaugmenter par la suite, à partir d'un enrichissement de 5 %. Lorsque le BST est trop riche en titane, ce dernier, en excès, se ségrège dans les joints de grain. Ceux-ci prennent ensuite une part prépondérante dans la microstructure. Comme ce sont les principaux vecteurs des courants de fuite, les films fortement enrichis en titane leur sont alors très perméables.

Nous observons le même comportement à propos du magnésium. Ajouté à faible dose, ce dernier se substitue dans le réseau en site B. Mais à partir du moment où l'excédent de magnésium se dépose dans les joints de grain, le dopant cesse d'agir et les courants de fuite augmentent, comme en témoignent les niveaux de ceux-ci pour l'échantillon dopé à 20 %.

Le même type d'évolution se produit pour les échantillons dopés au lanthane. Les niveaux de courants de fuite sont plus de dix fois plus faibles pour les échantillons dopés à 1 et 3 %. Par contre, celui dopé à 5 % présente une densité de courant qui commence à être plus élevée que celle de l'échantillon de référence.

Pourtant, la faiblesse éventuelle de ces courants de fuite ne se traduit pas systématiquement par une baisse drastique des pertes diélectriques mesurées à une fréquence de 100 kHz, en témoignent les échantillons dopés à 1 % : quel que soit le type d'élément ajouté, la densité de courants de fuite n'excède pas 10^{-2} A/cm^2, soit une valeur 10 fois inférieure à celle atteinte pour l'échantillon non dopé. A l'inverse, les échantillons dopés à 20 % présentent des niveaux de courants de fuite très élevés, sans que cela provoque des pertes diélectriques drastiquement supérieures à celles du BST non dopé, sous l'action d'un champ électrique négatif (voir la figure 3.28). Les phénomènes de courants de

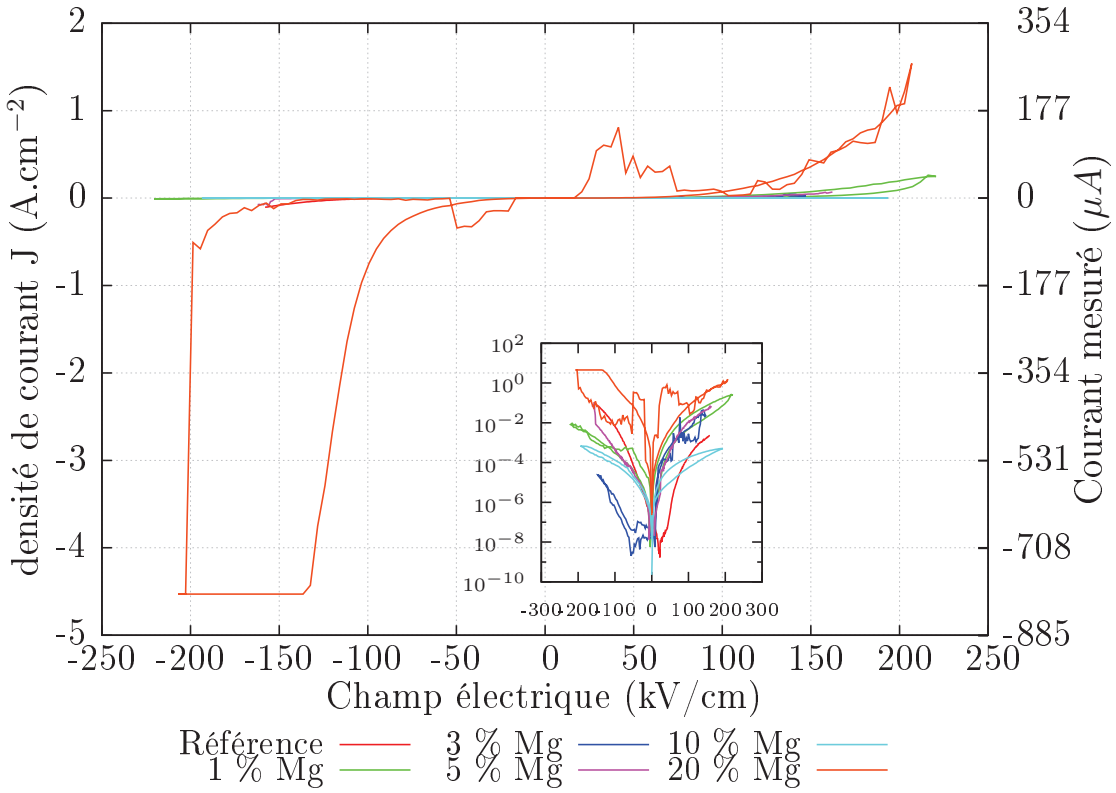


FIGURE 3.32 – Même cas pour les échantillons de BST dopé au magnésium.

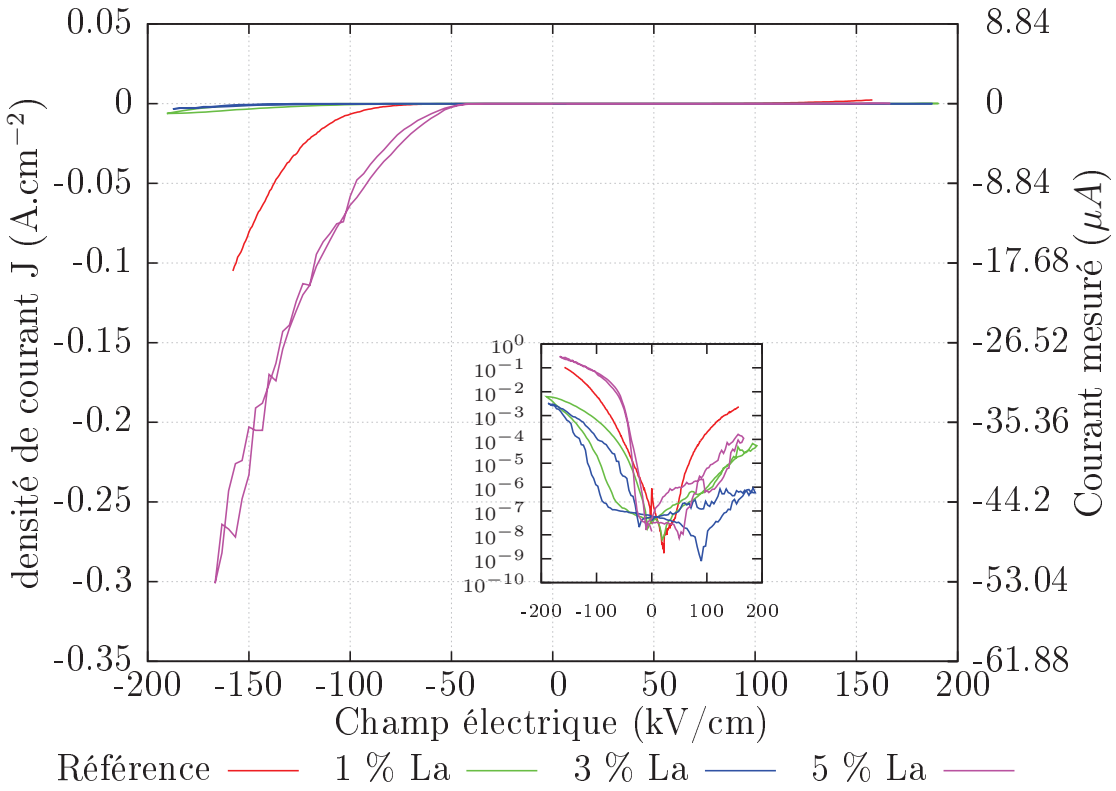


FIGURE 3.33 – Évolution des courants de fuite pour les échantillons dopés au lanthane.

fuite, bien qu'ils puissent influer sur la variation des pertes sous l'application d'un champ électrique doivent être alors considérés distinctement des pertes diélectriques.

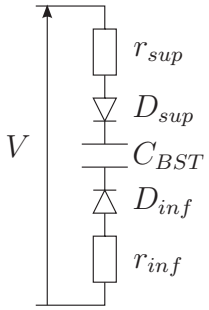


FIGURE 3.34 – Schéma équivalent de notre dispositif compte tenu de l'empilement des différentes couches

Sur toutes les courbes J(V), nous observons des courants de fuite très importants aussi bien en inverse qu'en direct. Pour comprendre ce phénomène, nous devons donc reprendre le schéma équivalent de la structure. Celle-ci est généralement décrite par une simple capacité avec en série une résistance symbolisant les pertes diélectriques. Mais cette représentation est insuffisante car elle n'inclut pas l'environnement du BST. Le schéma présenté en figure 3.34 propose une description plus complète de l'objet mesuré. Nous retrouvons les résistances r_{inf} et r_{sup} décrivant les effets d'interface au niveau des électrodes inférieure et supérieure. Ce à quoi nous avons rajouté deux diodes D_{inf} et D_{sup}, de polarités inverses l'une de l'autre pour rendre compte de l'effet des deux contacts métal/isolant et isolant/métal de notre structure. Cela signifie que lorsque le circuit est polarisé, l'une est passante et l'autre bloquée. Il y a donc systématiquement une interface qui permet le passage du courant quelle que soit la polarité imposée. Pour des champs électriques de plus de 100 kV/cm, le caractère passant de l'une des deux diodes peut provoquer l'augmentation exponentielle du courant liée à l'augmentation d'énergie des porteurs (voir le paragraphe 3.2.2). Sur les graphiques mboxreffig :ifti, 3.32 et 3.33, lorsque le courant augmente brutalement, cela fait penser à une conduction par avalanche en inverse, pouvant mener très rapidement à la destruction de la structure (ceci est lié à un phénomène d'ionisation en cascade des atomes du réseau, créant une multiplication des charges libres).

Il faut aussi être conscient d'un autre paramètre provenant du mode de réalisation de la structure : il y a une différence liée aux interfaces isolant/métal. Le matériau diélectrique étant déposé à haute température, l'électrode inférieure subit un recuit in situ de quatre heures et vingt minutes à 700°C pendant le dépôt, puis d'une heure à 500°C pour assurer le recuit de l'électrode supérieure qui permet de limiter le nombre de défauts liés à la présence de lacunes d'oxygène à l'interface entre le BST et le platine. L'interface inférieure du film mince a donc un budget thermique bien plus important que celui imposé à l'électrode supérieure. Ainsi, il peut y avoir des différences au niveau des courbures de bande aux interfaces avec le film mince. Normalement, à ce niveau, il se produit naturellement une barrière Schottky liée à la différence d'énergie entre le travail de sortie du métal (5.65 eV pour le platine) et l'affinité électronique du BST [133]. Le niveau de Fermi du métal étant inférieur à la bande de conduction de l'isolant, et les niveaux de Fermi devant coïncider à l'équilibre thermique, les bandes de conduction et de valence de l'isolant se courbent pour assurer cette condition à l'interface. Il se forme donc une barrière Schottky, qui crée une zone dépourvue de charges libres dans l'isolant. Suite à un recuit, cette zone peut se réduire, ce qui provoque une diminution de la résistance de contact au niveau de l'interface. D'autre part, en incluant dans cette zone un dopant de type N à forte concentration, on obtient un contact ohmique d'une très faible résistance [134]. Ceci peut aussi expliquer la présence d'importants courants de fuite à très fort

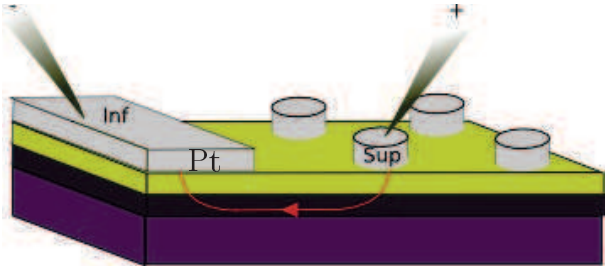


FIGURE 3.35 – Configuration des échantillons dotés d'électrodes inférieures de LNO

dopage (10 et 20 %).

Une autre manière de réduire les niveaux de courants de fuite dans le matériau est de déposer ce dernier sur une électrode d'oxyde métallique plutôt que sur une électrode métallique comme le platine. Dans cette optique, nous avons utilisé une électrode d'oxyde conducteur, le $LaNiO_3$.

3.5.2 Propriétés électriques des films minces déposés sur $LaNiO_3$

L'électrode inférieure de LNO est déposée par pulvérisation cathodique à 450 °C puis recuite sous air à 700 °C afin de saturer le film en oxygène, ce qui a pour effet de diminuer sa résistivité. Elle atteint tout de même $4{,}5.10^{-6}\Omega$m, soit dix fois plus que celle du platine [135], le film mince mesurant 200 nm d'épaisseur moyenne.

Nous allons présenter ici les propriétés électriques des échantillons de BST enrichis en titane. Puis, dans un second temps, nous étudierons l'effet de la température sur les échantillons contenant au plus 5 % de titane en excès.

3.5.2.1 Évolution de la permittivité et de l'accordabilité

L'électrode inférieure étant cette fois un oxyde conducteur, elle est attaquée suivant les mêmes mécanismes que le BST par une gravure chimique. Il n'est donc plus possible d'y accéder de manière simple comme c'était le cas avec l'électrode de platine. La solution pour pallier ce problème consiste à déposer une électrode supérieure dont la surface est nettement plus grande que celle des plots normalement fabriqués sur la surface du film. Nous mesurerons donc l'impédance de deux capacités en série dont l'une est beaucoup plus importante que l'autre. La capacité formée par la grande électrode étant beaucoup plus grande que celle que l'on cherche à mesurer, sa présence n'a pas d'impact sur la capacité équivalente. De plus, la résistance d'accès de la capacité due à la présence de l'électrode inférieure est bien plus faible que celle due au plot de 150 μm de diamètre. Le fait de mesurer les niveaux de courants de fuite de cette manière ne sous-estime donc pas l'intensité des courants qui aurait été mesurée sur des capacités classiques. Ceci a été vérifié expérimentalement sur un film mince de BST déposé sur platine, sur lequel une électrode inférieure de grande dimension avait été déposée sur le film d'un côté, l'autre ayant été gravé. L'analyse a montré des résultats comparables en termes de mesures de capacité, de pertes diélectriques, d'accordabilité ou encore d'intensité de courants de fuite, comme l'illustre la figure 3.36.

Celle-ci présente les cycles C(V) obtenus sur les films de BST déposés sur électrode de LNO. Les pertes diélectriques mesurées sont globalement plus grandes que celles des films déposés sur platine. Ceci peut s'expliquer par la moins bonne conductivité de l'électrode.

Nous ne constatons par ailleurs pas d'évolution flagrante de ces dernières en fonction de la composition des films. En revanche, le phénomène d'emballement des pertes sous l'application d'un champ électrique statique semble contenu. Nous pouvons aussi remarquer sur la figure 3.37 une accordabilité maximum sur l'échantillon enrichi à 1 % en titane. Sa composition chimique mesurée expérimentalement se trouve être la plus proche de la stœchiométrie (d'après l'analyse effectuée par RBS). Cette constatation ne corrobore pas totalement les conclusions tirées des mesures effectuées sur les films déposés sur platine. Bien que le facteur de mérite soit maximum quand le dopage est inférieur à 5 %, le meilleur compromis est atteint lorsque sa valeur est de 3 %. Ici, nous pouvons conclure que le film atteint des caractéristiques maximales lorsque sa composition chimique approche au mieux celle de la stœchiométrie entre les différents éléments. Cette constatation figure déjà dans la littérature [124][136].

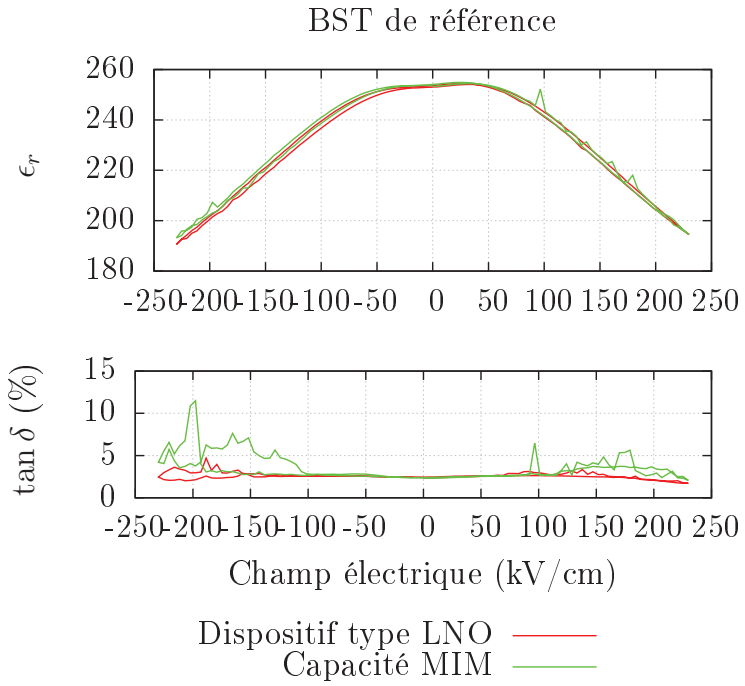


FIGURE 3.36 – Comparaison des cycles C(V) mesurés par contact direct avec l'électrode inférieure (courbe verte) et avec une électrode de platine de grande dimension déposée sur le film de BST (courbe rouge)

3.5.2.2 Évolution des courants de fuite en statique à température ambiante

Les mesures ont été effectuées sur les échantillons contenant un taux de titane en excès inférieur ou égal à 5 %. Les dispositifs réalisés permettent de mettre en évidence le rôle de l'électrode inférieure de platine dans les processus de conduction.

La figure 3.38 présente l'évolution des courants de fuite mesurés sur les films minces de BST déposés sur LNO. L'épaisseur du film n'étant pas connue précisément (mais néanmoins estimée par microscopie électronique à balayage à 400 nm), l'évolution de l'intensité des courants est donnée en fonction de la tension statique appliquée et non pas du champ électrique. Ainsi le champ électrique maximal appliqué aux bornes de la capacité est de l'ordre de 200 kV/cm. On constate une nette diminution de l'intensité des

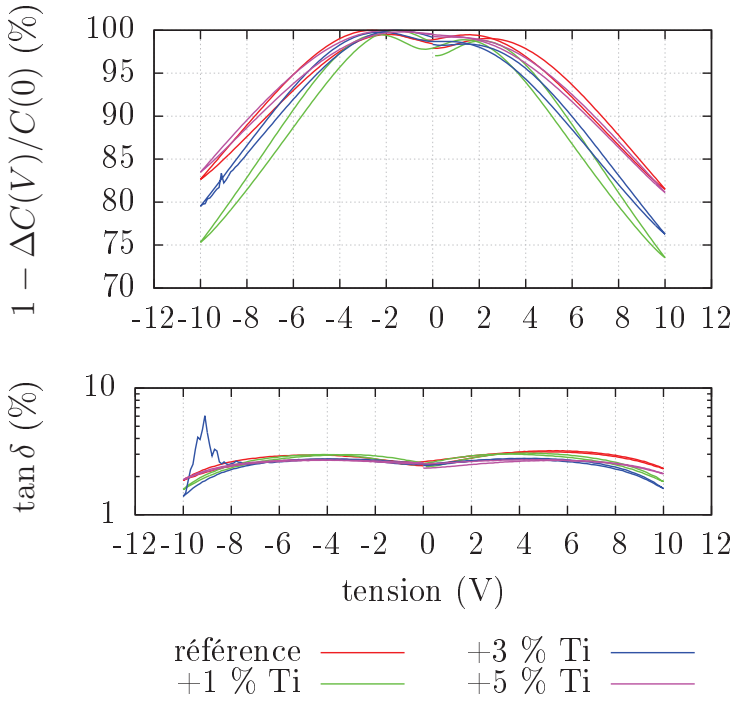


FIGURE 3.37 – Comparaison des cycles C(V) en fonction du taux de dopage en titane (inférieur à 5 %) pour du BST déposé sur LNO)

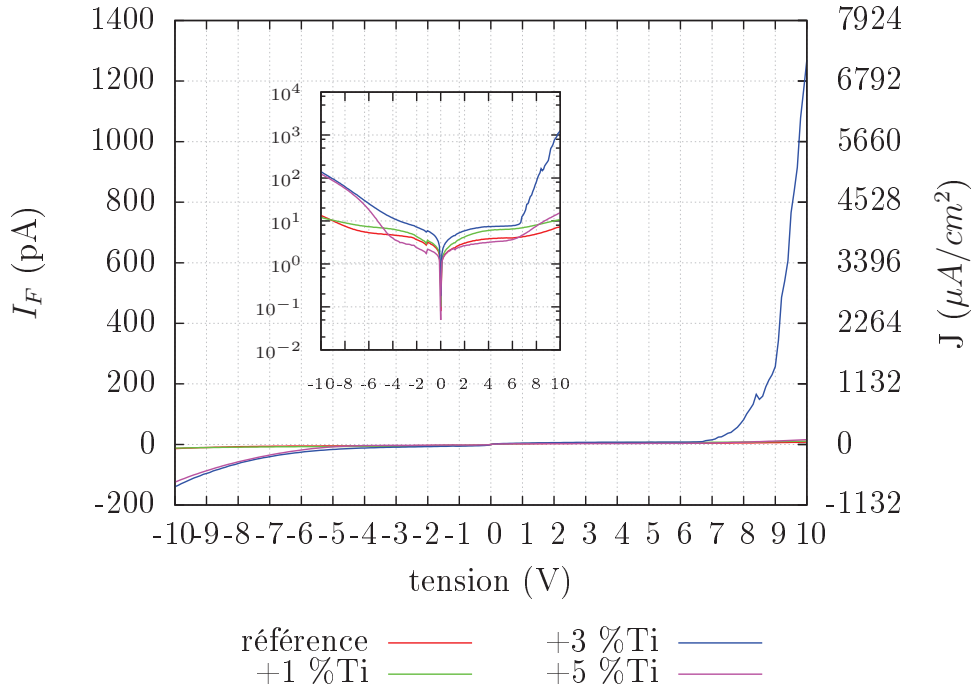


FIGURE 3.38 – Évolution des courants de fuite mesurés sur du BST enrichi en titane déposé sur LNO

courants de fuite par rapport à celle relevée sur les dispositifs réalisés sur une électrode inférieure de platine. Nous pouvons estimer cette baisse à un facteur 1000.

L'électrode étant constituée d'un oxyde métallique, l'interface entre les deux films est

moins marquée que pour le BST sur platine, comme le montrent les photos prises au microscope électronique à balayage (voir figure 3.10). De plus, l'orientation cristalline de l'électrode métallique est conservée lors du dépôt de diélectrique. La faible densité de courants de fuite s'explique aussi par une conductivité qui, dans notre cas est 30 fois inférieure à celle d'une électrode de platine. La réduction de la conductivité expliquant une réduction de l'intensité des courants de fuite dans le film isolant a été observée dans le cas d'une électrode inférieure formée d'une couche de platine et de LNO [132].

3.5.2.3 Évolution des courants de fuite à haute température.

Parce que les porteurs de charge gagnent en énergie par échauffement, les films minces deviennent perméables aux courants de fuite lorsque la température du dispositif est élevée, notamment via le phénomène d'injection thermo-ionique. Dans une optique d'industrialisation, il est donc important de contrôler ce phénomène.

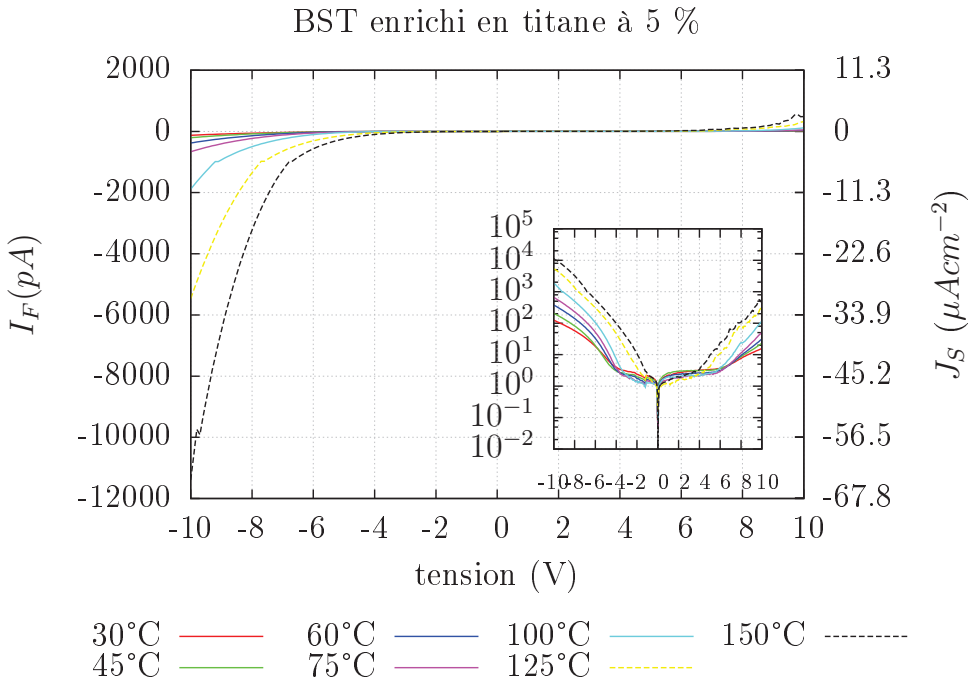


FIGURE 3.39 – Évolution des courants de fuite en fonction de la température du substrat pour l'échantillon enrichi en titane à hauteur de 5 %

La figure 3.39 illustre le mieux cette tendance progressive à l'augmentation des courants de fuite à mesure que la température s'élève. En effet, une proportion de plus en plus large d'électrons acquièrent l'énergie thermique nécessaire pour franchir la barrière de potentiel imposée par la présence du contact Schottky.

En considérant cette évolution, il est possible de déterminer à partir de quelle température le phénomène d'injection thermo-ionique devient prépondérant devant tous les autres participants à l'injection de courant (voir l'équation (3.2)). En en prenant le loga-

rithme, l'expression devient :

$$\ln\left(\frac{J_{Th}}{T^2}\right) = \ln A^* + \frac{q\sqrt{qE_i/4\pi\epsilon_i}}{k_B T} - \frac{q\phi_B}{k_B T}$$
$$\ln\left(\frac{J_{Th}}{T^2}\right) = \ln A^* + \frac{1000}{T}\left(\frac{q\sqrt{qE_i/4\pi\epsilon_i}}{1000k_B} - \frac{q\phi_B}{1000k_B}\right) \tag{3.13}$$

Si l'injection thermo-ionique est le processus d'injection majoritaire, son évolution en fonction de la température varie linéairement en $1/T$. Pour une tension donnée, nous obtenons le graphe 3.40.

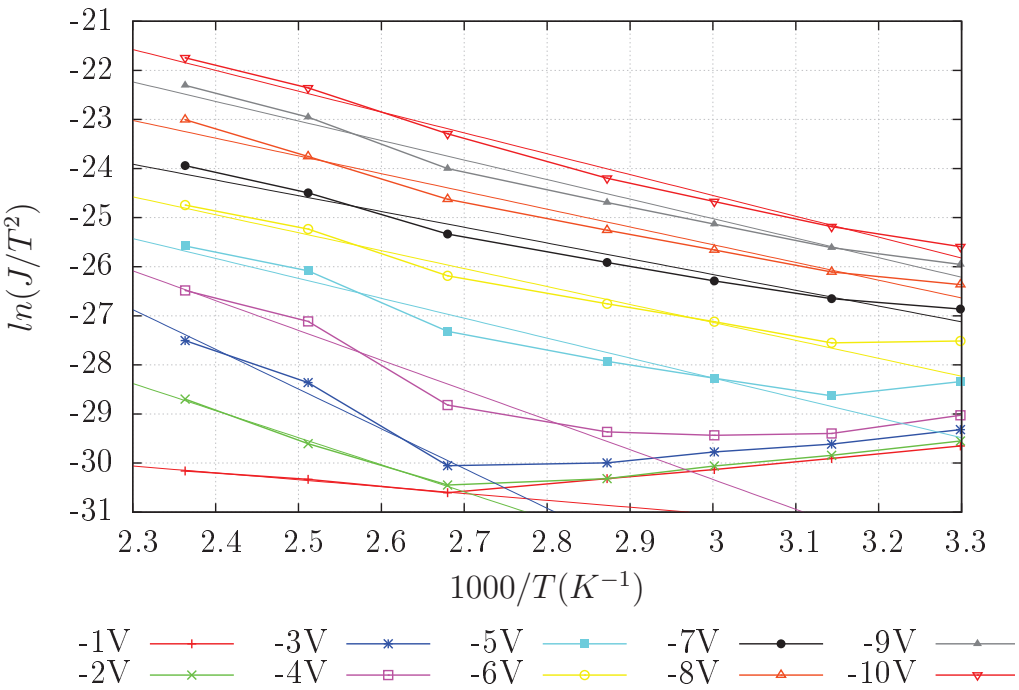


FIGURE 3.40 – Variation des courants de fuite en fonction de la température du substrat d'après l'équation (3.13) pour l'échantillon enrichi en titane à 5 %.

Ces mesures ont été obtenues en appliquant une tension négative sur le plot de platine de 150 μm de diamètre. A partir d'une tension appliquée de -7 V, nous constatons d'après la figure 3.40 que l'intensité relevée pour les courants de fuite est quasiment proportionnelle à l'inverse de la température. Cette linéarité, ainsi que la négativité du coefficient directeur des droites obtenues par régression linéaire, confortent l'idée qu'à partir de cette tension, l'injection thermo-ionique est majoritaire, quelle que soit la température. Pour des intensités de champ électrique moindre, ces deux caractéristiques n'apparaissent que pour des températures plus élevées (à partir de 45°C pour une tension continue comprise entre -5 et -7 V et de 100°C pour une tension continue inférieure à 3 V). Cela traduit donc le fait que l'effet d'abaissement de barrière provoqué par la force image consécutive à l'application de la tension statique devient insuffisant et que le phénomène d'injection thermo-ionique n'est plus majoritaire dans le processus de conduction.

Dans le cas où ce phénomène est prédominant, le coefficient directeur des régressions

linéaires issues de chaque polarisation s'écrit :

$$a_i = \frac{q\sqrt{q/4\pi\epsilon_i}}{1000k_B}\sqrt{E_i} - \frac{q\phi_B}{1000k_B} \tag{3.14}$$

La diminution de la permittivité due à l'accordabilité du matériau est petite devant l'augmentation de la valeur du champ électrique et, l'effet d'abaissement de barrière aidant, on s'attend à ce que le coefficient directeur augmente avec le champ. Ceci est d'ailleurs constaté expérimentalement [137]. Or ce n'est pas ce que nous observons dans notre cas. La droite obtenue est représentée sur la figure 3.41.

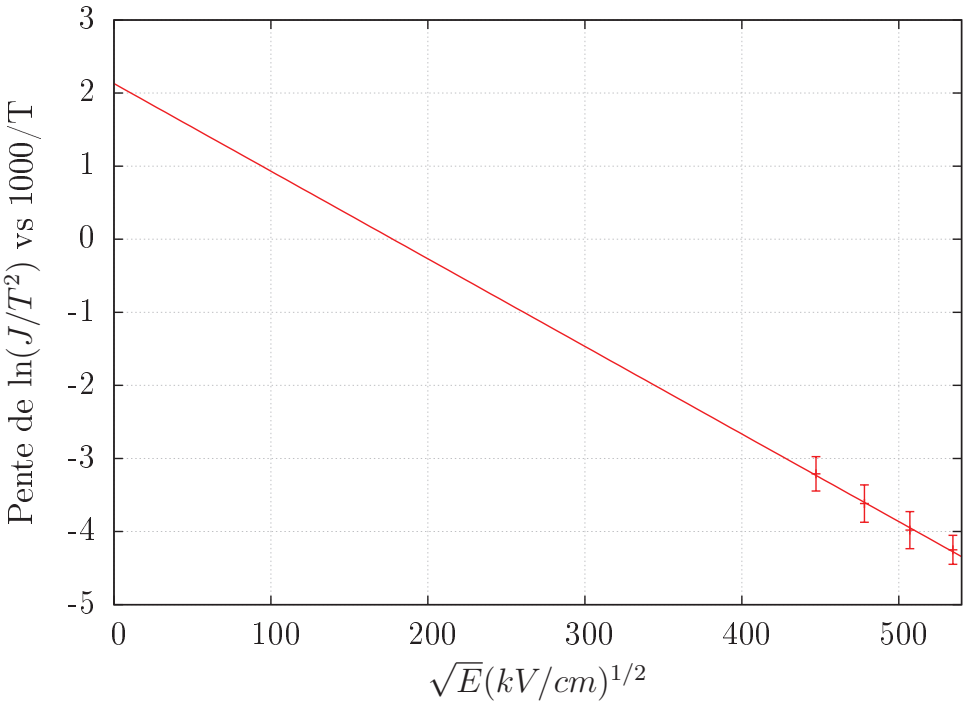


FIGURE 3.41 – Évolution de la pente des droites en fonction du champ électrostatique appliqué

Par souci de cohérence, les points correspondant aux températures de 45 et 60 °C ne figurent pas sur le graphe 3.41. Les incertitudes liées au calcul de régression linéaire sont élevées et une valeur de -0.52 avec 137 % d'erreur relevée pour l'ordonnée à l'origine ne permet pas de définir une hauteur de barrière effective ayant un sens physique.

Cela ne peut s'expliquer que par un phénomène de compétition entre les deux capacités formées par notre dispositif. Elles sont en effet polarisées en sens inverse et il semblerait que la capacité formée par l'électrode de grande dimension soit celle où l'intensité des courants de fuite est la plus grande.

La structure du dispositif est donc trop complexe pour que l'on puisse déterminer la valeur effective du potentiel formé par la barrière ϕ_B à l'interface entre le matériau diélectrique et les deux types d'électrodes.

3.6 Synthèse des résultats principaux

L'objet de ce paragraphe est de donner une vision plus synthétique des résultats électriques obtenus en basse fréquence (100 kHz) suite au dopage du matériau. Ceux-ci

sont présentés sous la forme d'histogrammes (voir les figures 3.42 et 3.43). Les valeurs obtenues sur l'échantillon de référence sont données via les lignes horizontales.

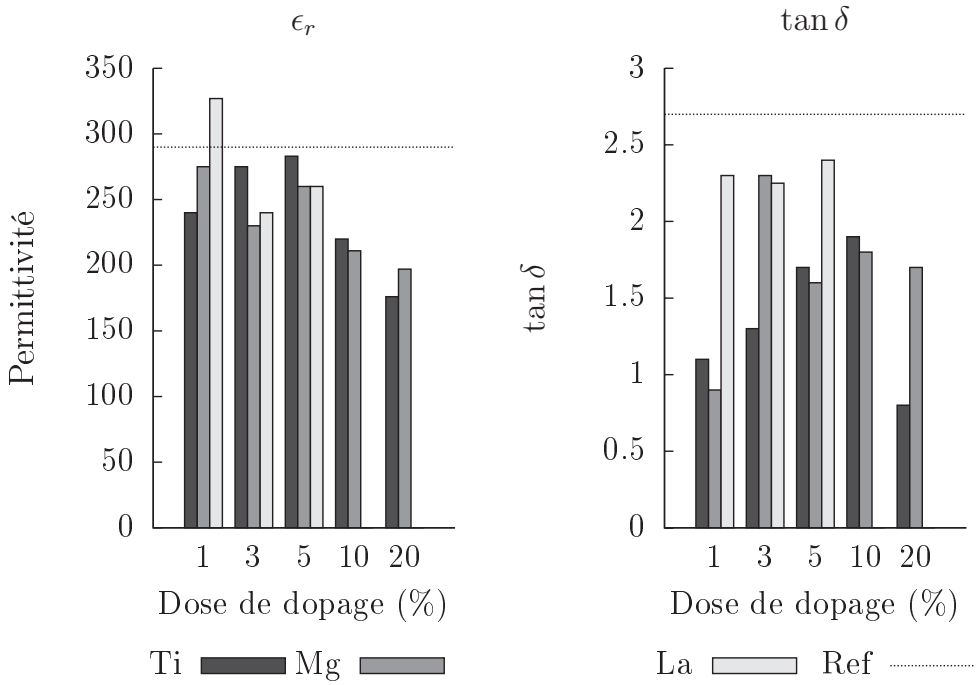


FIGURE 3.42 – Comparaison des valeurs de la permittivité et des pertes diélectriques mesurées sur les échantillons de BST dopés avec celles de l'échantillon de référence

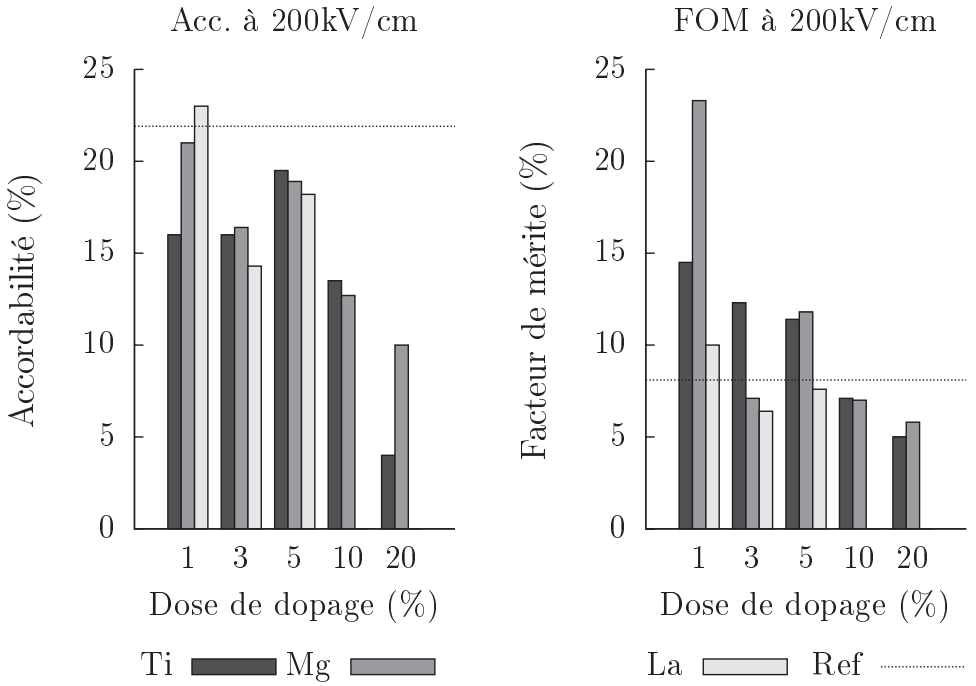


FIGURE 3.43 – Comparaison des valeurs de l'accordabilité et des facteurs de mérite sur les échantillons de BST dopés avec celles de l'échantillon de référence

La forte variabilité des valeurs mesurées, plus particulièrement pour les dopages inférieurs à 5 %, montre qu'il n'est pas possible de raisonner sur un dépôt en particulier. Il faut plutôt essayer de dégager une tendance générale. Concernant l'évolution de la permittivité diélectrique, il apparaît déjà clairement que les échantillons fortement dopés (dose supérieure à 10 %) ont une valeur dégradée d'un tiers. Cette tendance se reflète naturellement sur les pertes. En revanche, les films considérés voient leur accordabilité pour une dose de 20 % de dopants dégradée d'un facteur allant de deux à quatre. Ces derniers n'ont donc aucun intérêt pour ce qui est de leur implication dans des dispositifs à haute fréquence.

Comme le montrent les évolutions du facteur de mérite, le dopage n'est intéressant que pour des dosages inférieurs à 5 % de matériau additionnel. Parmi les trois éléments présentés ici, deux se détachent : l'enrichissement en titane ainsi que l'ajout de magnésium (les échantillons de BST dopés au lanthane ont des pertes trop élevées pour avoir un intérêt réel). Les films contenant 1 % de matériau ajouté présentent des pertes significativement plus basses sans que le dopage perturbe leur agilité. Ce sont donc, du point de vue du facteur de mérite, les films les plus prometteurs [138]. Au niveau de la tendance, les propriétés électriques des films enrichis en titane ont une moins forte variabilité que ceux dopés en magnésium. D'après cette étude, la composition chimique la plus intéressante semble donc être le BST enrichi à 1% en magnésium (facteur de mérite de 23 %) ou en titane.

3.7 Conclusion

Cette étude portant sur le dopage du BST à partir de matériau ajouté dans une cible constituée de poudres d'oxydes pressées à froid a permis d'aboutir à plusieurs résultats importants malgré le manque de précision de certains.

Elle montre principalement qu'il est difficile d'établir un lien de cause à effet entre dopage d'une part et propriétés électriques et surtout structurales de l'autre. Néanmoins, nous pouvons tout de même observer une microstructure systématiquement plus rugueuse avec des grains bien définis lorsque le matériau est faiblement dopé (pour un taux inférieur ou égal à 3 %). Lorsque l'ajout devient très important (supérieur à 10 %), la surface du film apparaît plus lisse et il n'est pas aisé de distinguer clairement la structure granulaire. On observe même une augmentation de la taille des grains par microscopie de champ proche, quand celle-ci devrait plutôt diminuer sous l'effet des contraintes engendrées par les dopants (il peut se produire un phénomène de ségrégation des espèces ajoutées en excès dans les joints de grain, ce qui entraînerait alors une diminution du volume occupé par les grains).

Par ailleurs, l'addition d'une grande quantité de dopant peut entraîner une modification de l'orientation de la structure cristalline. C'est notamment le cas pour les films enrichis en titane où une orientation cristalline identique à celle imposée par le substrat (111) apparaît comme majoritaire. On retrouve d'ailleurs ce même phénomène lorsque de l'oxyde de titane peut diffuser dans le film de BST. Dans le cas du dopage en magnésium, l'orientation (100) disparaît à partir d'un taux de dopage supérieur ou égal à 5 % alors que seule l'orientation (110) subsiste.

Au niveau des propriétés électriques, c'est avec un faible taux de dopage que les performances sont les plus élevées, quelle que soit la nature du dopant ajouté. Concernant le titane, on observe sur les films déposés sur platine comme sur LNO que les performances

sont optimales lorsque la composition chimique du film se rapproche le plus de la stœchiométrie. L'enrichissement de la cible en oxyde de titane ne sert donc qu'à corriger les écarts de composition liés au processus de dépôt. Pour le magnésium et le lanthane, l'ajout de 1 % de dopant suffit à minimiser les pertes diélectriques sans dégrader l'accordabilité du matériau et le titane semble être l'élément le plus prometteur.

Le BST déposé sur électrode de platine reste néanmoins sujet aux courants de fuite dès l'application d'un champ électrique statique. Il est particulièrement visible qu'une trop grande concentration d'éléments ajoutés à la composition de base favorise grandement l'établissement de forts courants de fuite. L'étude parallèle menée avec les électrodes d'oxyde (LNO) montre que ces courants sont principalement liés à l'électrode inférieure de platine. Ceci peut être dû à la plus faible conductivité du LNO, mais la configuration spécifique utilisée pour caractériser électriquement le BST déposé sur LNO permet aussi de limiter l'intensité des courants de fuite.

Nous allons maintenant étudier les propriétés électriques du BST à plus haute fréquence, à travers l'utilisation de structures coplanaires. Ce sera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Caractérisation du BST dans une bande de fréquences allant de 1 à 60 GHz

4.1 Choix du type de structure pour l'investigation

Jusqu'à présent, seules les capacités de type MIM ont été utilisées pour étudier les propriétés diélectriques du BST en basse fréquence. Nous avons pu mettre en évidence, notamment dans le chapitre 3, un certain nombre de difficultés concernant la caractérisation du matériau sur ce type de structure.

Le BST étant un matériau prometteur pour son intégration dans des capacités variables fonctionnant à haute fréquence, l'objet de ce chapitre est de déterminer ses propriétés diélectriques dans une gamme de fréquences allant de 1 à 60 GHz. Les approximations classiques utilisées dans le cadre de la caractérisation électrique à basse fréquence ne sont alors plus valables car la longueur d'onde des signaux est considérablement plus courte que les dimensions des circuits et il n'est plus possible de se placer dans l'approximation du régime quasi-stationnaire.

Dans une première partie, nous exposerons donc brièvement le formalisme qui permet la caractérisation hyperfréquence de ce diélectrique en introduisant la notion de propagation du signal. Cette caractérisation nécessite alors l'utilisation de lignes de transmission.

Afin de pouvoir remonter aux caractéristiques propres du matériau (permittivité diélectrique, pertes, accordabilité), le plus simple est d'utiliser un dispositif de type coplanaire et d'analyser les propriétés diélectriques du substrat de manière à remonter aux propriétés intrinsèques du matériau d'étude.

Pour réaliser une structure composée de lignes coplanaires, le saphir est couramment utilisé. Grâce à sa structure monocristalline, il est aisé d'y faire croître du BST en couche mince de manière quasi épitaxiée. En revanche, dans un contexte industriel en microélectronique, choisir un substrat à base de silicium semble plus approprié. Nous avons donc déposé du BST sur du silicium à haute résistivité (fourni par *ST Microelectronics* dans le cadre de l'étude) afin de limiter les pertes dues au substrat. Les particularités liées à la croissance du matériau sur ce type de substrat seront exposées dans une deuxième partie.

Ensuite, nous étudierons le comportement électrique d'une première couche de BST synthétisée à partir des résultats issus de l'étude de croissance avant de nous intéresser aux conséquences du dopage du matériau.

4.2 De la basse à la haute fréquence

En électronique basse fréquence, l'intensité du courant global est considérée comme constante d'un bout à l'autre du circuit, car la longueur d'onde du signal est très grande devant ses dimensions (hypothèse du régime quasi-stationnaire). Si la longueur d'onde devient du même ordre de grandeur que les dimensions du circuit, cette approximation n'est plus valable. On est alors obligé de prendre en compte le caractère propagatif de l'onde.

4.2.1 Circuit équivalent et grandeurs caractéristiques de la ligne

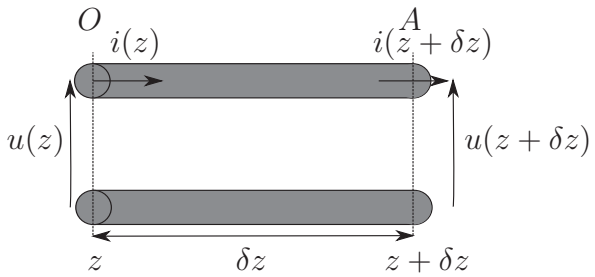


FIGURE 4.1 – Schéma de l'élément de circuit considéré

Pour ce faire, on fractionne le circuit en éléments de longueur δz comme indiqué dans l'annexe D. Pour étudier les variations de l'intensité et de la tension suivant la direction de propagation on peut utiliser un schéma équivalent qui permet de calculer analytiquement les chutes de tension et de courant [3].

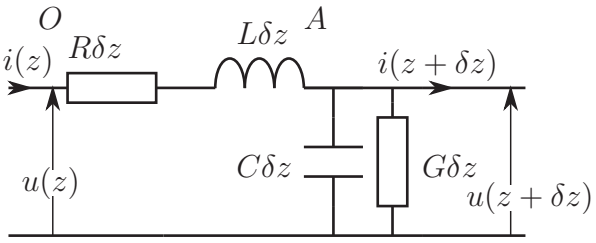


FIGURE 4.2 – Schéma équivalent permettant de décrire le caractère propagatif de l'onde.

La résistance linéique $R\delta z$ caractérise l'atténuation subie par le signal dans le conducteur tandis que la conductance linéique $G\delta z$ décrit les effets dus au matériau diélectrique. Ainsi, R peut être assimilée à une résistance d'accès (correspondant aux pertes par effet Joule) et, avec l'augmentation de la fréquence du signal, le flux d'électrons est repoussé vers la surface du métal, ce qui engendre des pertes métalliques (effet de peau). L caractérise enfin le flux magnétique engendré par la présence de courant dans les lignes. La capacité traduit l'établissement d'un champ électrique dans le matériau diélectrique et la conductance G ses pertes.

Par l'application des lois des mailles et des nœuds, on établit facilement les équations des tensions et des courants figurant ci-dessous, qui sont connues sous le nom d'équations

des télégraphistes.

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 u(z,t)}{\partial z^2} - LC\dfrac{\partial^2 u(z,t)}{\partial t^2} - (RC+LG)\dfrac{\partial u(z,t)}{\partial t} - RGu(z,t) = 0 \\ \dfrac{\partial^2 i(z,t)}{\partial z^2} - LC\dfrac{\partial^2 i(z,t)}{\partial t^2} - (RC+LG)\dfrac{\partial i(z,t)}{\partial t} - RGi(z,t) = 0 \end{cases} \tag{4.1}$$

Á partir des solutions de ces équations (données par l'équation (D.4)), on peut obtenir l'expression des grandeurs caractéristiques de la ligne considérée. Ainsi, la constante de propagation a pour expression :

$$\gamma = \sqrt{(jL\omega + R)(jC\omega + G)} \tag{4.2}$$

Cette grandeur complexe s'écrit aussi sous la forme :

$$\gamma = \alpha + j\beta \tag{4.3}$$

dont la partie réelle désigne l'atténuation subie par l'onde lors de sa propagation le long de la ligne et la partie imaginaire sa constante de phase qui est proportionnelle à l'inverse de la longueur d'onde guidée.

Enfin la structure possède aussi une impédance caractéristique qui dépend des caractéristiques géométriques de la ligne.

$$Z_C = \sqrt{\frac{jL\omega + R}{jC\omega + G}} \tag{4.4}$$

Le détail des calculs est exposé en annexe D.

4.2.2 La matrice S

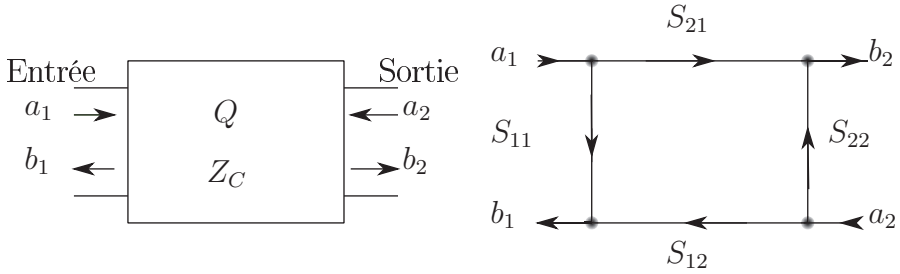


FIGURE 4.3 – Paramètres d'entrée et de sortie de la ligne symbolisée par le quadripôle Q

En hyperfréquences, on s'arrange souvent pour que la ligne ait une impédance caractéristique égale à l'impédance de charge $Z_L = 50\Omega$ [1] afin d'obtenir la meilleure adaptation d'impédance possible. Malgré cela, une partie de l'onde émise est toujours réfléchie aux entrées et sorties. Ainsi, pour caractériser la ligne dans ce domaine de fréquences, on parle d'onde transmise a_z et d'onde réfléchie b_z dont les expressions, fonctions de l'impédance caractéristique, sont données par l'équation (D.10). Les valeurs d'entrées et de sorties sont liées par une matrice de répartition décrivant l'effet de la ligne sur le signal, autrement

1. Cette valeur correspond à l'impédance caractéristique des analyseurs de réseau couramment utilisés.

appelée *matrice S* dont la dimension dépend du nombre d'entrées et de sorties du circuit. Dans notre cas, elle s'écrit :

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \tag{4.5}$$

Les S_{ii} sont les coefficients de réflexion à l'accès i lorsque l'accès j est adapté et les $S_{ij}(i \neq j)$ ceux de transmission de j vers i lorsque i est adapté (voir le paragraphe D.3).

Pour un quadripôle passif (ce qui est notre cas), les coefficients de transmission sont identiques ($S_{12} = S_{21}$) si le milieu est isotrope.

L'essentiel de la caractérisation du matériau repose sur la détermination expérimentale de la constante de propagation γ. Elle nous renseigne à la fois sur sa permittivité effective à travers la constante de phase β et sur les pertes globales via le coefficient d'atténuation α.

Après avoir défini ces grandeurs nécessaires à la caractérisation du matériau en hyperfréquences, nous allons maintenant nous intéresser à la croissance proprement dite du matériau sur du silicium à haute résistivité (SiHR).

4.3 Croissance du BST sur silicium haute résistivité

Contrairement au cas de la croissance du BST sur platine, le substrat de base, constitué d'une couche de SiO_2 de 500 nm d'épaisseur déposée sur silicium à haute résistivité (comprise entre 1.5 et 3 $k\Omega$.m), est amorphe.

Ceci risque donc de constituer un verrou important pour la synthèse d'un matériau cristallisé. Les conditions de dépôt vont s'en trouver affectées. Comme dans le cas du chapitre 2, un paramètre est particulièrement influent : la température du substrat lors du dépôt.

4.3.1 Influence de la température de dépôt

4.3.1.1 Conditions de dépôt

L'étude de la croissance du BST sur ce nouveau type de substrat repose en partie sur le point de fonctionnement établi précédemment dans le cadre de l'étude basse fréquence. Nous nous focalisons ici sur l'impact de la température sur la qualité cristalline des couches. Des échantillons spécifiques ont été conçus pour cette étude. Ils n'étaient pas dédiés à une analyse électrique. Les conditions de dépôt sont rappelées dans le tableau 4.1.

Paramètre	Valeur choisie
Pression de dépôt	30 mTorr
Puissance RF	70 W
Distance cible – échantillon	8 cm
Rotation	40 tours/min
Diamètre des cibles	3 pouces
Atmosphère	Argon pur

TABLEAU 4.1 – Valeurs prises pour les paramètres de dépôt

Après le dépôt, les films sont gravés à l'acide chlorhydrique pour éviter d'attaquer la couche de SiO_2 (ce qui se passerait en utilisant de l'acide fluorhydrique). Afin de limiter la sous-gravure au niveau de la marche, la solution est chauffée afin d'accélérer la réaction. Il a été vérifié que l'acide utilisé n'attaquait pas la couche de silice.

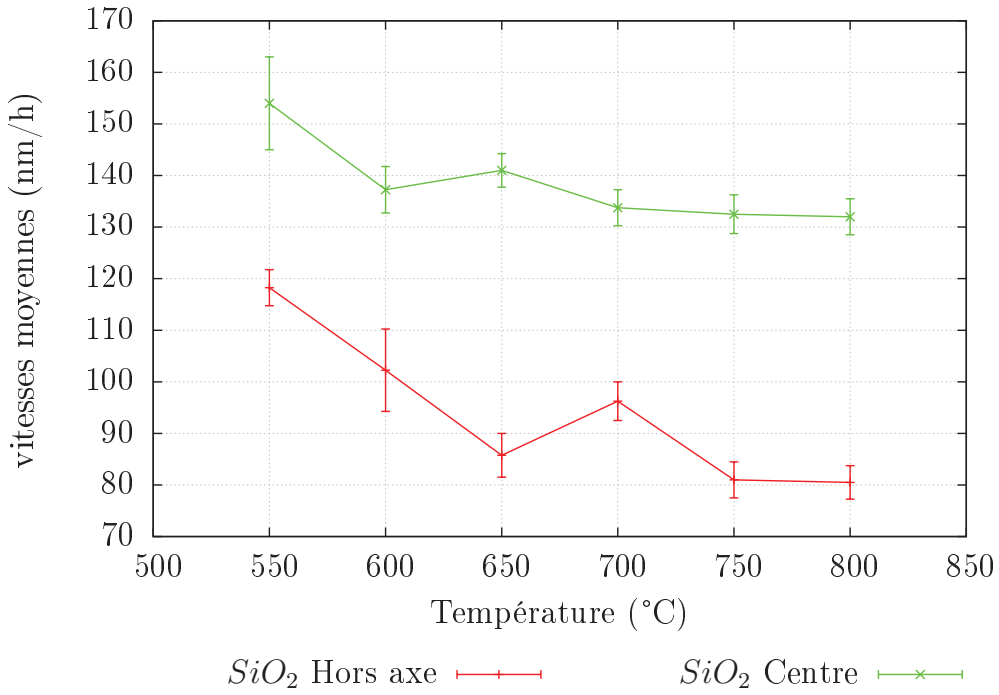


FIGURE 4.4 – Vitesses de dépôt en fonction de la température pour des échantillons situés au centre et en position hors axe

La figure 4.4 représente l'évolution de la vitesse de dépôt du BST en fonction de la température du substrat lors de la croissance. On constate une diminution modérée de la vitesse de dépôt avec la température. La variation en épaisseur est moins importante pour les échantillons situés au centre du dépôt. La position centrée coïncide en effet avec le sommet du cône d'émission, ce qui est favorable en termes d'homogénéité du dépôt.

La vitesse de dépôt des échantillons placés au centre du porte-substrats décroît donc moins vite que celle estimée pour les échantillons placés sur le bord. Or, vu la configuration de la chaufferette, la température effective au centre devrait être plus élevée que celle des échantillons hors axe. Pour étayer cette hypothèse, il faudrait mesurer la température à la surface du porte-substrats à l'aide d'un thermocouple, mais la configuration géométrique de la chambre de dépôt empêche cette opération. Il est aussi possible que les phénomènes de diffusion soient de plus en plus importants avec l'élévation de la température du porte-substrats et que, du fait du bombardement lié au plasma, les espèces déposées au centre du dépôt voient leur mobilité plus affectée.

Malgré la différence de température supposée, la vitesse de dépôt est systématiquement plus grande au centre qu'en position hors axe. L'effet inhibiteur de la densité du plasma sur la diffusion des espèces au niveau des sites de nucléation à la surface du film mince est donc prépondérant devant celui de la température de dépôt favorisant ce processus.

4.3.1.2 Evolution de la cristallisation

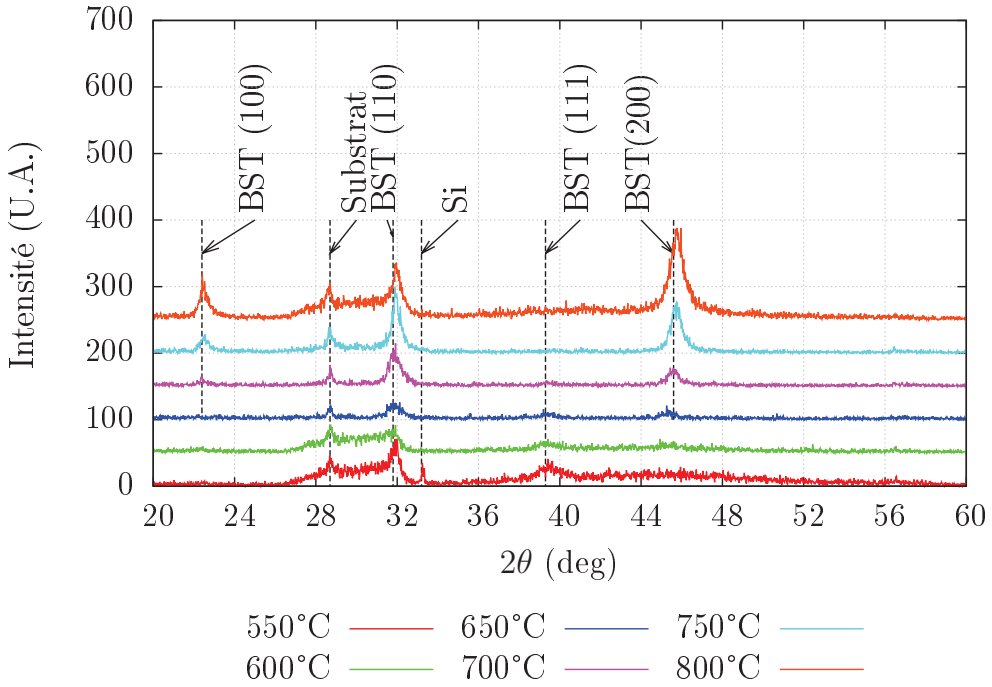


FIGURE 4.5 – Évolution de la cristallisation des films de BST déposé sur des substrats de silicium à haute résistivité situés au centre du porte-substrats

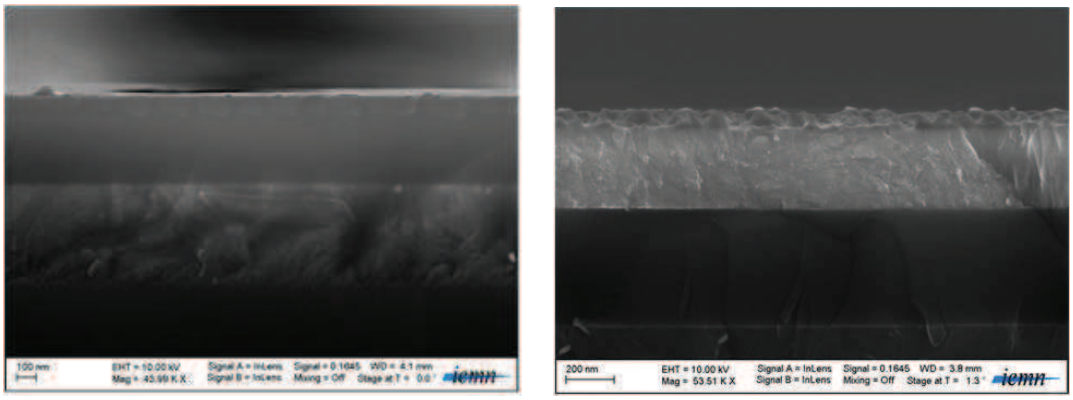
La figure 4.5 montre l'évolution de la cristallisation en fonction de la température de dépôt. On constate tout d'abord que les pics caractéristiques de la cristallisation du BST sont peu intenses et ont une largeur à mi-hauteur importante, ce qui est signe d'une taille moyenne de grains relativement faible. Pour des raisons évoquées dans l'annexe B, nous ne pouvons pas donner d'estimation quantitative de celle-ci par ce moyen.

Le fait d'augmenter la température de dépôt permet tout de même de s'affranchir partiellement de la situation, mais il n'est pas possible d'obtenir la même qualité de cristallisation que pour les films déposés sur platine. Nous voyons par ailleurs que seules des amorces de cristallisation sont visibles sur les dépôts réalisés aux températures les plus basses (550 et 600°C). On détecte alors des amorces de cristallisation suivant les directions (110) et (111). A partir de 650°C, l'orientation (110) se détache plus nettement, aux dépens de la direction (111). Enfin, à partir de 700°C, on observe aussi une cristallisation suivant la direction (100) et une certaine augmentation de l'intensité des pics. Dans le cadre de cette étude, la durée du dépôt étant fixée, les films de BST déposés à 800 °C sont plus fins d'une centaine de nanomètres que ceux déposés à 550 °C (les épaisseurs moyennes mesurées au profilomètre vont de 530 nm dans le cas du film déposé à plus haute température à 620 nm dans le cas opposé), ce qui confirme l'impact de la température du porte-substrats sur la vitesse de dépôt.

La différence de qualité cristalline entre ces films et ceux déposés sur électrode de platine laisse présager l'importance du rôle de la croissance des premières couches atomiques sur le substrat.

4.3.1.3 Evolution de la microstructure avec la température

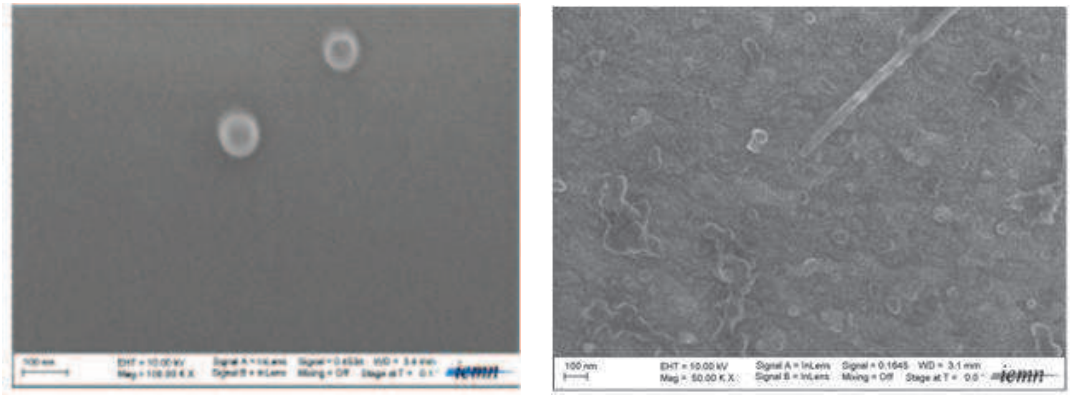
Il apparaît clairement sur la figure 4.6 un effet lié à la température de croissance. Alors que le BST issu du dépôt réalisé à 550°C se présente comme une couche sans réelle structuration (mis à part un effet de surface), la couche déposée à une température de 800°C apparaît par contraste correctement structurée. Nous pouvons observer une croissance de type colonnaire, ce qui semble satisfaisant en terme de qualité cristalline du matériau.



(a) *(b)*

FIGURE 4.6 – Vue en coupe de la structure colonnaire du BST déposé à 550°C *(a)* et 800°C *(b)*

L'observation de la microstructure des films aboutit à la même conclusion (voir figure 4.7). Il n'est pas vraiment possible de percevoir une structure cristallisée dans le cas du BST déposé à 550°C, ce qui contraste avec l'échantillon déposé à la température la plus élevée.



(a) *(b)*

FIGURE 4.7 – Évolution de la microstructure du BST déposé à 550°C *(a)* et 800°C *(b)*

4.3.2 Rôle de la couche tampon

Il paraît maintenant intéressant d'étudier l'éventuel usage de couches tampon afin de faciliter la texturation du film. Cela nous permettra également de mieux comprendre la manière dont se produit la cristallisation du film, en même temps que de vérifier la pertinence des observations faites jusqu'alors.

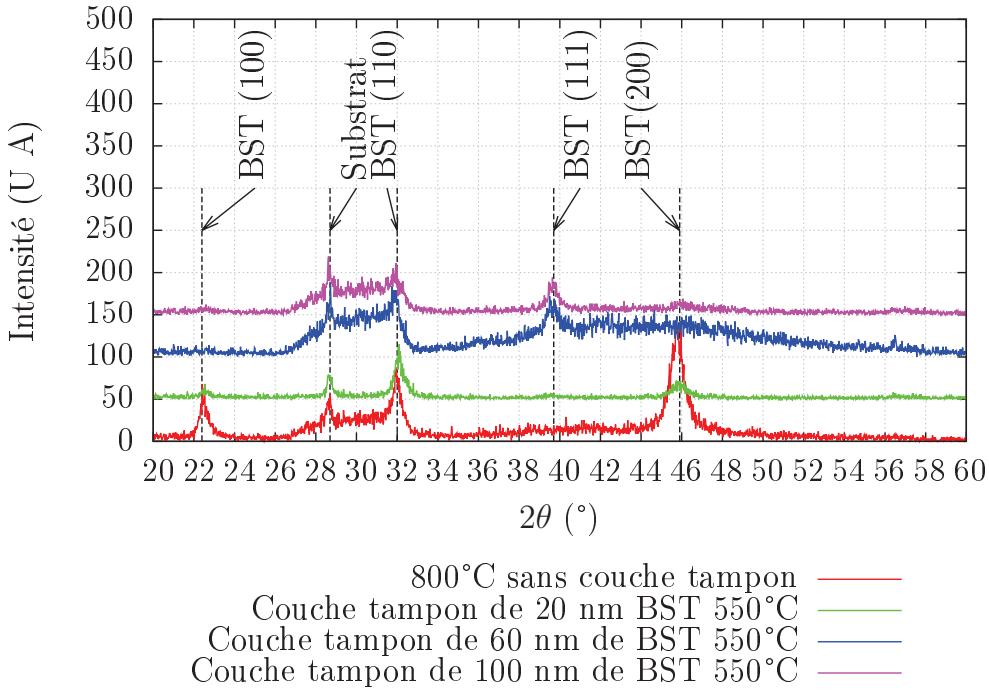


FIGURE 4.8 – Évolution de la cristallisation des films de BST déposé sur des substrats de silicium à haute résistivité situés au centre du porte-substrats pour différentes épaisseurs de la couche tampon de BST déposée à 550°C

La figure 4.8 montre l'effet de l'épaisseur d'une couche tampon de BST déposée à 550°C tandis que la figure 4.9 traduit l'influence sur l'orientation finale d'une couche tampon de 60 nm déposée à diverses températures, le dépôt de la couche active étant systématiquement réalisé à 800°C. Nous constatons qu'une couche tampon de même composition que la couche de BST peut s'avérer décisive pour prédire l'orientation finale du film. En effet, suite à la synthèse d'une couche de 20 nm de BST déposée à 550 °C, une modification est déjà visible dans l'orientation cristalline de la couche active de BST (figure 4.8). L'orientation (100) est fortement atténuée. Seule la (110) subsiste, bien que moins intense. Si on augmente l'épaisseur de la couche tampon à 60 nm, nous constatons que l'orientation obtenue lors de ce premier dépôt à 550 °C est conservée lors du dépôt de la couche active. Cet effet est confirmé lors de la synthèse d'une couche tampon encore plus épaisse. Nous pouvons donc déjà conclure que pour qu'une couche tampon soit effective en termes de cristallisation, il lui faut atteindre une épaisseur de 60 nm. La température de dépôt de la couche tampon à 550°C ne présente aucun intérêt pour ce qui est de la synthèse du matériau proprement dite, mais elle permet de bien mettre en évidence les effets de cette couche tampon.

La figure 4.9 nous permet de vérifier ces observations. Quelle que soit la température de dépôt de la couche tampon, son rôle est décisif sur l'orientation cristalline finale de

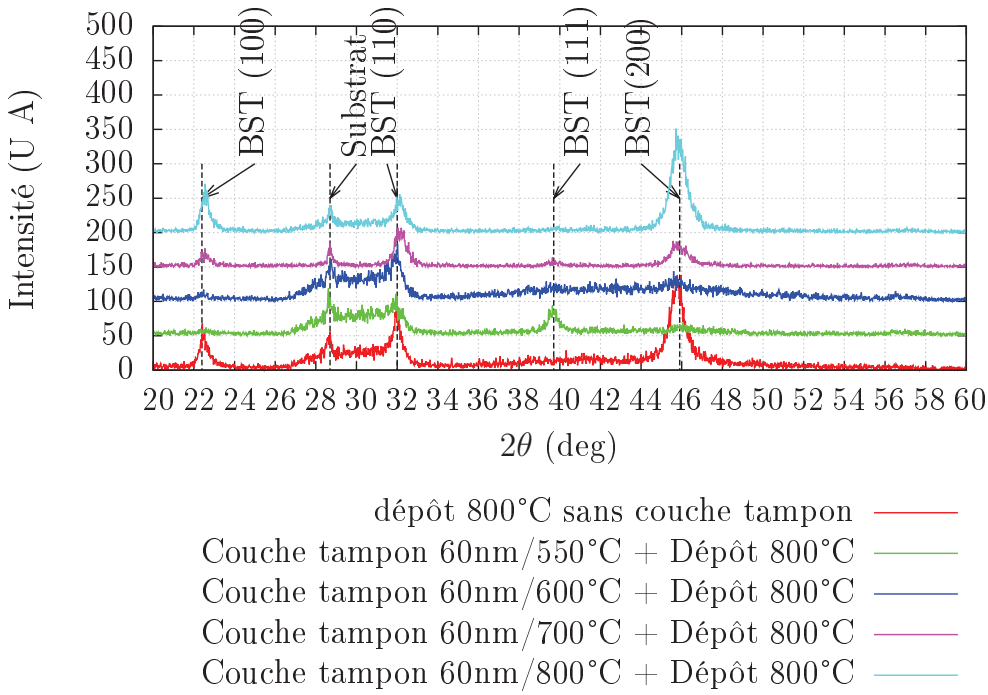


FIGURE 4.9 – Influence de la température de la couche tampon de 60 nm d'épaisseur sur le dépôt à 800°C

la couche étudiée pourvu qu'elle fasse au moins 60 nm d'épaisseur. De plus, d'après les figures 4.5 et 4.9, l'intensité des pics de BST (100) et (200) semble légèrement accrue dans le cas de la structure avec couche tampon, même si les deux couches ont été déposées strictement dans les mêmes conditions. Nous pouvons donc en conclure que la couche tampon permet plus généralement une meilleure amorce du processus de cristallisation. L'effet dans ce dernier cas n'est toutefois pas flagrant.

Il a aussi été montré que l'orientation cristalline de la couche tampon est conservée même si la couche active est déposée à plus basse température. Ceci n'a été testé que pour une couche d'amorce à 800°C suivie de dépôts à 750°C et 700°C. Si la couche tampon est déposée à température encore plus basse, la qualité cristalline de l'ensemble de la couche risque néanmoins de s'en trouver affectée.

La figure 4.10 montre l'effet du dépôt d'une couche tampon de 100 nm d'épaisseur réalisé préalablement à celui de la couche active à 700 °C. Nous voyons ici que malgré son épaisseur importante, la première couche déposée conserve son influence en termes d'orientation finale du film. Malgré tout, sur ces dépôts épais, les pics caractéristiques du BST semblent moins intenses et encore plus élargis, ce qui illustre la difficulté de la synthèse d'une couche relativement épaisse de matériau diélectrique sur ce type de substrat.

Enfin, le dépôt de la couche active a toujours été effectué consécutivement à celui de la couche tampon sans jamais ouvrir la chambre de dépôt entre-temps. Une descente rapide de la température du porte-substrats permet aussi de mieux fixer la couche tampon. Mais l'impact de cette étape dans le processus de dépôt reste néanmoins très peu visible.

En vue de la caractérisation électrique des échantillons, il est important de pouvoir tendre vers la meilleure homogénéité possible en épaisseur le long de la ligne. Pour ce faire, la mise en rotation du porte-substrats pendant le dépôt peut s'avérer utile. Or le

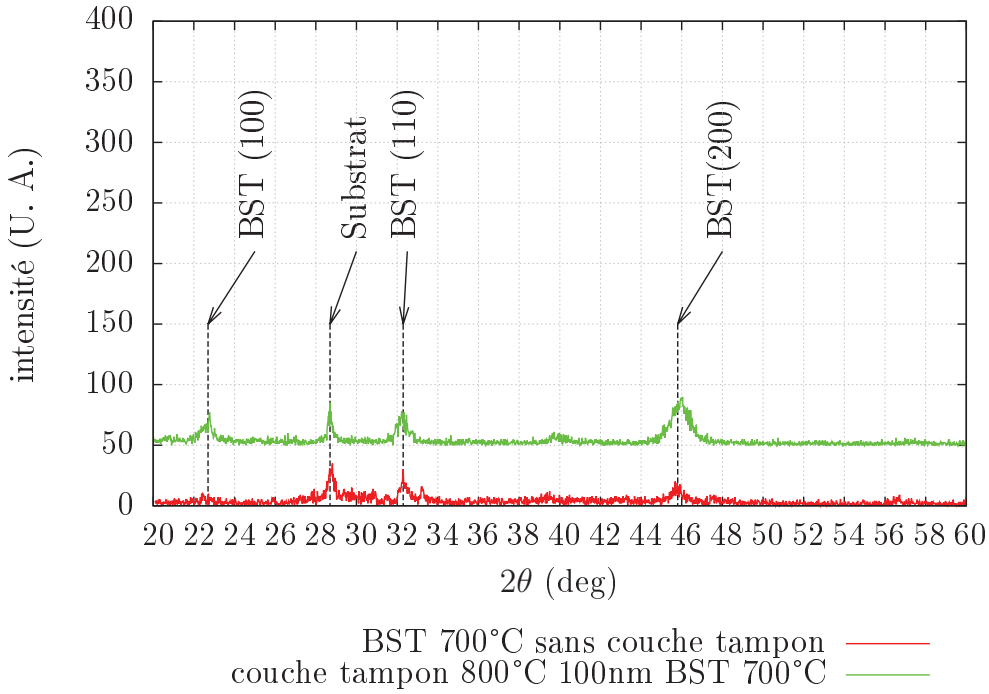


FIGURE 4.10 – Cristallisation de la couche de BST épaisse utilisée pour la caractérisation en hyperfréquences

moteur de la mise en rotation ne fonctionne pas au delà d'une température de dépôt de 750°C. Le fait de déposer une couche tampon permet alors l'abaissement du budget thermique tout en limitant ses conséquences sur la croissance du film.

Nous allons maintenant voir dans quelle mesure les structures parallèles réalisées pour l'analyse basse fréquence peuvent être comparées à celles, coplanaires, utilisées dans le domaine des hyperfréquences.

4.3.3 Conséquences de la structure colonnaire

Nous avons pu constater des différences nettes en termes de cristallisation du BST liées à la nature des substrats utilisés. Les pics de diffraction relevés sur du BST déposé sur platine sont généralement plus fins et plus intenses que ceux du BST déposé sur une couche amorphe de silice. Nous pouvons penser que ces différences structurelles donneront lieu à des différences importantes de permittivité du matériau. Mais, vu la nature des dispositifs utilisés pour la caractérisation, nous allons maintenant mettre en évidence d'autres distinctions pour deux matériaux déposés dans les mêmes conditions.

Supposons que le matériau croisse de manière similaire sur les structures Métal/BST/Métal et Substrat/BST/Métal (croissance colonnaire). Dans le cadre de ce modèle, considérons, comme schématisé sur la figure 4.11, que la structure MIM possède N_m grains et joints de grain, et que la structure coplanaire en possède N_p [139][140]. Notons que la permittivité d'un joint de grain j_k est très inférieure à celle du grain correspondant G_k. La permittivité du matériau résulte de la contribution de chacun des grains et joints de grain. Il faut aussi prendre en considération l'anisotropie intrinsèque du matériau.

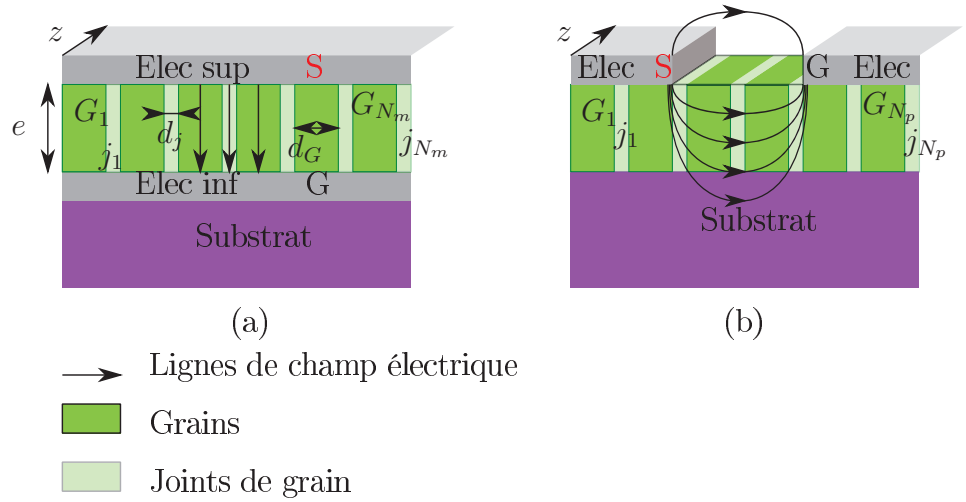


FIGURE 4.11 – Vue schématique des grains et joints de grain du BST intégré en capacité MIM (a) et en capacité coplanaire (b)

4.3.3.1 Plans parallèles – Structure micro-ruban

Dans le cadre de la structure MIM, la capacité totale est assimilable à N_m capacités en parallèle et le champ électrique reste confiné entre les électrodes :

$$C_{TOT} = \sum_{k=1}^{N_m} (C_{G_k} + C_{j_k}) = \frac{\epsilon_0 z}{e} \sum_{k=1}^{N_m} (d_G \epsilon_{G_k} + d_j \epsilon_{j_k}) \tag{4.6}$$

L'épaisseur d'un joint de grain ainsi que sa permittivité étant considérablement inférieures à celles des grains, cette contribution peut être négligée dans l'expression de la capacité totale. Ainsi, ce sont les grains qui participent principalement à la capacité totale :

$$C_{TOT} = \frac{N_m z \epsilon_0 d_G \epsilon_G}{e} \tag{4.7}$$

4.3.3.2 Structure coplanaire

Dans une structure coplanaire, le problème est beaucoup plus compliqué. Comme nous le voyons sur la figure 4.11, le champ électrique ne se propage pas uniquement dans le matériau à forte constante diélectrique, mais aussi pour partie dans l'air et dans le substrat. De plus, le champ électrique se propage majoritairement perpendiculairement aux joints de grains, dans l'hypothèse où d_G est très petit devant la distance inter-électrodes.

Excepté ces différences, la capacité totale à l'intérieur du matériau diélectrique apparaît comme la mise en série des capacités liées aux grains avec celles liées aux joints de grains. Elle s'écrit :

$$\frac{1}{C_{TOT}} = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{C_{G_k}} + \sum_{k=1}^{N-1} \frac{1}{C_{j_k}} \tag{4.8}$$

La capacité totale s'exprime alors par :

$$\frac{1}{C_{TOT}} = \sum_{k=1}^{N} \frac{d_G}{\epsilon_0 \epsilon_{G_k} ez} + \sum_{k=1}^{N-1} \frac{d_j}{\epsilon_0 \epsilon_{j_k} ez} \tag{4.9}$$

La capacité des joints de grains étant connue pour être plus faible que celle des grains, elle sera prépondérante dans la part de la capacité totale. Au final, ce sont donc les parties à plus faible permittivité qui sont prépondérantes :

$$\frac{1}{C_{TOT}} \approx \frac{1}{\epsilon_0 ez} \left(\frac{(N-1)d_j}{\epsilon_j} \right) \tag{4.10}$$

$$\frac{1}{C_{TOT}} \approx \frac{1}{\epsilon_0 ez} \left(n \frac{d_G}{\epsilon_{G_{min}}} + \frac{(N-1)d_j}{\epsilon_j} \right) \tag{4.11}$$

Comme nous l'avons vu, il serait trop hâtif de conclure que les capacités totales mesurées ne différeraient qu'à cause de ces considérations géométriques, car dans ce modèle, la permittivité des grains ou des joints de grains est considérée comme isotrope et l'effet de l'environnement n'est pas pris en compte. En tout cas, on doit s'attendre à ce que la mesure de ces deux systèmes capacitifs donne lieu à des résultats divergents.

D'autre part, alors que les effets d'interface peuvent jouer un rôle important dans le cas d'une capacité de type MIM, ces derniers, au vu de la répartition du champ électrique, seront quasiment inexistants dans le cas du dispositif coplanaire (l'essentiel du champ étant concentré en bord d'électrode). Les effets d'interfaces conduisent à un abaissement de la capacité totale.

Enfin, l'aptitude avec laquelle le matériau réagit suite à l'application d'un champ électrique statique a, de même, toutes les chances de différer pour les deux types de capacité décrits ci-dessus. Étant donné la manière dont se répartit le champ électrique, on peut s'attendre à ce que l'accordabilité soit plus difficile à évaluer pour la configuration coplanaire que pour la capacité MIM.

4.4 Propriétés électriques du BST en hyperfréquences

4.4.1 Démarche générale

Après le dépôt de la couche de BST sur le substrat de silicium haute résistivité, une métallisation titane/or est réalisée par photolithographie en vue de la caractérisation électrique. La couche d'oxyde de titane déposée directement sur le matériau à étudier sert de couche d'accrochage pour l'électrode en or déposée par dessus. Il est en effet préférable d'utiliser ce métal pour la caractérisation électrique à cause de sa meilleure conductivité, qui est de 44.22 MS/m contre seulement 9.3 MS/m pour le platine en massif [141]. En revanche, l'or n'est pas utilisable pour la réalisation d'une électrode inférieure d'une capacité MIM à cause de sa moins bonne tenue en température (pour ce faire, le platine sera préféré). La couche d'oxyde de titane permet l'adhésion de l'électrode en or sur le matériau ferroélectrique.

Une fois réalisées les lignes métalliques correctement dimensionnées d'une épaisseur de 500 nm , il reste à caractériser électriquement la structure afin d'en extraire la matrice $[S]$ sur une plage de fréquences allant de 1 à 60 GHz pour obtenir ensuite la permittivité complexe.

D'autre part, un code de calcul par éléments finis développé par F. Ponchel permet, connaissant la géométrie et les caractéristiques électriques des éléments environnants (permittivité, susceptibilité magnétique du substrat, conductivité des électrodes) de déterminer pour une fréquence donnée, une propriété inconnue du matériau analysé [142][143].

L'idée est alors de faire coïncider la constante de propagation γ déduite du calcul avec la valeur mesurée expérimentalement. Deux approches sont alors possibles. Soit on déduit la valeur théorique des paramètres S de celle de la constante de propagation donnée par le code de calcul, soit, au contraire, on détermine la valeur expérimentale de γ à partir des paramètres S. La première approche, consistant à déterminer théoriquement les paramètres S, nécessite de calculer les tensions et courants dans la ligne à partir des valeurs des champs électriques et magnétiques en tous points du maillage. Cette méthode permet d'obtenir l'expression des puissances transmises et réfléchies aux bornes du quadripôle qui modélise la ligne (voir annexe D), et ce pour un seul point de fréquence. La bande de fréquences d'analyse choisie (1GHz – 60 MHz) requiert de nombreux calculs numériques et il serait de plus difficile d'ajuster ces données issues de simulations aux grandeurs réelles mesurées, en raison de l'imperfection des lignes. L'autre approche consiste à trouver la constante de propagation à partir des paramètres S mesurés en utilisant une méthode d'extraction [142]. Nous obtenons ainsi les valeurs expérimentales α et β qui sont les grandeurs effectives de l'ensemble (Substrat/BST/Air).

Si les constantes de propagation effectives déterminées expérimentalement ne concordent pas, il suffit de modifier la donnée inconnue du code ELFI (ϵ_m) et de recalculer γ_{calc} tant que l'accord entre les deux constantes n'est pas satisfait. Le schéma algorithmique de la méthode est le suivant :

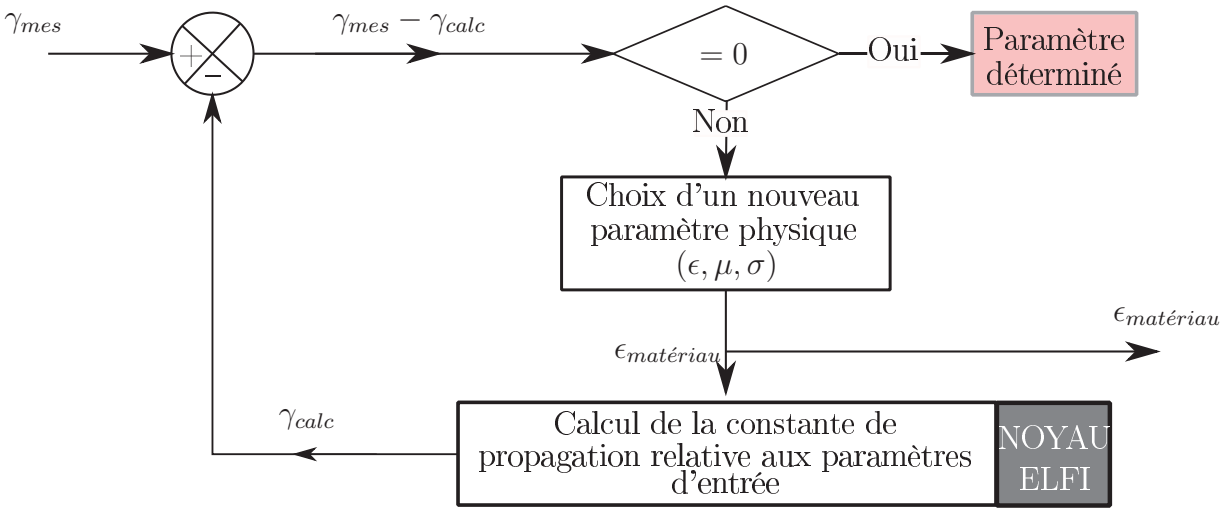


FIGURE 4.12 – Boucle d'asservissement incluant le noyau de calcul ELFI [142]

La recherche de la valeur de la permittivité du matériau via cet algorithme est répétée pour les 401 points de fréquence nécessaires pour décrire l'intervalle étudié. La caractérisation d'un seul échantillon sur cette gamme de fréquences représente donc une quantité importante de calculs.

4.4.1.1 Dimensionnement du dispositif de test

La ligne de transmission se comporte comme un filtre passe-bas. Afin de pouvoir étudier les propriétés du matériau à haute fréquence, il est donc important de maximiser la fréquence de coupure propre au dispositif.

Puisque nous ne connaissons pas *a priori* les caractéristiques propres du BST, plusieurs lignes coplanaires ont ainsi été réalisées. Elles ont chacune une impédance caractéristique et une constante de propagation propres. La présence du matériau ferroélectrique modifie la manière dont l'onde électromagnétique se propage sur la ligne. Idéalement, il faut concevoir la structure de manière à obtenir une impédance caractéristique de 50 Ω, ce qui permet l'accord d'impédance avec l'analyseur de réseau. Ainsi, dans ces conditions, l'ensemble du signal passant dans la ligne est transmis à celui-ci. Mais dans le cas de nos lignes, cette perspective est illusoire, notamment à cause de la faible épaisseur du film diélectrique. Ainsi, pour essayer d'obtenir une impédance caractéristique conduisant à la mesure d'un signal transmis tout en limitant l'intensité du signal réfléchi, les largeurs des fentes seront relativement importantes.

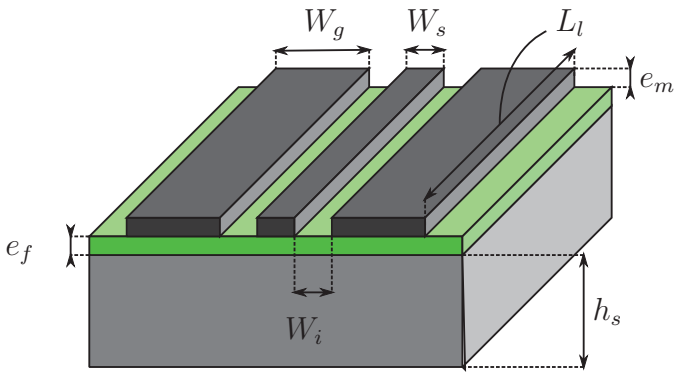


FIGURE 4.13 – Schéma de lignes de propagation utilisées pour la caractérisation hyperfréquences.

Les dimensions des lignes utilisées varient donc en longueur (L_l) de 5 mm à 2 cm, l'espacement séparant les lignes de masse ($2W_i+W_s$) de 80 à 155 μm et la largeur du ruban central (W_s) de 30 à 65 μm. L'épaisseur du film e_f varie de 1 à 1.4 μm. Une meilleure homogénéité de l'épaisseur du film est difficile à obtenir, au regard des dimensions de la cible. L'étude précédemment réalisée, qui permet un abaissement de la température de dépôt à 750°C (conduisant à la possible mise en rotation du porte-substrats), trouve alors tout son intérêt.

4.4.1.2 Réalisation des structures tests

Pour la caractérisation d'un premier échantillon, le BST a été déposé avec utilisation d'une couche tampon favorisant la cristallisation.

La bi-couche de titane/or est déposée par lithographie optique conventionnelle, les dimensions du masque le permettant. Les détails associés à cette technique figurent dans l'annexe C (paragraphe C.2). La viscosité de la résine employée permet d'en déposer une épaisseur allant jusqu'à 5 à 6 fois celle de la métallisation désirée (400 nm), et le lift-off peut ainsi être effectué sans trop dégrader la résolution nécessaire à l'élaboration des lignes.

Une fois les motifs définis après insolation de la résine, il s'ensuit le dépôt des électrodes par évaporation : 30 nm de titane puis 370 nm d'or. Aux plus basses fréquences, les pertes métalliques liées à l'effet de peau seront importantes. Celles-ci pourront être soustraites lorsqu'on connaîtra précisément les propriétés du système (substrat + métallisations). Il est intéressant d'essayer de se rapprocher le plus possible des «basses fréquences» afin d'avoir la vision la plus large possible du comportement en fréquence de la permittivité du matériau étudié.

Pour ce premier essai, les métallisations ont été réalisées sur le substrat nu (silicium haute résistivité) d'une part, et sur une couche de BST d'autre part. L'analyse des lignes réalisées directement sur le substrat permet de mesurer expérimentalement la conductivité des métallisations en or de 400 nm d'épaisseur ainsi que la permittivité complexe du substrat en fonction de la fréquence. Il sera de ce fait possible de détecter d'éventuelles pertes liées au substrat. Cette approche rigoureuse permet de déterminer par la suite avec certitude les caractéristiques intrinsèques de la couche mince de BST en s'affranchissant de tous les effets liés au substrat.

4.4.2 Données expérimentales

4.4.2.1 Mesure des paramètres S

Les mesures des paramètres S sont réalisées sur un banc comportant un analyseur de réseau vectoriel *«Agilent E8361A»* associé à une station sous pointes de marque *«cascade Microtech»*.

La figure 4.14 présente la variation des paramètres S_{ij} en fonction de la fréquence sur des lignes de 2 cm de long. Le dispositif étant passif, les paramètres traduisant la transmission de l'entrée vers la sortie et de la sortie vers l'entrée doivent être identiques. Nous observons que cela se vérifie à la fois pour le substrat seul et pour la couche de BST. De plus, pour une structure passive symétrique, les paramètres de réflexion en entrée et en sortie de ligne doivent à leur tour être identiques quelle que soit la fréquence. S_{11} et S_{22} sont en effet identiques dans le cas du substrat nu, mais nous constatons une divergence des deux signaux dans le cas de la ligne sur BST pour une fréquence supérieure à 10 GHz. Cela traduit donc une variation de la section transversale de la ligne. En effet, pour ce premier essai, l'épaisseur de la couche de ferroélectrique n'était pas constante d'un bout à l'autre de la ligne, ce qui a provoqué une variation de son impédance caractéristique et de sa constante de propagation. Heureusement, les outils utilisés peuvent tenir compte d'une telle disparité concernant la variation en épaisseur de la couche étudiée. Cela ne constitue donc pas une réelle difficulté pour la suite de l'analyse.

4.4.2.2 Constante de propagation expérimentale

Les parties réelle et imaginaire de la constante de propagation sont extraites directement des paramètres S expérimentaux en utilisant un outil spécialement développé pour effectuer cette tâche (CONVBP). Les figures 4.15 et 4.16 montrent respectivement l'évolution de l'atténuation de l'onde (α) et de la constante de phase (β) en fonction de sa fréquence. La partie imaginaire de la constante de propagation permet de remonter à la permittivité effective de la structure étudiée, qui est définie comme suit :

$$\epsilon_{eff} = \frac{\beta^2}{\beta_0^2} \tag{4.12}$$

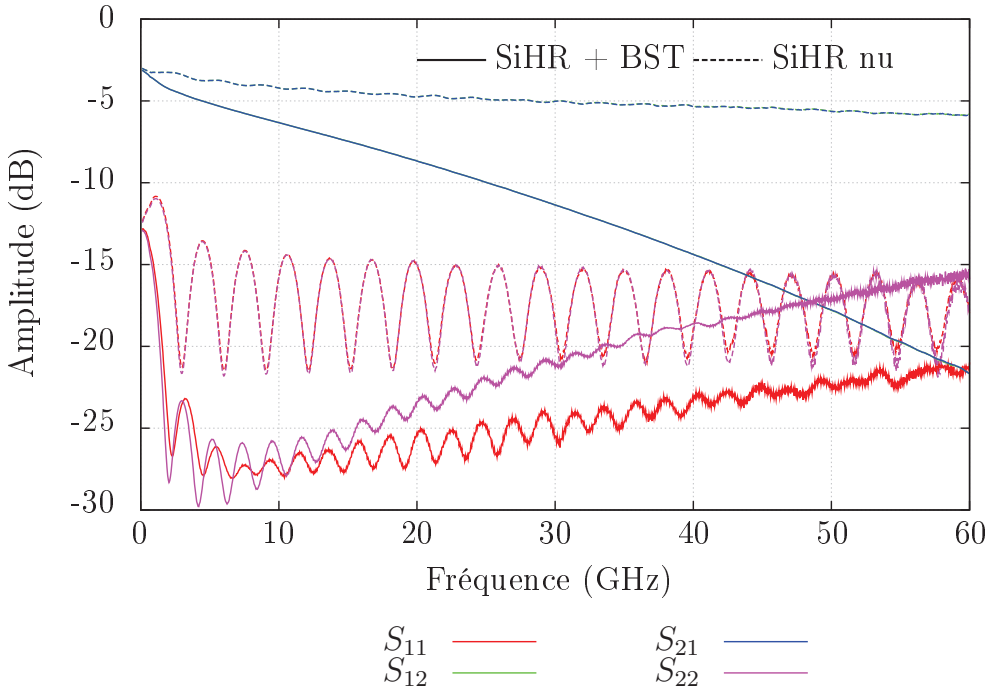


FIGURE 4.14 – Variation des paramètres S expérimentaux sur substrats SiHR avec et sans BST en fonction de la fréquence de l'onde guidée [144]

où β_0 est la constante de phase de l'onde se propageant dans le vide. Elle est fonction

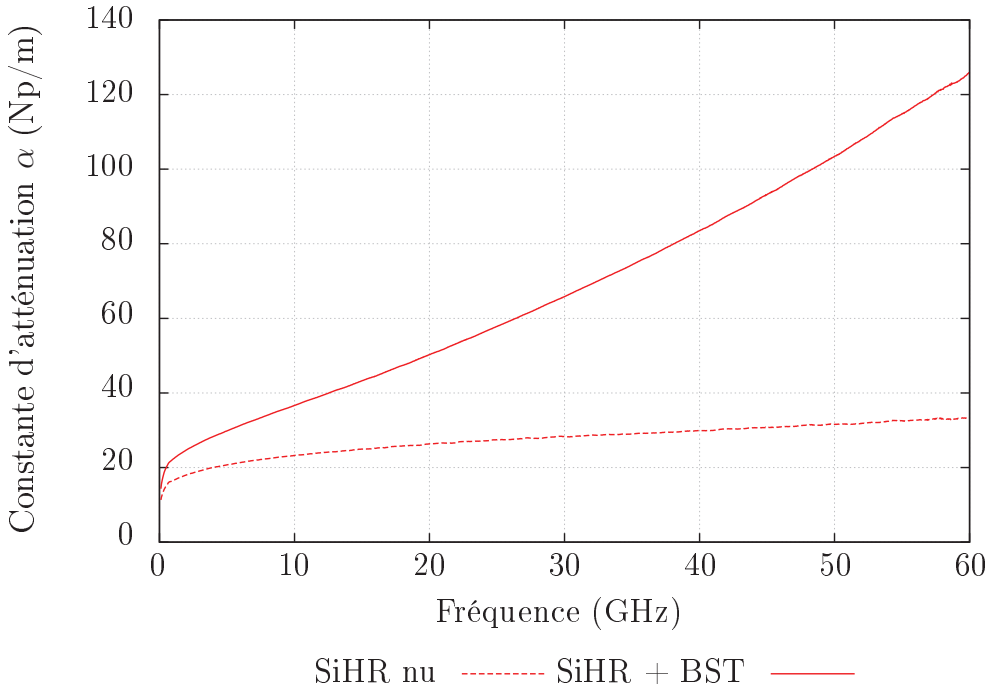


FIGURE 4.15 – Variation du facteur d'atténuation α de l'onde en fonction de la fréquence avec et sans BST [144]

de sa pulsation :

$$\beta_0 = \omega\sqrt{\epsilon_0\mu_0}. \tag{4.13}$$

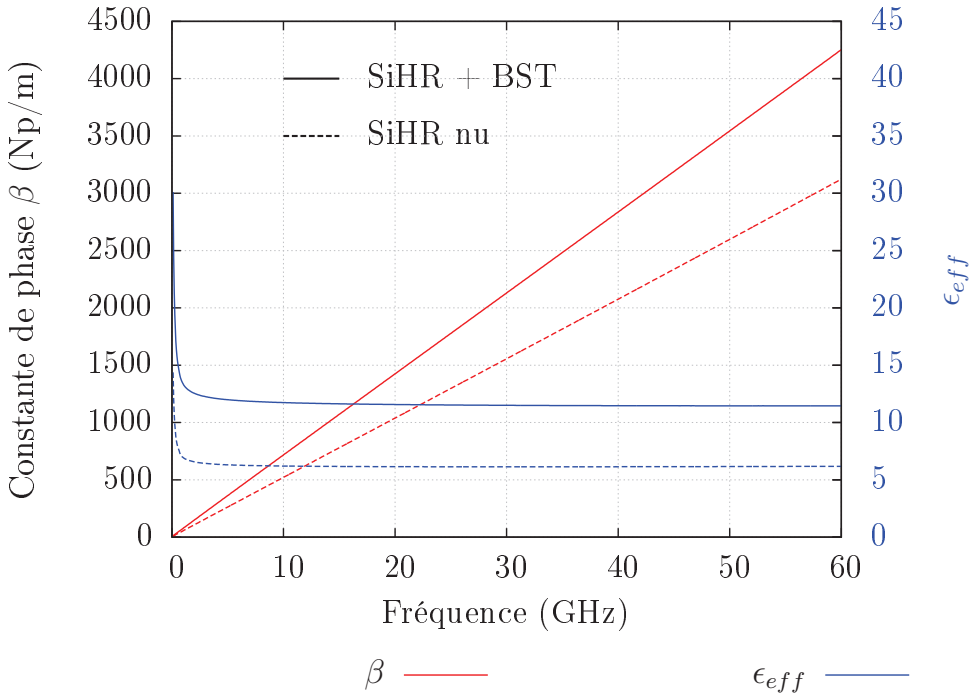


FIGURE 4.16 – Variations du facteur β et de la permittivité effective du dispositif en fonction de la fréquence avec et sans BST [144]

La permittivité effective nous donne déjà une première estimation de la permittivité des zones où s'établit le champ électrique (le substrat, la couche étudiée, l'air et partiellement les métallisations via l'effet de peau). Pour les lignes déposées directement sur le substrat de silicium à haute résistivité, nous pouvons estimer la valeur de la permittivité du matériau de la manière suivante [144] :

$$\epsilon_{eff} = \frac{\epsilon_{air} + \epsilon_{subst}}{2} = \frac{1 + \epsilon_{subst}}{2} = 6.18 \tag{4.14}$$

Cela suppose que le champ électrique se répartisse de manière égale dans le substrat et dans l'air, ce qui peut être considéré comme valide lorsque la largeur de la fente est grande devant l'épaisseur des métallisations. C'est le cas ici. Dans le cadre de cette approximation, on obtient une permittivité pour le silicium à haute résistivité de 11.4. Cette estimation servira comme première donnée d'entrée pour la simulation numérique.

Il n'est pas possible en revanche de faire ce genre d'approximation pour l'échantillon ayant une couche de BST. La structure est alors plus complexe, surtout compte tenu du fait que la couche de matériau ferroélectrique a une permittivité diélectrique très grande devant celle du substrat de silicium. On peut donc supposer que le champ électrique se répartit principalement dans la couche de BST. Toujours est-il que la permittivité effective du dispositif double du fait de la présence d'une couche d'un micron de BST. Pour en connaître la valeur, il est maintenant indispensable de comparer la variation de la permittivité diélectrique expérimentale en fonction de la fréquence avec la valeur issue de la simulation numérique effectuée par ELFI.

4.4.3 Simulation numérique

La simulation numérique est basée sur la technique d'analyse par éléments finis. Une première étape consiste à réaliser la description géométrique de la structure, puis celle-ci est maillée en éléments simples ; l'utilisation de triangles permet d'optimiser cette représentation tout en limitant les temps de calcul nécessaires.

Une fois les données géométriques et les conditions aux limites introduites, les champs électromagnétiques sont calculés dans chacun des triangles ; ils sont fonction de leur environnement proche.

Le conditionnement de la taille des triangles au niveau des métallisations par l'effet de peau (voir le paragraphe 1.4.2.1) permet de décrire correctement l'évolution des pertes métalliques avec la fréquence. 4500 triangles sont nécessaires pour la description de la structure. Il est à noter aussi que la simulation numérique ne s'effectue qu'en deux dimensions. On suppose donc une invariabilité de la section des lignes.

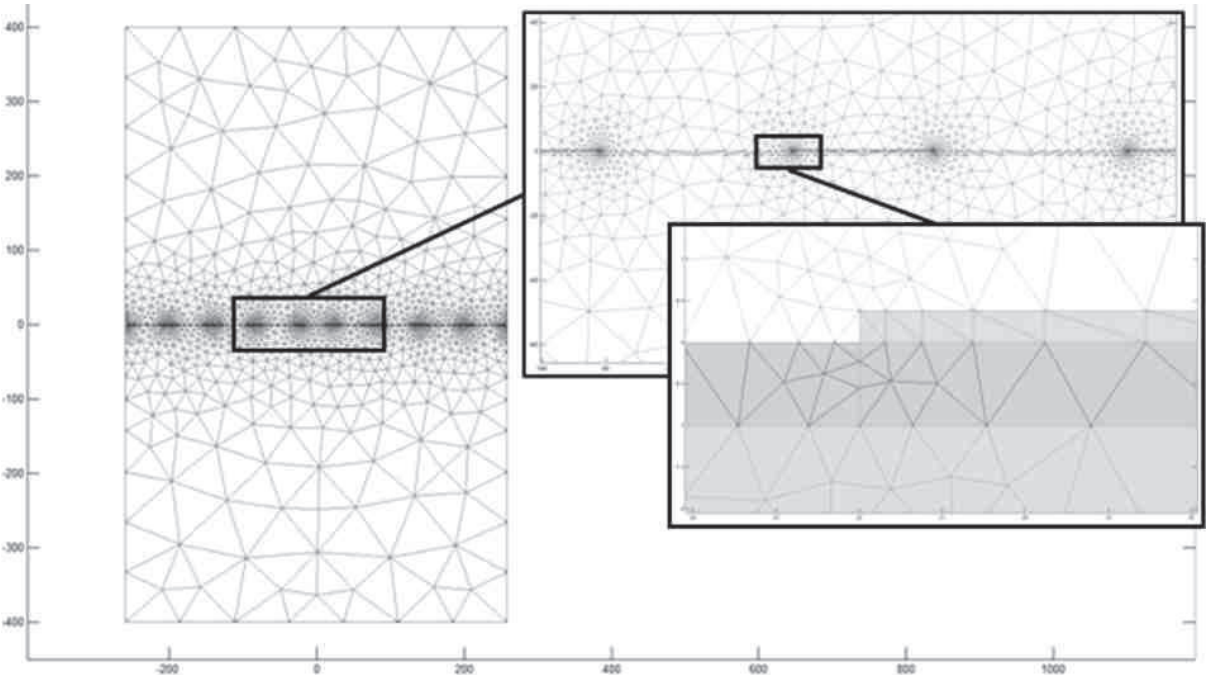


FIGURE 4.17 – Maillage de la structure utilisé pour le calcul des champs électromagnétiques dans ELFI [144] [145]

4.4.3.1 Paramètres d'entrée pour le substrat SiHR

Pour l'analyse de la ligne coplanaire déposée directement sur le substrat de silicium, les deux domaines inférieurs de la figure 4.17 sont considérés comme identiques. A chaque domaine est associée une valeur de permittivité diélectrique complexe, de perméabilité magnétique (égale à 1) et de conductivité. Les pertes diélectriques du substrat doivent être extrêmement faibles, surtout aux basses fréquences. Pour répondre à ces contraintes, nous utilisons un substrat de silicium à basse conductivité (valeur variant entre 1.5 et 3 kΩ.cm) dont la technologie est brevetée par ST Microelectronics. Les détails de fabrication du substrat ne seront pas donnés ici et, au vu de la conductivité moyenne annoncée, nous négligerons celle-ci. Ces données initiales sont résumées dans le tableau 4.2 ci-après.

	ϵ'	ϵ"	Conductivité σ (Sm^{-1})	**Perméabilité μ**
Air	1	0	0	1
Métallisation	1	0	$3,5.10^7$	1
Substrat HR	11.4	0	0	1

TABLEAU 4.2 – Valeur des paramètres de dépôt fixés

Notons que la conductivité électrique de l'or en massif vaut $4,4.10^6\ Sm^{-1}$ [141] mais, dans notre cas, à cause de la faible épaisseur de la ligne, celle-ci est inférieure. Dans la littérature, on trouve ainsi pour des épaisseurs d'or inférieures au micron, des valeurs de conductivité comprises entre $3,2.10^7$ et $3.8.10^7\ Sm^{-1}$.

Les valeurs issues des premières simulations ne s'accordent pas bien avec les données expérimentales, comme on le voit sur la figure 4.18 qui représente l'évolution de la constante de propagation complexe en fonction de la fréquence de l'onde.

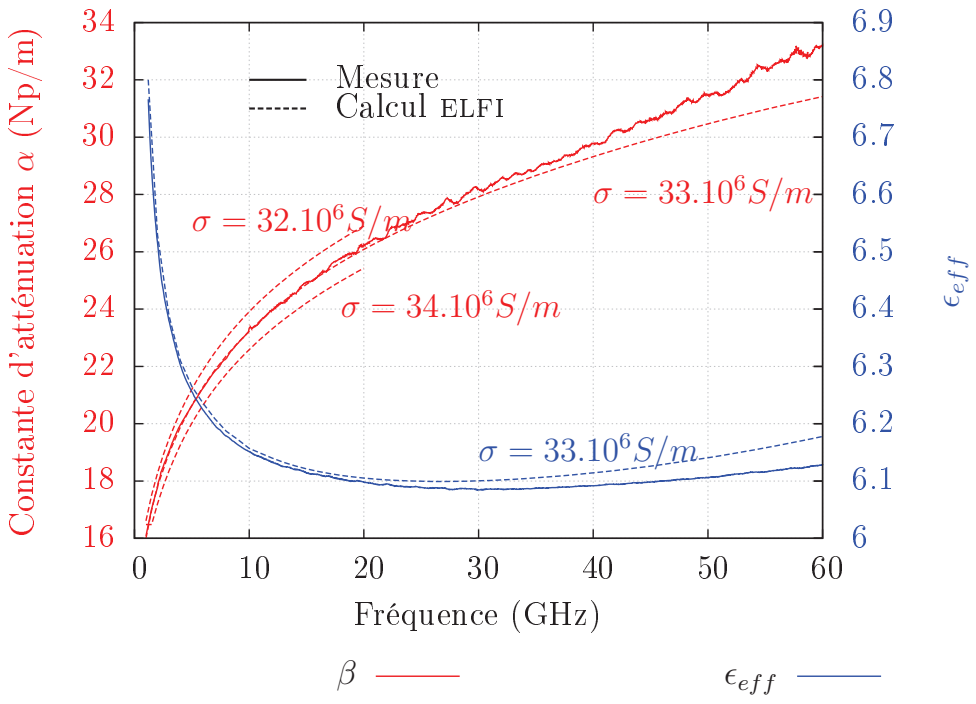


FIGURE 4.18 – Comparaison des données expérimentales avec les résultats de simulation obtenus par ELFI [144][145]

L'ajustement des valeurs simulées avec les données expérimentales est présenté sur la figure 4.18. Sur la plage de fréquences allant de 1 à 30 GHz, les données concordent parfaitement avec l'expérience, ce qui conforte le choix de négliger les pertes du substrat. Il ressort de cette analyse que la conductivité des lignes d'or est finalement de $3,3.10^7\ Sm^{-1}$. Ces données peuvent maintenant être utilisées comme valeurs d'entrée pour l'échantillon de BST.

En revanche, à partir de 30 GHz, les atténuations mesurées deviennent supérieures aux valeurs simulées. Ceci indique que les pertes diélectriques du substrat augmentent et deviennent non négligeables dans l'évaluation de la partie réelle de la constante de propagation (l'évolution des pertes métalliques avec la fréquence est déjà prise en compte

dans ELFI). Des simulations supplémentaires sont donc nécessaires pour tenir compte de cette évolution et ainsi obtenir un meilleur ajustement.

4.4.3.2 Paramètres d'entrée pour le BST

Le même maillage est utilisé pour effectuer la simulation de la ligne coplanaire intégrant le BST, et les données issues de l'analyse précédente sont intégrées pour effectuer le calcul. La valeur moyenne de l'épaisseur de la couche de BST est de 1.31 μm. Pour commencer, la permittivité de la couche ferroélectrique est estimée à 300 et les pertes déterminées par des simulations successives.

4.4.4 Résultats obtenus

4.4.4.1 Permittivité diélectrique du substrat SiHR

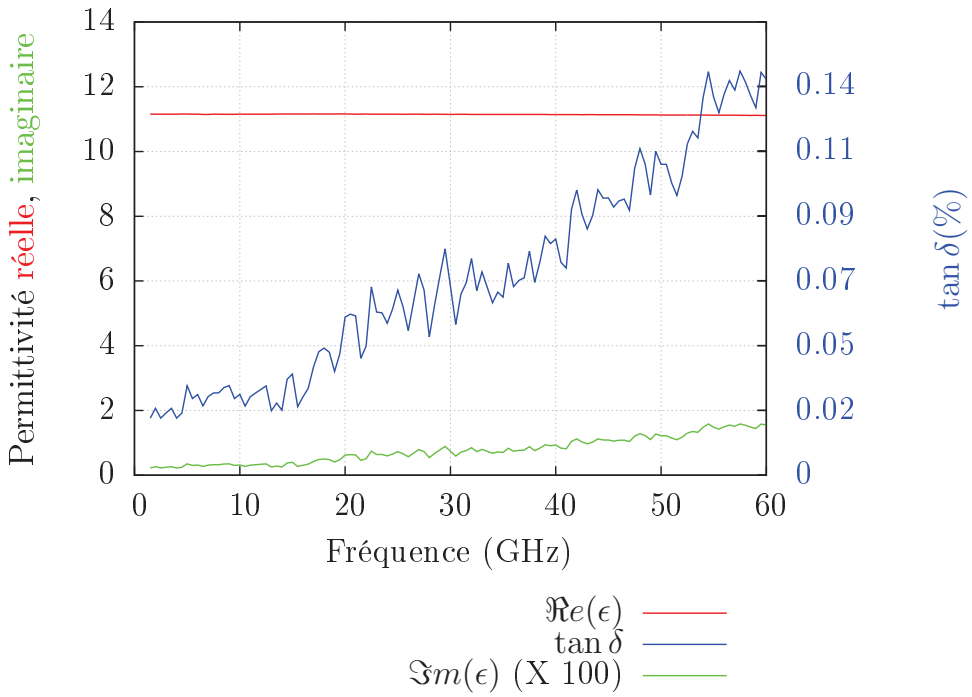


FIGURE 4.19 – Évolution de la permittivité complexe du substrat de silicium haute résistivité en fonction de la fréquence de l'onde [144][145]

La figure 4.19 représente les caractéristiques propres du substrat de silicium à haute résistivité en fonction de la fréquence de l'onde. Ces résultats sont issus de l'ajustement entre les données expérimentales et les données de simulation. A 1 GHz, le rapport des parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe du matériau est de 0.02 %, ce qui est très faible. Jusqu'à 15 GHz, seul se manifeste un bruit de mesure. Par contre, à partir de 0.05 %, nous pouvons constater, par comparaison avec l'évolution de la partie réelle de la constante de propagation, qu'il devient nécessaire de considérer que les pertes du système (substrat + métallisations or) deviennent non nulles. Il semble néanmoins, du fait de la très faible évolution avec la fréquence de la partie réelle de la permittivité du substrat, que celles-ci ne soient pas intrinsèques à ce dernier, mais liées à une augmentation des pertes métalliques des électrodes avec la fréquence, causée par l'effet de peau.

De toutes manières, ces pertes sont très faibles devant celles que l'on peut mesurer pour le BST.

Quant à la partie réelle de la permittivité, elle ne diminue que de 1 % sur toute la gamme de fréquences. Elle peut donc être considérée comme constante et fixée à 11.1 pour toutes les analyses de matériaux déposés sur ce type de substrat.

4.4.4.2 Permittivité diélectrique de la couche de BST

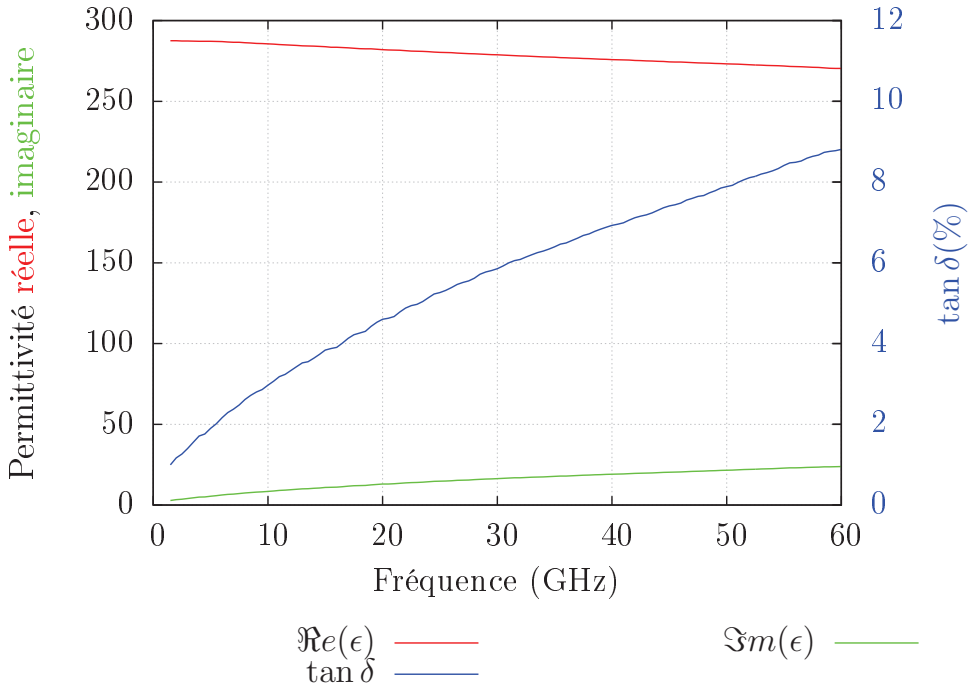


FIGURE 4.20 – Évolution de la permittivité complexe du BST en fonction de la fréquence de l'onde [144][145]

La figure 4.20 présente l'évolution de la permittivité complexe de la couche de BST, une fois déduits les effets de la conductivité des électrodes métalliques et des pertes liées au substrat. Nous retrouvons ici des valeurs similaires à celles mesurées à 100 kHz sur les capacités MIM, ce qui valide l'approche des mesures à haute fréquence. Concernant l'évolution des pertes diélectriques (rapport $\epsilon"/\epsilon'$), nous constatons qu'elles restent relativement faibles sur une large gamme de fréquences, mais le comportement à très basse fréquence laisse présager que les valeurs trouvées à l'impédancemètre (HP 4192) sont surévaluées, ce d'autant plus que leur dispersion sur la gamme de fréquences inférieures à 30 GHz est très faible.

4.4.4.3 Perspectives

Nous avons pu ainsi valider une méthode qui permet d'évaluer l'évolution de la permittivité complexe du BST sur une très large gamme de fréquences et dont les résultats sont résumés dans le tableau 4.3.

En revanche nous n'avons pu accéder à ce qui rend le matériau intéressant pour une application à haute fréquence : son accordabilité. En effet, comme la distance entre les

	ϵ'		$\tan\delta$ (%)		$\Delta_{1-60Ghz}$ (%)	
Fréquence	**1 GHz**	**60 GHz**	**1 GHz**	**60 GHz**	$\Delta\epsilon$	$\Delta\tan\delta$
SiHR	11.15	11.11	0.02	0.14	-0.36	600
BST	281	270	0.85	8.81	3.7	900

TABLEAU 4.3 – Synthèse des premiers résultats de mesures hyperfréquences

lignes W_i est de 60 μm et qu'il est impossible d'appliquer une tension statique supérieure à 30 V entre la ligne centrale et les lignes de masse transportant le signal, le champ électrique maximal que nous pouvons appliquer n'est que de 5 kV/cm, intensité beaucoup trop faible pour que l'on puisse percevoir un effet sur la permittivité complexe de la couche. Cette évaluation nécessite donc la conception d'un nouveau masque.

4.5 Évaluation de l'accordabilité du matériau

Il est possible d'appliquer à partir de l'analyseur de réseau une tension continue allant jusqu'à 30 V. Cette perturbation extérieure modifie la permittivité du matériau diélectrique, ce qui va faire évoluer la valeur des paramètres S en conséquence. Il sera possible ensuite de remonter à la permittivité complexe du matériau proprement dit en comparant l'évolution de la constante de propagation expérimentale avec celle résultant de la simulation numérique. En répétant l'investigation pour chaque polarisation, on pourra alors déterminer la variation de la permittivité en fonction du champ électrique statique appliqué. Ainsi, l'accordabilité du matériau peut aussi être obtenue à l'aide du protocole utilisé jusqu'à présent. Mais, pour mesurer un effet, encore faut- il que le champ électrique présent dans le matériau soit suffisamment intense, donc que les lignes de propagation soient spécifiquement conçues pour ce genre de mesures.

4.5.1 Problématique

Les lignes utilisées jusqu'à présent ne permettent pas de résoudre le problème posé. La solution consiste donc à réduire la largeur des fentes entre les lignes. Mais plusieurs questions se posent alors immédiatement :

- Le fait de réduire la largeur des fentes entre les lignes coplanaires va nécessairement diminuer l'impédance caractéristique du système. Les dispositifs alors réalisés permettront-ils encore des mesures de paramètres S exploitables ?
- Afin d'obtenir une bonne estimation de l'accordabilité du matériau, il faut pouvoir appliquer un champ électrique statique d'environ 300 kV/cm (d'après l'étude déjà réalisée en basse fréquence). Ceci nécessite donc la réalisation de fentes d'un micromètre de large. Cette performance technologique est-elle encore réalisable par lithographie optique conventionnelle sur des structures mesurant plusieurs centimètres de long ?

4.5.2 Dimensionnement de nouvelles lignes

Ces contraintes supplémentaires étant imposées pour pouvoir mesurer l'accordabilité du matériau, il faut maintenant s'attendre à ce que l'impédance caractéristique des nouvelles lignes soit encore plus faible que celle obtenue lors de la première étude. Il devient

maintenant indispensable de vérifier si le désaccord d'impédance apparaissant lors de la mesure avec l'analyseur de réseau permet toujours d'effectuer une mesure des paramètres S. Il faut donc maintenant voir dans quelle mesure l'analyseur de réseau utilisé fournit une valeur ayant un sens physique concernant les paramètres de transmission.

4.5.2.1 Evaluation des performances de l'analyseur de réseau.

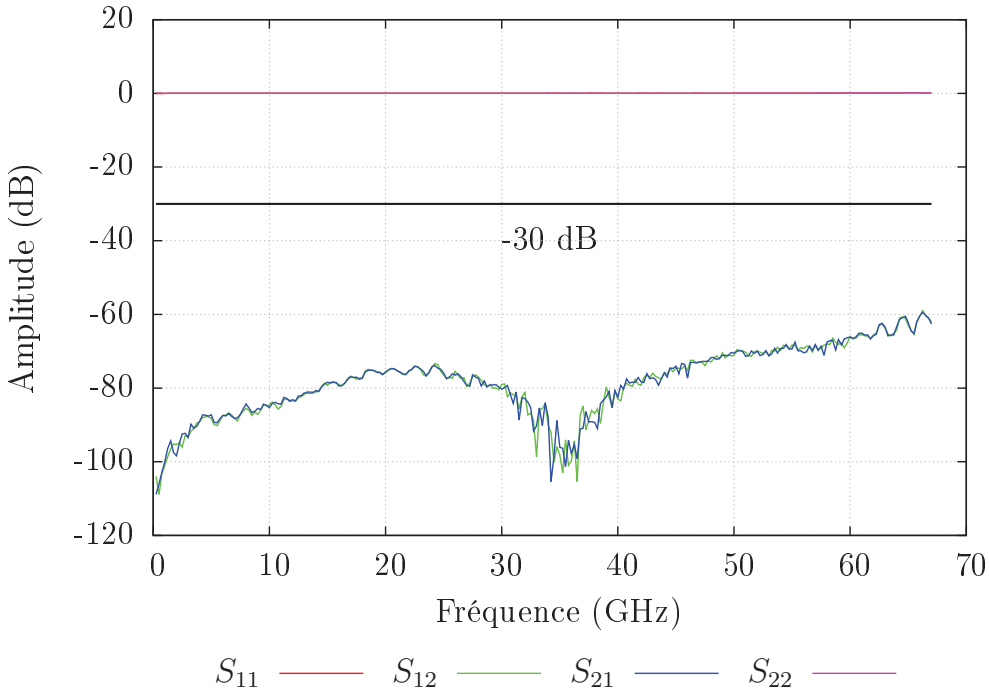


FIGURE 4.21 – Mesures des paramètres S en fonction de la fréquence pour deux pointes infiniment éloignées l'une de l'autre [144]

La variation des paramètres S en fonction de la fréquence, obtenue par l'analyseur sur deux pointes situées à une distance telle qu'il ne peut y avoir d'interaction électromagnétique entre elles est présentée sur la figure 4.21. Conformément à ce qu'on pouvait attendre, le signal émis par l'analyseur est intégralement réfléchi, ce qui se traduit par une amplitude de 0dB sur les ports d'entrée comme sur les ports de sortie. Les pointes étant situées à l'infini l'une par rapport à l'autre, l'atténuation du signal transmis devrait être infinie. Ceci est traduit sur l'analyseur par une valeur de -100 dB à 1 GHz et de -60 dB à une fréquence supérieure à 60 GHz. Autrement dit, cela montre que dès que le signal atteint une telle valeur en amplitude, il n'y a plus aucune transmission réelle. Pour la suite de l'étude, nous considérerons donc, qu'au delà de -30 dB, la transmission du signal est trop faible pour pouvoir être prise en compte.

Il est maintenant possible d'étudier l'évolution des propriétés électriques des lignes en fonction de leurs dimensions, afin de trouver un compromis qui, malgré les contraintes, pourrait nous permettre d'accéder à l'accordabilité proprement dite du matériau.

4.5.2.2 Étude des différents paramètres géométriques de la ligne coplanaire

Les propriétés électriques des différents matériaux constituant la structure sont maintenant connues avec précision. Nous avons une valeur de 33.10^6 Sm^{-1} pour la conductivité des électrodes. La permittivité du substrat peut être considérée comme constante en fonction de la fréquence ($\epsilon_r = 11.15$), et celle du BST comme décroissant linéairement (voir le tableau 4.3).

De même, l'épaisseur des métallisations sera toujours fixée à 400 nm. Les grandeurs que nous pourrons faire varier sont la largeur du ruban central W_s, l'espacement entre ce ruban et les plans de masse W_i, l'épaisseur du film de BST e_f, ainsi que la longueur des lignes L_l.

Influence de la largeur du ruban central. Dans l'idéal, afin de limiter de trop nombreuses réflexions qui nuisent à la mesure hyperfréquence, il faut concevoir les lignes de manière que leur impédance caractéristique soit la plus proche possible de 50 Ω[2]. Mais à cause des contraintes qui vont être imposées par la mesure de l'accordabilité du film, cette exigence risque d'être difficile à satisfaire. Suite à des simulations sous ELFI, nous avons constaté que la diminution de la largeur du ruban central provoquait une augmentation de l'impédance caractéristique. Cette évolution est en revanche beaucoup moins marquée en présence d'une couche de BST. De plus, la résistance linéique du ruban augmente lorsque sa largeur diminue, donc l'atténuation est plus élevée. Vu le faible gain lié à l'impédance caractéristique, il est par suite préférable d'opter pour une largeur suffisante afin de limiter les pertes métalliques. Celle-ci est donc fixée à 30 μm.

Influence de la longueur des lignes. Le logiciel de simulation numérique ne se basant que sur des structures à deux dimensions, il n'est pas possible ici de faire des simulations. Des mesures de paramètres S ont été effectuées sur des lignes de longueurs différentes ; les résultats de cette étude sont montrés sur la figure 4.22.

Nous voyons que les paramètres S en réflexion mesurés sur les lignes les plus courtes sont très instables. Ils oscillent autour d'une valeur centrale qui correspond aux mesures effectuées sur les lignes les plus longues. Cela est le signe d'interférences entre les ports d'entrée et de sortie du dispositif lorsque les pointes sont trop rapprochées l'une de l'autre. En revanche, les paramètres de transmission sont très faibles à haute fréquence lorsque les lignes ont une longueur importante. Afin de détecter un signal permettant d'extraire les caractéristiques du BST, il faut que la longueur de la ligne soit inférieure au centimètre. La figure 4.23 présente les paramètres de transmission mesurés sur des pointes en l'air en fonction de leur éloignement. Nous constatons qu'en dessous d'une distance de 3 mm, les pointes sont en interaction électromagnétique.

Ces résultats nous permettent d'affirmer qu'une longueur de ligne de 3 mm satisfait à nos exigences.

Influence de l'épaisseur de la couche. La couche de BST a une forte influence sur les paramètres S mesurés. L'impact de la largeur du ruban central est dans ce cas moins important.

Dès lors, il peut être intéressant d'étudier l'effet de l'épaisseur de la couche de BST afin de permettre d'augmenter un tant soit peu l'impédance caractéristique de la

2. cf paragraphe 4.2.2, note 1

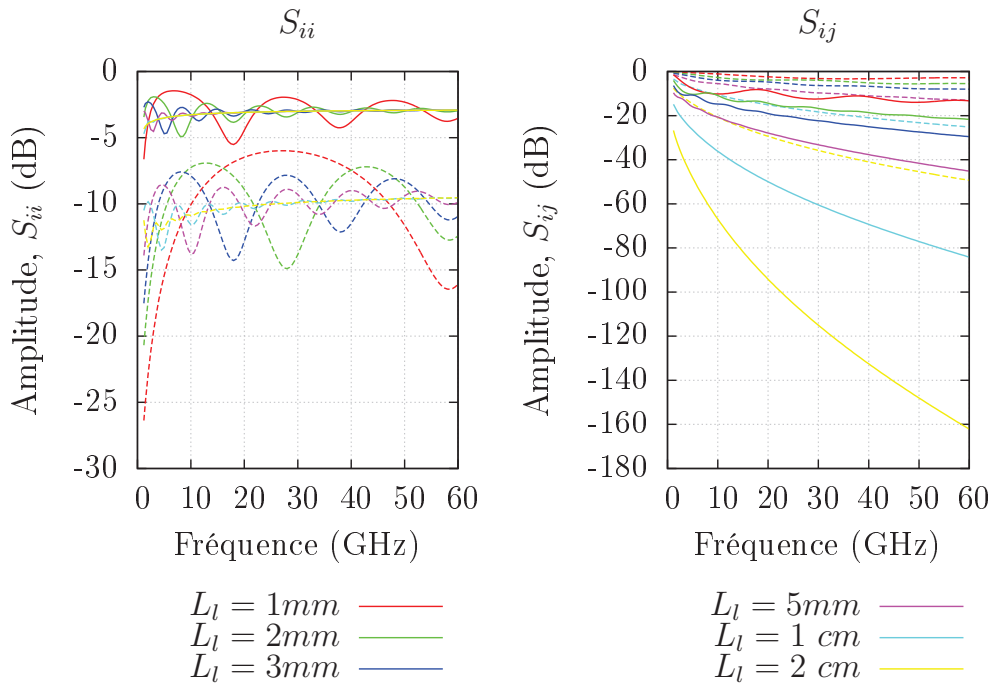


FIGURE 4.22 – Évolution des paramètres S avec la fréquence pour différentes longueurs de lignes de transmission pour le SiHR nu (trait pointillé) et pour le BST (trait plein). [144]

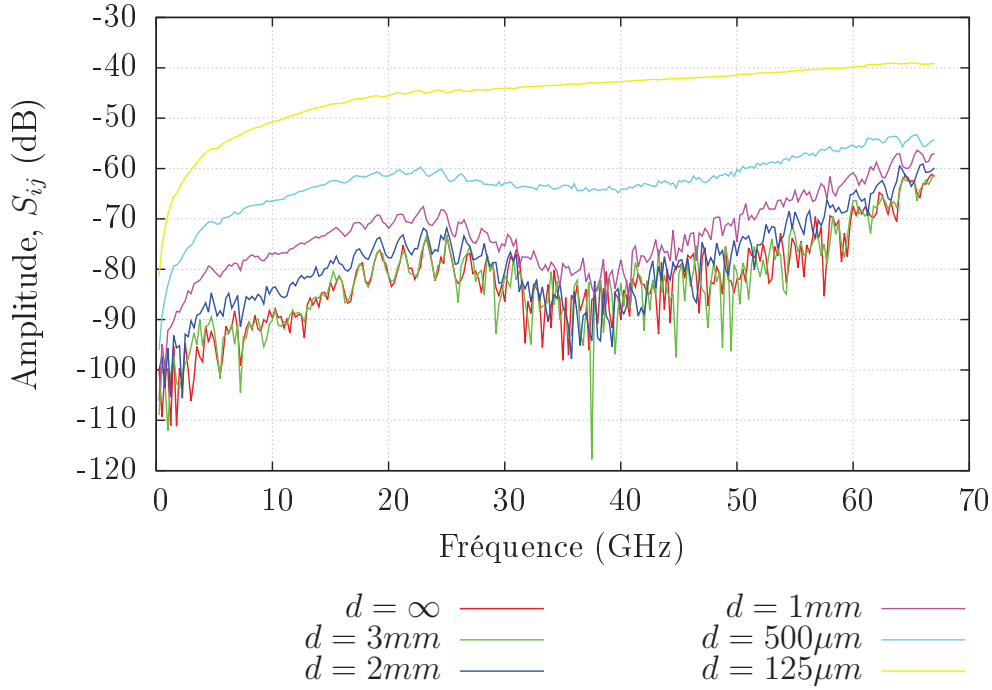


FIGURE 4.23 – Mise en évidence du couplage des pointes par la mesure des paramètres de transmission pour différentes distances d entre les pointes [144]

structure, mais aussi d'abaisser la constante d'atténuation, qui croît en présence du matériau ferroélectrique. En effet, d'après la première partie, les pertes diélectriques mesurées sur l'échantillon doté d'une couche de BST sont uniquement liées à la

présence de cette dernière.

Des échantillons de BST sur SiHR de plus faible épaisseur ont donc été caractérisés et une épaisseur de BST de 400 à 500 nm paraît suffisante. De plus, cela permet de faire un seul dépôt pour fabriquer à la fois les échantillons destinés à des analyses haute et basse fréquences.

Influence de la largeur de la fente. Afin de pouvoir évaluer correctement l'accordabilité du matériau, des largeurs de fentes de 1 μm sont nécessaires pour pouvoir atteindre des champs électriques de plusieurs centaines de kilovolts par centimètre (dans ce cas, environ 300 kV/cm).

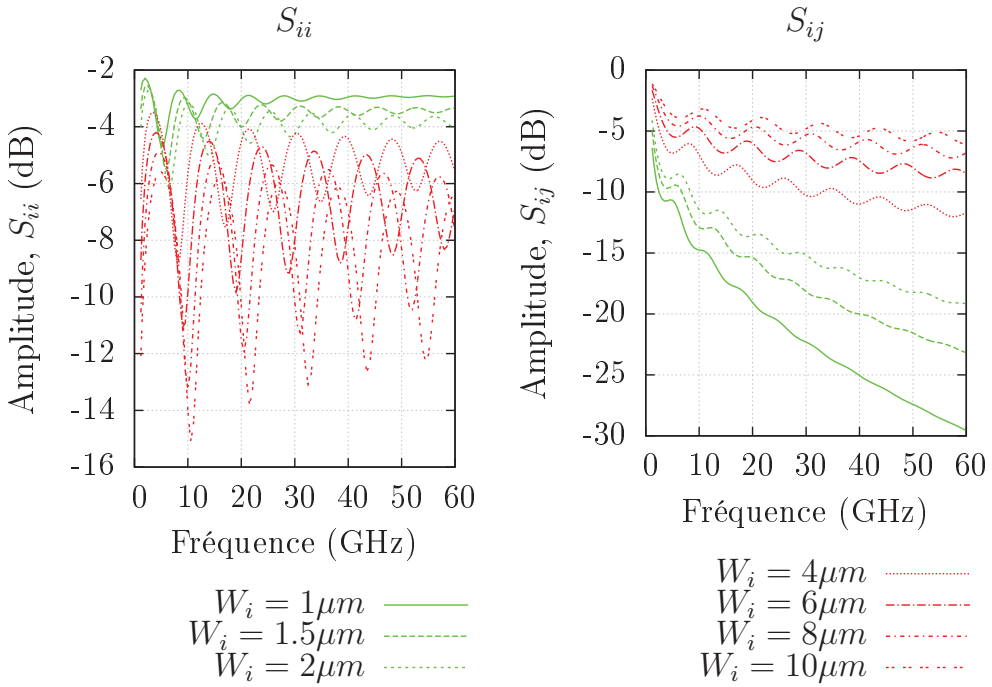


FIGURE 4.24 – Influence de la largeur de fente sur les paramètres S des lignes [144]

Mais atteindre un tel niveau de précision par lithographie optique n'est pas simple, et le moindre défaut lors de la conception des lignes peut mener à un court-circuit lors de la mesure. En raison de cette difficulté, des lignes de plusieurs largeurs de fente ont été construites. La figure 4.24 présente la variation des paramètres S sur les différentes structures ainsi réalisées. Celles ayant une largeur de fente supérieure à 2 μm (courbes en rouge) ne sont pas utilisables pour évaluer l'accordabilité, mais elles possèdent des caractéristiques de propagation qui restent intéressantes et peuvent être inclues dans le masque.

Cette étude préalable a donc permis de concevoir des lignes dont les dimensions permettent de limiter l'amplitude de l'atténuation à -30 dB. Ainsi, nous devons définir des lignes de 3 mm de long avec une largeur de fente de 1 μm au mieux, dotées d'un ruban central de 30 μm de large. Enfin, une épaisseur de BST de 500 nm est utile afin de limiter l'atténuation du signal lors de sa propagation le long de la ligne.

4.5.2.3 Réalisation des nouvelles structures

Les dimensions des structures à réaliser sont à la limite de ce qui peut être fait par la technique de lithographie optique. Néanmoins, il est possible de définir de tels motifs en prenant soin de ne pas utiliser des échantillons de taille trop petite, afin de limiter les effets de bord lors du dépôt de résine et de réaliser un contact sous vide entre le masque et l'échantillon lors de l'insolation. Pour avoir un bon vide, il est indispensable de détourer l'échantillon, c'est-à-dire d'enlever la résine se trouvant aux extrémités de ce dernier. Enfin, pour obtenir la meilleure résolution possible dans la définition des motifs, il est nécessaire d'employer une fine couche de résine. Cette dernière est donc diluée.

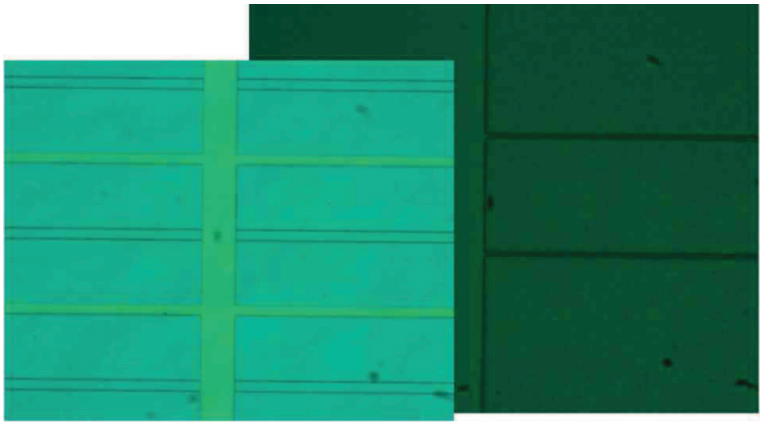


FIGURE 4.25 – Lignes avec 1 μm de fente obtenues après lithographie et métallisation or [144]

La figure 4.25 montre les motifs obtenus. Sur le cliché MEB d'une fente d'un micron de large, nous constatons que l'extrémité des métallisations en or est régulière et abrupte. La surface de BST dans la fente est dépourvue de résidus d'or issus de la métallisation. Le processus de réalisation par lithographie optique est donc valable. Concernant l'évolution des paramètres S avec la fréquence, le signal transmis reste bien dans le gabarit prédéfini, ce qui valide l'étude théorique réalisée en amont.

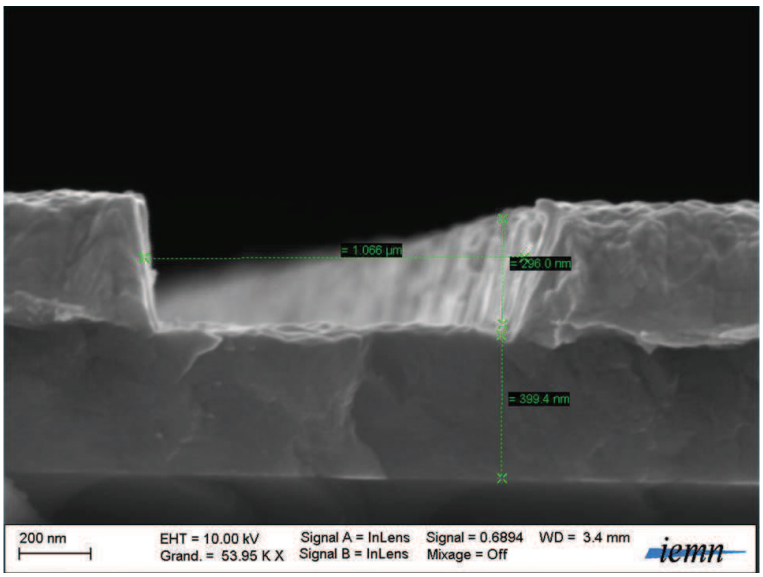


FIGURE 4.26 – Cliché MEB d'une fente de 1 micron [144]

4.5.3 Résultats obtenus

Les résultats expérimentaux corroborant les estimations théoriques, il nous est maintenant possible d'accéder à l'accordabilité du matériau. La figure 4.27 traduit l'effet de l'application d'un champ statique sur les paramètres S de la ligne. Quelle que soit la fréquence, le coefficient de transmission augmente avec le champ appliqué. En effet, l'amplitude liée au transfert de l'onde entre les deux ports à 60 GHz passe de -33 dB sans polarisation à -23 dB lorsque le matériau est soumis à un champ électrostatique de 300 kV/cm. Ceci est donc le signe d'une diminution très significative des pertes.

L'effet de l'application du champ électrostatique sur les propriétés électriques du film mince est également visible sur la constante de propagation de l'onde (voir figure 4.28). Nous constatons en effet une décroissance très nette de la constante d'atténuation α avec le champ. À la fréquence de 60 GHz, nous passons d'une atténuation de 1050 Np/m à 750 Np/m pour un champ électrique de 300 kV/cm.

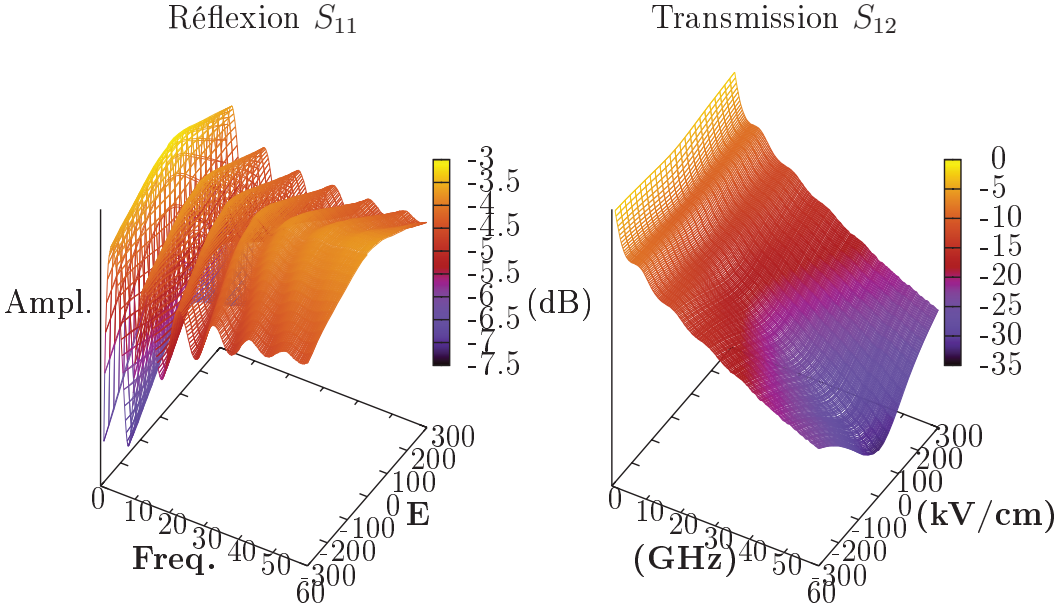


FIGURE 4.27 – Variation des paramètres S avec la polarisation (application d'une tension statique allant de 0 à 30V)

De même, à la fréquence de 60 GHz, la permittivité effective diminue de 35 à 25 lorsqu'un champ statique de 300 KV/cm est appliqué. Nous pouvons remarquer sur la figure 4.28 que les valeurs des permittivités effectives des lignes coplanaires contenant une couche de BST (valeurs issues de simulations numériques ou de mesures réelles) sont très supérieures à celle constatée sur la première ligne ayant des fentes de 25 μm de large. Cela s'explique par la répartition du champ dans la structure. En effet, les fentes étant plus étroites pour les nouvelles structures, le champ électrique pénètre moins profondément dans le substrat que lors de la première analyse et reste majoritairement cantonné dans le matériau ferroélectrique de forte permittivité. Ainsi, la permittivité effective mesurée augmente.

La figure 4.29 montre les résultats finaux. Nous voyons que l'effet du champ électrique

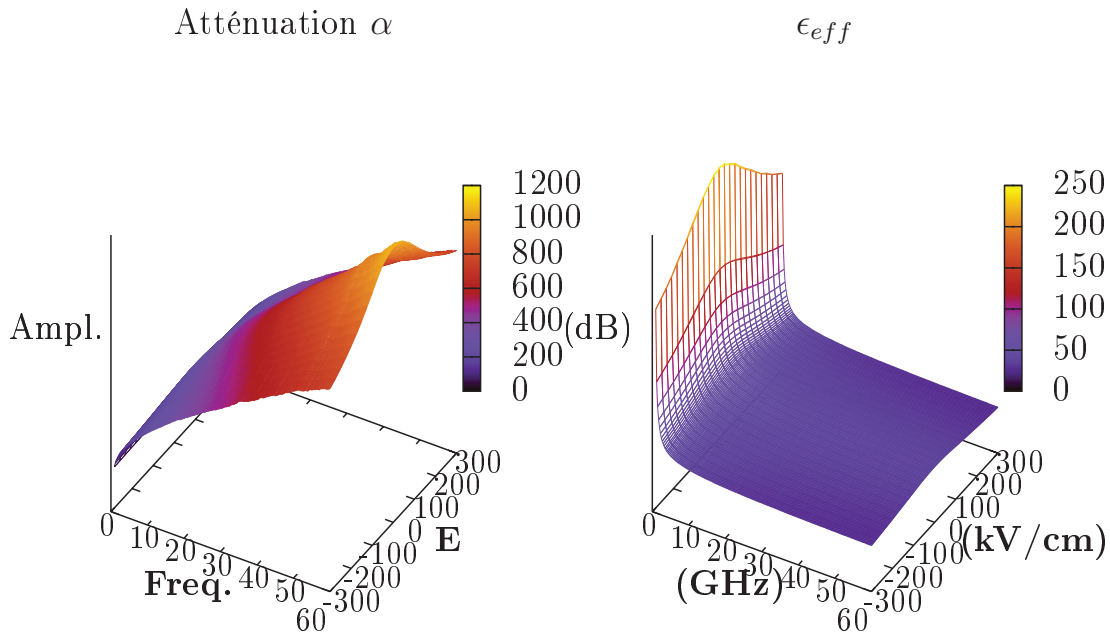


FIGURE 4.28 – Variation de la partie réelle de la constante de propagation complexe et de la permittivité effective en fonction de la fréquence de l'onde suite à l'application d'un champ électrostatique.

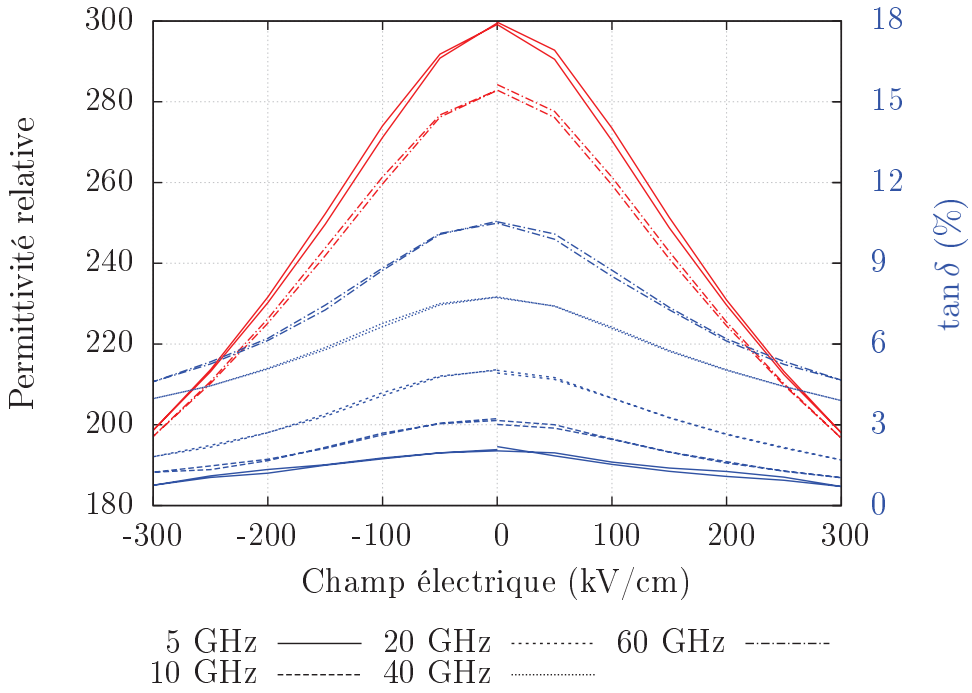


FIGURE 4.29 – Évolution de la permittivité complexe du BST en fonction du champ statique produit par l'analyseur de réseau pour différentes fréquences

sur la tangente de pertes est plus important à haute qu'à basse fréquence. Nous observons aussi une dégradation de l'accordabilité avec la fréquence. Ceci peut être relié à l'effet inhibiteur des hautes fréquences sur le déplacement de l'octaèdre d'oxygène et des ions de la maille causé par le champ.

De façon générale, lorsque la fréquence augmente, les valeurs de la permittivité et de l'accordabilité du BST diminuent et celle de la tangente de pertes augmente. Ce phénomène s'explique par l'effet inhibiteur de la fréquence mise en œuvre sur les polarisabilités à plus basse fréquence de coupure. L'application d'un champ électrique de 200 kV/cm donne 23 % d'accordabilité à une fréquence de 5 GHz et 20 % à une fréquence de 60 GHz.

4.6 Résultats concernant le BST dopé

Suite à cette étude, différentes lignes coplanaires intégrant des matériaux de BST dopé ont été analysées suivant le même protocole de mesure, ceci pour voir l'influence du dopage dans le domaine des hyperfréquences.

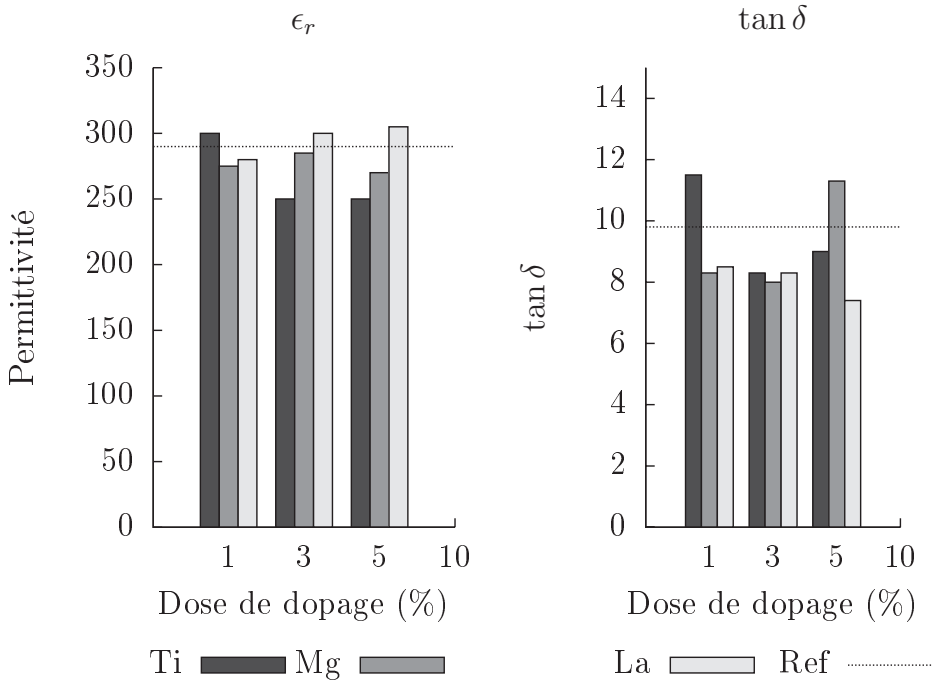


FIGURE 4.30 – Valeurs de la permittivité à 1 GHz et des pertes à 60 GHz mesurées sur les échantillons de BST dopé comparées à celles de la composition de référence [146]

La figure 4.30 montre la variation de la permittivité mesurée à 1 GHz suivant la concentration des dopants en magnésium, lanthane et titane. Il est en effet plus pertinent de présenter la partie réelle de la permittivité à 1 GHz plutôt qu'à 60 car les pertes du BST mesurées à cette fréquence sont négligeables (voir le paragraphe 4.4.4.2). Nous voyons ici que la variabilité ne dépasse pas 15 % sur tous les dopants testés. Il est par ailleurs très difficile d'interpréter ces variations pour la plupart non monotones (sauf dans le cas du lanthane).

Les valeurs de la partie imaginaire de la permittivité sont en revanche données à 60 GHz. Comme nous venons de le rappeler, les pertes mesurées à 1 GHz sont infimes.

Afin de déceler un éventuel effet des dopants sur cette grandeur, il est donc préférable d'effectuer la comparaison à 60 GHz. Une fois encore, les variations sont difficilement interprétables. Nous observons en revanche une certaine diminution des pertes diélectriques à l'image de l'échantillon dopé à 5% au lanthane (7.4% au lieu de 10 pour la référence).

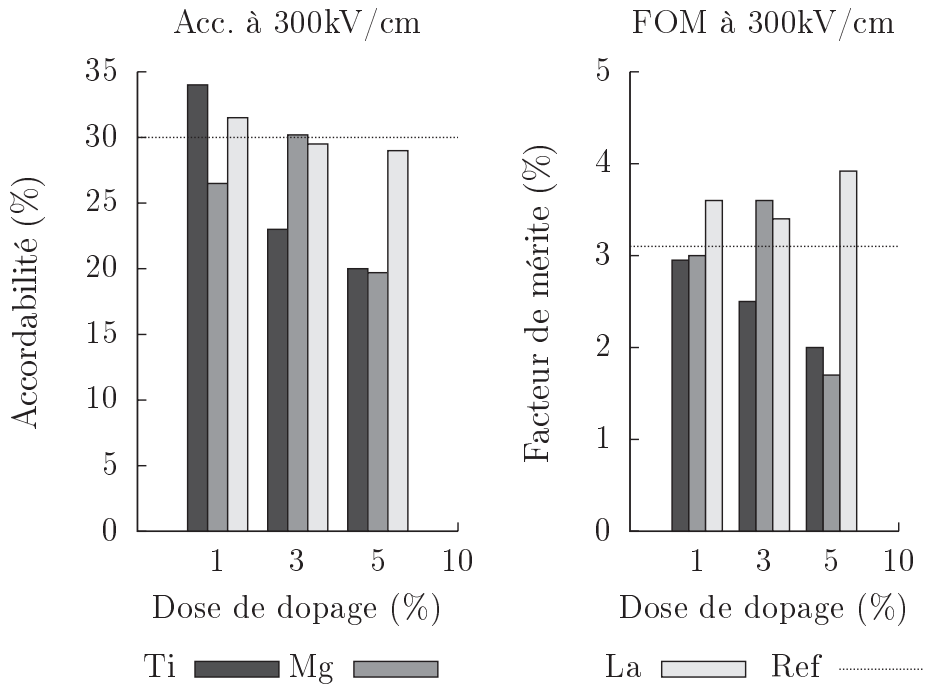


FIGURE 4.31 – Valeurs de l'accordabilité et du facteur de mérite mesurées sur les échantillons de BST dopés comparées à celles de la composition référence à 60 GHz [146]

L'influence du dopage sur l'accordabilité des films à 60 GHz pour un champ appliqué de 300 kV/cm est montrée sur la figure 4.31. L'effet inhibiteur de la fréquence fait que les films sont moins accordables à 60 GHz qu'à 1 GHz. Mais pour pouvoir comparer les échantillons entre eux, il est nécessaire de donner les valeurs de l'agilité à cette fréquence. Nous remarquons que le dopage a un impact globalement négatif sur l'accordabilité, conformément à ce que nous avions déjà observé avec les mesures effectuées en basses fréquences (voir la figure 3.43). Seul l'échantillon enrichi à 1 % de titane présente une valeur d'accordabilité légèrement supérieure à celle du BST non dopé.

Nous pouvons maintenant comparer les propriétés électriques des échantillons au travers des variations du facteur de mérite, rapport de l'accordabilité aux pertes à champ nul, grandeurs toutes deux évaluées ici à 60 GHz. Pour l'ensemble des films, ce facteur n'excède pas 3 %, mais, vu la fréquence de mesure, il concerne le cas le plus défavorable. Le graphique met en évidence le faible intérêt du dopage dans le cas de mesures effectuées en hyperfréquences. Malgré tout, grâce à l'abaissement des pertes provoqué par le dopage en lanthane, l'échantillon de BST dopé à 5 % de lanthane présente les caractéristiques électriques les plus prometteuses.

Les divergences établies lors de la synthèse des résultats obtenus sur des lignes coplanaires intégrant des matériaux de BST dopés soulignent encore une fois le fait qu'il n'est pas possible, pour l'instant, de les comparer avec ceux issus de l'étude à basse fréquence.

4.7 Conclusion

Une méthode d'analyse de films minces en hyperfréquences a été définie en se basant d'une part sur la mesure des paramètres S de lignes coplanaires dessinées sur l'échantillon dans le but d'en extraire la constante de propagation, et de l'autre sur la simulation numérique de la structure en deux dimensions (modélisation de la répartition des champs électromagnétiques dans le plan transverse à la direction de propagation de l'onde). La simulation permet de calculer de manière univoque la constante de propagation à partir des caractéristiques électriques des différentes couches et des données d'entrée liées à la géométrie des lignes. En réitérant les calculs, il est alors possible de déterminer précisément la grandeur physique caractéristique du matériau ferroélectrique – la permittivité complexe – en fonction de la fréquence de mesure. En adaptant la géométrie des lignes, nous pouvons de même accéder à l'accordabilité propre du matériau. Cette étude prouve qu'il est possible d'obtenir de manière rigoureuse ces données tout en discriminant les effets du substrat et des lignes grâce au mode de fonctionnement du logiciel de simulation numérique.

Une étude portant sur le dopage du matériau et son effet à haute fréquence a été réalisée. Nous constatons certes une diminution des pertes mesurées à 60 GHz vraisemblablement liée au dopage, mais le lien de cause à effet n'est toutefois pas clairement démontré. En revanche, la diminution de l'accordabilité sur les échantillons dopés annule l'attrait de cette voie de diminution des pertes.

En revanche, il n'est pas, pour l'instant, possible de comparer rigoureusement ces résultats issus de l'analyse en haute fréquence avec ceux provenant des mesures effectuées à 100 kHz. En effet, dans une capacité MIM, le champ électrique statique est appliqué parallèlement à la direction de croissance et les effets d'interfaces influent sur la permittivité mesurée, tandis que dans le cas des structures coplanaires, le champ électrique est transverse à la direction de croissance. De plus, il est possible que le matériau présente une certaine anisotropie, et les effets d'interfaces liés à la présence de la métallisation titane/or sont, contrairement au cas des capacités MIM, quasi inexistants.

Une étude du matériau au moyen d'une structure microruban permettrait de relier les deux sortes d'analyses entre elles, ce qui mènerait à une meilleure compréhension des phénomènes observés lors des mesures en basse fréquence.

Conclusions et perspectives

Conclusions

La tendance actuelle du marché (utilisation en téléphonie mobile d'appareils nomades multi-fonctions et de plus en plus énergivores) nous a invité à tenter d'améliorer notre connaissance académique du titanate de baryum et de strontium ($(Ba,Sr)TiO_3$), matériau prometteur dans ce contexte. D'autre part, vu les applications potentielles, se limiter aux basses fréquences demeurait insuffisant.

Mener à bien ce travail nécessitait donc d'acquérir des connaissances au niveau du matériau mais également de la réalisation de mesures électriques à des fréquences pouvant atteindre 60 GHz. Néanmoins, la majeure partie de ce manuscrit a été consacrée à l'aspect matériau, ce dernier n'ayant pas encore été étudié auparavant au sein du laboratoire.

Dans le premier chapitre, les principales caractéristiques d'un matériau ferroélectrique tel que le BST ont été exposées. Cela a permis de montrer son intérêt par rapport aux matériaux du même genre pour le type d'application visé. Quelques notions concernant la caractérisation électrique en hyperfréquences ainsi que les principaux matériaux étudiés dans ce domaine ont également été abordées.

Le deuxième chapitre était plus spécifiquement destiné à décrire la croissance du matériau sur des électrodes inférieures de platine. Vu le temps imparti, il n'était pas possible, et sans doute trop complexe, d'étudier en détail l'influence de chacun des paramètres identifiables pour un dépôt par pulvérisation cathodique. Nous avons choisi de nous focaliser sur trois d'entre eux : la composition chimique de la cible, la température de croissance ainsi que le positionnement des substrats par rapport à la géométrie de la cathode. Un balayage complet a été réalisé. Le point de fonctionnement a ainsi été établi et une étude de répétabilité entreprise. Il est apparu que le platine utilisé comme électrode inférieure avait tendance à se dégrader à cause d'un trop fort budget thermique. Suite à une étude spécifique, il a été décidé d'abaisser la température de dépôt à 700 °C au lieu de 750 °C. De nouvelles questions portant sur la faible variabilité des pertes diélectriques mesurées en basses fréquences se sont posées.

Pour tenter d'y répondre, une étude portant sur le dopage du matériau a été menée, faisant l'objet du troisième chapitre. Trois dopants différents (l'excès de titane, le magnésium ainsi que le lanthane) ont été étudiés avec diverses concentrations. L'effet du dopage sur la croissance du film n'est ici pas flagrant. Néanmoins, il semble que la structure à facettes, bien visible en microscopie électronique à balayage sur le BST non dopé, disparaisse avec l'augmentation de la concentration du matériau dopant. Ceci va de pair avec une diminution de la rugosité du film, mesurée au microscope à force atomique. Concernant les propriétés électriques, il a été montré que l'introduction de dopants à la plus faible concentration (1%) produisait déjà un effet significatif sur l'abaissement des pertes diélectriques mesurées à 100 kHz. Il n'apparaît donc pas nécessaire de doper à forte

dose, d'autant plus que cela provoque une chute de l'accordabilité. Le facteur de mérite le plus élevé a été obtenu sur un film contenant 1 % de titane. Il s'agit en fait, d'après l'analyse effectuée par RBS, d'un film très proche de la stœchiométrie.

Enfin, la caractérisation électrique du BST à des fréquences allant de 1 à 60 GHz est décrite dans le quatrième chapitre. En raison de la gamme de fréquences, il faut tenir compte de la propagation du signal électromagnétique. Des dispositifs à base de lignes coplanaires ont donc été conçus. Grâce à l'utilisation d'un logiciel de simulation numérique, il a été possible de caractériser électriquement des films de BST déposés sur des substrats de silicium à haute résistivité tout en défalquant l'effet de ces derniers et des électrodes, et ainsi de remonter aux caractéristiques propres du matériau, ce qui n'a jamais été possible avec la caractérisation à basse fréquence. Il apparaît alors que les pertes diélectriques intrinsèques du BST étudié sont très faibles. En modifiant la géométrie des lignes, il a été possible de mesurer l'accordabilité du matériau. Les valeurs trouvées sont comparables à celles obtenues à 100 kHz. Néanmoins, les résultats obtenus sur le BST dopé en hyperfréquences ne peuvent pas être comparés directement aux analyses issues des structures MIM. En effet, la répartition du champ électrique statique appliqué est différente.

Perspectives

Caractérisation en basses fréquences

À la lumière de l'étude réalisée à haute fréquence, il apparaît clairement que la simple caractérisation BF réalisée à l'impédancemètre est insuffisante pour bien comprendre les phénomènes en jeu lors de l'analyse. En particulier, le protocole de mesure actuel en basses fréquences ne permet pas de déterminer avec certitude les pertes diélectriques intrinsèques du matériau. L'ajout d'une couche de LNO permet de limiter les courants de fuite lors de l'application d'un champ électrique statique, mais complique encore plus l'analyse des propriétés intrinsèques du matériau ferroélectrique.

Caractérisation en hyperfréquences

La caractérisation du BST n'a jusqu'ici été effectuée que sur des structures à lignes coplanaires. Sur de tels objets, le champ électrique se propage en grande partie parallèlement à la surface du film. Ceci peut être intéressant pour mettre en évidence l'anisotropie du film, mais il n'est pas possible de la quantifier. Pour cela, il faudrait réaliser une structure de type microruban, au sein de laquelle le champ électrique serait normal à la surface du film. Les résultats des mesures effectuées à partir de l'analyseur de réseau d'une part et de l'impédancemètre d'autre part seraient alors directement comparables pour une fréquence donnée (il existe en effet, au sein de la centrale de caractérisation un analyseur de réseau permettant de descendre à des fréquences de l'ordre de la dizaine de kilohertz). Cela permettrait alors de mieux cerner les propriétés intrinsèques du film mince.

Les couches de BST obtenues par pulvérisation cathodique permettent maintenant la réalisation de filtres accordables au sein du laboratoire. La technique de dépôt s'avère également valable pour du BST déposé sur un substrat de saphir. D'autres champs d'investigation, notamment celui de l'élaboration de structures multicouches à base de BST et de PST sont également ouverts. Le but serait alors de maximiser le facteur de mérite.

Annexe A

Techniques de dépôt de couches minces

A.1 Introduction

Un dépôt est toujours effectué à partir de précurseurs, ce terme désignant le matériau de base utilisé. Celui-ci est transféré ou simplement déposé sur le substrat à l'aide de diverses techniques dont les plus courantes sont décrites dans cette annexe. La nature gazeuse, liquide ou solide du précurseur permet de distinguer entre modes de dépôt par voie chimique et par voie physique.

A.2 Procédés par voie chimique

A.2.1 Dépôt par sol-gel

Le dépôt par sol-gel s'effectue en phase liquide. La solution contenant le matériau à déposer est, dans le cas du BST, préparée à partir d'acétate de baryum, d'acétate de strontium et de n-butoxyde de titane.

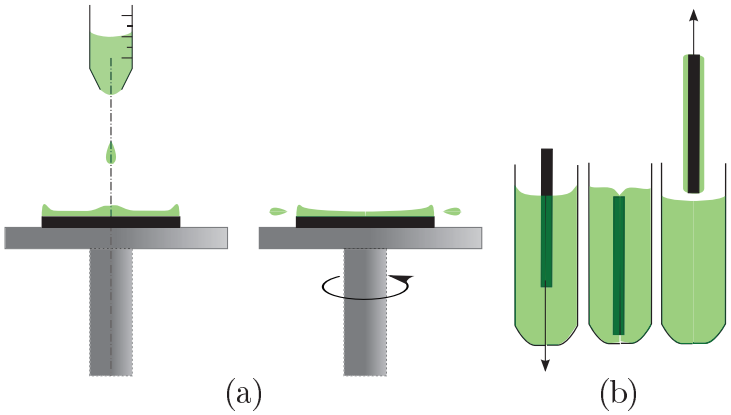


FIGURE A.1 – Dépôt par sol-gel par (a) spin coating, (b) deep coating

Le dépôt se déroule en trois phases et deux méthodes peuvent être utilisées : soit le spin coating, soit le deep coating. Dans le premier cas, l'épaisseur et l'homogénéité du dépôt dépendent des paramètres de rotation de la tournette et de la viscosité de la solution alors que dans l'autre, cette dernière est le seul paramètre de contrôle. Dans tous

les cas, il faut prendre garde au mouillage du substrat. La première variante est donc plus couramment utilisée.

Une fois la solution déposée sur le substrat, son solvant doit être évaporé. C'est la calcination. La couche de matériau, d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres est alors stabilisée. Pour obtenir des couches plus épaisses, il faut réitérer l'opération plusieurs fois jusqu'à obtention de l'épaisseur désirée.

Le dépôt terminé, il ne reste plus qu'à effectuer un post-recuit afin de permettre la cristallisation et la densification du film obtenu.

Cette technique de dépôt, couramment utilisée, présente l'avantage d'être peu onéreuse, simple à mettre en œuvre et de pouvoir aisément faire l'objet d'applications industrielles. D'autre part, elle assure une bonne homogénéité en épaisseur (surtout dans le cas du spin coating). De plus, il est aisé de maîtriser la composition chimique du film.

Par contre, étant donné l'obligation de procéder à un post-recuit, la cristallisation risque d'être incomplète (comparée à celle obtenue par des techniques où le matériau peut être déposé directement en température). De plus, la nécessité de faire, dans la plupart des cas, plusieurs dépôts successifs peut éventuellement provoquer la formation de couches interfaciales au sein du film, ce qui est susceptible d'en dégrader les propriétés électriques (permittivité, accordabilité...).

A.2.2 Dépôt par réaction chimique en phase vapeur (CVD)

Ce procédé de dépôt est ancien puisqu'il y a un siècle, des techniques de dépôt en phase vapeur étaient déjà utilisées pour réaliser des couches protectrices de tungstène sur les filaments des lampes à incandescence [147].

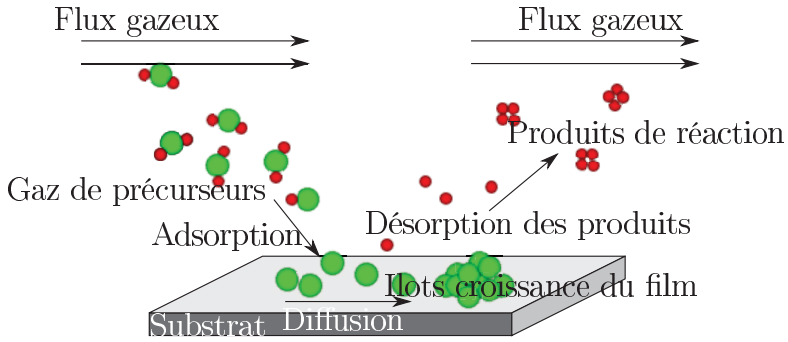


FIGURE A.2 – Séquences et réactions d'un dépôt de film mince par MOCVD

La dépôt par voie chimique en phase vapeur consiste à faire agir un gaz de précurseurs à la surface du substrat. Les matériaux à déposer sont d'abord dissous dans une solution avec une concentration bien déterminée. Le liquide est injecté, puis vaporisé à une température supérieure à 200°C. Une fois la phase gazeuse obtenue, le dépôt se fait en une succession d'étapes, comme l'illustre la figure A.2 :

- Le transport des matériaux précurseurs au sein d'un flux gazeux vers la zone où se trouve le substrat,
- La réaction chimique des matériaux précurseurs en phase gazeuse,
- L'adsorption physique et chimique des matériaux sur le substrat,
- Leur diffusion à sa surface ainsi que leur agrégation sous forme d'îlots,
- La désorption des produits de la réaction,
- L'évacuation de ces derniers dans le flux gazeux continu.

Cette méthode permet le dépôt d'un grand nombre de matériaux et de multiples variantes en découlent. On peut déposer à la pression atmosphérique (APCVD) pour chercher à réduire le budget thermique ou au contraire à faible pression (LPCVD), ce qui permet de traiter davantage d'échantillons en même temps. Les matériaux diélectriques à forte permittivité sont déposés à partir de précurseurs organo-métalliques à forte volatilité (MOCVD). Dans le cas du BST, les composés utilisés sont des tétraméthylheptanedionates de baryum et de strontium et de l'alcoxyde de titane. Par ces procédés, on peut déposer le matériau directement à haute température, de manière épitaxiée.

On peut aussi faciliter la décomposition des gaz de précurseurs à l'aide d'un laser (pyrolyse localisée) (LECVD) ou d'un plasma radiofréquence (PECVD).

Nous allons maintenant détailler les processus de dépôt résultant de l'interaction d'une phase vapeur avec un matériau solide. On parle alors de PVD (Physical Vapor Deposition). Ces dépôts doivent être faits sous vide.

A.3 Procédés par voie physique

A.3.1 Évaporation

Elle consiste à chauffer le matériau cible par effet Joule, jusqu'à obtenir une phase vapeur qui permet de déposer le matériau sur le substrat. Mais l'énergie des espèces vaporisées est faible (0.1 eV). Afin d'augmenter celle-ci, on peut utiliser un canon à électrons pour que ces derniers, accélérés à une tension de l'ordre de la dizaine de kilovolts, interagissent directement avec le matériau cible.

A.3.2 Techniques de dépôt par pulvérisation

A.3.2.1 Pulvérisation cathodique

Cette technique permet le dépôt de tous types de matériaux, aussi bien conducteurs qu'isolants. Elle nécessite un vide poussé (de l'ordre de 10^{-7} Torr) afin d'éliminer la majeure partie des polluants atmosphériques mais surtout d'assurer une bonne densité ionique lors de la formation du plasma.

A.3.2.1.1 Formation du plasma. La figure A.3 présente le principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique en mode continu. Une tension électrique produit une décharge qui ionise une petite partie de l'argon. Sous l'action du champ, les électrons libres ainsi créés, devenant énergétiques, ionisent d'autres atomes d'argon. Le plasma est alors formé entre la cathode et l'anode. Guidés par le champ, les ions argon interagissent avec la cible et, suite au transfert d'énergie cinétique imposé par les collisions, les atomes de celle-ci sont arrachés ainsi que des électrons secondaires qui pourront à leur tour ioniser le gaz incident et entretenir le plasma. C'est donc un milieu électriquement neutre composé de particules de charge positive (les ions et radicaux libres), négative (les électrons) et neutre (argon et atomes arrachés de la cible). Nous pouvons donc définir le degré d'ionisation du plasma :

$$\alpha_i = \frac{n_+ + n_-}{n_0 + n_+ + n_-} \tag{A.1}$$

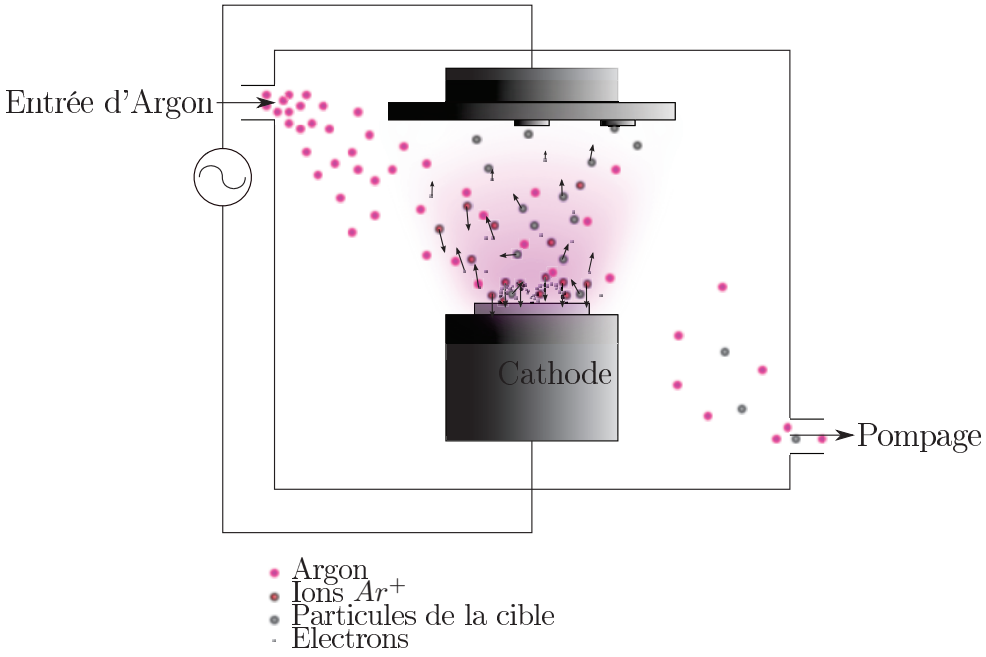


FIGURE A.3 – Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

où n_+ est le nombre des espèces chargées positivement, n_- celui des espèces chargées négativement et n_0 celui des espèces neutres du plasma.

La densité d'ions de charge positive étant faible devant celle des particules neutres et forte devant celle des ions de charge négative, α_i peut se résumer à :

$$\alpha_i = \frac{n_+}{n_0} \tag{A.2}$$

Le degré d'ionisation pour la pulvérisation conventionnelle est en général de l'ordre de 10^{-4}. Le plasma est donc faiblement ionisé.

A.3.2.1.2 La pulvérisation. Les ions argon arrivent avec une énergie cinétique E_i à la surface de la cible. Se produit alors le mécanisme de pulvérisation. L'énergie apportée par la particule incidente est transférée à un atome de la cible. Dans l'approximation d'un choc élastique, ce transfert d'énergie ne dépend que des masses en présence et de l'angle d'incidence θ :

$$E_t = \frac{4M_iM_t}{(M_i + M_t)^2} cos^2\theta E_i \tag{A.3}$$

Cette interaction est représentée schématiquement par la figure A.4.

Si l'énergie de l'ion incident est trop faible, ce dernier est simplement réfléchi. Si, au contraire, elle est trop élevée, l'atome se trouve alors implanté. A une énergie intermédiaire, l'interaction de l'argon avec la cible permet l'éjection d'un atome du matériau. On définit le rendement de pulvérisation S comme étant le ratio du nombre de particules éjectées de la cible au nombre d'ions incidents. Il dépend naturellement de la masse des espèces considérées mais aussi de l'énergie des particules incidentes. Pour une cible métallique de matériau polycristallin sans orientation préférentielle, S s'écrit de la manière suivante [148] :

$$S = 3.56\alpha(Z_iZ_t)^{2/3} \frac{M_i}{M_i + M_t} \frac{S_n(\epsilon)}{U_L} \tag{A.4}$$

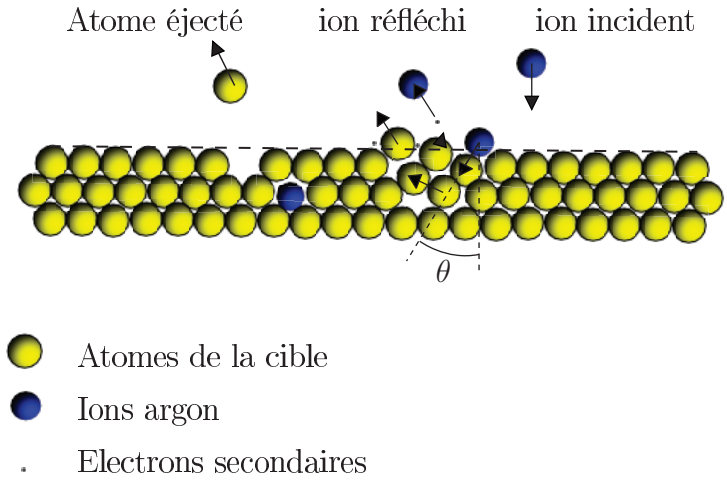


FIGURE A.4 – Interaction entre les ions incidents et la surface de la cible

où :

- Z_i et Z_t sont les numéros atomiques de l'ion incident et de l'atome à la surface de la cible,
- α est une fonction du rapport M_i/M_t [148],
- U_L est l'énergie de liaison de l'atome à la surface de la cible,
- $S_n(\epsilon)$ est le pouvoir d'arrêt réduit. Il définit la perte d'énergie des ions incidents par collision avec les atomes de la cible.
- ϵ est l'énergie réduite de la particule incidente.

Dans notre cas, la cible n'est pas constituée d'un matériau homogène, mais à la fois de baryum, de strontium, de titane et d'oxygène. Il s'ensuit des rendements de pulvérisation différents comme en témoigne le tableau ci-après :

		Energie (keV)				
Elément chimique	**Numéro atomique**	**0,5**	**1**	**2**	**5**	**10**
Titane	22	0,557	0,901	1,261	1,733	2,025
Strontium	38	1,372	1,929	2,552	3,441	4,011
Baryum	56	1,245	1,775	2,381	3,241	3,866

TABLEAU A.1 – Rendements de pulvérisation pour le titane, le baryum et le strontium en fonction de l'énergie de l'ion argon incident [149][150]

Les rendements de pulvérisation entre le baryum et le strontium d'une part, et le titane de l'autre, variant du simple au double, il est probable que le transfert de ces éléments de la cible vers le substrat ne s'effectue pas de manière stoechiométrique (titane en déficit par rapport aux deux autres éléments).

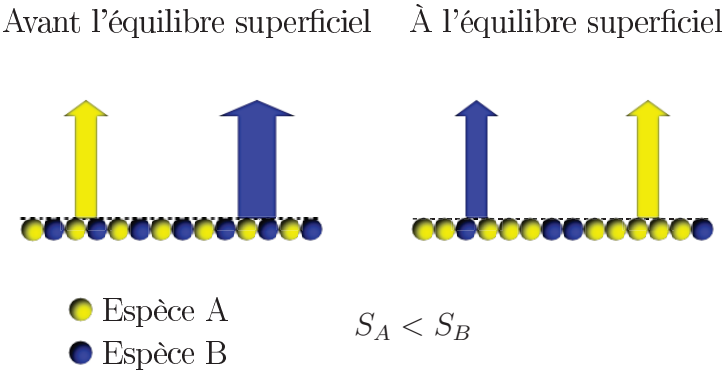


FIGURE A.5 – Évolution de la composition de la surface de la cible sous l'effet de la pulvérisation pour des matériaux à rendements différents.

Les matériaux à rendement de pulvérisation élevé sont préférentiellement éjectés de la cible au début du processus et on atteint un équilibre superficiel au bout d'un certain temps. Cela démontre la nécessité d'effectuer au préalable une prépulvérisation qui permet également d'éliminer d'éventuels polluants se trouvant à la surface de la cible. La figure A.5 illustre ce phénomène.

A.3.2.1.3 La pulvérisation radiofréquence (RF). Elle est nécessaire dans le cas de la synthèse de matériaux isolants car elle permet d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible et d'éviter l'accumulation de charges positives dans cette zone. En effet, si ceci se produisait, le bombardement ionique cesserait ; le milieu devenant suffisamment chargé, des décharges électriques se produiraient à la surface de la cible, ce qui entraînerait sur celle-ci la formation de cratères, donc son usure prématurée et inhomogène. De plus, cela rendrait la croissance du film irrégulière avec présence d'impuretés [151].

Pour éviter cela, il faut appliquer une tension alternative, de manière à évacuer périodiquement ces charges ; ceci est absolument indispensable lors de la pulvérisation de matériaux isolants [152]. Une fréquence suffisamment élevée est requise pour ne pas perturber le déplacement des ions tout en permettant celui du nuage d'électrons, ces derniers étant beaucoup plus légers. Une fréquence de 13,56 MHz est généralement appliquée.

A.3.2.1.4 Le magnétron. Avec la simple pulvérisation, de nombreux matériaux ont été déposés avec succès [153][154]. Il n'en demeure pas moins que la vitesse de dépôt et le taux d'ionisation dans le plasma sont limités. L'utilisation d'un magnétron permet de d'améliorer ces taux.

Le magnétron est placé sous la cible. Dans notre cas, le champ magnétique est fourni par un aimant permanent cylindrique. L'utilisation de polarités inversées permet le bouclage des lignes de champ magnétique, comme l'indique la figure A.6. Les électrons du plasma, à proximité de la cible, adoptent donc un mouvement hélicoïdal autour des lignes de champ magnétique et se trouvent alors piégés dans cette zone restreinte. Il s'ensuit la formation de zones d'érosion privilégiées à la surface de la cible, correspondant à la

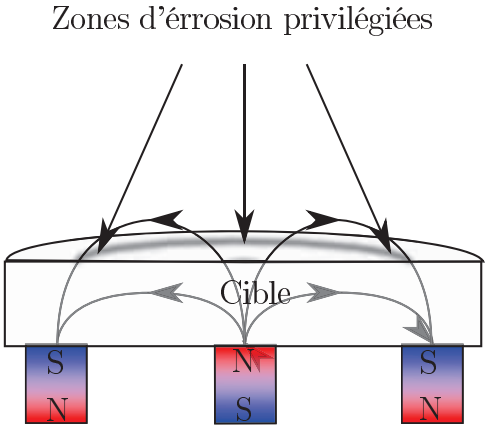


FIGURE A.6 – Vue en coupe de la cathode avec magnétron

position des aimants. Cette astuce permet d'augmenter la densité électronique et, de ce fait, la densité ionique au voisinage de la cible. Cela permet de déposer le matériau à plus basse pression.

A.3.2.1.5 Transfert et condensation des éléments sur le substrat. Le transfert des particules de la cible à travers le plasma en vue de leur condensation sur le substrat dépend de leur énergie initiale et du nombre de collisions qu'elles subissent dans le milieu, essentiellement avec les atomes d'argon. Dans le cas de la pulvérisation en mode continu, une relation permet de relier la vitesse de dépôt v_d aux différents paramètres du plasma [155] :

$$v_d = \frac{P_w \langle x_{th} \rangle}{d\rho\,(1+\gamma_e)\,E} \tag{A.5}$$

où :

- P_w est la densité de puissance appliquée,
- $\langle x_{th} \rangle$, la distance moyenne de parcours d'une particule entre la cathode et l'anode qui est largement dépendante de son libre parcours moyen,
- d, la distance séparant l'anode de la cathode,
- ρ, la densité atomique du plasma,
- γ_e, le coefficient d'émission d'électrons secondaires de Townsend,
- et E, l'énergie moyenne de pulvérisation ($\sim$1 keV).

La puissance du plasma ainsi que la pression du gaz sont donc des paramètres importants pour le transfert des éléments de la cible entre la cathode et l'anode. Ceci est d'ailleurs souligné dans le premier paragraphe du chapitre 2.

La condensation des atomes de la cible sur le substrat permet la nucléation et ensuite la croissance du film. Tout d'abord, l'atome se déplace librement à la surface du substrat (diffusion) avant de se fixer sur un site de nucléation. Il est possible que :

- l'atome forme un amas avec d'autres atomes,
- l'atome se dépose directement sur un amas ; on parle alors de croissance ; le dépôt se fait d'ailleurs préférentiellement sur les zones rugueuses,
- un atome du film soit arraché de la surface suite à l'échange d'énergie cinétique avec un atome ou groupement d'atomes provenant de la cible. C'est le phénomène de repulvérisation.

Lors du dépôt des premières couches, les atomes s'ordonnent suivant l'état cristallin de la dernière couche atomique pour ensuite, peu à peu, s'arranger suivant le mode de croissance propre au matériau et aux conditions de dépôt (température du substrat, pression...). En revanche, si le substrat est amorphe, les atomes s'auto-organisent en fonction de la température du substrat, ce qui donnera lieu, comme on le verra, à un élargissement des pics ainsi qu'à une diminution de leur intensité.

A.3.2.2 Dépôt par faisceau d'ions

Le dépôt par faisceau d'ions est une variante de la pulvérisation cathodique. Il permet un meilleur contrôle du transfert des atomes de la cible à travers le substrat. Ceci est dû au mode de production des ions argon. La figure A.7 schématise le principe d'un dépôt

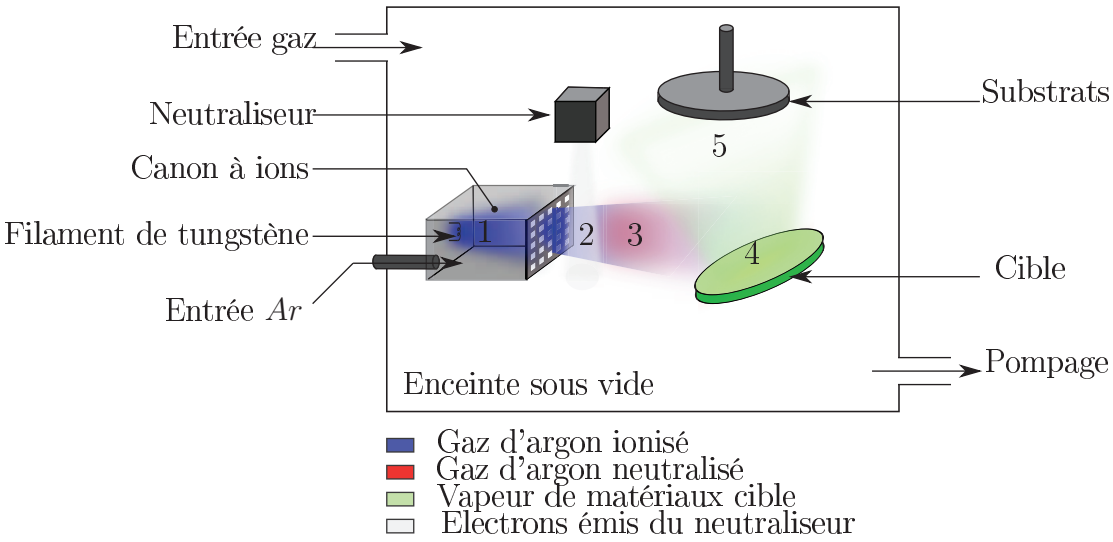


FIGURE A.7 – Principe de la pulvérisation par faisceaux d'ions

par faisceau d'ions. Comme indiqué, nous pouvons résumer le processus en cinq étapes :

1. **Production d'ions argon par un canon à ions.** Un filament de tungstène chauffé émet des électrons qui provoquent l'ionisation de l'argon. Les ions produits sont accélérés par une grille au potentiel fortement négatif. Le plus souvent, une source d'ions Kaufman est utilisée.
2. **Neutralisation des ions.** Afin d'éviter une accumulation de charges et donc un écrantage au niveau de la cible, les ions argon sont pour la plupart neutralisés par un faisceau d'électrons en sortie du canon à ions.
3. **Transport de l'argon jusqu'à la cible** Les atomes d'argon neutralisés conservent l'énergie acquise en sortie du canon à ions jusqu'à la cible.
4. **Interaction des atomes d'argon avec ceux de la cible** Le principe est le même que celui décrit dans le cas de la pulvérisation cathodique.
5. **Transport des éléments de cible jusqu'au substrat.** Les éléments de la cible pulvérisés se dirigent ainsi vers le porte-substrats. Nous comprenons dès lors l'intérêt de cette méthode de dépôt. En effet, la pulvérisation s'effectuant en dehors du plasma et dans un milieu essentiellement neutre, la diffusion des éléments de la cible n'est pas perturbée par l'interaction avec des éléments chargés du plasma.

Le transfert stœchiométrique des éléments de la cible est donc susceptible d'être amélioré et le nombre d'impuretés réduit.

A.3.2.3 Dépôt par ablation laser

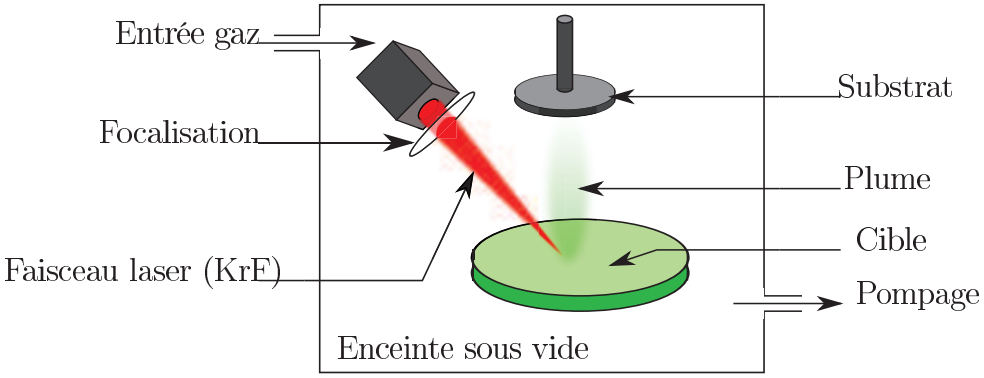


FIGURE A.8 – Principe du dépôt par ablation laser

Le faisceau d'un laser (le plus souvent de type KrF) est focalisé sur la cible (voir figure A.8). L'énergie produite par cette focalisation crée un plasma intense perpendiculairement à la surface de la cible (la plume) qui permet le transfert des matériaux de la cible sur le substrat.

Afin d'éviter un trop grand échauffement de la cible à cause de la focalisation du faisceau laser, ce dernier est émis de manière pulsée.

Cette méthode de dépôt est idéale pour la texturation des films grâce à la grande densité d'énergie mise en jeu, mais le fait que la plume soit localisée ne permet pas le dépôt de films minces sur des surfaces étendues. Pour des études académiques, cette technique est idéale, mais très difficilement transférable à des applications industrielles.

Annexe B

Moyens de caractérisation

Dans cette partie sont donnés les détails concernant l'utilisation des moyens de caractérisation tant structurelle qu'électrique.

B.1 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'analyser la structure cristalline des matériaux. Par application d'une tension de 40 kV, des électrons sont émis par une cathode de tungstène vers une anode en cuivre avec une énergie suffisante pour exciter les couches profondes des atomes, qui se désexcitent en émettant un rayonnement. Un monochromateur permet de sélectionner la raie K_α du cuivre, de longueur d'onde 1.54 Å.

Le dispositif d'analyse comprend une source et un détecteur. Les deux éléments sont disposés à un angle θ par rapport à l'échantillon placé horizontalement. Pour qu'il y ait interférence constructive entre les rayons diffractés par deux plans réticulaires consécutifs, il faut que la différence de marche entre ces deux rayons soit un multiple entier de la longueur d'onde (loi de Bragg) :

$$2d_{h,k,l}sin\theta = n\lambda \tag{B.1}$$

où $d_{h,k,l}$ est la distance inter-réticulaire, θ l'angle d'incidence du rayonnement et λ sa longueur d'onde. La figure ci-après illustre les conditions de réflexion :

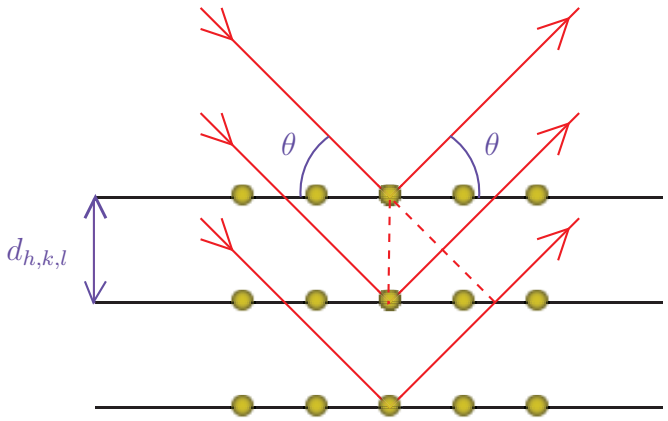


FIGURE B.1 – Condition de réflexion des rayons X – Loi de Bragg

La distance inter-réticulaire sépare deux plans atomiques définis par les indices de Miller comme l'illustre la figure B.1. L'ensemble des plans atomiques ayant les mêmes

indices de Miller forme une famille de plans identifiable dans tout le cristal. La distance inter-réticulaire est déterminée à partir de la position angulaire des pics de diffraction. Son expression en fonction des paramètres de maille du réseau est, dans le cas le plus général (trois paramètres de maille et angles différents) :

$$d_{h,k,l} = \sqrt{\frac{1 - cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma - 2cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}{\frac{h^2}{a^2}\sin^2\alpha + \frac{k^2}{b^2}\sin^2\beta + \frac{l^2}{c^2}\sin^2\gamma - \frac{2kl}{bc}(\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma) - \frac{2lh}{ca}(\cos\beta - \cos\gamma\cos\alpha) - \frac{2hk}{ab}(\cos\gamma - \cos\alpha\cos\beta)}} \quad \text{(B.2)}$$

Dans le cas d'un cristal cubique, l'expression se simplifie :

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{(B.3)}$$

Les différents plans cristallins dans une maille cubique sont représentés dans l'espace réciproque en fonction des indices de Miller sur la figure B.2 :

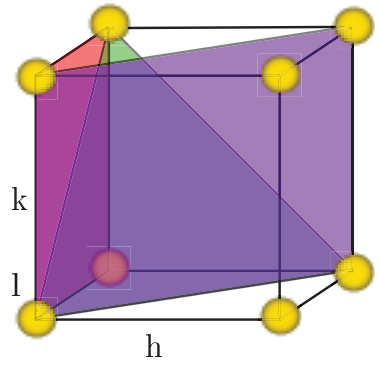


FIGURE B.2 – Identification des plans cristallins par les indices de Miller. En rouge le plan (1,0,0), en violet (1,1,0) et en vert le plan (1,1,1)

On déduit ensuite la nature du matériau de la position des pics de diffraction sur le spectre. Ces données sont tabulées et nous les analysons à l'aide des fichiers *jcpdf*. Le diffractomètre utilisé ici est le *D–5000* de marque *Siemens*.

D'autre part, à partir de la largeur à mi-hauteur des pics apparaissant sur les spectres de diffraction, il est possible de remonter à la taille moyenne des cristallites qui sont à l'origine de ce phénomène par la formule de Laue-Scherrer. La taille moyenne t de ces dernières est donnée par :

$$t = \frac{k\lambda}{\cos\theta\sqrt{d^2_{FWHM} - s^2}} \quad \text{(B.4)}$$

La formule est initialement définie à partir de la largeur intégrale d'un pic. On y introduit un facteur correctif k égal à 0.89 lorsqu'on considère la largeur à mi hauteur (FWHM). Ne connaissant pas exactement l'élargissement du pic dû à l'imperfection de la mesure liée à l'appareillage, nous ne pouvons estimer la taille moyenne des grains du film par ce moyen.

B.2 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est basée sur les interactions électron - matière. Il y en a plusieurs types :

- L'électron incident peut être dévié par la présence d'un atome, sans toutefois interagir directement avec le nuage électronique. L'électron est alors rétrodiffusé et a une énergie relativement élevée (de plusieurs dizaines de keV). Plus l'atome à analyser comporte de protons, plus ce genre d'interaction devient probable. En détectant les électrons rétrodiffusés, on peut donc obtenir une information qualitative sur la composition chimique de l'échantillon. On peut par exemple visualiser la répartition d'une espèce chimique au sein d'une couche mince. Les éléments de numéro atomique élevé apparaîtront en surbrillance. On peut également utiliser la spectroscopie. Mais dans le cas du BST, le recouvrement entre les raies caractéristiques du titane et du baryum empêche toute exploitation de l'analyse.
- L'interaction peut provoquer l'émission d'un électron secondaire. Il est plus probable que celui-ci soit faiblement lié à l'atome, donc appartienne aux couches de valence. Son énergie sera aussi nettement inférieure à celle d'un électron rétrodiffusé. Étant donné leur faible énergie, les électrons de ce type proviennent de la surface de l'échantillon. Il est relativement aisé d'en collecter en quantité et leur émission est sensible à la topographie. On peut donc faire de l'imagerie avec une bonne résolution et une bonne profondeur de champ.
- Si l'électron incident possède suffisamment d'énergie, il peut interagir avec un électron des couches profondes d'un atome. En se désexcitant (un électron de la couche L tombe sur la couche K), l'atome émet un photon X ; soit ce dernier n'interagit pas avec le nuage électronique (on parle alors de fluorescence X), soit le rayonnement est absorbé par un électron de la couche M qui est alors éjecté. C'est l'électron Auger. Ce dernier a une énergie caractéristique de la nature chimique de l'atome. Tout comme un électron secondaire, l'électron Auger a une énergie cinétique très faible et la spectroscopie Auger ne peut donner accès qu'aux informations de surface. On retrouvera ce type d'interaction pour des atomes légers, leur nuage électronique étant moins dense. Dans les deux cas, ce genre d'interaction donne une information sur la nature chimique de l'atome. Cette analyse nécessite également un vide poussé.

Dans notre cas, l'analyse est rendue plus complexe par le fait que nos films sont de nature isolante. Afin d'éviter que les échantillons ne se chargent trop, il est d'usage d'effectuer une métallisation de surface. Mais pour prendre un simple cliché de la surface du film, cette étape n'est pas nécessaire, vu le microscope employé (MEB Ultra 55 de marque *Carl Zeiss*), qui permet d'appliquer des tensions d'accélérations allant de 200 V à 30 kV.

B.3 Spectroscopie par faisceaux d'ions (RBS)

B.3.1 Instrumentation

Ce type d'analyse nécessite une source d'ions à haute énergie – généralement un accélérateur linéaire tandem fonctionnant entre 1 et 3 MeV [156].

Une source d'**ions négatifs** (He^-) permet l'émission de particules chargées qui sont accélérées par un champ électrique jusqu'à un terminal situé au milieu de l'**accélérateur**, au potentiel positif. A ce niveau se trouve un éplucheur électronique. Les charges négatives de l'ion incident sont arrachées de l'atome par collision avec des atomes d'azote. L'ion He^- est ainsi converti en ion He^{2+}. L'extrémité de l'accélérateur étant reliée à la terre, l'ion produit se trouve doublement accéléré en sortie. Enfin, un **détecteur** comptabilise

les particules rétrodiffusées et la valeur de l'énergie recueillie est enregistrée.

En l'absence de ce genre d'instrument, les analyses sont effectuées par M. Bachelet, du Centre de Spectroscopie Nucléaire et de Spectroscopie de Masse, situé sur le campus de l'Université Paris Sud 11, à Orsay.

B.3.2 Principe

Il existe plusieurs méthodes d'analyse par faisceau d'ion, toutes très utilisées en sciences des matériaux. Celle qui a été employée ici est la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy). Elle repose sur la diffusion élastique de l'ion incident (He^{2+}) par l'atome de la cible avec conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement du système projectile - cible. En déterminant le nombre d'éléments rétrodiffusés ainsi que leur énergie, on peut remonter aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires des éléments présents dans l'échantillon en fonction de la profondeur sondée (poire d'interactions).

L'énergie des particules rétrodiffusées dépend essentiellement de deux facteurs.

- La perte d'énergie due aux chocs avec les éléments de l'échantillon analysé. Dans le cas d'une collision élastique, elle dépend de la masse de l'atome cible et de celle du projectile. L'énergie E_1 d'une particule rétrodiffusée peut être déterminée par :

$$E_1 = E_0 \left(\frac{m_1 \cos\theta_1 + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2\theta_1}}{m_1 + m_2} \right)^2 = K^2 \tag{B.5}$$

  où E_0 et θ_1 désignent respectivement l'énergie incidente et l'angle de déviation de la particule incidente dans le système du centre de masse, et aussi dans celui du laboratoire si la masse m_2 de la particule cible est très supérieure à celle m_1 de la particule incidente.
  L'interaction donnant lieu au transfert d'énergie décrit par l'équation précédente a lieu avec une probabilité qui dépend de l'angle θ de rétrodiffusion dans le référentiel du centre de masse, de l'énergie incidente E_0, de la charge de l'électron e ainsi que des numéros atomiques de l'atome projectile Z_i et de l'atome cible Z_0. On définit alors la section efficace de diffusion par :

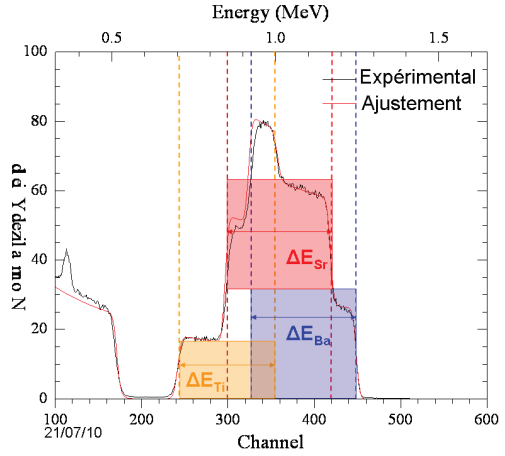
$$\sigma = \left(\frac{Z_0 Z_i e^2}{4E} \right)^2 \left(sin\frac{\theta}{2} \right)^{-4} \tag{B.6}$$

- La particule incidente peut aussi interagir avec les électrons des atomes de la cible et subir une diffusion inélastique. La quantité d'énergie ainsi perdue lors du parcours d'une distance donnée dans la cible est le pouvoir d'arrêt électronique. Ce phénomène de diffusion intervient au trajet aller de la particule comme au trajet retour. La perte d'énergie est proportionnelle à la distance parcourue dans l'échantillon.

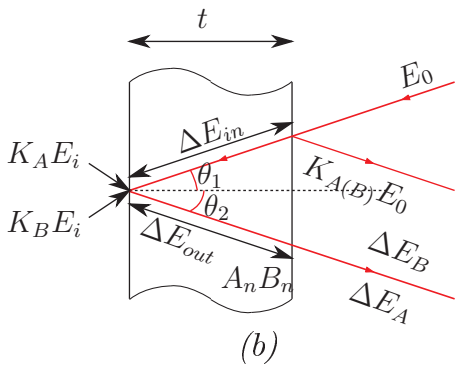
B.3.2.1 Détermination de la composition chimique d'un film mince

La rétrodiffusion de faisceaux d'ions est une des seules techniques qui, grâce à l'énergie élevée du faisceau incident, permettent de sonder la matière en profondeur et d'obtenir le profil chimique d'une structure multicouche.

La figure B.3(a) donne l'allure d'un spectre RBS de $Ba_{30}Sr_{70}TiO_3$ déposé sur oxyde de silicium. Plus les éléments de la cible ont un numéro atomique élevé, plus les ions incidents



(a)



(b)

FIGURE B.3 – (a) Spectre RBS de $Ba_{30}Sr_{70}TiO_3$ déposé sur SiO_2 ; (b) Déperdition en énergie d'un ion He^{++} suite à son interaction avec une couche de composition A_nB_m

sont susceptibles d'être déviés. En effet, nous repérons les fronts montants du baryum, du strontium et du titane à respectivement 1.25 Mev, 1.19 Mev et 1 Mev. Ensuite, nous voyons un fond continu de diffusion correspondant à chaque élément chimique. Il est fonction de la concentration de l'élément présent ainsi que de l'épaisseur de la couche. Sur la figure B.3(b) est schématisé le parcours d'un ion de grande énergie au sein de la couche analysée. L'angle θ_1 est généralement de 160°.

La détermination de la stœchiométrie d'une cible multi-éléments repose sur la règle de Bragg :

La perte d'énergie est supposée égale à la somme des pertes des éléments constituants pondérées par leur abondance dans le composé.

En d'autres termes, la section efficace de pouvoir d'arrêt pour un mélange A_mB_n s'exprime par :

$$\epsilon(A_nB_m) = m\epsilon(A) + n\epsilon(B) \tag{B.7}$$

Nous pouvons estimer le pouvoir d'arrêt en décomposant le trajet de l'ion incident en quatre phases : l'interaction avec les premières couches atomiques rencontrées (front montant), la perte d'énergie due à l'interaction de l'ion incident avec les électrons de la structure dans l'épaisseur de la cible (ΔE_{in}), l'interaction avec un atome ou composé de la cible (ΔE_c) et enfin la perte d'énergie due au trajet retour. La perte d'énergie s'écrit dans le cas d'une cible mono-élément :

$$\Delta E = KE_0 - (\Delta E_{in} + \Delta E_C + \Delta E_{out}) \tag{B.8}$$

$$\Delta E = \frac{K}{\cos\theta_1}\frac{dE}{dX}\bigg|_{in} + \frac{1}{\cos\theta_2}\frac{dE}{dX}\bigg|_{out} \tag{B.9}$$

Pour une cible multi-éléments, l'épaisseur et la concentration d'un élément A sont directement fonction du rapport entre la perte d'énergie due à cet élément et son pouvoir d'arrêt :

$$tN^{AB} = \frac{\Delta E_A}{[\epsilon\,(A_mB_n)]_A} \tag{B.10}$$

où :

- N^{AB} est le nombre de molécules A_mB_n par unité de volume. Il faut avoir une estimation de l'épaisseur de la couche pour pouvoir déterminer la concentration des éléments.
- $[\epsilon(A_mB_n)]_A$ est le facteur de pouvoir d'arrêt pour un projectile diffusé par l'élément A lors de la traversée du milieu A_mB_n. Il s'exprime en $eV/cm^2/atome$.

Le calcul de la stœchiométrie est basé sur celui des aires des pics (en rouge, bleu et orange sur la figure B.3(a)). L'aire correspondant à l'élément A s'exprime par :

$$A_A = \Omega Q\left[\sigma_A(E_0))\right] nN^{AB}\frac{t}{\cos\theta_1} \tag{B.11}$$

où Ω est l'angle solide du détecteur, t l'épaisseur de la couche, Q la charge recueillie et σ_A la section efficace de rétrodiffusion due à l'élément A, donnée par l'équation (B.6). En effectuant le rapport des proportions stœchiométriques pour deux éléments, on obtient les proportions des différents éléments chimiques composant le film :

$$\frac{m}{n} = \frac{A_A}{A_B}\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \propto \left(\frac{A_A}{A_B}\right)\left(\frac{Z_B}{Z_A}\right)^2 \tag{B.12}$$

B.3.2.2 Application aux films minces de BST

Afin d'optimiser la précision de l'analyse, nous avons intérêt à étudier un film d'une épaisseur suffisamment importante, d'autant plus que trois éléments chimiques différents interviennent ici.

La profondeur de la poire d'interactions pouvant atteindre 1 à 2 μm, il vaut mieux déposer l'élément à analyser directement sur le substrat (Si/SiO_2) afin d'éviter de détériorer la précision de l'analyse à cause d'un nombre de couches trop important. Nous fournissons donc un échantillon de BST de 500 μm déposé directement sur le substrat, sans électrode inférieure de platine ni métallisation. La nature métallique de l'électrode de platine fait que ce type de couche rétrodiffuse le signal davantage que la couche de BST, ce qui produit un effet de masquage.

D'autre part, pour accéder à la stœchiométrie des films, il est nécessaire de simuler le spectre, afin d'obtenir la morphologie des pics caractéristiques de chacun des éléments. Plus il y a d'éléments différents dans le spectre (à épaisseur constante), moins la simulation corrobore les données expérimentales, ce qui altère la précision de l'analyse.

B.4 Profilométrie

L'épaisseur des films est déterminée après gravure chimique par profilométrie. Le stylet se déplace à la surface de l'échantillon avec une force constante, ce qui permet d'obtenir un profil. La précision de la mesure, de l'ordre de 15 nm, suffit pour pouvoir caractériser électriquement l'échantillon.

B.5 Microscopie à force atomique (AFM)

B.5.1 Les limites de la microscopie optique

La limite de résolution S d'un microscope est donnée (à un facteur près) par le rapport entre la longueur d'onde du faisceau et l'ouverture numérique ON de l'objectif :

$$S = \frac{1.22\lambda}{ON} \; ; \; ON = n \sin\theta \tag{B.13}$$

où n est l'indice optique du milieu et θ l'ouverture angulaire de l'objectif. S est donc limitée par la longueur d'onde et par θ.

À une époque où l'observation de la matière à l'échelle atomique était vivement souhaitée, E.H. Synge fut le premier à proposer un système de microscopie de champ proche en diminuant autant que possible l'ouverture angulaire [157]. Mais la technologie d'alors ne permettait pas la réalisation d'un tel appareil. Cette idée a par la suite été reprise en 1972 en utilisant un système émettant une onde micrométrique [158]. Mais le premier microscope à champ proche permettant de visualiser des plans atomiques fut mis au point par G. Binning en 1982 [159]. Le principe, totalement révolutionnaire, de cet instrument consiste à créer un courant tunnel entre la pointe du microscope et le nuage électronique de la surface analysée. Suite au balayage de cette dernière grâce à l'utilisation de matériaux piézoélectriques, il est alors possible d'obtenir une image de la densité électronique de cette surface. Ce type de microscope ne permet en revanche que d'observer des matériaux conducteurs. Toujours dans le même esprit, c'est encore G. Binning qui, en 1985, met au point le premier microscope à force atomique pour l'observation de tous types d'objets à l'échelle atomique [160].

B.5.2 Interaction pointe - surface

Le phénomène exploité pour ce type de microscope résulte de l'interaction des atomes de la pointe avec ceux de la surface analysée. Celle-ci peut être représentée par le potentiel de Lennard-Jones :

$$V(r) = 4E_0 \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{6} \right] \tag{B.14}$$

où E_0 représente la profondeur du puits et r_0 la distance entre les atomes.

Le second membre de l'équation (B.14) correspond à l'interaction de Van der Waals. C'est la **composante attractive**, dominante à longue distance. Le terme élevé à la puissance 12 (**composante répulsive**) n'intervient qu'à courte distance. C'est un effet purement quantique qui rend compte du principe d'exclusion de Pauli.

B.5.3 Détection de l'interaction

Un cantilever doté d'une pointe pyramidale entre en interaction avec la surface de l'échantillon. La détection du mouvement de la pointe se fait optiquement grâce à l'utilisation d'un faisceau laser focalisé sur la pointe et réfléchi sur une diode quatre cadrans comme le montre la figure B.5.

L'acquisition de l'image est réalisée en balayant une zone de la surface de l'échantillon grâce à un système piézoélectrique.

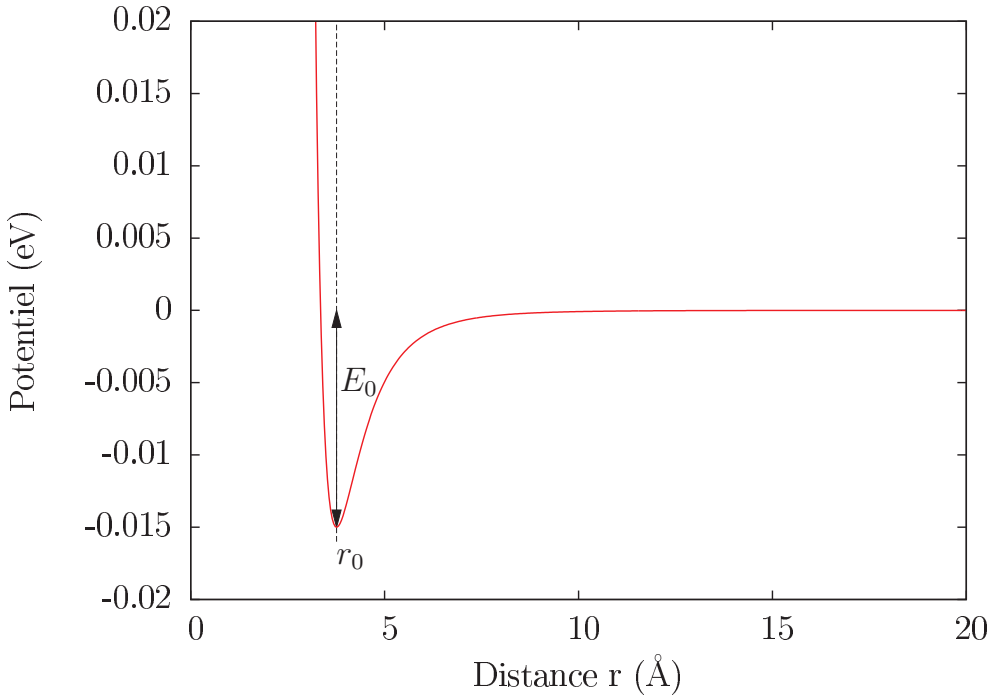


FIGURE B.4 – Représentation du potentiel de Lennard-Jones

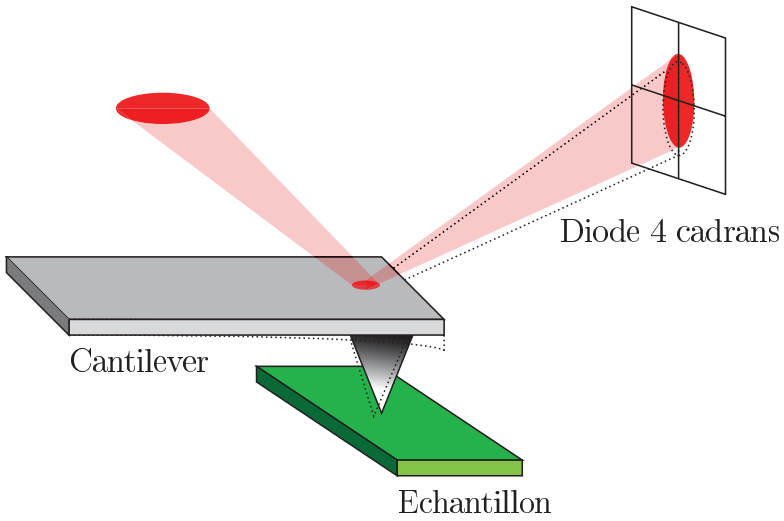


FIGURE B.5 – Principe de détection optique du mouvement de la pointe de l'AFM

B.5.4 Modes de fonctionnement

B.5.4.1 Le mode hauteur constante

Le balayage de la pointe s'effectue dans le plan (x,y). Mais ne pouvant jamais s'assurer à l'avance de la planéité de l'échantillon, ce mode n'est, en pratique, jamais utilisé. De plus, on risque de dégrader ou de polluer la pointe.

B.5.4.2 Mode d'imagerie à force constante

Dans ce cas, la boucle de rétroaction du système est utilisée pour s'assurer que le cantilever applique une force constante sur l'échantillon. On définit alors une force de travail (la consigne). La boucle de rétroaction permet le réajustement de la hauteur de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon.

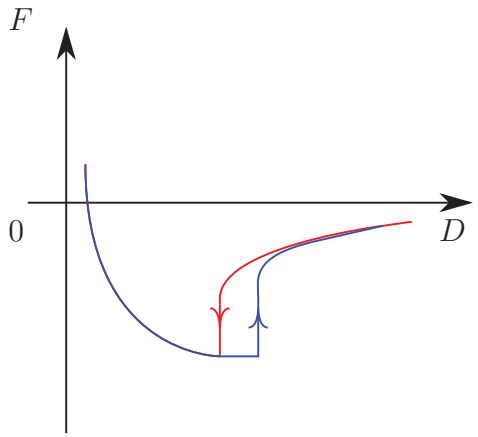


FIGURE B.6 – Courbe de force observée lors d'opérations d'approche - retrait du cantilever sur la surface

Mais il faut avoir conscience que lors du mouvement de retrait, la pointe du cantilever est retenue plus longtemps sur la surface de l'échantillon à cause des forces de capillarité. On observe alors le cycle d'hystérésis présent sur la figure B.6.

B.5.4.3 Mode oscillant

En faisant vibrer le cantilever, on détecte les perturbations de la fréquence d'oscillation liées à la présence de la surface. Afin d'obtenir la meilleure résolution possible, il faut donner comme fréquence de consigne celle qui correspond à la zone de plus grande pente autour de la fréquence de résonance du système. Nous avons alors accès à deux grandeurs : l'amplitude et la phase. La première informe directement sur la topographie de l'échantillon et la deuxième sur les avances et les retards liés à la présence de la surface. On peut donc avoir une information qualitative sur la dureté locale de cette dernière.

B.5.4.4 Mode contact intermittent

On peut également travailler en mode contact intermittent. La pointe est à la fois en mode oscillant et en mode contact. L'amplitude d'oscillation doit alors être très grande devant la zone d'attraction de la surface. Cela limite la pollution de la pointe (par rapport au mode contact) et permet d'accéder aux informations du mode oscillant (amplitude et phase) tout en ayant un rapport signal sur bruit plus grand. C'est en pratique le mode d'analyse utilisé pour caractériser nos films.

B.6 Mesures électriques

B.6.1 Généralités

Généralement, une couche mince de diélectrique est modélisable par un circuit RLC dont la réponse à l'application d'un champ électrique à une fréquence f est mesurée par une impédance complexe Z. Elle est notée :

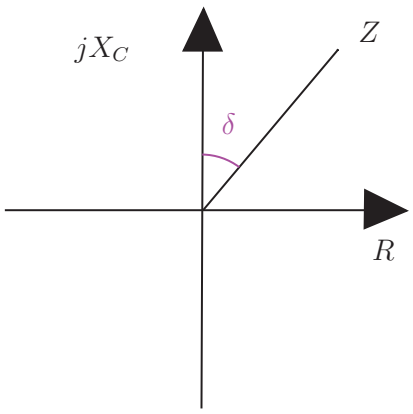
$$Z = R + jX \tag{B.15}$$

où R est la résistance et X la réactance du matériau, qui traduit le caractère à la fois capacitif et inductif de celui-ci. Elle vaut :

$$X = X_L + X_C = 2\pi Lf - \frac{1}{2\pi fC} \tag{B.16}$$

où L et C sont respectivement l'inductance et la capacité de l'échantillon. Habituellement, on néglige l'inductance et on assimile l'échantillon à un circuit RC parallèle. Les projections de l'impédance sur les axes réel et imaginaire permettent de déterminer respectivement la capacité C :

$$C = \frac{1}{2\pi f X_C} \tag{B.17}$$



et les pertes diélectriques de l'échantillon, données par la tangente de l'angle de pertes, en négligeant l'inductance :

$$\tan\delta = \frac{R}{X_C} \tag{B.18}$$

Ainsi, une couche mince diélectrique n'est jamais purement capacitive.

Dans le cadre de mesures effectuées sur des structures Métal/Isolant/Métal, la permittivité est reliée à la capacité par la formule du condensateur plan :

$$\epsilon = \frac{Ce}{\epsilon_0 S} \tag{B.19}$$

où e est l'épaisseur du film et S la surface de l'électrode supérieure.

Notre matériau étant accordable en fonction du champ électrique appliqué, nous prendrons toujours la même définition pour évaluer cette propriété :

$$T = \frac{\epsilon(0V) - \epsilon(V_{max})}{\epsilon(0V)} \tag{B.20}$$

Afin d'évaluer la qualité globale du matériau, on a souvent recours au facteur de mérite, défini comme le rapport entre l'accordabilité et les pertes :

$$FOM = \frac{T}{\tan\delta|_{V=0V}} \tag{B.21}$$

B.6.2 Instrumentation

Les mesures électriques sous pointes sont effectués sur des capacités MIM à l'aide d'un impédancemètre Hewlett-Packard 4192A. En appliquant une tension oscillante de 0.1 V à une fréquence de 100 kHz (une tension plus grande provoquerait une augmentation des pertes dans le matériau), on peut déterminer la permittivité complexe du matériau suivant le modèle décrit précédemment.

Annexe C

Protocole expérimental

C.1 Fabrication de la cible

Pour l'ensemble des travaux, nous avons la possibilité de fabriquer les cibles utilisées pour les dépôts directement au sein du laboratoire. Celles-ci sont préparées à base de poudres d'oxydes $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$ qui sont mélangées à l'aide d'un planétaire pendant six heures dans de l'alcool purifié. Une fois le mélange bien homogène, il est séché puis tamisé afin d'obtenir une poudre fine, sans grumeaux.

Cette dernière est alors pressée à froid progressivement dans un moule pendant 15 minutes, ce qui permet d'avoir une cible compacte mais friable (car non frittée), d'une épaisseur d'environ 5 mm. Afin de limiter le risque de formation de fissures sur la cible durant le transfert de la cible dans le bâti, puis durant la pulvérisation, la surface de la cible doit être la plus homogène possible.

C.2 Réalisation de la capacité MIM

Le procédé utilisé pour la réalisation des capacités MIM est élémentaire. Le matériau étudié est déposé directement sur une couche mince de platine servant d'électrode inférieure.

Afin de pouvoir accéder à l'électrode inférieure servant de plan de masse lors de la mesure électrique, une partie du film de BST est gravée pendant une minute à l'aide d'une solution contenant notamment de l'acide fluorhydrique tout en protégeant la partie à conserver avec de la résine.

Les motifs définissant l'électrode supérieure de la capacité sont réalisés par une photolithographie dont les étapes sont décrites sur la figure C.1.

Ce procédé très classique dans l'étude des films minces donne la possibilité, grâce à l'insolation à l'aide de rayons UV, de définir des motifs de taille supérieure au micromètre, ce qui permet ensuite d'effectuer des dépôts localisés. Les chaînes de polymères présentes dans la résine sont brisées grâce aux rayons UV, et la partie exposée devient soluble lors de la révélation.

Une fois les motifs dessinés sur le film de BST, un dépôt de platine avec une couche d'accroche d'oxyde de titane est réalisé. Un lift-off est alors réalisé pour dissoudre les parties encore recouvertes de résine dans de l'acétone.

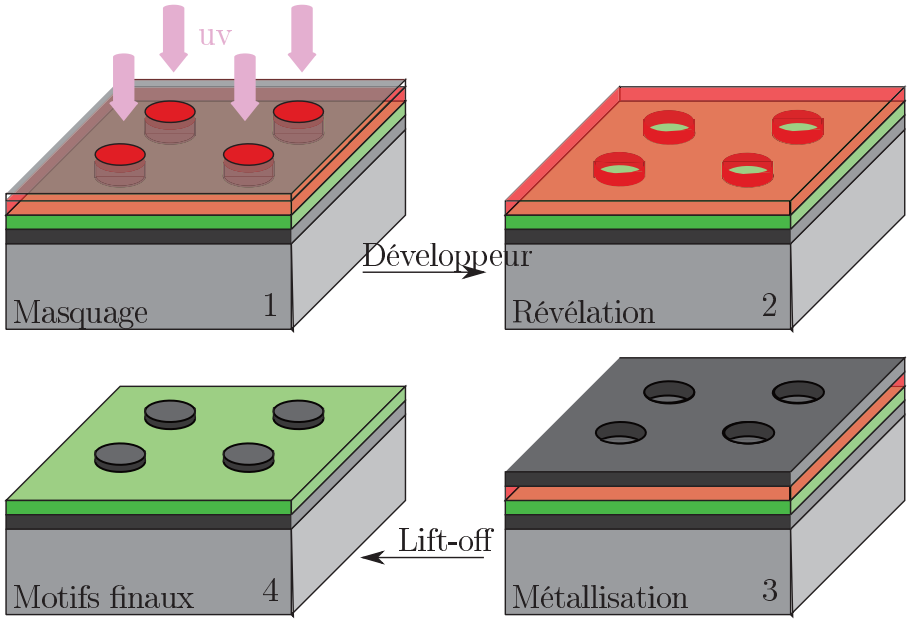


FIGURE C.1 – Les différentes étapes de la photolithographie – utilisation de résine positive

Annexe D

Éléments de théorie des lignes

D.1 Introduction

On parle de ligne de transmission à partir du moment où le temps nécessaire pour transmettre un signal n'est pas négligeable devant sa période. Les tensions et les courants ne peuvent plus être considérés comme stationnaires d'un bout à l'autre de la ligne.

Considérons une ligne formée de deux conducteurs dans lesquels circule un courant. Un champ électrique s'établit entre ces deux derniers et un champ magnétique induit s'enroule autour des lignes de courant. La présence du champ électrique est due à la capacité formée par les deux conducteurs tandis que celle du champ magnétique est liée à l'inductance propre des matériaux conducteurs.

D.2 Équation des télégraphistes

D.2.1 Le circuit équivalent

Ces lignes ainsi que le circuit équivalent sont représentés sur la figure D.1.

Sur un tel secteur, on considère la variation de l'intensité et de la tension suivant la direction de propagation. Au point O d'abscisse z, les grandeurs sont $i(z)$ et $u(z)$, tandis qu'au point A d'abscisse $z + \delta z$, elles valent respectivement $i(z + \delta z)$ et $u(z + \delta z)$. On peut décrire analytiquement la variation de ces grandeurs à l'aide d'un schéma équivalent permettant de calculer les chutes de tension et de courant consécutives au transport du signal dans la ligne.

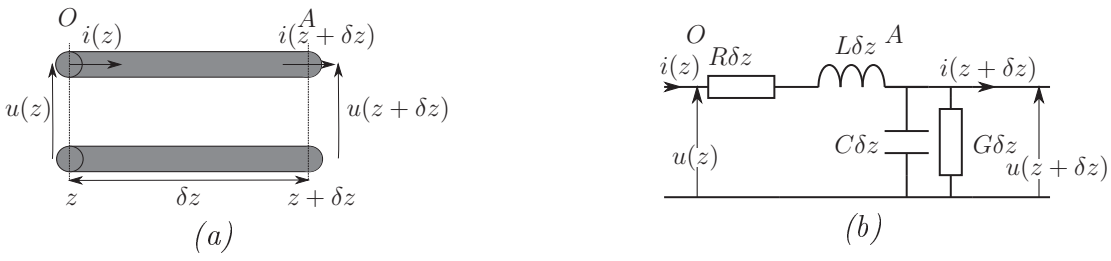


FIGURE D.1 – (a) Éléments d'un secteur de lignes de propagation ; (b) Schéma équivalent de la portion de ligne de longueur δz

D.2.2 Équations variationnelles

D.2.2.1 La tension

La variation de la tension sur le segment δz de la ligne s'écrit d'après la loi des mailles (figure D.1(b)) :

$$\delta u = u(z+\delta z) - u(z) = \frac{\partial u}{\partial z} dz$$

Tenant compte de l'inductance linéique propre L de la ligne qui s'oppose à la progression du front de tension et de la résistance linéique R, la chute de tension s'écrit :

$$\delta u = -L dz \frac{\partial i(z,t)}{\partial t} - R dz i(z,t)$$

On a donc :

$$\frac{\partial u(z,t)}{\partial z} = -L \frac{\partial i(z,t)}{\partial t} - R i(z,t) \tag{D.1}$$

D.2.2.2 Le courant

La variation du courant sur le segment δz de la ligne s'écrit d'après la loi des nœuds :

$$\delta i = i(z+\delta z) - i(z) = \frac{\partial i}{\partial z} dz$$

Compte tenu de l'effet capacitif linéique C existant entre les deux lignes et de la conductance linéique G, cette variation peut encore s'écrire :

$$\delta i = -C dz \frac{\partial u(z,t)}{\partial t} - G dz u(z,t)$$

d'où :

$$\frac{\partial i(z,t)}{\partial z} = -C \frac{\partial u(z,t)}{\partial t} - G u(z,t) \tag{D.2}$$

D.2.3 Établissement des équations de propagation

Ces équations régissent la propagation de la tension et du courant à travers les lignes. En ce qui concerne la tension, nous obtenons, en dérivant par rapport au temps l'équation (D.1) :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z \partial t} = -L \frac{\partial^2 i}{\partial t^2} - R \frac{\partial i}{\partial t}$$

Et pour le courant :

$$\frac{\partial^2 i}{\partial z \partial t} = -C \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - G \frac{\partial u}{\partial t}$$

D'autre part, en dérivant l'équation (D.1) par rapport à la coordonnée spatiale, il vient :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = -L \frac{\partial^2 i}{\partial z \partial t} - R \frac{\partial i}{\partial z}$$

Et, en remplaçant $\frac{\partial^2 i}{\partial z \partial t}$ et $\frac{\partial i}{\partial z}$ par leurs expressions respectives :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = -L \left(-C \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - G \frac{\partial u}{\partial t} \right) - R \left(-C \frac{\partial u}{\partial t} - G u(z,t) \right)$$

En procédant de manière similaire pour la propagation du courant, nous aboutissons aux équations des télégraphistes :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 u(z,t)}{\partial z^2} - LC\dfrac{\partial^2 u(z,t)}{\partial t^2} - (RC+LG)\dfrac{\partial u(z,t)}{\partial t} - RGu(z,t) = 0 \\ \dfrac{\partial^2 i(z,t)}{\partial z^2} - LC\dfrac{\partial^2 i(z,t)}{\partial t^2} - (RC+LG)\dfrac{\partial i(z,t)}{\partial t} - RGi(z,t) = 0 \end{cases} \tag{D.3}$$

D.2.4 Solutions de l'équation

Le système d'équations différentielles (D.3) a pour solution générale en régime harmonique :

$$\begin{cases} \underline{u}(z,t) = & U_0^+ e^{j\omega t - \gamma z} + U_0^- e^{j\omega t + \gamma z} \\ \underline{i}(z,t) = & I_0^+ e^{j\omega t - \gamma z} + I_0^- e^{j\omega t + \gamma z} \end{cases} \tag{D.4}$$

où ω est la pulsation de l'onde et γ sa constante de propagation (complexe).

Ces deux solutions comportent un terme décrivant la propagation d'une onde incidente d'amplitude U_0^+ (resp. I_0^+) et d'une onde réfléchie d'amplitude U_0^- (resp. I_0^-).

D.2.4.1 Constante de propagation

En reprenant l'équation variationnelle de la tension (D.1), combinée à la partie incidente de l'équation (D.4), on obtient la relation :

$$\gamma \underline{u}^+ = (jL\omega + R)\underline{i}^+$$

En dérivant une seconde fois l'expression ci-dessus, nous en déduisons l'expression de la constante de propagation :

$$\gamma^2 \underline{u}^+ = (jL\omega + R)\frac{\partial \underline{i}^+}{\partial z} = (jL\omega + R)(jC\omega + G)\underline{u}^+$$

Soit :

$$\gamma = \sqrt{(jL\omega + R)(jC\omega + G)} = \alpha + j\beta \tag{D.5}$$

α étant la constante d'atténuation et β la constante de phase.

D.2.4.2 Impédance caractéristique de la ligne

L'impédance caractéristique de la ligne est définie par le rapport de la tension au courant. Elle se déduit encore une fois des équations (D.1) et (D.2) :

$$\begin{aligned} \gamma \underline{u}^+ &= (jL\omega + R)\underline{i}^+ \\ \gamma \underline{i}^+ &= (jC\omega + G)\underline{u}^+ \end{aligned}$$

d'où :

$$Z_C = \frac{U^+}{I^+} = \sqrt{\frac{jL\omega + R}{jC\omega + G}} = -\frac{U^-}{I^-} \tag{D.6}$$

L'impédance caractéristique est uniquement fonction des caractéristiques géométriques de la ligne. En hyperfréquences, on s'arrange généralement pour qu'elle soit de 50 Ω[1].

1. Cela permet l'adaptation d'impédance avec les analyseurs de réseau

D.2.4.3 Impédance le long de la ligne et coefficient de réflexion

Alimentée par un générateur d'impédance interne Z_G qui fournit en $z = 0$ une tension sinusoïdale de pulsation ω, la ligne impose en $z = L$ une impédance de charge Z_L définie comme :

$$Z_L = \left(\frac{U}{I}\right)_{z=L}$$

avec :

$$\underline{u} = U_0^+ e^{j\omega t - \gamma z} + U_0^- e^{j\omega t + \gamma z} \tag{D.7}$$

$$\underline{i} = \frac{-1}{R + jL\omega}\frac{\partial \underline{u}}{\partial z} = \frac{\gamma}{R + jL\omega}\left(U_0^+ e^{j\omega t - \gamma z} - U_0^- e^{j\omega t + \gamma z}\right)$$

En introduisant le taux de réflexion $\underline{r}$ défini par le rapport de l'onde réfléchie à l'onde incidente, nous obtenons :

$$\underline{r}(z) = \frac{U_0^- \exp(\gamma z)}{U_0^+ exp(-\gamma z)} = \frac{U_0^-}{U_0^+}\exp(2\gamma z)$$

Ainsi,

$$Z(z) = Z_C \frac{1 + \underline{r}(z)}{1 - \underline{r}(z)} \tag{D.8}$$

D.3 Les paramètres S

Les courants et tensions aux entrées et sorties de la ligne étant liés, il est judicieux de ne plus considérer le courant séparément de la tension, mais de les regrouper en une onde incidente et une onde réfléchie aux entrées et sorties de la ligne.

D'après (D.7), les tensions et les courants sur la ligne peuvent se réécrire de manière normalisée :

$$\begin{cases} \dfrac{\underline{u}(z,t)}{\sqrt{Z_C}} = & \dfrac{U_0^+}{\sqrt{Z_C}} e^{j\omega t - \gamma z} + \dfrac{U_0^-}{\sqrt{Z_C}} e^{j\omega t + \gamma z} \\ \sqrt{Z_C}\underline{i}(z,t) = & \dfrac{U_0^+}{\sqrt{Z_C}} e^{j\omega t - \gamma z} - \dfrac{U_0^-}{\sqrt{Z_C}} e^{j\omega t + \gamma z} \end{cases} \tag{D.9}$$

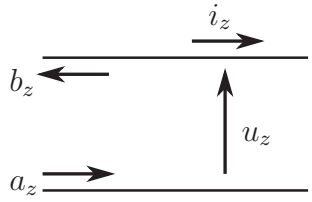


FIGURE D.2 – Représentation de a_z et de b_z sur la ligne coplanaire.

De là, il est possible de ne plus raisonner séparément en termes de tensions et de courants. Ces derniers peuvent s'exprimer en fonction de a_z et b_z définis comme suit :

$$\begin{cases} a_z = & \dfrac{\underline{u_z} + Z_C \underline{i_z}}{2\sqrt{Z_C}} \\ b_z = & \dfrac{\underline{u_z} - Z_C \underline{i_z}}{2\sqrt{Z_C}} \end{cases} \tag{D.10}$$

La puissance sur la ligne est donnée par :

$$\begin{aligned} P_z &= \frac{1}{2}\Re e\left(U_z I_z^*\right) = \frac{1}{2}\Re e\left((a_z + b_z)(a_z^* - b_z^*)\right) \\ &= \frac{1}{2}|a_z|^2 - \frac{1}{2}|b_z|^2 \\ P_z &= P_z^+ - P_z^- \end{aligned}$$

On voit que la puissance de l'onde transmise P_z est égale à la différence des puissances de l'onde incidente et de l'onde réfléchie ; a_z et b_z représentent en quelque sorte les racines de ces puissances respectives. S'appuyant sur la valeur de ces variables à l'entrée et à la sortie de la ligne, il est possible alors de caractériser cette dernière par l'introduction de la matrice S reliant ondes incidentes et ondes réfléchies :

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \tag{D.11}$$

La figure D.3 symbolise la ligne avec les données d'entrée et de sortie :

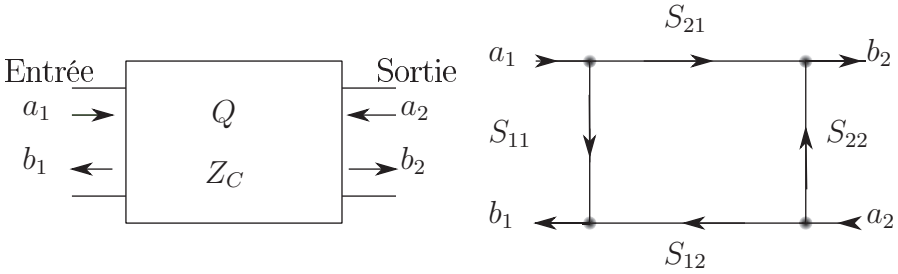


FIGURE D.3 – Paramètres d'entrée et de sortie de la ligne symbolisée par le quadripôle Q

La matrice S permet plus largement de caractériser tout type de circuit en hyperfréquences. Sa dimension dépend du nombre d'entrées et de sorties du circuit considéré. Les éléments de matrice sont appelés les paramètres S. Ils sont définis comme suit :

- S_{11} représente le coefficient de réflexion à l'entrée, le coefficient a_2 étant nul. Le module au carré de cette grandeur traduit la proportion de la puissance réfléchie par rapport à la puissance incidente.
- S_{12} représente le coefficient de transmission de l'entrée vers la sortie, le coefficient a_1 étant nul.
- S_{21} représente le coefficient de transmission de la sortie vers l'entrée, le coefficient a_2 étant nul.
- Enfin, le paramètre S_{22} est le coefficient de réflexion à la sortie, le coefficient a_1 étant nul.

Le diagramme de la figure D.3 illustre ces conventions.

Il existe d'autres types de matrices permettant de caractériser des circuits électriques modélisés en quadripôles. Ainsi, les matrices d'impédances Z et d'admittance Y relient les courants aux tensions à chaque port, tandis que la matrice de chaîne C relie les grandeurs (tension - courant) d'entrée aux grandeurs de sortie.

Bibliographie

[1] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. J. Wiley & Sons, New York, 1953.

[2] J. C. Slater. The Lorentz Correction in Barium Titanate. *Phys. Rev.*, 78 :748–761, Jun 1950.

[3] José-Philippe Pérez, Robert Carles, and Robert Fleckinger. *Electromagnétisme, fondements et applications*. Dunod, Paris, 2001.

[4] C. Elissalde and J. Ravez. Ferroelectric ceramics : defects and dielectric relaxations. *J. Mater. Chem.*, 11 :1957–1967, 2001.

[5] R. D. L. Kronig. *Journal of the Optical Society of America*, 12(6) :547, 1926.

[6] J. Valasek. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Phys. Rev.*, 17(4) :475 – 481, Apr 1921.

[7] N. Izyumskaya, Y. I. Alivov, S. J. Cho, H. Morkoç, H. Lee, and Y.S. Kang. Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 32(3,1) :111–202, 2007.

[8] H. Thurnauer. Reflections. *American Ceramic Society Bulletin*, 56(10) :861 – 866, 1921.

[9] H. Jaffe. Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 41(11) :494 – 498, 1921.

[10] R. B. Gray. Transducer and Method of Making Same. *U.S Patent*, 2-486-640, 1949.

[11] Walter J. Merz. The Electric and Optical Behavior of $BaTiO_3$ Single-Domain Crystals. *Phys. Rev.*, 76(8) :1221–1225, Oct 1949.

[12] B. Jaffe, W.R. Cook Jr, and H. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, London, 1971.

[13] F. Jona and G. Shirane. *Ferroelectric Crystals*. Pergamon Press, Oxford, 1962.

[14] A.F. Devonshire. *Phil. Mag.*, 40 :1040, 1949.

[15] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 7th Ed.* J. Wiley & Sons, New York, 1996.

[16] C. Huber. *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences.* PhD thesis, Université Bordeaux I, Bordeaux, octobre 2003.

[17] G.A. Smolenskii and V.A. Isupov. *Soviet Journal of Technical Physics*, 24 :1375, 1954.

[18] B. H. Park, E. J. Peterson, Q. X. Jia, J. Lee, X. Zeng, W. Si, and X. X. Xi. Effects of very thin strain layers on dielectric properties of epitaxial $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ films. *Applied Physics Letters*, 78(4) :533–535, 2001.

[19] Robert Schafranek, Andre Giere, Adam G. Balogh, Thorsten Enz, Yuliang Zheng, Patrick Scheele, Rolf Jakoby, and Andreas Klein. Influence of sputter deposition parameters on the properties of tunable barium strontium titanate thin films for microwave applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(8) :1433–1442, 2009.

[20] Yuan-Chang Liang and J. P. Chu. Growth-Temperature-Dependent Electrical Properties of Mn Doping $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ Thin Films on $La_{0.72}Ca_{0.28}MnO_3$ Electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(1) :257–261, 2008.

[21] T. M. Shaw, Z. Suo, M. Huang, E. Liniger, R. B. Laibowitz, and J. D. Baniecki. The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films. *Applied Physics Letters*, 75(14) :2129–2131, 1999.

[22] R.W. Wook. *International Metals Review*, 27 :209, 1982.

[23] P. Bao, T.J. Jackson, X. Wang, and M.J. Landcaster. Barium strontium titanate thin film varactors for room-temperature microwave device applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41 :063001, 2008.

[24] D. Rafaja, J. Kub, D. Simek, J. Lindner, and J. Petzelt. Microstructure of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin films grown on sapphire substrates. *Thin Solid Films*, 422(1-2) :8–13, 2002.

[25] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, S. Hoffmann, R. Waser, and A. K. Tagantsev. Ferroelectric thin films grown on tensile substrates : Renormalization of the Curie–Weiss law and apparent absence of ferroelectricity. *Journal of Applied Physics*, 85(3) :1698–1701, 1999.

[26] T. R. Taylor, P. J. Hansen, B. Acikel, N. Pervez, R. A. York, S. K. Streiffer, and J. S. Speck. Impact of thermal strain on the dielectric constant of sputtered barium strontium titanate thin films. *Applied Physics Letters*, 80(11) :1978–1980, 2002.

[27] J. Q. He, E. Vasco, C. L. Jia, and R. H. Wang. Direct observation of a fully strained dead layer at $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3/SrRuO_3$ interface. *Applied Physics Letters*, 87(6) :062901, 2005.

[28] Zuci Quan, Baishun Zhang, Tianjin Zhang, Xingzhong Zhao, Ruikun Pan, Zhijun Ma, and Juan Jiang. Interfacial characteristics and dielectric properties of $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ thin films. *Thin Solid Films*, 516(6) :999–1005, 2008.

[29] M. Stengel and N. A. Spaldin. Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors. *Nature*, 443 :679 – 682, July 2006.

[30] Tsuyoshi Horikawa, Noboru Mikami, Tetsuro Makita, Junji Tanimura, Masayuki Kataoka, Kazunao Sato, and Masahiro Nunoshita. Dielectric Properties of (Ba, Sr)TiO_3 Thin Films Deposited by RF Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(Part 1, No. 9B) :4126–4130, 1993.

[31] L.L López, J Portelles, J.M Siqueiros, G.A Hirata, and J McKittrick. $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO3$ thin films deposited by PLD on SiO_2/Si RuO_2/Si and Pt/Si electrodes. *Thin Solid Films*, 373(1-2) :49–52, 2000. Proceedings of the 11th International Conference on Thin Films.

[32] L. Goux, M. Gervais, F. Gervais, A. Catherinot, C. Champeaux, and F. Sabary. Characterization of pulsed laser deposited $Ba_{60}Sr_{40}TiO_3$ on Pt-coated silicon substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 5(2-3) :189–194, 2002.

[33] Min Zhao and Wan Qiang Cao. The effects of deposition temperature on structure and dielectric properties of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films produced by pulsed laser deposition. *Ceramics International*, 35(6) :2283–2287, 2009.

[34] Young-Ah Jeon, Tae-Suck Seo, and Soon-Gil Yoon. Effect of Ni Doping on Improvement of the Tunability and Dielectric Loss of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ Thin Films for Microwave Tunable Devices. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(Part 1, No. 11) :6496–6500, 2001.

[35] X.H. Zhu, E. Defaÿ, B. Guigues, G. Le Rhun, C. Dubarry, and M. Aïd. Low-temperature fabrication of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films with good dielectric properties on platinized silicon substrates. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(2) :471–474, 2010. Electroceramics XI Special Issue.

[36] J. Guillan. *Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, et $SrTiO_3/BaTiO_3$ déposées par pulvérisation par faisceau d'ions.* PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2005.

[37] Takaaki Kawahara, Mikio Yamamuka, Tetsuro Makita, Jiro Naka, Akimasa Yuuki, Noboru Mikami, and Kouichi Ono. Step Coverage and Electrical Properties of (Ba/Sr)TiO_3 Films Prepared by Liquid Source Chemical Vapor Deposition Using $TiO(DPM)_2$. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33(Part 1, No. 9B) :5129–5134, 1994.

[38] Won-Jae Lee, C. Basceri, S. K. Streiffer, A. I. Kingon, Doo-Young Yang, Yung Park, and Ho-Gi Kim. Ir and Ru bottom electrodes for (Ba, Sr)TiO_3 thin films deposited by liquid delivery source chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 323(1-2) :285–290, 1998.

[39] San-Yuan Chen, Hong-Wen Wang, and Li-Chi Huang. Electrical Properties of Mg/La, Mg/Nb Co-Doped $(Ba_{0.7}Sr_{0.3})TiO_3$ Thin Films Prepared by Metallo-Organic Deposition Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(Part 1, No. 8) :4974–4978, 2001.

[40] Yuan-Chang Liang and J. P. Chu. Growth-Temperature-Dependent Electrical Properties of Mn Doping $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ Thin Films on $La_{0.72}Ca_{0.28}MnO_3$ Electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(1) :257–261, 2008.

[41] Yi Wang, Baoting Liu, Feng Wei, Zhimin Yang, and Jun Du. Effect of (Ba + Sr/Ti) ratio on the dielectric properties for highly (1 1 1) oriented (Ba,Sr)TiO3 thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1-2) :827–831, 2009.

[42] Wencheng Hu, Chuanren Yang, Wanli Zhang, and Guijun Liu. Characteristics of $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ ferroelectric thin films by RF magnetron sputtering. *Ceramics International*, 33(7) :1299–1303, 2007.

[43] Ki Hyun Yoon, Jae Chan Lee, Jihoon Park, Dong Heon Kang, Ci Moo Song, and Yong Gyo Seo. Electrical Properties of Mg Doped $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$ Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(Part 1, No. 9B) :5497–5500, 2001.

[44] I.A. Souza, A.Z. Simões, S. Cava, L.S. Cavalcante, M. Cilense, E. Longo, and J.A. Varela. Ferroelectric and dielectric properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O_3$ thin films grown by the soft chemical method. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(10) :2972–2976, 2006.

[45] Wei-Cheng Zhu, Dong-Wen Peng, Jin-Rong Cheng, and Zhong-Yan Meng. Effect of (Ba+Sr)/Ti ratio on dielectric and tunable properties of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin film prepared by sol-gel method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(Supplement 1) :s261–s265, 2006.

[46] Xiaohua Sun, Bailin Zhu, Tao Liu, Meiya Li, Xing-Zhong Zhao, Danyang Wang, Chengliang Sun, and Helen L. W. Chan. Dielectric and tunable properties of K-doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$thin films fabricated by sol-gel method. *Journal of Applied Physics*, 99(8) :084103, 2006.

[47] Peng Shi, Xi Yao, and Liangying Zhang. Preparation and properties of $(Ba_{0.7}Sr_{0.3})$TiO3 thin films by soft-solution processing. *Journal of Crystal Growth*, 276(1-2) :97–101, 2005.

[48] Paratek. http://www.paratek.com.

[49] Ngimat. http://www.ngimat.com.

[50] G. Bhakdisongkhram, S. Okamura, and T. Shiosaki. Precise measurement of the dielectric properties of Ba_xSr_{1-x}TiO3 thin films by on-wafer through-reflect-line (TRL) calibration method. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(10-11) :1835–1839, 2006. Papers Presented at the Third International Conference on Microwave Materials and their Applications - MMA2004 Inuyama, Japan.

[51] O. G. Vendik, S. P. Zubko, and M. A. Nikol'ski. *Integrated ferroelectrics*, 55 :991, 2003.

[52] B. Ouagague, H.B. El-Shaarawy, S. Pacchini, S. Payan, A. Rousseau, M. Maglione, and R. Plana. BST tunability study at DC and microwave frequencies by using IDC and MIM capacitors. pages 1837–1840, dec. 2010.

[53] B. Acikel, Y. Liu, A.S. Nagra, T.R. Taylor, P.J. Hansen, J.S. Speck, and R.A. York. Phase Shifter using (Ba,Sr)TiO_3 thin films on Sapphire and Glass Substrates. *IEEE Microwave Symposium*, paper WE4F-6 :1191–1194, 2001.

[54] D. Ghosh, B. Laughlin, J. Nath, A.I. Kingon, M.B. Steer, and J.P. Maria. Tunable high-quality factor interdigitated (Ba,Sr)TiO_3 capacitors fabricated on low-cost substrates with copper metallization. *Thin Solid Films*, 496 :669–673, 2006.

[55] S. B. Majumder, M. Jain, A. Martinez, R. S. Katiyar, F. W. Van Keuls, and F. A. Miranda. Sol–gel derived grain oriented barium strontium titanate thin films for phase shifter applications. *Journal of Applied Physics*, 90(2) :896–903, 2001.

[56] C. M. Carlson, T. V. Rivkin, P. A. Parilla, J. D. Perkins, D. S. Ginley, A. B. Kozyrev, V. N. Oshadchy, and A. S. Pavlov. Large dielectric constant ($\epsilon/\epsilon_0 > 6000$) $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ thin films for high-performance microwave phase shifters. *Applied Physics Letters*, 76(14) :1920–1922, 2000.

[57] B. Acikel, T.R. Taylor, P.J. Hansen, J.S. Speck, and R.A. York. A new high performance phase shifter using Ba_xSr_{1-x}TiO3 thin films. *Microwave and Wireless Components Letters, IEEE*, 12(7) :237–239, Jul 2002.

[58] J. Uher and W.J.R. Hoefer. Tunable microwave and millimeter-wave band-pass filters. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, 39(4) :643 –653, Apr 1991.

[59] A. Abbaspour-Tamijani, L. Dussopt, and G.M. Rebeiz. Miniature and tunable filters using MEMS capacitors. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, 51(7) :1878–1885, July 2003.

[60] C.T.C. Nguyen, L.P.B. Katehi, and G.M. Rebeiz. Micromachined devices for wireless communications. *Proc in the IEEE*, 86(8) :1756, August 1998.

[61] D. Ghosh J.P. Maria A.I. Kingon W. Fathelbab P.D. Franzon M.B. Steer J. Nath. An Electronically Tunable Microstrip Bandpass Filter Using Thin-Film Barium–Strontium-Titanate (BST) Varactors. *IEEE Transactions on Microwaves therory and techniques*, 53(9) :9, September 2005.

[62] A. Tombak, J.P. Maria, F.T. Ayguavives, J. Zhang Jin, G.T. Stauf, A.I. Kingon, and A. Mortazawi. Voltage-controlled RF filters employing thin-film barium-strontium-titanate tunable capacitors. *IEEE Microwave Theory and Techniques Society*, 51(2) :462–467, 2003.

[63] G. Subramanyam, F. Ahamed, and R. Biggers. A Si MMIC compatible ferroelectric varactor shunt switch for microwave applications. *Microwave and Wireless Components Letters, IEEE*, 15(11) :739–741, Nov. 2005.

[64] W. Hofman, S. Hoffmann, and R. Waser. Dopant influence on dielectric losses, leakage behaviour, and resistance degradation of $SrTiO_3$ thin films. *Thin Solid Films*, 305(1-2) :66 – 73, 1997.

[65] Zhongchun Wang, Veronika Kugler, Ulf Helmersson, N. Konofaos, E. K. Evangelou, Setsuo Nakao, and Ping Jin. Electrical properties of $SrTiO_3$ thin films on Si deposited by magnetron sputtering at low temperature. *Applied Physics Letters*, 79(10) :1513–1515, 2001.

[66] Ngimat. http://www.suptech.com/core_competencies.htm.

[67] S. Gevorgian H. Abadei, H. Berg, and H. Jacobsson. *H 2001 IEEE, MIT-S Int. Microwave Symp. Dig. (Phoenix, AZ)*, 2 :1195, 2001.

[68] Yoshitaka Somiya, Amar S. Bhalla, and L. Eric Cross. Study of (Sr, Pb)TiO3 ceramics on dielectric and physical properties. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(7) :709–714, 2001.

[69] R.S. Katiyar, M. Jain, N.K. Karan, A.S. Bhalla, F.A. Miranda, and F.W. Van Keuls. *Integrated Ferroelectrics*, 71 :11, 2005.

[70] S. Dey, C. Wang, W. Cao, S. Bhaskar, J. Li, and G. Subramanyam. Voltage tunable epitaxial films on sapphire by MOCVD : nanostructure and microwave properties. *Journal of Materials Science*, 41 :77–86, 2006. 10.1007/s10853-005-5926-4.

[71] J. Park, JW Lu, S. Stemmer, and RA York. Microwave dielectric properties of tunable capacitors employing bismuth zinc niobate thin films. *Journal of Applied Physics*, 97 :84 –110, 2005.

[72] L. Yang, G. Wang, X. Dong, F. Ponchel, and D. Rémiens. Microwave Properties of $Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O_7/Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ Hetero Layered Films Directly Sputtered on Si up to 50 GHz. *Journal of the American Ceramic Society*, 94 :n/a, 2010.

[73] Vincent Laur. *Contribution à la réalisation de circuits hyperfréquences reconfigurables à partir de couches minces ferroélectriques : des matériaux aux dispositifs*. PhD thesis, Université de Bretagne Occidentale – Brest, 2007.

[74] V. Laur, A. Moussavou, G. Tanné, P. Laurent, V. Bouquet, S. Députier, M. Guillou-Viry, and F. Huret. *European Microwave Week Conference Proceedings*, 10(9 – 12) :102 – 105, 2007.

[75] A. Palmero, E. D. van Hattum, W. M. Arnoldbik, A. M. Vredenberg, and F. H. P. M. Habraken. Characterization of the plasma in a radio-frequency magnetron sputtering system. *Journal of Applied Physics*, 95(12) :7611–7618, 2004.

[76] Gottfried K. Wehner. Controlled Sputtering of Metals by Low-Energy Hg Ions. *Phys. Rev.*, 102(3) :690–704, May 1956.

[77] M. S. Tsai and T. Y. Tseng. Effect of oxygen to argon ratio on defects and electrical conductivities in $Ba_{0.47}Sr_{0.53}TiO_3$ thin-film capacitors. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 32(17) :2141, 1999.

[78] T. Hara. Leakage behavior of DC electrically degraded (Ba,Sr)TiO_3 thin films. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 4(2) :268 – 272, June 2004.

[79] M. S. Tsai, S. C. Sun, and T. Y. Tseng. Effect of oxygen to argon ratio on properties of (Ba,Sr)TiO_3 thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 82(7) :3482–3487, 1997.

[80] Vincent Reymond. *Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de $BaTiO_3$: optimisation des propriétés diélectriques*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2004.

[81] Tibtech innovations. Tableau des propriétés des aciers inoxydables, métaux et matériaux conducteurs, 2011,http://www.tibtech.com/fr/conductivite.php .

[82] C. Berbecaru, H.V. Alexandru, C. Porosnicu, A. Velea, A. Ioachim, L. Nedelcu, and M. Toacsan. Ceramic materials $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ for electronics – Synthesis and characterization. *Thin Solid Films*, 516(22) :8210–8214, 2008. Proceedings of the EMRS 2007 Fall Meeting Symposium H : Current trends in optical and x-ray metrology of advanced materials and devices II Warsaw, Poland.

[83] Y. Gim, T. Hudson, Y. Fan, C. Kwon, A. T. Findikoglu, B. J. Gibbons, B. H. Park, and Q. X. Jia. Microstructure and dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ films grown on $LaAlO_3$ substrates. *Applied Physics Letters*, 77(8) :1200–1202, 2000.

[84] D.R. Patil, S.A. Lokare, R.S. Devan, S.S. Chougule, C.M. Kanamadi, Y.D. Kolekar, and B.K. Chougule. Studies on electrical and dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. *Materials Chemistry and Physics*, 104(2-3) :254–257, 2007.

[85] Par Rundqvist, Tomas Liljenfors, Andrei Vorobiev, Eva Olsson, and Spartak Gevorgian. The effect of SiO_2, Pt, and Pt/Au templates on the microstructure and permittivity of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ films. *Journal of Applied Physics*, 100(11) :114116, 2006.

[86] M.C. Chiu, C.C. Wang, H.C. Yao, and F.S. Shieu. Microstructure and electrical properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Materials Chemistry and Physics*, 94(1) :141–147, 2005.

[87] X.H. Zhu, D.N. Zheng, H. Zeng, W. Peng, J.G. Zhu, X.W. Yuan, L.P. Yong, J. Miao, J. Li, H.Y. Tian, and X.P. Xu. Effects of growth temperature and film thickness on the electrical properties of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ thin films grown on platinized silicon substrates by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 496(2) :376–382, 2006.

[88] W.-C. Tsai and T.-Y. Tseng. Effects of plasma bombardment on the initial growth of (Ba,Sr)TiO_3 films and their properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998.

[89] P. Padmini, T. R. Taylor, M. J. Lefevre, A. S. Nagra, R. A. York, and J. S. Speck. Realization of high tunability barium strontium titanate thin films by RF magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 75(20) :3186–3188, 1999.

[90] L. A. Knauss, J. M. Pond, J. S. Horwitz, D. B. Chrisey, C. H. Mueller, and Randolph Treece. The effect of annealing on the structure and dielectric properties of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ferroelectric thin films. *Applied Physics Letters*, 69(1) :25–27, 1996.

[91] H. V. Alexandru, C. Berbecaru, A. Ioachim, M. I. Toacsen, M. G. Banciu, L. Nedelcu, and D. Ghetu. Oxides ferroelectric (Ba, Sr)TiO3 for microwave devices. *Materials Science and Engineering B*, 109(1-3) :152–159, 2004. EMRS 2003, Symposium I, Functional Metal Oxides - Semiconductor Structures.

[92] Xiao-Yu Zhang, Peng Wang, Su Sheng, Feng Xu, and C. K. Ong. Ferroelectric $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin-film varactors with parallel plate and interdigital electrodes for microwave applications. *Journal of Applied Physics*, 104(12) :124110, 2008.

[93] D. Wang, Y. Wang, J. Dai, H. Chan, and C. Choy. Substrate effect on in-plane ferroelectric and dielectric properties of $Ba_{70}Sr_{30}TiO_3$ thin films. *Journal of Electroceramics*, 16 :587–591, 2006. 10.1007/s10832-006-9924-y.

[94] C. B. Parker, J.-P. Maria, and A. I. Kingon. Temperature and thickness dependent permittivity of (Ba,Sr)TiO_3 thin films. *Applied Physics Letters*, 81(2) :340–342, 2002.

[95] S Ezhilvalavan and Tseung-Yuen Tseng. Progress in the developments of (Ba,Sr)TiO_3 (BST) thin films for Gigabit era DRAMs. *Materials Chemistry and Physics*, 65(3) :227–248, 2000.

[96] W W Jung, S K Choi, S Y Kweon, and S J Yeom. Platinum (100) hillock growth in Pt/Ti electrode stack for $SrBi_2Ta_2O_9$ ferroelectric random access memory. *Journal of Electroceramics*, 13(1-3) :55–63, 2004.

[97] V. Reymond, D. Michau, S. Payan, and M. Maglione. Improving the dielectric losses of (Ba,Sr)TiO_3 thin films using a SiO_2 buffer layer. *Ceramics International*, 30(7) :1085–1087, 2004. 3rd Asian Meeting on Electroceramics.

[98] M. Jain, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, D. C. Agrawal, and A. S. Bhalla. Dielectric properties of sol–gel-derived MgO :$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin-film composites. *Applied Physics Letters*, 81(17) :3212–3214, 2002.

[99] M. Jain, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla. Novel barium strontium titanate $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$/MgO thin film composites for tunable microwave devices. *Materials Letters*, 57(26-27) :4232–4236, 2003.

[100] S.M Sze and K. NG. Kwok. *Physics of semiconductor devices 3rd edition.* John Wilsey & Sons Inc., 2007.

[101] Yoed Tsur, Timothy D. Dunbar, and Clive A. Randall. Crystal and Defect Chemistry of Rare Earth Cations in BaTiO3. *Journal of Electroceramics*, 7 :25–34, 2001. 10.1023/A :1012218826733.

[102] Sea-Fue Wang, Jinn P. Chu, Chen Chun Lin, and T. Mahalingam. Dielectric properties and microstructure of nano-MgO dispersed $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ thin films prepared by sputter deposition. *Journal of Applied Physics*, 98(1) :014107, 2005.

[103] Kyoung-Tae Kim and Chang-Il Kim. Structure and dielectric properties of Bi-doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}$TiO3 thin films fabricated by sol-gel method. *Microelectronic Engineering*,

66(1-4) :835–841, 2003. Proceedings of the 8th International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2002).

[104] M. Copel, P. R. Duncombe, D. A. Neumayer, T. M. Shaw, and R. M. Tromp. Metallization induced band bending of $SrTiO_3$(100) and $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$. *Applied Physics Letters*, 70(24) :3227–3229, 1997.

[105] M. W. Cole, P. C. Joshi, and M. H. Ervin. La doped $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films for tunable device applications. *Journal of Applied Physics*, 89(11) :6336–6340, 2001.

[106] S. Saha and S. B. Krupanidhi. Large reduction of leakage current by graded-layer La doping in ($Ba_{0.5}$, $Sr_{0.5}$)TiO_3 thin films. *Applied Physics Letters*, 79(1) :111–113, 2001.

[107] Sheng-Xiang Wang, Ming-Sen Guo, Tao Liu, Shi-Shang Guo, Mei-Ya Li, and Xing-Zhong Zhao. Effect of K-doping on the dielectric and tunable properties of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 306(1) :22–26, 2007.

[108] Kyoung-Tae Kim and Chang-Il Kim. The effect of Cr doping on the microstructural and dielectric properties of ($Ba_{0.6}Sr_{0.4}$)TiO_3 thin films. *Thin Solid Films*, 472(1-2) :26–30, 2005.

[109] Evan Analytical Group. Processings of 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010), Hungary Jul. 2010,http://eurodim2010.szfki.hu/.

[110] Mei-feng Hu, Yue Zhuo, Sheng-Xiang Wang, and Yu Tian. Study on dielectric and tunable properties of Cr-doped ($Ba_{0.6}Sr_{0.4}$)TiO_3 thin films by RF sputtering. *Journal of Materials Science*, 43 :3162–3165, 2008. 10.1007/s10853-008-2538-9.

[111] Standard Specification for Chromium Sputtering Targets for Thin Film Applications. *American Society for Testing and Materials*, 98 :1367, 2003.

[112] P. C. Joshi and M. W. Cole. Mg-doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films for tunable microwave applications. *Applied Physics Letters*, 77(2) :289–291, 2000.

[113] M. W. Cole, P. C. Joshi, M. H. Ervin, M. C. Wood, and R. L. Pfeffer. The influence of Mg doping on the materials properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films for tunable device applications. *Thin Solid Films*, 374(1) :34–41, 2000.

[114] X.H. Zhu, D.N. Zheng, W. Peng, J. Li, and Y.F. Chen. Enhanced dielectric properties of Mn doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films fabricated by pulsed laser deposition. *Materials Letters*, 60(9-10) :1224–1228, 2006.

[115] Kyong Tae Kang, Mi-Hwa Lim, Ho-Gi Kim, Yong Woo Choi, Harry L. Tuller, Il-Doo Kim, and Jae-Min Hong. Mn-doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ high-K gate dielectrics for low voltage organic transistor on polymer substrate. *Applied Physics Letters*, 87(24) :242908, 2005.

[116] Hong-Wen Wang, Siu-Wei Nien, Kuok-Chuan Lee, and Meng-Chiu Wu. Improvement in crystallization and electrical properties of barium strontium titanate thin films by gold doping using metal-organic deposition method. *Thin Solid Films*, 489(1-2) :31–36, 2005.

[117] Chun-Sheng Liang and Jenn-Ming Wu. Electrical properties of W-doped ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}$)TiO_3 thin films. *Journal of Crystal Growth*, 274(1-2) :173–177, 2005.

[118] Kim HS, Lim MH, Kim HG, and Kim ID. Characterization of Ni-Doped BST Thin Films on LSCO Buffer Layers Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Electrochemical and Solid State Letters*, 7(2) :J1–J3, 2004.

[119] Yun Ye and Tailiang Guo. Dielectric properties of Fe-doped $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ thin films fabricated by the sol-gel method. *Ceramics International*, 35(7) :2761–2765, 2009.

[120] J. Gong, J. Cheng, W. Zhu, S. Yu, W. Wu, and M. Zongyan. Improvement in Dielectric and Tunable Properties of Fe-Doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ Thin Films Grown by Pulsed-Laser Deposition. *IEEE Transaction and Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency control*, 54(12) :2579–2582, 2007.

[121] Hans-Jürgen Hagemann and Holger Ihrig. Valence change and phase stability of 3*d*-doped $BaTiO_3$ annealed in oxygen and hydrogen. *Phys. Rev.B*, 20(9) :3871–3878, Nov 1979.

[122] Lina Gao, Jiwei Zhai, and Xi Yao. The influence of Co doping on the dielectric, ferroelectric and ferromagnetic properties of $Ba_{0.70}Sr_{0.30}TiO_3$ thin films. *Applied Surface Science*, 255(8) :4521–4525, 2009.

[123] L. B. Luo, Y. G. Zhao, H. F. Tian, J. J. Yang, H. Y. Zhang, J. Q. Li, J. J. Ding, B. He, S. Q. Wei, and C. Gao. Room-temperature ferromagnetism in the Co-doped $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, 92(23) :232507, 2008.

[124] Jaemo Im, O. Auciello, P. K. Baumann, S. K. Streiffer, D. Y. Kaufman, and A. R. Krauss. Composition-control of magnetron-sputter-deposited $(Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z}$ thin films for voltage tunable devices. *Applied Physics Letters*, 76(5) :625–627, 2000.

[125] Jaemo Im, O. Auciello, and S. K. Streiffer. Layered $(Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z}$ thin films for high frequency tunable devices. *Thin Solid Films*, 413(1-2) :243–247, 2002.

[126] Somnath C. Roy, G.L. Sharma, M.C. Bhatnagar, and S.B. Samanta. Novel ammonia-sensing phenomena in sol-gel derived $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 110(2) :299–303, 2005.

[127] Lihui Yang, Genshui Wang, Xianlin Dong, and Denis Rémiens. Perfectly (001)- and (111)-Oriented (Ba,Sr)TiO_3 Thin Films Sputtered on $Pt/TiO_x/SiO_2/Si$ Without Buffer Layers. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(2) :350–352, Feb 2010.

[128] Igor Levin, Richard D. Leapman, and Debra L. Kaiser. Microstructure and Chemistry of Nonstoichiometric (Ba,Sr)TiO_3 Thin Films Deposited by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Journal of Materials Research*, 2000.

[129] Bi-Shiou Chiou and Ming-Chieh Lin. Electrical properties of amorphous barium titanate films prepared by low power R.F. sputtering. *Thin Solid Films*, 248(2) :247–252, 1994.

[130] Z. Q. Shi, Q. X. Jia, and W. A. Anderson. Electrical and dielectric properties of thin film $BaTiO_3$ capacitors deposited by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 10(4) :733–736, 1992.

[131] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, S. Hoffmann, R. Waser, and A. K. Tagantsev. Ferroelectric thin films grown on tensile substrates : renormalization of the Curie – Weiss law and apparent absence of ferroelectricity. *Journal of Applied Physics*, 85(3) :1698–1701, 1999.

[132] Cem Basceri, S. K. Streiffer, Angus I. Kingon, and R. Waser. The dielectric response as a function of temperature and film thickness of fiber-textured (Ba,Sr)TiO_3 thin films grown by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 82(5) :2497–2504, 1997.

[133] Robert Schafranek, Judith Schaffner, and Andreas Klein. In situ photoelectron study of the (Ba,Sr)TiO_3/RuO_2 contact formation. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(2) :187–192, 2010. Electroceramics XI Special Issue.

[134] T. C. Shen, G. B. Gao, and H. Morkoç. Recent developments in ohmic contacts for III – V compound semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 10(5) :2113–2132, 1992.

[135] M. Detalle and D. Rémiens. Chemical and physical characterization of $LaNiO_3$ thin films deposited by sputtering for top and bottom electrodes in ferroelectric structure. *Journal of Crystal Growth*, 310(15) :3596–3603, 2008.

[136] Chii-Ming Wu and Tai-Bor Wu. Low temperature deposition of $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ thin films on $LaNiO_3$-buffered electrode by RF magnetron sputtering. *Materials Letters*, 33(1-2) :97–100, 1997.

[137] S. H. Paek, J. Won, K.-S. Lee, J.-Y. Seong, S.-H. Oh, M.-S. Jeon, D.-K. Choi, J.-P. Mah, and C.-S. Park. Leakage current mechanism of (Ba,Sr)TiO_3 film with various (Ba + Sr)/Ti ratio on a RuO_2 electrode. *Journal of Materials Science Letters*, 17 :1457–1460, 1998. 10.1023/A :1006507000113.

[138] Vincent Laur, Romain Costes, Fiffamen Houndonougbo, Jean-Christophe Orlianges, M. Pate, Jean-Pierre Ganne, Valérie Madrangeas, and Dominique Cros. Etude de capacités planaires accordables sur céramiques BST dopées. In *16èmes Journées Nationales Microondes (JNM 2009)*, pages 6F–3 Sessi.

[139] P. Rundqvist. *Characterization of (Ba; Sr)TiO_3 Thin Films for Multiplier Applications*. PhD thesis, Department of Microtechnology and Nanoscience (MC2), Chalmers University of Technology, 2006.

[140] Pär Rundqvist, Tomas Liljenfors, Andrei Vorobiev, Eva Olsson, and Spartak Gevorgian. The effect of SiO_2, Pt, and Pt/Au templates on the microstructure and permittivity of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ films. 100(11) :114116, 2006.

[141] Tibtech innovations. Tableau des propriétés des aciers inoxydables, métaux et matériaux conducteurs, 2011,http://www.tibtech.com/fr/conductivite.php.

[142] F. Ponchel. *Calculateur électromagnétique pour l'établissement de schémas électriques équivalents aux interconnexions « cuivre » couplées et pour la caractérisation de matériaux*. PhD thesis, Université Lille 1, 2007.

[143] F. Ponchel, J.F. Legier, E. Paleczny, C. Seguinot, and D. Deschacht. Proximity effect of neighbour victim lossy interconnects on a single attacker and vice versa. *Integrated Circuits, 2007. ISIC*, 2007.

[144] F. Ponchel. Films ferroélectriques, mesures hyperfréquences, permittivité complexe et accordabilité. Technical report, ST – Nano 2012, Mars 2009 – Mars 2010.

[145] F. Ponchel, J. Midy, J. F. Legier, C. Soyer, D. Rémiens, T. Lasri, and G. Guéguan. Dielectric microwave characterizations of (Ba,Sr)TiO_3 film deposited on high resistivity silicon substrate : Analysis by two-dimensional tangential finite element method. *Journal of Applied Physics*, 107(5) :054112, 2010.

[146] F. Ponchel, D. Rémiens, J. Midy, J.-F. Legier, Soyer, T. Lasri, and G. Guegan. Dielectric Properties at Microwaves Frequencies of (Ni, Ti, La, Mg)-Doped $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ Thin Films Deposited on High-Resistivity Silicon Substrates. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(6) :1661–1663, 2011.

[147] E.M. Sherwood and J.M.Blocher. *J. Metals*, 17(6) :595–599, 1965.

[148] P. Sigmund. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Physical Review*, 184(2) :383–416, Aug 1969.

[149] Seah M. P., Clifford C. A., Green F. M., and I. S. Gilmore. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I : For argon ions. *Surface and Interface Analysis*, 37(5) :444–458, 2005.

[150] M.P. Seah. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields, II : For neon, argon and xenon ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 229(3-4) :348–358, 2005.

[151] Milton Ohring. *Material Science of thin films (2nd Edition)*. Academic Press, 2002.

[152] S. Schiller, K. Goedicke, J. Reschke, V. Kirchoff, S. Schneider, and F. Milde. *Surface Coatings Technology*, 61 :331, 1993.

[153] R. Behrisch. *Sputtering by particule bombardment*. Springer, Berlin, 1981.

[154] Townsend PD and JC. Kelly. *Ion implantation, Sputtering and their Applications*. Academic Press, New York.

[155] G. C. Stutzin, K. Rozsa, and A. Gallagher. *Journal of Vacuum Science Technology*, A11(5) :647, 1993.

[156] Evan Analytical Group. RBS instrumentation tutorial, 2011,http://www.eaglabs.com/training/tutorial/rbs_instrumentation_tutorial/ .

[157] E. H Synge. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *Phil. Mag*, 6(1) :356–362, 1928.

[158] E. A. Ash and G. Nicholls. Super-resolution aperture scanning microscope. *Nature*, 237, 1972.

[159] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49 :57–61, Jul 1982.

[160] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :930–933, Mar 1986.

Table des figures

1.1 Propriétés des différentes classes cristallines 6
1.2 Représentation de la maille perovskite du cristal ABO_3. A droite, empilement de 8 mailles avec l'octaèdre d'ions oxygène 6
1.3 Éléments constitutifs du champ électrique local au voisinage d'un ion situé en un point M de la cavité dite de Lorentz, montrant le champ appliqué $\vec{E_0}$, la polarisation $\vec{P}$, les champs de dépolarisation $\vec{E_{loc}^{(1)}}$ et de Lorentz $\vec{E_{loc}^{(2)}}$ 8
1.4 Représentation des parties réelle (en rouge) et imaginaire (en vert) de la susceptibilité autour de la pulsation ω_0 11
1.5 Évolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité d'un matériau diélectrique en fonction de la fréquence [4] 12
1.6 Cycle de polarisation d'un matériau ferroélectrique 15
1.7 Phases cristallines de la maille élémentaire de $BaTiO_3$ en fonction de la température 16
1.8 Variation de la constante diélectrique du titanate de baryum en fonction de la température [11] 16
1.9 Variation de l'énergie libre en fonction de la polarisation dans les cas ferroélectrique (a) et paraélectrique (b) 18
1.10 Variation de la température de Curie en fonction du ratio Ba/Sr pour du $BaSrTiO_3$ en céramique [17] 19
1.11 Variation de la constante diélectrique d'une céramique et d'un film mince en fonction de la température [21] 20
1.12 Les trois principaux modes de croissance de films minces 20
1.13 Vue en 3D du guide d'ondes coplanaire (gauche) et de la capacité interdigitée (droite) 27
1.14 Vue en 3D d'une structure micro-ruban 27
1.15 Photo MEB d'un switch en hyperfréquences (a) et son schéma électrique équivalent (b) [63] 29
1.16 Paramètres S de la capacité variable dans l'état ON (V_{bias} = 10V) (a), dans l'état OFF (b) [63] 30

2.1 Paramètres du plasma pour différentes pressions [75] 34
2.2 Effet de la puissance RF sur les propriétés du plasma à une pression de 5 mTorr [75] 35
2.3 Électrodes de Pt d'épaisseurs 100 (a) et 300 nm (b) vues en microscopie optique 37

2.4 Évolution de la cristallisation des films suivant la température de dépôt (en °C) pour du $Ba_{50}Sr_{50}TiO_3$ en position hors axe. La mesure de température a été calibrée sous vide au niveau du porte-substrats au moyen d'un pyromètre optique installé dans la chambre de dépôt 39
2.5 Évolution de la cristallisation des films suivant leur position dans le dépôt pour du Ba_{50} Sr_{50} TiO_3 déposé à 750°C 40
2.6 Évolution de la cristallisation des films en fonction de la composition de la cible (température de 750°C et position hors axe) 40
2.7 Évolution de la capacité et des pertes diélectriques en fonction de la température du substrat pour un taux de strontium allant de 30 à 70 % . . . 44
2.8 Photographies au microscope électronique à balayage de $Ba_{30}Sr_{70}TiO_3$ déposé sur des échantillons situés au bord du porte-substrats. La température de dépôt est de 600°C (a), 650°C (b), 700°C (c) et 750°C (d) 45
2.9 Microstructure du BST dont la croissance a été effectuée à 750 °C au centre (1) et au bord du porte-substrats (2). Il s'agit de $Ba_{30}Sr_{70}TiO_3$ dans le cas (a) et de $Ba_{70}Sr_{30}TiO_3$ dans le cas (b). 46
2.10 Variation de la permittivité avec la température du substrat pour différents ratios Ba/Sr et des échantillons placés au centre du dépôt (graphe de gauche) et au bord du porte-substrats (graphe de droite) à une fréquence de 100 kHz. Les échelles du graphe de gauche sont identiques à celles du graphe de droite. 47
2.11 Variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction du champ appliqué pour les différentes compositions étudiées. La température de dépôt est de 700°C et la fréquence utilisée pour les mesures de 100 kHz. 49
2.12 Évolution de l'accordabilité et des pertes mesurées à une fréquence de 100 kHz des films de BST déposés à 750 °C en fonction de la composition chimique des cibles ayant servi pour le dépôt. Les échelles du graphe de gauche sont identiques à celles du graphe de droite. 50
2.13 Variation de l'accordabilité et des pertes mesurées à une fréquence de 100 kHz en fonction de la température pour le $Ba_{50}Sr_{50}TiO_3$. Les échelles du graphe de gauche sont identiques à celles du graphe de droite. 50
2.14 Vue au microscope optique de l'électrode de platine au travers d'un dépôt de BST effectué à 750°C. L'arc de cercle blanc correspond à l'électrode supérieure. 51
2.15 Évolution de la densité moyenne de points noirs avant et après « recuit » correspondant aux budgets thermiques nécessaires pour les dépôts. 52
2.16 Comparaison de la cristallisation des électrodes de platines « ST » et « IEMN » après chaque phase de recuit. 53
2.17 État des électrodes de platine ST (a) et IEMN (b) suite à la simulation de dépôt effectuée à une température de 750°C. 53
2.18 État des électrodes de platine ST (a) et IEMN (b) suite à la simulation de dépôt effectuée à une température de 700°C. 53
2.19 Évolution de la cristallisation du film de platine après recuit à 700 °C sous atmosphère contrôlée d'argon pur (30 mTorr) 54

2.20 Spectres de diffraction X des films synthétisés à une température de 700 °C lors des tests de répétabilité. Les épaisseurs moyennes obtenues ainsi que les écarts-types associés sont indiqués dans la légende. 55
2.21 Permittivité et pertes diélectriques mesurées sur l'impédancemètre utilisé pour les mesures en basse fréquence (HP4192A) en fonction de la puissance vue par la cible avant les dépôts 56
2.22 Reproductibilité de la mesure d'accordabilité sous un champ de 300 kV/cm à une fréquence de 100 kHz 56

3.1 Diagrammes de bandes illustrant les mécanismes d'injection de courants (a) par effet tunnel, (b) par effet tunnel de Fowler-Nordheim, (c) par émission thermo-ionique et (d) par effet de Poole-Frenkel 63
3.2 Facteurs de tolérance t_A et t_B pour des ions trivalents en fonction de leur rayon ionique [101] 63
3.3 Variation des propriétés électriques du BST avec le dopage en potassium [107] 66
3.4 Microstructure du BST déposé par sol-gel en fonction de l'ajout en magnésium : 0 % (A), 5 % (B), 10 % (C), 15 % (D) et 20 % (E) [43] 67
3.5 Facteur de résonance et facteur de qualité du BST non dopé (a) et dopé à 2 % (b) en manganèse mesurés par microscopie micro-onde à balayage [114] 68
3.6 Évolution de l'état cristallin des films minces de BST déposés sur platine en fonction de l'ajout de TiO_2 à la cible 74
3.7 Évolution de l'état cristallin des films minces de BST déposés sur $LaNiO_3$ (LNO) en fonction de l'ajout de titane 74
3.8 Évolution de la microstructure des échantillons de BST enrichis en titane sur platine. BST non enrichi (a), +1 % (b), 2.5 % (c), 5 % (d), 10 % (e), 20 % (f) 75
3.9 Évolution de la microstructure des échantillons de BST enrichis en titane sur $LaNiO_3$. BST non enrichi (a), +1 % (b), 2.5 % (c), 5 % (d), 10 % (e), 20 % (f) 75
3.10 Vue en coupe des des échantillons de BST enrichis en titane sur $LaNiO_3$. BST non enrichi (a), +1 % (b), 2.5 % (c), 5 % (d) 76
3.11 Topographie AFM d'une électrode de platine *(a)*, de LNO *(b)* 77
3.12 Évolution de la topographie du BST *(a)* de référence, *(b)* enrichi à 1 %, *(c)* à 3, *(d)* à 5 et *(e)* à 20 % en titane déposé sur électrode de platine . . 77
3.13 Évolution de la topographie du BST *(a)* de référence, *(b)* enrichi à 1 %, *(c)* à 3, *(d)* à 5 et *(e)* à 20 % en titane déposé sur électrode de $LaNiO_3$. 78
3.14 Évolution de la rugosité moyenne des films en fonction de l'ajout de titane 79
3.15 Évolution de la taille moyenne des grains en fonction de l'ajout de titane 79
3.16 Évolution de la cristallisation du BST avec le dopage en magnésium . . . 81
3.17 Microstructure des échantillons de BST dopés en magnésium sur platine. BST non enrichi *(a)*, +1 % *(b)*, + 2.5 % *(c)*, + 5 % *(d)*, + 10 % *(e)*, + 20 % *(f)* 81
3.18 Topographie des échantillons de BST dopés en magnésium sur platine imagée en AFM. BST non enrichi *(a)*, +1 % *(b)*, + 2.5 % *(c)*, + 5 % *(d)*, + 10 % *(e)*, + 20 % *(f)* 82
3.19 Évolution de la rugosité moyenne des films en fonction de l'ajout de magnésium 83

3.20 Évolution de la taille moyenne des grains en fonction de l'ajout de magnésium . . . 83
3.21 Évolution de la cristallisation des films minces de BST en fonction du dopage au lanthane . . . 84
3.22 Évolution de la microstructure du BST dopé au lanthane. BST de référence *(a)*, dopé à 1 % *(b)*, 3 % *(c)* et 5 % *(d)*. . . . 85
3.23 Topographie du BST dopé au lanthane. BST de référence *(a)*, dopé à 1 % *(b)*, 3 % *(c)* et 5 % *(d)*. . . . 86
3.24 Évolution de la rugosité moyenne des films en fonction de l'ajout de lanthane 87
3.25 Évolution de la taille moyenne des grains en fonction de l'ajout de lanthane 87
3.26 Évolution de la permittivité diélectrique et des pertes des films minces dopés à la fréquence de 100 kHz . . . 89
3.27 Évolution de l'accordabilité en fonction des doses de chacun des dopants étudiés . . . 90
3.28 Variation de la capacité et des pertes diélectriques en fonction du champ électrique pour les films les plus fortement dopés . . . 91
3.29 Évolution du facteur de mérite, défini par le rapport entre l'accordabilité et les pertes diélectriques mesurées à 0 V, en fonction du dopage pour les trois espèces . . . 92
3.30 Variation de la capacité et des pertes en fonction de la température du BST faiblement enrichi en titane . . . 93
3.31 Évolution des courants de fuite en fonction du champ électrostatique appliqué pour les échantillons enrichis au titane. . . . 94
3.32 Même cas pour les échantillons de BST dopé au magnésium. . . . 95
3.33 Évolution des courants de fuite pour les échantillons dopés au lanthane. . 95
3.34 Schéma équivalent de notre dispositif compte tenu de l'empilement des différentes couches . . . 96
3.35 Configuration des échantillons dotés d'électrodes inférieures de LNO . . . 97
3.36 Comparaison des cycles C(V) mesurés par contact direct avec l'électrode inférieure (courbe verte) et avec une électrode de platine de grande dimension déposée sur le film de BST (courbe rouge) . . . 98
3.37 Comparaison des cycles C(V) en fonction du taux de dopage en titane (inférieur à 5 %) pour du BST déposé sur LNO) . . . 99
3.38 Évolution des courants de fuite mesurés sur du BST enrichi en titane déposé sur LNO . . . 99
3.39 Évolution des courants de fuite en fonction de la température du substrat pour l'échantillon enrichi en titane à hauteur de 5 % . . . 100
3.40 Variation des courants de fuite en fonction de la température du substrat d'après l'équation (3.13) pour l'échantillon enrichi en titane à 5 %. . . . 101
3.41 Évolution de la pente des droites en fonction du champ électrostatique appliqué . . . 102
3.42 Comparaison des valeurs de la permittivité et des pertes diélectriques mesurées sur les échantillons de BST dopés avec celles de l'échantillon de référence . . . 103
3.43 Comparaison des valeurs de l'accordabilité et des facteurs de mérite sur les échantillons de BST dopés avec celles de l'échantillon de référence . . . 103

4.1 Schéma de l'élément de circuit considéré . . . 108

4.2 Schéma équivalent permettant de décrire le caractère propagatif de l'onde. 108
4.3 Paramètres d'entrée et de sortie de la ligne symbolisée par le quadripôle Q 109
4.4 Vitesses de dépôt en fonction de la température pour des échantillons situés au centre et en position hors axe 111
4.5 Évolution de la cristallisation des films de BST déposé sur des substrats de silicium à haute résistivité situés au centre du porte-substrats 112
4.6 Vue en coupe de la structure colonnaire du BST déposé à 550°C *(a)* et 800°C *(b)* 113
4.7 Évolution de la microstructure du BST déposé à 550°C *(a)* et 800°C *(b)* . 113
4.8 Évolution de la cristallisation des films de BST déposé sur des substrats de silicium à haute résistivité situés au centre du porte-substrats pour différentes épaisseurs de la couche tampon de BST déposée à 550°C . . . 114
4.9 Influence de la température de la couche tampon de 60 nm d'épaisseur sur le dépôt à 800°C 115
4.10 Cristallisation de la couche de BST épaisse utilisée pour la caractérisation en hyperfréquences 116
4.11 Vue schématique des grains et joints de grain du BST intégré en capacité MIM (a) et en capacité coplanaire (b) 117
4.12 Boucle d'asservissement incluant le noyau de calcul ELFI [142] 119
4.13 Schéma de lignes de propagation utilisées pour la caractérisation hyperfréquences. 120
4.14 Variation des paramètres S expérimentaux sur substrats SiHR avec et sans BST en fonction de la fréquence de l'onde guidée [144] 122
4.15 Variation du facteur d'atténuation α de l'onde en fonction de la fréquence avec et sans BST [144] 122
4.16 Variations du facteur β et de la permittivité effective du dispositif en fonction de la fréquence avec et sans BST [144] 123
4.17 Maillage de la structure utilisé pour le calcul des champs électromagnétiques dans ELFI [144] [145] 124
4.18 Comparaison des données expérimentales avec les résultats de simulation obtenus par ELFI [144][145] 125
4.19 Évolution de la permittivité complexe du substrat de silicium haute résistivité en fonction de la fréquence de l'onde [144][145] 126
4.20 Évolution de la permittivité complexe du BST en fonction de la fréquence de l'onde [144][145] 127
4.21 Mesures des paramètres S en fonction de la fréquence pour deux pointes infiniment éloignées l'une de l'autre [144] 129
4.22 Évolution des paramètres S avec la fréquence pour différentes longueurs de lignes de transmission pour le SiHR nu (trait pointillé) et pour le BST (trait plein). [144] 131
4.23 Mise en évidence du couplage des pointes par la mesure des paramètres de transmission pour différentes distances d entre les pointes [144] 131
4.24 Influence de la largeur de fente sur les paramètres S des lignes [144] . . . 132
4.25 Lignes avec 1 μm de fente obtenues après lithographie et métallisation or [144] 133
4.26 Cliché MEB d'une fente de 1 micron [144] 133

4.27 Variation des paramètres S avec la polarisation (application d'une tension statique allant de 0 à 30V) . . . 134
4.28 Variation de la partie réelle de la constante de propagation complexe et de la permittivité effective en fonction de la fréquence de l'onde suite à l'application d'un champ électrostatique. . . . 135
4.29 Évolution de la permittivité complexe du BST en fonction du champ statique produit par l'analyseur de réseau pour différentes fréquences 135
4.30 Valeurs de la permittivité à 1 GHz et des pertes à 60 GHz mesurées sur les échantillons de BST dopé comparées à celles de la composition de référence [146] . . . 136
4.31 Valeurs de l'accordabilité et du facteur de mérite mesurées sur les échantillons de BST dopés comparées à celles de la composition référence à 60 GHz [146] . . . 137

A.1 Dépôt par sol-gel par (a) spin coating, (b) deep coating . . . 141
A.2 Séquences et réactions d'un dépôt de film mince par MOCVD . . . 142
A.3 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique . . . 144
A.4 Interaction entre les ions incidents et la surface de la cible . . . 145
A.5 Évolution de la composition de la surface de la cible sous l'effet de la pulvérisation pour des matériaux à rendements différents. . . . 146
A.6 Vue en coupe de la cathode avec magnétron . . . 147
A.7 Principe de la pulvérisation par faisceaux d'ions . . . 148
A.8 Principe du dépôt par ablation laser . . . 149

B.1 Condition de réflexion des rayons X – Loi de Bragg . . . 151
B.2 Identification des plans cristallins par les indices de Miller. En rouge le plan (1,0,0), en violet (1,1,0) et en vert le plan (1,1,1) . . . 152
B.3 (a) Spectre RBS de $Ba_{30}Sr_{70}TiO_3$ déposé sur SiO_2 ; (b) Déperdition en énergie d'un ion He^{++} suite à son interaction avec une couche de composition A_nB_m . . . 155
B.4 Représentation du potentiel de Lennard-Jones . . . 158
B.5 Principe de détection optique du mouvement de la pointe de l'AFM . . . 158
B.6 Courbe de force observée lors d'opérations d'approche - retrait du cantilever sur la surface . . . 159

C.1 Les différentes étapes de la photolithographie – utilisation de résine positive 164

D.1 (a) Éléments d'un secteur de lignes de propagation ; (b) Schéma équivalent de la portion de ligne de longueur δz . . . 165
D.2 Représentation de a_z et de b_z sur la ligne coplanaire. . . . 168
D.3 Paramètres d'entrée et de sortie de la ligne symbolisée par le quadripôle Q 169

Liste des tableaux

1.1 Contributions des différents types de polarisabilité à la permittivité totale du matériau en fonction de la fréquence (les charges négatives sont en rouge et les charges positives en bleu) . . . 13
1.2 Liste non exhaustive de matériaux ferroélectriques avec leurs propriétés pertinentes [7] . . . 14
1.3 Caractéristiques physiques de différents substrats et électrodes [23]. Le paramètre de maille du BST est de 3.95 ± 0.10 Å (selon la composition chimique). Les substrats figurant avec un astérisque ne sont pas conducteurs. 22
1.4 Propriétés du BST en couches minces en fonction des techniques de dépôt utilisées . . . 23
1.5 Avantages et inconvénients des différentes techniques de dépôt . . . 24
1.6 Synthèse de valeurs d'accordabilité relevées sur des capacités ferroélectriques de BST . . . 26
1.7 Synthèse des propriétés de déphaseurs à base de BST réalisés en structures coplanaire et micro-ruban . . . 28
1.8 Propriétés de filtres à base de BST . . . 29
1.9 Synthèse des propriétés des différents matériaux listés . . . 32

2.1 Valeurs des paramètres de dépôt fixés . . . 38
2.2 Évaluation de la qualité cristalline de films de $Ba_{50}Sr_{50}TiO_3$ en fonction de la température de dépôt . . . 41
2.3 Valeur des paramètres de dépôt fixés . . . 42
2.4 Évolution de la qualité cristalline du BST en fonction de la composition et du positionnement des échantillons sur le porte-substrats, les dépôts ayant été effectués à 750°C . . . 43
2.5 Température de transition entre la phase paraélectrique et la phase ferroélectrique du BST en fonction du ratio Ba/Sr . . . 43
2.6 Composition chimique des films de BST déposés sur SiO_2 en fonction de leur positionnement dans le dépôt . . . 46
2.7 Propriétés électriques du BST en fonction des paramètres de dépôt mesurées à une fréquence de 100 kHz. . . . 48

3.1 Synthèse des propriétés électriques du BST dopé en fonction du type d'élément ajouté . . . 72
3.2 Taux de baryum, strontium et titane trouvés dans les films enrichis en titane (de 1 à 5 %) . . . 80

4.1 Valeurs prises pour les paramètres de dépôt . . . 110

4.2 Valeur des paramètres de dépôt fixés 125
4.3 Synthèse des premiers résultats de mesures hyperfréquences 128

A.1 Rendements de pulvérisation pour le titane, le baryum et le strontium en fonction de l'énergie de l'ion argon incident [149][150] 145

Résumé

Le titanate de baryum et de strontium ($BaSrTiO_3$) est un matériau diélectrique de synthèse à forte permittivité possédant la propriété d'être accordable lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Ceci est lié à sa structure cristalline à maille perovskite. Son intégration dans des dispositifs capacitifs est donc prometteuse pour l'industrie de la microélectronique.

Il est déposé en couches minces par pulvérisation cathodique à partir de cibles pressées à froid au sein du laboratoire. L'étude de la croissance du matériau, dopé ou non, et de ses propriétés électriques à 100 kHz ont permis d'envisager une montée en fréquence. Les évolutions de la permittivité diélectrique complexe et de l'accordabilité du matériau ont ainsi pu être étudiées sur un dispositif spécifique dans une gamme de fréquences allant de 1 à 60 GHz. L'utilisation d'un logiciel de simulation numérique par éléments finis (Elfi) dans le cadre de l'étude à haute fréquence permet de remonter aux caractéristiques propres du matériau, et ainsi d'interpréter plus finement les résultats issus de l'étude en basse fréquence.

L'ensemble des connaissances acquises permet finalement de développer des dispositifs à capacité variable qui sont actuellement en cours d'élaboration au sein du laboratoire.

Mots-clés : Titanate de Baryum et de strontium, High-K, permittivité complexe, couches minces, pulvérisation cathodique, accordabilité, hyperfréquences

Abstract

The barium and strontium titanate (BST) is a human made dielectric material with a high dielectric constant which is tunable once submitted to an electric field. This is due to its crystalline structure based on a perovkite mesh. Its integration into capacitive devices is thus fully promising for microelectronic industry.

The material is deposited by RF magnetron sputtering from cold pressed targets made in the laboratory. Studying the growth of the material, doped or not, and its electrical properties at 100 kHz has allowed increasing frequency. The variations of the complex permittivity and tunability have thus been studied on a range of frequencies from 1 to 60 GHz. Using the numerical simulation software Elfi enables one to get a good estimation of the intrinsic properties of BST and a sharper explanation of the results obtained at low frequencies.

This knowledge finally allows engineering in varactor devices, which is now in progress.

Keywords : Barium and strontium titanate, High-K materials, complex permittivity, thin films, RF sputtering, tunability, hyperfrequency