

UNIVERSITE DE LIMOGES

THESE

Présentée

A L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Sciences des procédés céramiques et traitement de surface

Présentée et soutenue publiquement par

Thierry DELAGE

le 14 novembre 2003

Optimisation du dépôt de films minces de BSTO et de
tricouches YBCO/BSTO/YBCO ; phénomènes de croissance
et d'interfaces, application à la réalisation de composants
hyperfréquences accordables.

Directeurs de Thèse : Alain CATHERINOT & Jean Pierre MERCURIO

Rapporteurs :	Docteur G. Garry Professeur F. Gervais	Thales Research & Technology Orsay LEMA Université de TOURS
Examineurs :	Professeur A. Catherinot Madame C. Champeaux Professeur V. Madrangeas Professeur J. P. Mercurio	SPCTS Université de Limoges SPCTS Université de Limoges IRCOM Université de Limoges SPCTS Université de Limoges

UNIVERSITE DE LIMOGES

THESE

Présentée

A L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Sciences des procédés céramiques et traitement de surface

Présentée et soutenue publiquement par

Thierry DELAGE

le 14 novembre 2003

Optimisation du dépôt de films minces de BSTO et de
tricouches YBCO/BSTO/YBCO ; phénomènes de croissance
et d'interfaces, application à la réalisation de composants
hyperfréquences accordables.

Directeurs de Thèse : Alain CATHERINOT & Jean Pierre MERCURIO

Rapporteurs :	Docteur G. Garry Professeur F. Gervais	Thales Research & Technology Orsay LEMA Université de TOURS
Examineurs :	Professeur A. Catherinot Madame C. Champeaux Professeur V. Madrangeas Professeur J. P. Mercurio	SPCTS Université de Limoges SPCTS Université de Limoges IRCOM Université de Limoges SPCTS Université de Limoges

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du centre de projet Films minces & Microdispositifs pour Télécommunications (FM²T) regroupant l'équipe Ablation laser du laboratoire Sciences des Procédés céramiques et Traitement de Surface (SPCTS UMR 6638 CNRS) et l'équipe Microondes de l'Institut de Recherche en Communications Optiques et Microondes (IRCOM UMR 6615 CNRS) sous la direction de Monsieur le professeur A. Catherinot et de Madame le maître de conférence C. Champeaux.

Pour m'avoir accueilli dans leur équipe et communiquée leur passion pour la recherche scientifique, je leur exprime ma plus vive reconnaissance.

J'adresse mes respectueux remerciements à Messieurs G. Garry et F. Gervais pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail en acceptant d'être rapporteurs, ainsi qu'à Madame V. Madrangeas et Monsieur J. P. Mercurio qui me font l'honneur de faire partie de ce jury.

Ce travail a bénéficié du soutien de la région à laquelle je tiens à exprimer ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont aussi :

à J. F. Sceaux, D. Cros et H. Jallageas de l'équipe Microondes qui m'ont permis de caractériser électriquement mes films.

à R. J. Gaboriaud, et F. Pailloux du LMP de Poitiers pour les images MET.

aux techniciens N. Lory et J. F. Goujeaud

Merci à J. C. Orlianges, F. Dumas-bouchiat et C. Cibert pour le soutien, le réconfort qu'ils m'ont témoigné et bien sûr leurs interminables conversations au RU.

Merci enfin, et surtout, à mes parents, à Sèverine, et à tous les miens pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté.

Résumé

Ce travail consiste en l'étude de films minces de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BSTO), de bicouches BSTO/ $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (YBCO), de tricouches YBCO/BSTO/YBCO déposés par ablation laser sur substrats monocristallins de MgO. Il se divise en quatre parties principales.

Le premier chapitre rappelle les concepts fondamentaux concernant les condensateurs ainsi que les propriétés des matériaux ferroélectriques utilisés.

Le second chapitre décrit les dispositifs expérimentaux et modes opératoires mis en œuvre, qu'ils concernent la réalisation de cibles massives, l'élaboration des films ou la détermination de leurs propriétés. L'accent est mis sur l'analyse "in situ" RHEED (Reflexion High Energie Electron Diffraction) qui permet l'estimation de la rugosité de surface et de la qualité des interfaces.

Dans le troisième chapitre, nous avons montré la corrélation entre les propriétés cristallographiques et diélectriques des films de BSTO déposés sur substrats monocristallins MgO en fonction des principaux paramètres de dépôt (température, pression d'oxygène, épaisseur). La maîtrise des contraintes à l'interface film/substrat a conduit à l'élaboration de films de BSTO de 900 nm, mono-orientés (00l) présentant des constantes diélectriques de 2000 à 12,5 GHz.

Dans le quatrième chapitre nous avons étudié l'insertion de films de BSTO dans des micro-dispositifs radiofréquences (Multicouches pour deux compositions de BSTO $x = 0,67$ et $0,1$).

Pour ceci, des condensateurs tricouches YBCO/BSTO/YBCO, conçus pour un fonctionnement à basse température (77 K), sont caractérisés.

Enfin, nous présentons l'insertion de films de BSTO amorphes et d'alumine dans des dispositifs MEMS (MicroElectroMechanical Systems).

Mots clés : Ablation laser, RHEED, Multicouches, Ferroélectrique BSTO, Supraconducteur YBCO, dispositifs hyperfréquences, MEMS.

Abstract

Title: Optimization of three layers YBCO/BSTO/YBCO and BSTO thin films ; growth and interface phenomena, tunable radiofrequency components realization.

This work deals with the study of thin $BaxSr_{1-x}TiO_3$ (BSTO), bilayers BSTO/ $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-d}$ (YBCO) and trilayers YBCO/BSTO/YBCO films deposited by pulsed laser deposition (PLD) on MgO single crystal substrate. It's divided in four principal parts.

The first chapter recalls the essential concepts about capacitors and ferroelectric materials.

The second chapter describes experimental devices and processes concerning massive target realization, layers elaboration and characterizations are particularly performed by in situ RHEED system.

In the third chapter, the crystallographic and the dielectric properties of the BSTO thin film deposited on MgO single crystal are correlated with deposition parameters (temperature, oxygen pressure, thickness). As example, the control of stress at film/substrate interface leads to 900 nm mono-oriented (001) BSTO layers with dielectric constant of about 2000 at 12.5 GHz.

In the last chapter, we present the insertion of BSTO thin films in radiofrequency microsystems (Multilayers with two BSTO compositions $x = 0.67$ and $x = 0.1$).

YBCO/BSTO/YBCO trilayers are realized in order to work at liquid nitrogen temperature (77 K).

Finally, amorphous BSTO and alumina thin films are used in microwave devices (MEMS MicroElectroMechanical System).

Key words: PLD, RHEED, Multilayers, Ferroelectric BSTO, Superconductor YBCO, microwave devices, MEMS.

Table des matières

Introduction	1
Premier chapitre Données bibliographiques	7
1 Principes généraux.	8
1.1 Caractéristiques d'usage des condensateurs.....	8
1.1.1 Introduction.	8
1.1.2 Principe de fonctionnement.....	9
1.1.3 Définition des paramètres importants.	14
1.1.4 Utilisation des condensateurs.	15
1.2 Présentation de la ferroélectricité.....	16
1.2.1 Historique de la ferroélectricité [16].	16
1.2.2 Principe de la polarisation [18].	18
1.2.3 Cas du ferroélectrique BaTiO ₃ [19].....	19
1.2.4 Choix du ferroélectrique Ba _x Sr _{1-x} TiO ₃	21
1.3 Le BSTO par ablation laser.	21
1.3.1 La structure du Ba _x Sr _{1-x} TiO ₃	22
1.3.2 Structure en fonction de la composition.....	23
1.3.3 Structure en fonction de la température.	24
1.3.4 Structure en fonction des contraintes lors du dépôt.	25
1.3.5 Structure en fonction de la pression d'oxygène.	27
1.3.6 La croissance du Ba _x Sr _{1-x} TiO ₃ par ablation laser.....	27
1.3.7 Caractéristiques diélectriques du BSTO.	28
1.4 Conclusion.....	31
2 Les électrodes.....	32
2.1 Choix de l'électrode.	32
2.2 Le supraconducteur Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O ₇	33
2.2.1 Introduction	33
2.2.2 Rappel sur la supraconductivité.	34
2.2.3 Etude des couches d'YBCO obtenues sur MgO.	36
2.3 Conclusion.....	39

	Deuxième chapitre Techniques expérimentales	41
1	L'ablation laser.....	43
1.1	introduction	43
1.2	Principe [56].....	44
1.2.1	L'interaction photon laser-cible.	44
1.2.2	L'expansion du panache.....	46
1.2.3	L'interaction plasma-substrat.....	48
1.3	Dispositif expérimental.	49
1.3.1	Le laser.	49
1.3.2	L'enceinte.....	50
1.3.3	Le système multicible.....	51
1.3.4	Le sas d'entrée-sortie et la canne de transfert.	52
1.3.5	Le système de contrôle de la pression de travail.....	52
1.3.6	Le système porte-substrat.....	53
2	Le profilomètre de surface DEKTAK IIA.	55
3	La diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$).	56
4	La microscopie électronique [58].....	58
4.1	La microscopie électronique à balayage.	59
4.2	La microscopie électronique en transmission.	59
5	Mesure de résistivité.....	61
6	La cavité résonante.....	62
7	Le RHEED.	64
7.1	Principe [63].....	64
7.1.1	Montage utilisé.....	65
8	La réalisation des cibles.	70
8.1	Les cibles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	71
8.1.1	Procédé de réalisation des cibles.....	71
8.1.2	Propriétés des cibles obtenues.....	72
8.2	Les cibles de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$	74
8.2.1	Le procédé de réalisation.....	74
8.2.2	Propriétés des cibles obtenues.....	75

	Troisième chapitre Etude de films de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ réalisés par ablation laser sur substrat MgO.	77
1	Introduction.	79
2	Choix du substrat.	81
3	Détermination des conditions expérimentales préliminaires.	84
4	Etude de l'épaisseur des films et de l'expansion du panache.	87
4.1	Etude de l'épaisseur.	87
4.2	Etude de l'expansion du panache plasma.	89
5	Etude des films « épais » de BST sur MgO.	92
5.1	Influence de l'épaisseur.	92
5.1.1	Etude cristallographique.	93
5.1.2	Etude des propriétés diélectriques.	96
5.2	Influence de la température.	98
5.2.1	Etude cristallographique.	99
5.2.2	Etude des propriétés diélectriques.	101
5.3	Influence de la pression d'oxygène.	102
5.3.1	Etude cristallographique.	103
5.3.2	Etude des propriétés diélectriques.	106
5.4	Influence du pourcentage de désorientation.	107
6	Conclusion.	109
7	Etude des films de BSTO de 900 nm avec une sous-couche d'adaptation.	112
7.1	Effet de l'épaisseur de la sous-couche.	112
7.1.1	Analyse en diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$).	112
7.1.2	Analyse RHEED.	114
7.1.3	Analyse diélectrique.	115
8	Conclusion.	117

	Quatrième partie Intégration des films de BSTO déposés par PLD dans les composants hyperfréquences accordables.	119
1	Introduction.	121
1.1	Applications dans les condensateurs YBCO-BSTO-YBCO accordables.....	121
1.2	Applications dans les MEMS.....	123
2	Les films de BSTO cristallisés.....	124
2.1	Objectif final.	124
2.2	L'électrode YBCO.	125
2.3	La réalisation de bicouches YBCO/BSTO/MgO.	126
2.3.1	L'analyse par rayons X ($\theta, 2\theta$).....	126
2.4	La réalisation de bicouches BSTO/YBCO/MgO.	128
2.4.1	L'analyse aux rayons X ($\theta, 2\theta$).....	129
2.4.2	L'analyse MET.....	130
2.4.3	Etude diélectrique.....	132
2.5	La réalisation de BSTO (0,1-0,9).	143
2.6	La réalisation de tricouches YBCO/BSTO/YBCO.	144
2.6.1	Conditions expérimentales.	145
2.6.2	Caractérisations cristallographiques.....	146
2.6.3	Caractérisations diélectriques des hétérostructures.....	150
3	Films de BSTO déposés à basse température pour l'intégration dans les systèmes MEMS.	157
3.1	La réalisation des films diélectriques à basse température.	159
3.1.1	La réalisation de l'alumine.....	159
3.1.2	La réalisation du BSTO.....	160
3.2	La réalisation de MEMS.	161
3.2.1	Procédé de réalisation.....	161
3.2.2	Principe de fonctionnement.....	162
3.3	Comparaison des interrupteurs MEMS avec des films diélectriques d'alumine et BSTO. 163	
3.4	Conclusion.....	164
4	Conclusion.....	165

Conclusion générale	167
Bibliographie	173
Articles de périodiques imprimés.....	181
Communication dans un congrès	181
Annexes.....	183

Liste des figures

Figure 1: Schéma d'un condensateur.	8
Figure 2 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique.....	10
Figure 3: Représentation du schéma équivalent d'un condensateur réel.	12
Figure 4: Représentation complexe d'un condensateur réel.	13
Figure 5: Représentation complexe du couple tension-intensité.....	14
Figure 6 : Représentation de la polarisation en fonction du champ appliqué.	18
Figure 7: Les différents types de polarisation.	18
Figure 8: Représentation de la structure d'un ferroélectrique.....	20
Figure 9: Evolution de la structure du BaTiO ₃ et de ses propriétés diélectriques avec la température [19].	20
Figure 10: Représentation de la maille du BSTO.	22
Figure 11: Evolution de la température de transition de BSTO en fonction du taux en baryum [25].	23
Figure 12: Evolution de la structure autour de la température de transition.....	25
Figure 13: Etat des contraintes d'un film de BSTO sur le substrat MgO.	26
Figure 14: Représentation de la croissance d'un film de BSTO sur un substrat de type MgO.	28
Figure 15: Schéma d'un condensateur type vertical.	29
Figure 16: Schéma d'un condensateur horizontal.	29
Figure 17: Historique de l'évolution de la température critique des supraconducteurs avec le temps.	34
Figure 18: Représentation de la maille du supraconducteur Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	35
Figure 19: Lévitiation d'un aimant sur une cible d'YBCO plongée dans l'azote liquide.....	36
Figure 20: Spectre de diffraction X (θ;2θ) d'un film de 300 nm d'YBCO sur MgO.	37
Figure 21: Clichés a) MET en coupe transverse et b) MEB de la surface, d'un film de 300 nm d'YBCO sur MgO.	37
Figure 22: Cliché de diffraction RHEED d'un film de 300 nm d'YBCO sur MgO pour a) un film réalisé dans les conditions optimales et b) réalisé avec une cible rugueuse.....	38
Figure 23: Mesure de résistivité en température d'un film de 300 nm d'YBCO déposé sur MgO.	39
Figure 24: Principe de l'ablation laser.	43

Figure 25: Ejection de matière sous forme de panache de vapeur lors de l'ablation d'une cible d' Al_2O_3 frittée.	45
Figure 26: Ejection de matière sous forme d'escarbilles lors de l'ablation de B_4C	46
Figure 27: Expansion 1D du panache plasma.	47
Figure 28: Expansion 3D du panache plasma.	48
Figure 29: Les trois modes de croissance de film sur substrat.	49
Figure 30: Représentation du dispositif d'ablation laser du SPCTS de Limoges.	50
Figure 31: Représentation de système multi-cible et de son système de contrôle.	51
Figure 32: Représentation du sas d'entrée-sortie des échantillons.	52
Figure 33: Mesures comparatives permettant l'étalonnage des systèmes de chauffage.	54
Figure 34: Représentation de l'organisation d'un matériau idéal.	56
Figure 35: Schéma du principe du montage Bragg Brantano ($\theta, 2\theta$).....	57
Figure 36: Interaction électron-atome.	58
Figure 37: Interaction électron-matière.	59
Figure 38: Principe de la microscopie électronique en transmission.	60
Figure 39: Schéma de principe et facteur correctif de la mesure de résistivité quatre pointes. 61	
Figure 40: Méthode de cavité résonante.	62
Figure 41: Schéma du montage du système d'analyse RHEED.	65
Figure 42: Phénomène d'oscillation de l'intensité du spot de diffraction RHEED.	66
Figure 43: Représentation du réseau réciproque d'un réseau 2D carré.....	68
Figure 44: Intersection du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald.	68
Figure 45: Forme des clichés de diffraction en fonction de l'état de surface.	69
Figure 46: Principe de réalisation des cibles par voie solide.	70
Figure 47: Cycle de premier frittage des poudres d'YBCO.	72
Figure 48: Cycle de frittage des pastilles d'YBCO.	72
Figure 49: a) lévitation d'un aimant au-dessus d'une cible d'YBCO et b) Image MEB de la surface d'une cible d'YBCO.	73
Figure 50: Spectre de diffraction X ($\theta, 2\theta$) d'une cible d'YBCO.	73
Figure 51: Cycle de frittage du mélange de poudre initiale pour les deux compositions de BSTO.	74
Figure 52: Cycle de frittage des cibles de BSTO.	75
Figure 53: Image MEB d'une cible de BSTO ($2/3; 1/3$).	76

Figure 54: Spectre de diffraction X ($\theta, 2\theta$) d'une cible de BSTO.	76
Figure 55 : Clichés de diffraction RHEED d'un substrat de MgO à température ambiante a) et à 800 °C b).....	82
Figure 56 : Spectre de diffraction X ($\theta, 2\theta$) d'un substrat MgO.....	83
Figure 57 : Spectre de diffraction X d'un film de 300 nm de BSTO sur MgO.....	84
Figure 58: Cliché de diffraction RHEED d'un film de BSTO de 300 nm.....	85
Figure 59 : Image MEB d'un film de 300 nm de BSTO sur MgO	85
Figure 60: Modèle de la distribution en épaisseur d'un film oxyde par ablation laser	88
Figure 61 : Distribution en épaisseur du centre à la périphérie du substrat MgO des films de BSTO pour différentes pressions d'oxygène.	88
Figure 62: Epaisseur au centre des films de BSTO en fonction de la pression d'oxygène pendant le dépôt.	89
Figure 63: Expansion des espèces Ba, Ba+, Sr, Sr+, Ti, Ti+ dans le panache plasma à 0,3 mbar mesuré par ICCD + filtre.	91
Figure 64: Spectres de diffraction X ($\theta, 2\theta$) pour différentes épaisseurs.....	93
Figure 65: Evolution du paramètre de maille c^\perp et du pourcentage de désorientation en fonction de l'épaisseur.	94
Figure 66: Représentation des contraintes engendrant l'augmentation du paramètre de maille c^\perp	94
Figure 67: Clichés de diffraction de films de BSTO sur MgO de a) 300, b) 900, c) 1000 et d) 3300 nm.....	96
Figure 68: Evolution de la constante diélectrique a) et du pourcentage de désorientation b) en fonction de l'épaisseur du film.....	98
Figure 69: Spectres de diffraction X ($\theta, 2\theta$) pour des températures de dépôt de 500 à 800 °C.	99
Figure 70: Evolution du paramètre de maille c^\perp et du pourcentage de désorientation en fonction de la température de dépôt.	100
Figure 71: Clichés RHEED de films de 900 nm de BSTO sur MgO pour a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C, d) 800 °C.....	101
Figure 72 : Evolution de la constante diélectrique et du pourcentage de désorientation en fonction de la température de dépôt du film.	102

Figure 73: Spectre de diffraction X ($\theta, 2\theta$) de films de BSTO réalisés à différentes pressions d'oxygène.	103
Figure 74: Evolution du paramètre de maille c^\perp et du pourcentage de désorientation en fonction de la pression d'oxygène pendant le dépôt.	104
Figure 75 : Spectre de diffraction X ($\theta-2\theta$) d'un film de BSTO réalisé en 4 étapes : pressions d'oxygène de 0,05, 0,1, 0,2 et 0,3 mbar.	105
Figure 76: Clichés de diffraction RHEED de films de BSTO réalisés sous une pression d'oxygène a) 0,1 mbar b) 0,2 mbar c) 0,3 mbar et d) 0,4 mbar.	106
Figure 77 : Evolution de la constante diélectrique et du pourcentage de désorientation en fonction de la pression d'oxygène pendant le dépôt.	107
Figure 78 : Permittivité relative en fonction du pourcentage de désorientation.	108
Figure 79: Spectre de diffraction X ($\theta, 2\theta$) de films de BSTO avec une sous-couche variant de 20 à 200 nm (épaisseur de 900 nm, $t^\circ = 800^\circ\text{C}$, $P = 0,3$ mbar).....	113
Figure 80: Evolution du paramètre de maille c^\perp et du pourcentage de désorientation en fonction de l'épaisseur de la sous couche.	114
Figure 81: Clichés de diffraction RHEED de films de BSTO de 900 nm réalisés avec des sous couches de a) 20 nm, b) 50 nm, c) 100 nm et d) 200 nm.	115
Figure 82: Permittivité diélectrique des films de BSTO en fonction de l'épaisseur de sous couche.....	116
Figure 83: Schéma du condensateur pour avoir une fréquence de résonance autour de 15 GHz	125
Figure 84 : Représentation d'un bicouche YBCO/BSTO/MgO.....	126
Figure 85: Spectre de diffraction X ($\theta, 2\theta$) de bicouches BSTO/YBCO sur MgO a) sans étape de refroidissement et b) avec une étape de refroidissement.	127
Figure 86: Résistivité en fonction de la température d'un film d'YBCO déposé sur BSTO..	128
Figure 87 : Représentation d'un bicouche BSTO/YBCO/MgO.....	128
Figure 88: Spectres de diffraction X ($\theta, 2\theta$) pour des empilements de films BSTO/YBCO sur MgO dans le cas où les films sont réalisés a) successivement et b) avec une étape de refroidissement intermédiaire.....	129
Figure 89: Image MET en coupe transverse d'un bicouche BSTO déposé sur YBCO sur substrat MgO.	130

Figure 90: Images MET en coupe transverse d'un bicouche BSTO déposé sur YBCO sur substrat MgO.	131
Figure 91: Représentation du schéma équivalent des hétérostructures Or/BSTO/YBCO sur substrat MgO.	132
Figure 92: Caractéristique courant-tension d'un film de BSTO (2/3-1/3) réalisée sur YBCO.	133
Figure 93: Caractéristique $\text{Log}(I) = f(\sqrt{V})$ d'un film de BSTO (2/3-1/3).	134
Figure 94: Clichés de diffraction RHEED de deux films d'YBCO de 300 nm a) film lisse et b) film rugueux.	135
Figure 95: Caractéristiques courant tension pour deux films de BSTO de 900 nm réalisés sur a) un film d'YBCO sans rugosité et b) un film d'YBCO dont la rugosité est de l'ordre de 2 nm.	136
Figure 96: Image MEB d'un film de 900 nm de BSTO (2/3 ;1/3) sur 300 nm d'YBCO sans et après recuit pour a) et b) respectivement.	137
Figure 97: Caractéristique courant tension pour un film de BSTO sur YBCO pour a) avant recuit et b) après recuit.	137
Figure 98: caractéristique courant tension de deux films de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ sur YBCO pour une composition de a) $x = 2/3$ et b) $x = 0,1$	138
Figure 99: Caractéristique courant-tension pour deux films de BSTO (2/3 ;1/3) pour une pression d'oxygène a) de 0,3 mbar et b) 0,05 mbar.	139
Figure 100: caractéristiques courant tension pour un film cristallisé déposé à 800 °C et amorphe déposé à 25 °C pour a) et b) respectivement.	140
Figure 101: Comparaison des hauteurs de barrière de potentiel pour a) un matériau fortement cristallisé (001) à 800 °C et b) un film amorphe déposé à température ambiante.	140
Figure 102: Schéma équivalent d'un condensateur réel et d'un condensateur réalisé avec un film fin ferroélectrique.	141
Figure 103: caractéristique $-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ d'un condensateur BSTO bicouche (2/3;1/3).	142
Figure 104: Spectres de diffraction X ($\theta, 2\theta$) pour deux films de BSTO de 600 nm et à deux compositions différentes.	143
Figure 105: Définitions des masques en acier inoxydable de a) l'électrode inférieure, b) le film diélectrique, c) l'électrode supérieure.	145

Figure 106: Photo d'un condensateur YBCO/BSTO/YBCO réalisée au microscope optique.	146
Figure 107: Spectres de diffraction X ($\theta, 2\theta$) d'empilement de YBCO/BSTO/YBCO pour une composition de BSTO a) de (2/3-1/3) et b) de (0,1-0,9).	147
Figure 108: Clichés de diffraction RHEED à a) l'interface BSTO/YBCO, b) l'interface YBCO/BSTO (2/3-1/3), c) l'interface YBCO/BSTO (0,1-0,9) et d) la surface de l'électrode supérieure YBCO.	148
Figure 109: Image MEB d'un film d'YBCO de 300 nm sur MgO.	149
Figure 110: Image MEB de a) un film de BSTO de 900nm sur YBC et b) l'électrode supérieure d'YBCO d'un condensateur.	149
Figure 111: Caractéristique courant tension d'un micro-dispositif a) et c) YBCO/BSTO/YBCO b) Or/BSTO/YBCO.	150
Figure 112: Variation de la fréquence de résonance en fonction de la tension appliquée.	152
Figure 113: Variation du rapport $\epsilon(V)/\epsilon(0)$ en fonction de la tension appliquée.	153
Figure 114 : Cliché MEB de la surface de l'électrode supérieure d'un condensateur déposée pour a) à 800°C, b) 650 °C et c) 600°C.	154
Figure 115: Spectre de diffraction X d'un condensateur réalisé à 650 °C.	155
Figure 116 : caractéristique $-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ d'un condensateur Or/BSTO(x=0,1)/YBCO et modèle associé pour b) et a) respectivement.	156
Figure 117: Principe de fonctionnement d'un microdispositif MEMS.	158
Figure 118: Caractéristique $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ pour a) un condensateur Or/BSTO sur un substrat de platine et b) la simulation.	160
Figure 119: Principe de réalisation d'un MEMS RF.	161
Figure 120: Schéma représentant les deux états de fonctionnement d'un interrupteur capacitif.	162
Figure 121: Principe et photographie d'un interrupteur capacitif.	163
Figure 122: Comparaison des pertes d'insertion et d'isolation pour deux interrupteurs capacitifs dont le diélectrique est de l'alumine ou du BSTO.	164

Liste des tableaux

Tableau 1 : Tableau comparatif des principales caractéristiques des diélectriques employés en électronique.	9
Tableau 2: Tableau des différents phénomènes de conduction dans les matériaux diélectriques.	11
Tableau 3 : Constante diélectrique de quelques matériaux.	15
Tableau 4 : Tableau comparatif de différents oxydes conducteurs [17].	32
Tableau 5 : Tableau comparatif des énergies des différents types de rayonnements.	64
Tableau 6 :Tableau récapitulatif des principales caractéristiques de différents substrats potentiels [74].	81
Tableau 7 : Taux de dépôt en fonction de la pression d'oxygène dans l'enceinte.	89
Tableau 8 : Tableau comparatif des propriétés diélectriques de condensateurs Pt/BSTO/Pt [43].	122

Liste des annexes

Annexe 1 : Macro Excel du programme des micromoteurs.....	183
Annexe 2 : Etude grande dimension des dépôts par PLD.....	188
Annexe 3 : Origine des porteurs de charges.....	191

Introduction générale

Introduction

Les appareillages électroniques intègrent de plus en plus de fonctionnalités dans des volumes de plus en plus restreints. Une course est donc engagée pour essayer de réduire au maximum la taille des composants tout en augmentant leurs propriétés.

Les condensateurs ont depuis longtemps dépassé leur fonction première d'accumulateurs de charges pour prendre une grande importance dans le filtrage de signaux. Ils occupent donc une grande partie de la place dans les appareillages électroniques modernes. L'augmentation de l'efficacité de ces condensateurs a d'abord été réalisée en jouant sur leurs facteurs géométriques. Ainsi, changer la forme planaire pour une forme cylindre et/ou en feuillet a permis d'obtenir un gain de plusieurs dizaines sur un condensateur plan classique.

Aujourd'hui, l'oxyde de silicium ($\epsilon_r = 3.9$) reste le matériau de base utilisé pour réaliser les condensateurs. Il est fiable, stable, facile à obtenir et parfaitement intégré dans la technologie silicium actuelle. Donc pour réduire la taille des composants, on a d'abord cherché à améliorer les technologies de dépôt de ce matériau afin d'obtenir des films de meilleure qualité, plus propres et plus fins. Mais l'augmentation des courants de fuite avec la diminution en taille des condensateurs à base SiO_2 limite leur réduction volumique.

Les appareillages électroniques modernes utilisent des signaux de plus en plus rapides. Alors, si on souhaite encore réduire la taille des condensateurs en augmentant leur efficacité, il est indispensable de trouver des matériaux avec des constantes diélectriques ϵ plus importantes. Ces matériaux ont été tout d'abord l'oxyde de zirconium ZrO_2 puis l'oxyde d'Yttrium Y_2O_3 et de titane TiO_2 . Mais la présence de constantes diélectriques relatives énormes - de l'ordre de plusieurs milliers - dans certains ferroélectriques les ont concurrencés et c'est ainsi que le titanate de baryum BaTiO_3 est devenu la référence. Ce matériau, en massif, a un pic de constante diélectrique relative (>8000) autour de sa température de Curie T_c . Celle-ci est d'environ 120°C ce qui est malheureusement loin des températures d'utilisation des composants électroniques. Alors on a cherché à doper en strontium, plomb,... dans le but d'abaisser la température de Curie du composé. C'est ainsi que le $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}$

$x\text{TiO}_3$ (BSTO), avec une température de transition variant avec le taux de substitution x en baryum, est apparu être une bonne solution.

Malheureusement les propriétés diélectriques de ce composé varient énormément suivant son organisation cristalline et il reste très difficile de déposer du BSTO épitaxié sur des électrodes conductrices oxydes et encore plus métalliques [1-3]. L'ablation laser est une technique prometteuse car elle permet la bonne cristallisation d'oxydes complexes comme le BSTO sur divers substrats [4]. Les oxydes déposés avec cette technique sont très bien orientés mais pour des conditions de dépôt relativement difficiles à réaliser. Les températures de plus de 600°C et les pressions d'oxygène employées de l'ordre du millibar impliquent nécessairement l'emploi d'une électrode conductrice de type oxyde.

Le BSTO est un matériau ferroélectrique donc, outre l'avantage d'avoir une constante diélectrique élevée autour de sa température de transition, celle-ci varie en fonction du champ électrique qui lui est appliqué. Cette caractéristique permet d'envisager la réalisation de condensateurs variables contrôlés en tension autorisant par exemple le filtrage actif d'un signal RF. De plus l'intégration de films de BSTO très fortement cristallisés permet d'espérer des améliorations significatives des performances, notamment dans le domaine hyperfréquence. Des systèmes de ce type existent déjà, mais de nombreux problèmes restent à préciser et à résoudre.

C'est avec cette idée, qu'un condensateur vertical contrôlé en tension VCO (Voltage Controlled Oscillator) fonctionnant à basse température (77 K) a été envisagée par le centre de projet FM^2T (Films Minces et Microdispositifs pour Télécommunications). On souhaite réaliser ce type de condensateurs, entièrement par ablation laser, en combinant les qualités du supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) [5] avec les propriétés diélectriques intéressantes du ferroélectrique $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. Les avantages de coupler ces deux matériaux sont nombreux et sont plus longuement présentés au cours de l'exposé [6-8].

La qualité des interfaces YBCO BSTO est un point déterminant qu'il est indispensable de maîtriser pour limiter les pertes dans les dispositifs [9]. C'est pour cela que l'acquisition et l'installation d'une technique d'analyse de surface in situ RHEED (Reflection High Energie Electron Diffraction) a été réalisée. Des efforts importants sur le contrôle in situ de la qualité de surface des oxydes déposés ont ainsi été réalisés.

Pour réaliser des oscillateurs contrôlés en tension, le centre de projet propose aussi la conception de nouveaux dispositifs comme les MEMS (MicroElectroMechanical Systems). Ce sont des microsystèmes agiles réalisés avec les techniques de microélectronique classique

et composés d'une partie mobile contrôlée par une différence de potentiel « ddp » appliquée à ces bornes. Le principe d'utilisation est le même que dans le cas précédent sauf que la tension ne change plus les propriétés du diélectrique mais les facteurs géométriques du condensateur. De plus en plus, l'amélioration de ces microsystèmes nécessite l'intégration de nouvelles technologies et de nouveaux matériaux. Là aussi le dépôt de films par ablation laser a permis l'intégration de matériaux comme l'alumine, souvent de meilleure qualité que celle obtenue par les procédés classiques de dépôt, malgré les limitations des températures de dépôt imposées par l'utilisation de résines (< 200 °C). L'utilisation du matériau BSTO, dont les propriétés diélectriques sont intéressantes, a naturellement été testée dans ces dispositifs et a permis d'obtenir de premiers résultats très prometteurs.

L'exposé est donc structuré de la manière suivante.

Le premier chapitre, destiné à situer le sujet, le principe de fonctionnement d'un condensateur ainsi que celui de la ferroélectricité sont décrits. Les avantages d'utiliser les matériaux ferroélectriques comme diélectriques sont présentés ainsi que les caractéristiques des films de BSTO déposés par PLD (pour Pulsed Laser Deposition). Les propriétés des films d'YBCO, permettant la réalisation d'électrodes de bonne qualité, y sont rapportées.

Dans le second chapitre, les méthodes de dépôt mises en œuvre sont présentées en détail ainsi que toutes les techniques de caractérisation employées pendant ces travaux (diffraction des rayons X, MEB, MET, mesure de résistivité quatre pointes, cavité résonante). La technique d'étude des surfaces par diffraction des électrons haute énergie RHEED y est plus précisément détaillée car elle permet l'analyse in situ de la qualité de cristallisation et de rugosité de surface des oxydes déposés. Le procédé de réalisation des cibles d'YBCO et de BSTO dont la qualité est primordiale pour l'obtention de bons dépôts y est décrit.

La troisième partie est consacrée à la réalisation et à la caractérisation des films de BSTO sur le substrat de MgO par ablation laser. Les influences des paramètres importants du procédé de dépôt sont explorées (température, épaisseur, pression d'oxygène). L'effet de l'insertion d'une sous-couche composée du même matériau est aussi étudié dans le but d'améliorer les propriétés du film. Dans ce chapitre, la corrélation entre les propriétés cristallographiques et diélectriques est mise en évidence de façon à optimiser le procédé de réalisation des films de BSTO.

Le dernier chapitre est consacré à l'intégration des films de BSTO dans deux technologies différentes.

La première est la réalisation de condensateurs à armatures supraconductrices YBCO/BSTO/YBCO sur substrat MgO, entièrement par ablation laser. La croissance des empilements de couches ainsi que les propriétés diélectriques des structures MIM (Métal/Isolant/Métal) réalisées sont étudiées. L'étude cristallographique des hétérostructures est accomplie par les techniques de diffraction des rayons X ($\theta-2\theta$), MET, MEB ainsi que RHEED.

La deuxième partie est dédiée à l'insertion du BSTO dans les MEMS (MicroElectroMechanical Systems) et sur la possibilité d'intégrer ce matériau déposé par la technique d'ablation laser dans ces nouvelles technologies.

Premier chapitre
Données bibliographiques

Premier chapitre

Données bibliographiques

De façon schématique, un condensateur est formé d'un diélectrique placé entre deux électrodes. Les qualités d'un condensateur dépendent donc fortement des propriétés du diélectrique utilisé.

Dans la première partie de ce chapitre, le principe physique et la représentation mathématique d'un condensateur plan vont être rappelés.

Dans la deuxième partie, l'état des lieux sur les diélectriques et les propriétés ferroélectriques est présenté afin de mieux comprendre les choix des matériaux utilisés.

La troisième partie présente le matériau BSTO choisi pour réaliser les composants. Les films déposés par ablation laser sont plus précisément détaillés.

La dernière partie est consacrée aux propriétés des films d'YBCO qui permettent la réalisation des armatures conductrices.

1 Principes généraux.

1.1 Caractéristiques d'usage des condensateurs.

1.1.1 Introduction.

Tous les condensateurs nécessitent la présence d'un diélectrique et tous les diélectriques utilisés ne sont pas forcément de même nature. Certains sont réalisés avec des films plastiques, d'autres de solutions électrolytiques solides (tantale) ou liquides, d'autres encore de verre, de mica, de papier et bien sûr certains sont composés de céramique. On va donc exprimer la capacité d'un condensateur en tenant compte de sa géométrie mais aussi des caractéristiques physiques du diélectrique. Ainsi pour un condensateur plan représenté sur la figure Figure 1, la capacité est donnée par l'équation suivante:

$$C = \epsilon \frac{S}{d}$$

S et d sont respectivement la surface et la distance entre les électrodes et ϵ la constante diélectrique du matériau.

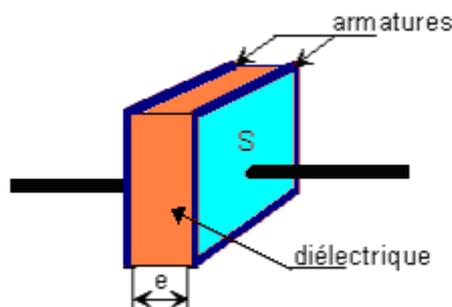


Figure 1: Schéma d'un condensateur.

La constante diélectrique ϵ symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée. Dans la littérature, on parle souvent de la constante diélectrique relative $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ c'est-à-dire du rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle du vide prise comme référence ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m).

	Mica	Polycarbonate	Polyester	Polystyrène	Céramique
Gamme d'utilisation	10 pF à 2,2 nF	100 pF à 22 μ F	1 nF à 47 μ F	100 pF à 10 μ F	1 pF à 47 nF
Stabilité	Excellente	Très bonne	bonne	très bonne	bonne
Tension	5000 V	25000 V	25000 V	1000 V	15000 V
Tangente de perte	0,001	0,001	0,01	0,001	0,001
Fréquences d'utilisation	1KHz-10 GHz	0 à 1 GHz	0 à 10 MHz	0 à 1 GHz	100 Hz 20 GHz

Tableau 1 : Tableau comparatif des principales caractéristiques des diélectriques employés en électronique.

Il est donc essentiel de comparer les propriétés physiques des diélectriques utilisés. On va estimer leur constante diélectrique ϵ , leur tangente de perte $\tan\delta$ représentant les pertes dans le matériau, ainsi que leur tension de claquage pour leur fréquence d'utilisation. Le tableau Tableau 1 représente un tableau où les principales caractéristiques des différents types de diélectriques employés en électronique sont comparées.

Les condensateurs de type céramique ont donc, avec leurs faibles pertes, leurs hautes tensions d'utilisation et des fréquences de fonctionnement allant de 100 Hz jusqu'à plus de 20 GHz, un grand intérêt pour les technologies modernes nécessitant le traitement de signaux de plus en plus rapides. Malheureusement le coût de fabrication de condensateurs céramiques reste plus élevé que pour les autres matériaux.

De plus, aujourd'hui, il ne suffit plus de trouver les céramiques utilisables dans les nouveaux systèmes hyperfréquences, il faut encore pouvoir les déposer sous forme de films minces ($< \mu\text{m}$) et très fortement cristallisés et même orientés de façon à garder l'intérêt d'utiliser ce genre de matériaux.

1.1.2 Principe de fonctionnement.

1.1.2.1 Représentation physique et mathématique

L'insertion d'un diélectrique entre deux armatures augmente les capacités des condensateurs car le diélectrique se polarise. En d'autres termes, le diélectrique permet d'accumuler plus de charges sur les armatures que lorsque le vide se trouve entre celles-ci. Sur la figure Figure 2 le principe de polarisation est représenté, mais il sera décrit plus précisément dans la suite de ce chapitre.

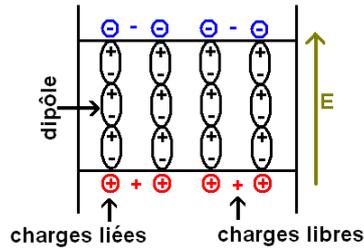


Figure 2 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique.

Malheureusement il reste, quelque soit le diélectrique utilisé, des charges libres qui sont à l'origine des pertes. On détermine la quantité de charge Q du condensateur par la formule $Q = C.V$ où C est la capacité du condensateur et V la tension appliquée. Selon que la tension appliquée aux bornes du condensateur est alternative ou continue, la réponse de celui-ci va changer et ses caractéristiques intrinsèques peuvent donc être déterminées [10].

1.1.2.1.1 Réponse d'un condensateur en courant continu.

En appliquant simplement une tension continue aux bornes d'un condensateur, le faible courant de fuite traversant le composant peut être mesuré. Malheureusement, ces courants de fuite sont causés par différents types de défauts liés au matériau lui-même ou à la structure du composant réalisé. En cherchant l'origine des courants de fuite, les défauts du condensateur peuvent ainsi être déterminés. Dans un condensateur céramique, les courants de fuite peuvent être liés à plusieurs phénomènes de conduction :

- L'émission Schottky est l'injection d'électrons des électrodes dans le diélectrique à condition que la tension aux bornes des armatures soit suffisante pour vaincre la barrière de potentiel formée à l'interface.
- L'émission Poole-Frenkel est la propagation d'électrons par saut d'une position interstitielle dans le matériau à une autre quand leur énergie est suffisante pour vaincre la barrière de potentiel séparant deux positions interstitielles. Celles-ci sont localisées sur les défauts du matériau.
- L'émission tunnel est la propagation d'électrons d'une armature à l'autre à travers le diélectrique. L'énergie d'activation de ce phénomène est plus faible que celle des deux phénomènes présentés ci-dessus.

- La limitation de charges d'espace est le passage d'électrons au-dessus d'une barrière de potentiel formée d'une zone entièrement dépourvue de porteurs majoritaires. Cette zone est localisée aux interfaces électrode-diélectrique.

- La conduction ohmique est la conduction menée par les porteurs majoritaires, en général, les électrons libres qui sont peu nombreux dans le matériau diélectrique.

- La conduction ionique est liée aux mouvements d'ions entre les armatures mais ce type de conduction est très rare.

Tous ces types de conduction sont résumés dans le tableau 2 ainsi que leur dépendance avec la tension appliquée.

Type de conduction	Densité de courant	Dépendance de la tension V
Emission Schottky	$J = A * T^2 . e^{-\frac{q}{k.T}(\phi_b - \sqrt{q \cdot \xi / 4 \cdot \pi \cdot \epsilon_i})}$	$J \propto a . e^{b \cdot \sqrt{V}}$
Emission Frenkel-Poole	$J = \xi . e^{-\frac{q}{k.T}(\phi_b - \sqrt{q \cdot \xi / \pi \cdot \epsilon_i})}$	$J \propto a . V . e^{b \cdot \sqrt{V}}$
Emission tunnel	$J = \xi^2 . e^{-\frac{4}{3 \cdot q \cdot h \cdot \xi} \cdot \sqrt{2 \cdot m^*} \cdot (q \cdot \phi_q)^{\frac{3}{2}}}$	$J \propto a . V^2 . e^{-\frac{b}{V}}$
Limitation de charge d'espace	$J = \frac{8 \cdot \epsilon_i \cdot \mu \cdot V^2}{9 \cdot d^3}$	$J \propto a . V^2$
Ohmique	$J = \xi . e^{-\frac{\Delta E_{ae}}{k \cdot T}}$	$J \propto a . V$
Conduction ionique	$J = \frac{\xi}{T} . e^{-\frac{\Delta E_{ai}}{k \cdot T}}$	$J \propto a . V$

Tableau 2: Tableau des différents phénomènes de conduction dans les matériaux diélectriques.

Dans le tableau, A* est la constante effective de Richardson, Φ_b la hauteur de la barrière de potentiel, ξ le champ électrique, ϵ_i la permittivité dynamique du diélectrique, m^* la masse effective, d l'épaisseur du diélectrique, ΔE_{ae} l'énergie d'activation des électrons, ΔE_{ai} l'énergie d'activation des ions, $a = \sqrt{q/4d\pi\epsilon_i}$, $V = \xi d$ et c, p sont des constantes positives indépendantes de la température et de la tension.

Tous ces phénomènes de conduction ont, pour une température fixe, une dépendance avec la tension différente. Ceci permet, dans le principe, de déterminer lesquels sont présents dans le condensateur étudié en traçant simplement la courbe $I = f(V)$ [11].

La pente de la courbe a permet de déterminer la résistivité du film pour un champ appliqué en utilisant la relation $\rho = S/(e.a)$ où e et S sont les facteurs géométriques du composant que sont respectivement l'épaisseur et la surface.

1.1.2.1.2 Réponse d'un condensateur en courant alternatif.

L'amplitude d'un courant alternatif a , en plus, une dépendance temporelle et la forme complexe devient plus adaptée à représenter le signal. Lorsque l'on applique une tension alternative $V = V_0.e^{i\omega t}$, le courant de charge I_c aux bornes du condensateur est égal à $I_c = \frac{dQ}{dt} = i\omega CV_0 e^{i\omega t} = \omega CV_0 e^{i(\omega t + \frac{\pi}{2})}$. Le courant de charge est donc déphasé de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à la tension appliquée. Ceci reste vrai dans le cas où l'on considère le condensateur comme parfait. Mais dans la réalité, il existe un courant de fuite I_f à l'intérieur du condensateur tel que le courant réel I_r devient : $I_r = I_c + I_f$. Le schéma équivalent d'un condensateur réel peut alors être représenté sous la forme d'un élément capacitif mis en parallèle avec un élément résistif représentant les pertes dans le matériau. Celles-ci sont, le plus souvent, évacuées par effet joule [12]. Le schéma équivalent d'un condensateur réel est représenté sur la figure 3.

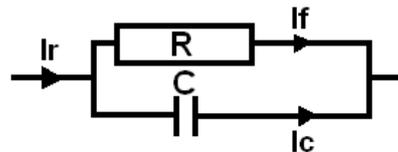


Figure 3: Représentation du schéma équivalent d'un condensateur réel.

Si le courant de charge I_c aux bornes du condensateur est déphasé de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à la tension appliquée, le courant de fuite I_f est lui totalement en phase et il devient alors possible de séparer leur effet temporellement. Avec un impédancemètre, il est tout à fait possible de déterminer les valeurs de la capacité réelle et de la résistance de fuite à condition de rester le plus près des conditions du schéma équivalent présenté sur la figure 4.

Pour séparer mathématiquement l'effet des deux éléments, il suffit de représenter le condensateur réel sous sa forme complexe.

L'impédance de l'élément résistif est : $Z_r = R$

L'impédance de l'élément capacitif est : $Z_c = 1/jC\omega$ où ω est la pulsation du signal ($\omega = 2\pi f$)

L'impédance totale du condensateur réel est donc $Z_t = Z_r Z_c / (Z_r + Z_c)$

En développant il est possible de séparer la partie réelle de la partie imaginaire.

$$Z_t = \frac{R}{1 + R^2 \cdot C^2 \cdot \omega^2} - j \frac{R^2 \cdot C \cdot \omega}{1 + R^2 \cdot C^2 \cdot \omega^2} \quad (1)$$

On obtient alors deux termes qui n'ont pas la même dépendance suivant la fréquence du signal utilisé. La valeur de la résistance de fuite peut être déterminée quand la fréquence du signal tend vers 0, c'est-à-dire quand $\omega \rightarrow 0$, alors $Z_t = R$. A contrario pour des fréquences plus élevées le terme capacitif devient très largement supérieur et peut ainsi être déterminé.

En général, on trace la courbe $-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ qui est représentée sur la figure 4. La courbe forme un demi-cercle dont on déduit, plus précisément, les valeurs de capacité et de résistance de fuite.

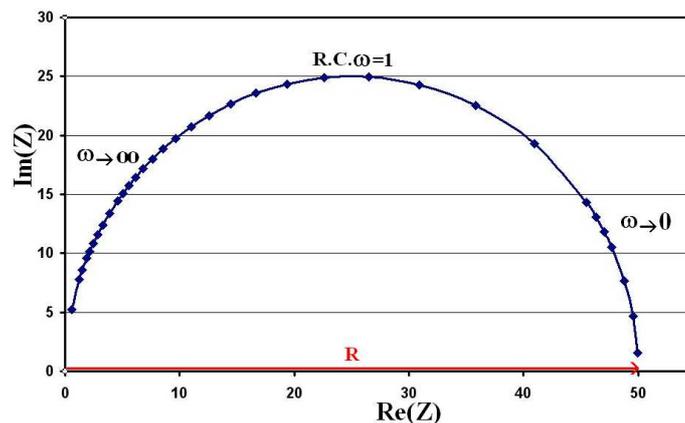


Figure 4: Représentation complexe d'un condensateur réel.

Grâce à un impédancemètre directement branché aux bornes du condensateur, on a accès aux valeurs $\text{Im}(Z)$ et $\text{Re}(Z)$ pour une fréquence donnée. Il est donc simple de tracer la courbe représentée sur la figure 5 pour une gamme de fréquences choisie.

Il est aussi possible de tracer, dans la même gamme de fréquences, un modèle à partir de l'équation (1) en prenant deux valeurs arbitraires de R et de C . Quand la courbe tracée à partir du modèle (1) correspond aux mesures expérimentales effectuées en impédancemétrie, alors les valeurs arbitraires utilisées pour tracer la courbe (1) correspondent aux valeurs réelles des éléments du condensateur mesuré. Le nombre important de fréquences étudiées permet la caractérisation diélectrique du matériau avec précision.

De la même manière, la représentation complexe du couple tension Intensité peut être aussi schématisée sur un graphique comme sur la figure 5.

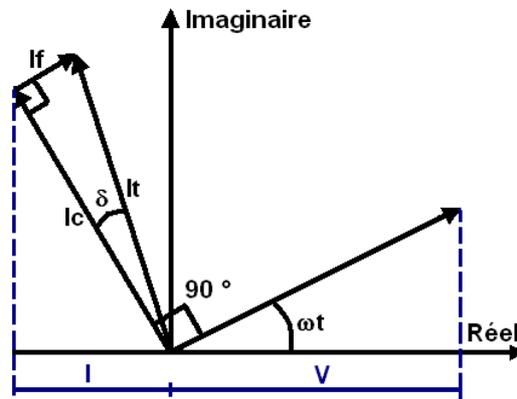


Figure 5: Représentation complexe du couple tension-intensité.

1.1.3 Définition des paramètres importants.

1.1.3.1 La constante diélectrique [13].

La constante diélectrique ϵ représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique (cf. figure 2). En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué. La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation $C = \epsilon \frac{S}{d}$. Dans cette expression, S représente la surface des armatures et d la distance entre celles-ci. Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide de constante diélectrique ϵ_0 ($8,8534 \cdot 10^{-12}$ F/m) et donc de capacité $C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{d}$. En comparant ces deux expressions, on obtient $\frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_r$ la valeur de la constante diélectrique relative du matériau. La quantité de charges Q devient alors $Q = C.V = \epsilon_r . C_0.V$. Mais comme nous l'avons dit précédemment, tous les diélectriques ne sont pas parfaits et il reste des charges libres sur les armatures des condensateurs. Alors il convient d'exprimer la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante : $\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i.\epsilon_r''$. ϵ_r' représente la partie réelle de la permittivité relative alors que ϵ_r'' est liée aux pertes du système. Le tableau 3 donne quelques exemples de valeurs de permittivité relative pour certains matériaux.

Matériau	Constante diélectrique relative
Alumine	9-10,1
SiO ₂	3,9
Si ₃ N ₄	9
MgO	9
SrTiO ₃	250-280
BaTiO ₃ , BaSrTiO ₃	>1000

Tableau 3 : Constante diélectrique de quelques matériaux.

Malgré la faible valeur de sa constante diélectrique relative, l'oxyde de silicium SiO₂ reste encore aujourd'hui l'isolant de référence dans la technologie actuelle. En effet, il est fiable, facile à obtenir et parfaitement intégrable dans la technologie silicium. Aujourd'hui, il reste encore difficile d'incorporer des composés à très forte permittivité. Leur structure complexe, leur anisotropie ainsi que leurs techniques de réalisation complexes et coûteuses retardent leur intégration [14].

1.1.3.2 La tangente de perte.

En s'appuyant sur le graphique de la figure 5, les pertes dans le matériau peuvent être calculées. Le courant réel est $I_r = \frac{dQ}{dt}$ avec $Q = C.V = \epsilon_r \cdot C_0.V$. Donc en dérivant Q on obtient l'expression suivante $I_r = i.\omega.\epsilon_r'.C_0.V + \omega.\epsilon_r''.C_0.V$.

Or $I_r = I_c + I_f$ et on obtient par analogie $I_c = i.\omega.\epsilon_r'.C_0.V$ et $I_f = \omega.\epsilon_r''.C_0.V$. Les pertes sont représentées par la valeur de la tangente de l'angle de perte δ donné sur la figure 6

et donc $\tan \delta = \frac{I_f}{I_c} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$.

1.1.4 Utilisation des condensateurs.

Les condensateurs appartiennent à la famille des composants passifs. Ils sont employés dans de nombreux domaines de l'électronique et permettent d'emmagasiner une énergie électrique entre deux électrodes [15].

Mais ils ont passé depuis longtemps cette fonction première d'accumulateur de charge pour jouer un rôle important dans des utilisations aussi diversifiées que la compensation de facteurs de puissance d'installation électrique, les circuits d'aide à la commutation, le stockage d'énergie, les systèmes à décharge impulsionnelle ainsi que le filtrage des signaux.

C'est dans ce dernier type d'utilisation que la réalisation de condensateurs VCO tels qu'on le conçoit s'insère. Couplées avec d'autres éléments passifs tels que les résistances, les condensateurs peuvent alors former des filtres de signaux dont la fréquence de coupure varie en fonction des valeurs de la capacité et donc des propriétés du diélectrique utilisé.

C'est pour cela que de nombreuses études ont porté sur la recherche de matériaux diélectriques capables de répondre aux exigences d'utilisation des composants dans le domaine des radio-fréquences (RF). Les diélectriques pour lesquels les propriétés les plus intéressantes ont été découvertes sont les ferroélectriques de type céramique tels que le BaTiO₃. Dans la suite de ce chapitre, les propriétés de ce type de ferroélectriques vont être présentées.

1.2 Présentation de la ferroélectricité.

1.2.1 Historique de la ferroélectricité [16].

La ferroélectricité est attribuée aux matériaux ayant une polarisation spontanée qui varie suivant la tension appliquée. Elle a été découverte dans le sel de La Rochelle (NaKC₄H₄O₆.4H₂O) par **J. Valasek** (1921). Mais ce n'est qu'à partir des années 40 et la découverte du caractère ferroélectrique dans le BaTiO₃ que les recherches sur ce type de matériau ont réellement commencées. Ensuite, plusieurs autres matériaux ont été découverts avec cette caractéristique et ont été regroupés dans la classe des ferroélectriques, mais le BaTiO₃ reste la référence des ferroélectriques [17].

Les matériaux ferroélectriques sont des cristaux qui ont la particularité d'avoir une polarisation interne variant en fonction de leur structure avec la tension appliquée et suivant le cycle d'Hystérésis (cf. figure 6). Les deux avantages majeurs des matériaux ferroélectriques sont donc d'avoir leur polarisation qui varie en fonction de la tension appliquée et en général leur grande constante diélectrique. Ils ont aussi pour la plupart d'entre eux une constante piézoélectrique élevée, une résistivité électrique élevée, une bonne résistance à l'humidité ainsi qu'un fort couplage électromécanique. Les principales applications qui en découlent sont :

- La réalisation de condensateurs à haute permittivité diélectrique.

- La réalisation de capteurs piézoélectriques et de générateurs à ultrasons utilisant des échantillons polycristallins polarisés.
- La réalisation d'amplificateurs et de modulateurs diélectriques.
- La réalisation de mémoire DRAM (Dynamic Random Access Memories) et NVFeRAM (Non Volatil Ferroélectrique Random Acces Memories).
- La réalisation de convertisseurs d'énergie thermoélectriques.

On peut classer les ferroélectriques suivant plusieurs critères : la nature du groupe ponctuel de l'état non polaire (piézoélectrique ou à symétrie centrée), le nombre de directions possibles de la polarisation spontanée (2 directions antiparallèles suivant un axe ou suivant plusieurs axes), par familles de constitution chimique très différente (cristaux où la liaison hydrogène semble responsable de la ferroélectricité ou cristaux à octaèdre d'oxygène) ou suivant les propriétés diélectriques de la phase non polaire que l'on peut détailler de la manière suivante. On s'appuie sur l'expression de la permittivité donnée par la loi de Curie Weiss qui est :

$$\epsilon_r = C / (T - T_c)$$

Où C est la constante de Curie, T_c la température de Curie ou de transition et T la température absolue. On peut alors distinguer deux classes de ferroélectriques suivant la valeur de C .

- Les matériaux pour lesquels $C \approx 10^3$, tels que les sels de La Rochelle, le phosphate de potassium, le sulfate de triglycine.
- Les matériaux pour lesquels $C \approx 10^5$, tels que $BaTiO_3$, $KNbO_3$ et $BaSrTiO_3$

Bien que la ferroélectricité fut découverte en 1921, ce n'est qu'à partir des trente dernières années et le développement des procédés de dépôt d'oxyde en couches minces que des recherches importantes sur ces types de matériaux ont été effectuées. De plus, l'étude assez récente des matériaux de type perovskite sous forme de couches minces a permis de trouver des propriétés très intéressantes en supraconductivité avec $Yb_2Cu_3O_7$, en ferromagnétisme avec $LaMnO_3$, en piézo et pyroélectricité, en électroptique et en ferroélectricité avec le $BaTiO_3$ et le $BaSrTiO_3$. Une grande partie de la recherche d'aujourd'hui consiste à étudier la croissance de ces oxydes sous forme de couches minces ($< \mu m$) et le moyen de les intégrer dans la technologie actuelle.

1.2.2 Principe de la polarisation [18].

La propriété intéressante d'un diélectrique est qu'il se polarise sous l'action d'un champ électrique. Ce phénomène permet d'augmenter le nombre de charges que l'on peut accumuler sur les armatures. Chez les ferroélectriques, cette polarisation est toujours présente même après l'annulation du champ électrique. Elle est représentée par un cycle d'hystérésis (Polarisation en fonction de la tension appliquée cf. figure 6) analogue à celui des ferromagnétiques (Aimantation en fonction du champ magnétique).

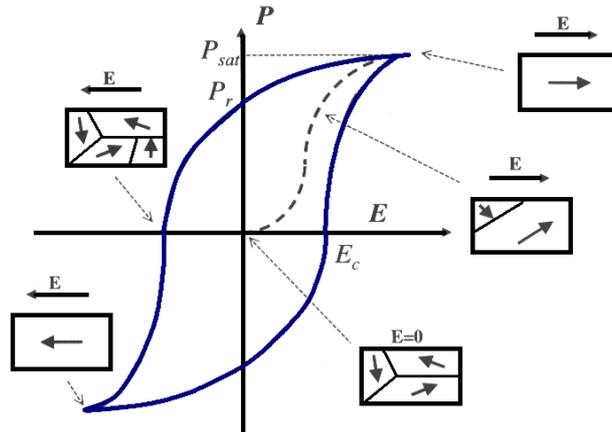


Figure 6 : Représentation de la polarisation en fonction du champ appliqué.

Néanmoins, dans un matériau, différents phénomènes de polarisation peuvent intervenir par différentes fréquences. Ces phénomènes de polarisation sont représentés sur le schéma de la figure 7. Dans le cas du matériau BSTO, les polarisations électroniques, ioniques et interfaciales sont prédominantes.

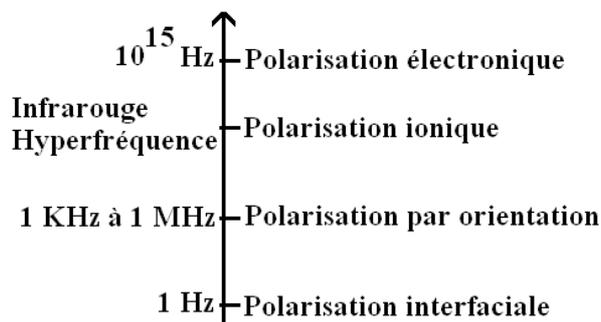


Figure 7: Les différents types de polarisation.

Les polarisations apparaissent à différentes fréquences car elles ont pour origines différents phénomènes.

La Polarisation électronique apparaît quand le centre de masse du noyau et du nuage électronique des atomes ne sont plus les mêmes.

La polarisation ionique apparaît quand le centre de masse des ions, Ba^{2+} Ti^{4+} (dans le cas du $BaTiO_3$) n'est pas le même que celui des ions O^{2-} .

La polarisation par orientation a lieu lorsque les molécules polaires d'un milieu vont chercher à aligner leur charge sous l'effet du champ électrique. C'est ce phénomène qui décrit le comportement des condensateurs électrochimiques.

La polarisation interfaciale est liée aux mouvements des charges électroniques libres à l'intérieur des grains de BSTO par exemple. Ces charges s'accumulent autour des défauts présents dans la structure comme les joints de grains. Chaque grain de matériau devient alors un dipôle où les charges s'accumulent sur les parois opposées de celui-ci.

Comme les polarisations varient en fonction de la fréquence, alors ses phénomènes sont plus ou moins efficaces en fonction de celle-ci. Cela signifie que ces phénomènes ne sont pas parfaits et sont en grande partie à l'origine des pertes dans le matériau. Du point de vue mathématique, la polarisation est liée à la caractéristique physique du matériau qu'est la susceptibilité diélectrique relative χ_r , à la constante diélectrique relative du vide ϵ_0 et au champ électrique appliqué E par l'expression : $P = \chi_r \cdot \epsilon_0 \cdot E$ avec $\chi_r = \epsilon_r - 1$. La susceptibilité diélectrique représente donc la facilité avec laquelle le matériau peut libérer une charge sous l'influence d'un champ électrique.

1.2.3 Cas du ferroélectrique $BaTiO_3$ [19].

La polarisation du matériau $BaTiO_3$ est en grande partie ionique. Elle est due à la somme des polarisations internes des dipôles contenus dans chacune de ses mailles. L'ensemble des mailles possédant la même polarisation est appelé **domaine**. Un matériau ferroélectrique possède plusieurs domaines pouvant être de polarisation différente voir opposée et être séparés par des « **parois de domaines** ». Cette structure sous forme de domaines n'est pas encore tout à fait comprise mais reste une constante pour tous les matériaux ferroélectriques. Elle est représentée sur la figure 8 suivante.

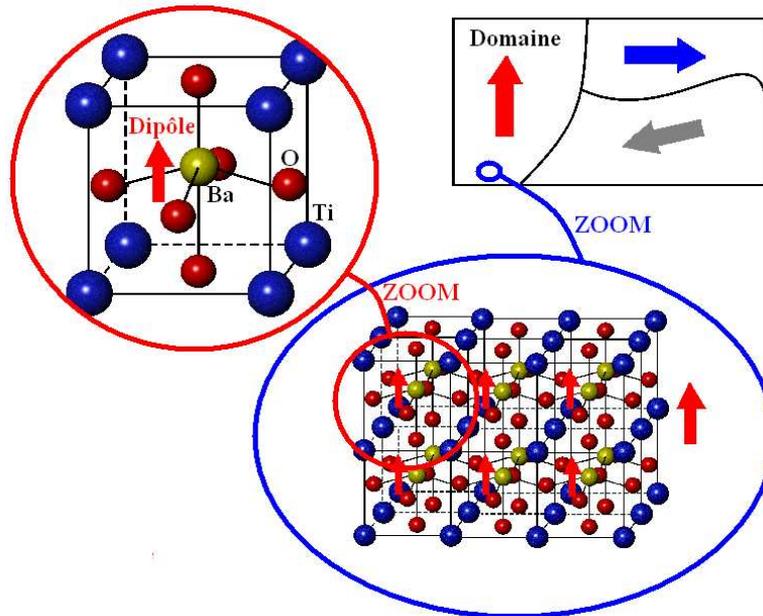


Figure 8: Représentation de la structure d'un ferroélectrique.

Suivant que l'on polarise la maille dans le sens de son épaisseur (axe c) ou celui de sa base (axes a et b), les mouvements des ions n'ont pas la même amplitude. Les propriétés diélectriques découlant de cette polarisation sont donc anisotropes et sont **maximales suivant l'axe c de la maille**.

Ce caractère ferroélectrique varie suivant la tension appliquée mais aussi avec la température et surtout, autour de sa température de Curie T_c . Si le matériau est chauffé au-dessus de sa température de Curie ou température de transition, sa polarisation spontanée disparaît, on dit alors que le matériau est dans son état paraélectrique.

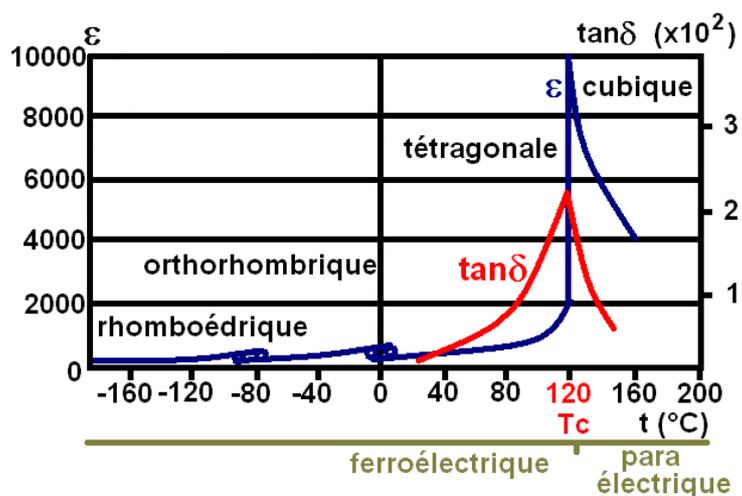


Figure 9: Evolution de la structure du BaTiO₃ et de ses propriétés diélectriques avec la température [19].

Si on refroidit le matériau en dessous de sa température de Curie, le caractère ferroélectrique réapparaît. Au passage à T_c , deux phénomènes sont remarquables dans le matériau. Premièrement, à cette transition, un pic très accentué de la constante diélectrique ϵ se manifeste. Deuxièmement, le matériau subit un changement de structure à cette température. Il passe dans un type de structure moins symétrique. Au changement de structure le matériau acquiert une élasticité maximale et il devient très facilement polarisable. Malheureusement, l'augmentation de la constante diélectrique s'accompagne de celle des pertes.

1.2.4 Choix du ferroélectrique $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$.

L'intérêt du $BaTiO_3$ est indéniable, mais malheureusement sa température de transition est de 120 °C, ce qui est trop élevé pour l'application de composants électroniques. Le dopage en strontium du $BaTiO_3$ a permis d'abaisser cette température de transition dans des gammes de 120 °C à -200 °C. Il est donc possible de trouver une composition de BSTO idéale pour chaque température d'étude souhaitée.

Outre l'importante constante diélectrique autour de sa température de transition, celle-ci varie en fonction de la tension appliquée. Pour les applications nécessitant un maximum de variation de cette constante en fonction de la tension, il est préférable d'utiliser une composition de BSTO telle que la température de transition soit au plus proche de la température de fonctionnement souhaitée [20,21].

Pour la réalisation de condensateurs variables contrôlés en tension, il est nécessaire de se libérer des problèmes d'instabilité diélectrique à la température de transition ou de polarisation rémanente dans le domaine ferroélectrique. Il est donc préférable de travailler dans la gamme de températures comprises entre 5 et 15 °C au-dessus de la température de Curie.

1.3 Le BSTO par ablation laser.

Depuis la découverte des ferroélectriques à grande constante diélectrique relative (>1000) tels que le $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, il a semblé intéressant d'étudier ces matériaux dans le but de les intégrer dans des systèmes hyperfréquences. Le principal avantage du BSTO sur les autres ferroélectriques est que l'on peut adapter la température de Curie du matériau en fonction de la proportion Baryum Strontium.

Les applications du $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ sous sa forme massive restent limitées. Depuis peu, la possibilité de déposer ce type de matériau sous forme de couches minces a relancé son intérêt surtout pour les applications hyperfréquences (DRAM, Dynamic Random Access Memory et NVFeRAM, Non Volatile ferroelectric Random Access Memory). L'ablation laser permet la cristallisation in situ de ces oxydes complexes. Elle est donc une des techniques de dépôt de films fins les plus prisées.

Le but de ce chapitre est d'exposer une grande partie des caractéristiques connues d'un tel composé. L'accent est mis sur le mode de croissance de ce matériau, sa structure cristallographique et son évolution surtout en ce qui concerne les dépôts réalisés par ablation laser.

1.3.1 La structure du $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$.

Le $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ est une perovskite donc une structure très sensible à sa concentration en oxygène et à ses proportions Baryum Strontium. La maille du composé $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_{3-\delta}$ donnée par la fiche *JCPDF n° 34-411* est de type cubique avec un paramètre de 3,965 Å à température ambiante pour un matériau massif. Mais cette structure change suivant la température, la concentration en Baryum x mais aussi fortement suivant la technique de dépôt en couches minces utilisée. Sous forme de films de faible épaisseur ($\leq \mu\text{m}$), la microstructure du dépôt est très fortement influencée par le substrat comme nous le verrons dans les prochains paragraphes. De plus, pour des proportions de Baryum $x > 0.5$ la maille est tétragonale alors qu'elle est cubique pour $x < 0.5$ [22]. La représentation typique d'une maille de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ est présentée par le schéma de figure 10.

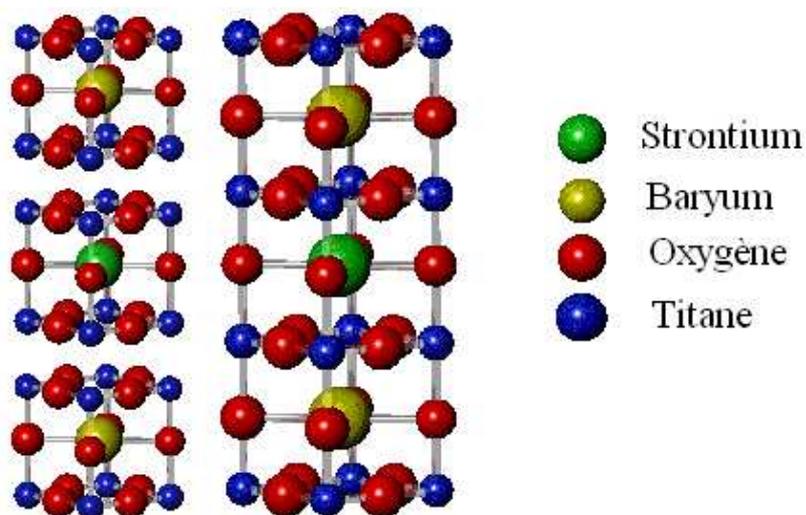


Figure 10: Représentation de la maille du BSTO.

C'est la somme de trois mailles perovskites, une de SrTiO_3 (cubique $a = 3,905 \text{ \AA}$ suivant la fiche JCPDF 35-734) et deux de BaTiO_3 (cubique $a = 4,031 \text{ \AA}$ suivant la fiche JCPDF n° 31-174), qui permettent d'obtenir la structure $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. Suivant la composition choisie, le matériau aura plus ou moins d'atomes de strontium substitués au baryum.

1.3.2 Structure en fonction de la composition.

Le dopage en strontium du BaTiO_3 a été envisagé pour abaisser la température de transition de ce composé et avoir l'avantage d'une importante constante diélectrique à une température choisie [23,24]. Il s'ensuit une évolution de cette température de transition en fonction du taux x de baryum du $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. La figure 11 représente l'évolution de la température de transition en fonction de la composition du BSTO.

Pour les études à température ambiante une composition de BSTO (2/3-1/3) est préférée car elle permet d'obtenir une température de transition de $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Par contre, pour une composition de (0,1-0,9) la température de transition devient égale à environ $-200 \text{ }^\circ\text{C}$ (\approx température de liquéfaction de l'azote liquide) [22].

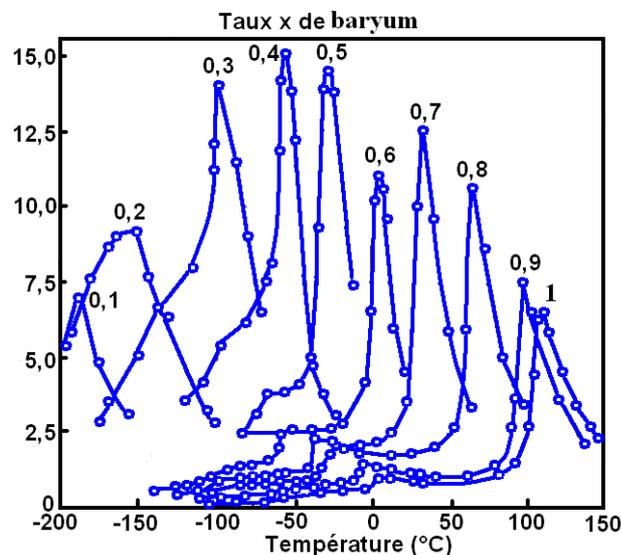


Figure 11: Evolution de la température de transition de BSTO en fonction du taux en baryum [25].

1.3.3 Structure en fonction de la température.

Tout comme le BaTiO_3 , la structure du $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ évolue en fonction de sa température et notamment autour de la température de Curie T_c . Au-dessus de sa température de Curie (environ 5°C pour le $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$) le composé se trouve sous forme cubique. Il est alors dans un état paraélectrique donc sans aucune des caractéristiques ferroélectriques (cycle de polarisation en fonction du champ électrique appliqué).

Au passage à sa température de Curie T_c la maille du composé devient légèrement tétragonale : c'est-à-dire qu'elle est soumise à de légères forces en compression dues à la contraction du film. C'est à ce moment que l'énergie élastique du film est la plus élevée et que sa constante diélectrique augmente fortement. On observe réellement un pic de constante diélectrique ϵ pour cette température exactement comme pour le cas du BaTiO_3 (cf. figure 12).

On passe donc en dessous de la température de Curie de l'état paraélectrique à l'état ferroélectrique. Plus on baisse la température et plus la maille est tétragonale et plus le matériau devient ferroélectrique jusqu'à un autre changement de structure cristalline (passage de la structure tétragonale à la structure rhomboédrique). Quand on s'éloigne de la température de Curie, la constante diélectrique ϵ baisse car l'énergie élastique du matériau chute avec l'augmentation des contraintes dans le film. Tout ceci peut être résumé par le schéma de la figure 12 suivante.

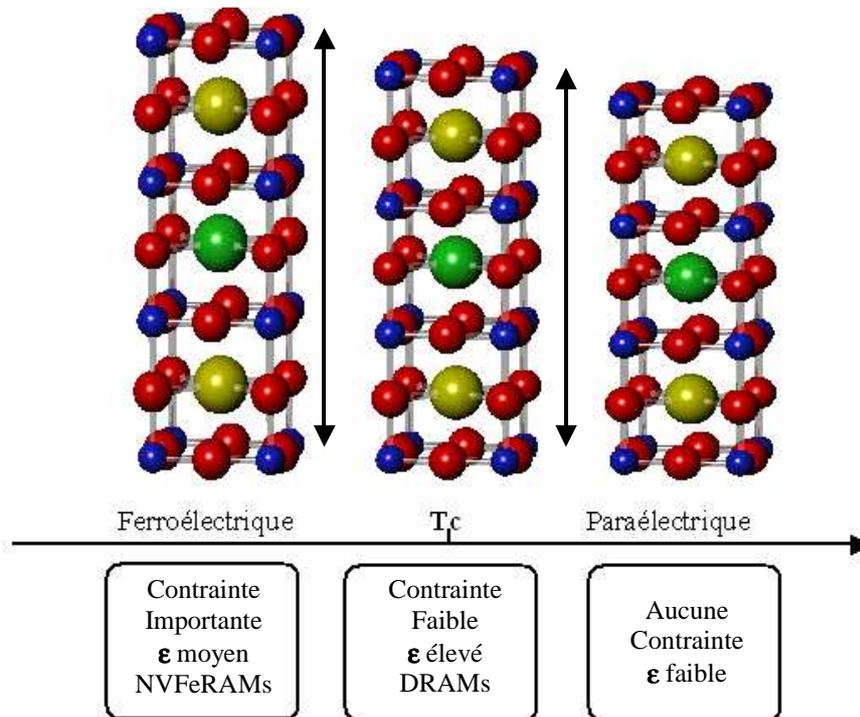


Figure 12: Evolution de la structure autour de la température de transition.

Suivant les applications visées en hyperfréquences, il est nécessaire de se placer dans le domaine de contrainte adéquat qui est fonction de la température de transition donc de la proportion baryum strontium.

1.3.4 Structure en fonction des contraintes lors du dépôt.

L'étude des contraintes dans les films minces de BSTO est un problème complexe car il est très difficile de déterminer, de manière certaine, l'état de contrainte du film au voisinage de la température de Curie. En effet, celui-ci dépend de la technique de dépôt et du substrat utilisé [26-29].

Lors du dépôt de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ par ablation laser sur un substrat de type MgO monocristallin plusieurs contraintes entrent en jeu. Premièrement, le désaccord de mailles entre le substrat et les premières couches du film (entre 6 et 8 % pour le MgO) entraîne une contrainte en tension du film à l'interface car la maille de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (3,965 Å pour la fiche JCPDF n° 34-411) est plus petite que celle du MgO ($a = 4,211$ Å pour la fiche JCPDF n° 45-946). Deuxièmement, la température de dépôt par PLD de ce matériau est supérieure à 600°C et comme le coefficient de dilatation thermique de $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ est inférieur à celui de $13,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour MgO, lors du refroidissement, des contraintes en

compression vont apparaître. Le schéma des contraintes d'un film de BSTO sur MgO peut alors être représenté comme sur la figure 13.

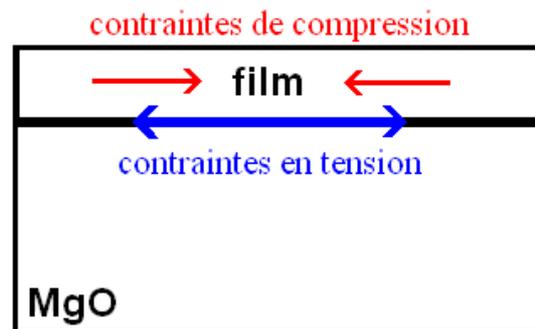


Figure 13: Etat des contraintes d'un film de BSTO sur le substrat MgO.

Le film va donc se trouver dans un état particulier soumis à deux forces opposées dans l'épaisseur qui vont fortement influencer la microstructure de la couche.

Un film de BSTO déposé sur MgO se trouve donc sous un état de légère compression. Suivant la majorité des auteurs, quand le film est parfaitement relaxé ou légèrement sous contrainte, sa maille est parfaitement cubique et les valeurs de ϵ observées sont alors très importantes [30].

Quoi qu'il en soit, savoir si le film est en compression à sa température de transition est difficile à déterminer. C'est en tout cas, à ce moment que s'opère un équilibre entre les contraintes en tension dans le plan dues au désaccord de mailles et celles en compression dues au refroidissement. A T_c , l'énergie élastique du film augmente fortement et donc les dipôles peuvent se polariser très facilement.

En fait l'état de contrainte de la couche peut varier suivant plusieurs points :

- La proportion x de Baryum par rapport au strontium dans $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$. Plus on incorpore de strontium et plus la maille est petite.
- Le substrat utilisé, car la différence de taille entre la maille de celui-ci et celle de la couche ainsi que leur différence de coefficients de dilatation engendrent des contraintes dans le film.
- Le taux d'oxygène δ dans $Ba_xSr_{1-x}TiO_{3-\delta}$ car plus δ est grand et plus le nombre de lacunes d'oxygène est élevé et plus le volume de la maille augmente. Ceci est précisé dans le paragraphe suivant.

1.3.5 Structure en fonction de la pression d'oxygène.

Le $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ est une perovskite donc c'est une structure très sensible aux lacunes d'oxygène et de plus, sa composition varie suivant la technique et les conditions de dépôt utilisées. On a donc, en fait, un composé de type $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-\delta}$ où δ représente le degré de sous oxygénation de la maille. Ce paramètre est important car l'insertion dans le film de lacunes d'oxygène influe sur plusieurs points tels que le nombre de charges dans le matériau, la constante diélectrique et le paramètre de maille de la structure.

En effet, plus le nombre de lacunes d'oxygène est important dans le matériau, plus l'interaction Coulombienne entre les deux atomes plus proches voisins (cation et anion) est faible et donc plus la maille devient élastique [31]. Comme pour la proportion de Baryum-Strontium, le taux d'oxygène δ va modérément déplacer la valeur de la température de Curie du composé. D'une manière générale, plus δ va être important, plus la maille va accroître son volume et plus la température de Curie du composé va augmenter.

1.3.6 La croissance du $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ par ablation laser.

Le mode de croissance d'un tel composé par ablation laser a été étudié par de nombreux auteurs [32,33]. Le $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ est un oxyde qu'il faut faire croître de façon épitaxié sur un substrat de nature oxyde de préférence et adapté aux applications envisagées. Le MgO , le LaAlO_3 et le SrTiO_3 sont les substrats les plus appropriés et donc les plus utilisés.

Le plus grand nombre d'auteurs a pourtant choisi de déposer les films de BSTO sur des substrats métalliques comme le platine de façon à caractériser cristallographiquement et diélectriquement le matériau [34,4].

Mais il convient aussi de déposer les films diélectriques sur des électrodes oxydes de bonnes qualités. Celles-ci supportent plus aisément les conditions imposées par la technique de dépôt et permettent d'obtenir et de caractériser des films de BSTO fortement épitaxiés.

Malgré la diversité des substrats employés, le mode de croissance du matériau BSTO ne diffère pas énormément, surtout pour les auteurs cherchant à obtenir des degrés élevés de cristallisation des films. En PLD, la croissance du BSTO généralement rencontrée sur la majorité des substrats est sous forme d'îlots 2D. Les films d'épaisseur d'environ 500 nm étudiés présentent donc une croissance colonnaire mono-orientée (001) pour des températures de 600 °C ou plus.

Plus la température est élevée, plus les domaines mono-orientés grossissent et plus les parois où se relâchent les contraintes sont fines. Ces parois de domaines prennent naissance sur des défauts liés le plus souvent au substrat tels que les désaccords de mailles ou à des défauts de son état de surface comme, par exemple, les marches. Le schéma de la figure 14 peut représenter la croissance colonnaire d'un film de BSTO sur un substrat de type MgO.

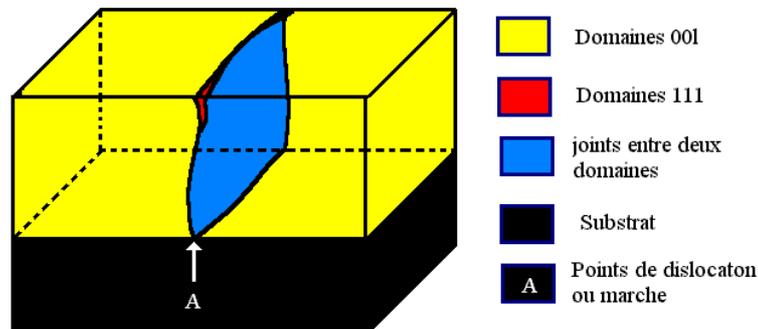


Figure 14: Représentation de la croissance d'un film de BSTO sur un substrat de type MgO.

La création de parois de domaine permet de relâcher les contraintes du matériau. Celles-ci ne sont pas figées et peuvent évoluer en fonction des variations de la structure du matériau et de son environnement. Cette croissance sous forme de grands domaines est fréquemment retrouvée en ablation laser quand la température de dépôt est assez élevée (> 600 °C). C'est même une croissance typique des matériaux ferroélectriques déposés en couches minces [35,36].

1.3.7 Caractéristiques diélectriques du BSTO.

Plusieurs caractéristiques diélectriques sont analysées pour ce matériau telles que la constante diélectrique ϵ en fonction de la température ou du champ appliqué, les pertes diélectriques $\tan \delta$, l'accordabilité du matériau en fonction de champ appliqué et le cycle d'hystérésis en fonction du champ appliqué. Les techniques de caractérisation du BSTO sous forme massive s'adaptent très difficilement à des films minces réalisés sur des substrats oxydes ou métalliques. De plus l'origine de la polarisation du BSTO lui confère un caractère anisotrope. Le contrôle de son orientation cristalline par rapport à la position des électrodes devient primordial lors de la caractérisation diélectrique du film.

L'étude des caractéristiques diélectriques de telles couches peut alors s'opérer de deux façons différentes avec pour chacune d'elles certaines contraintes.

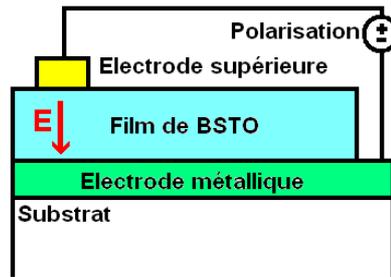


Figure 15: Schéma d'un condensateur type vertical.

Premièrement, il est possible de déposer les couches ferroélectriques sur une électrode métallique ou oxyde de façon à réaliser un condensateur de type verticale [37,38] (cf. figure 15). Le ferroélectrique se trouve donc placé entre les deux électrodes. Le problème majeur est de trouver l'électrode résistante aux conditions de dépôt du film et facilitant une bonne épitaxie de celui-ci. C'est pour cela que la réalisation de condensateurs verticales permettant la caractérisation de couches très fortement mono-orientées est très difficile. Les électrodes métalliques ne permettent pas une bonne orientation des couches ferroélectriques et ne supportent pas en général des températures de dépôts supérieures à 700 °C sous atmosphère oxydante. L'insertion d'électrodes oxydes telles que RuO_2 ou $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ semble mieux convenir à condition de pouvoir réaliser des bicouches $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ hétéroépitiés dans le sens de l'épaisseur en gardant une bonne qualité d'interface. En référence, les films de BSTO déposés par ablation laser sur Platine par S.Saha et Al [11] ont présenté des constantes diélectriques de 467 pour des tangentes de pertes de 0,02 et les films de Y.A.Boikov et Al [39] déposés sur YBCO présentent des constantes diélectriques de 400.

Deuxièmement, on étudie les couches de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ déposées sur le substrat non conducteur. La possibilité d'utiliser des substrats oxydes mieux adaptés par leur paramètre de maille que les électrodes conductrices permet la croissance du BSTO dans de meilleures conditions.

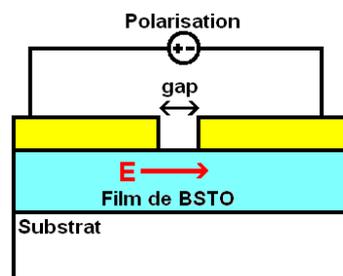


Figure 16: Schéma d'un condensateur horizontal.

Les analyses diélectriques sont possibles en réalisant un condensateur horizontal interdigité sur la surface du film (cf. figure 16). Mais cette technique ne permet pas la caractérisation d'un matériau épitaxié (001) dans le sens de son épaisseur où ses propriétés sont optimales [40]. Malgré ceci, on observe des propriétés diélectriques en moyenne meilleures dans ce cas de figure, $\epsilon > 1500$ pour W.Chang et Al [27] et $\epsilon > 2000$ pour C.L.Chen et Al [32], M.Jain et Al [41] et C.M.Carlson et Al [42]. Le gap entre les électrodes, plus important dans le cas de condensateurs interdigités, et la géométrie du condensateur ainsi réalisé permet d'effacer l'effet des interfaces et d'expliquer l'amélioration des valeurs observées.

Une autre technique plus appropriée pour l'étude dans le sens de l'épaisseur de couches très structurées est la résonance des couches en cavité hyperfréquence. C'est pour cela qu'un système de caractérisation hyperfréquence basé sur une méthode de perturbation d'une onde électromagnétique en cavité résonante a été réalisé à l'IRCOM. Elle permet de déterminer la constante diélectrique des couches de BSTO sur MgO à température ambiante. Avec une méthode similaire, M.W.Cole et Al ont présentés des films de BSTO (2/3-1/3) déposés par voie chimique avec des constantes diélectriques de 406 à 10 GHz [43].

L'avantage des ferroélectriques de ce type est la variation de la constante diélectrique en fonction du champ appliqué entre les armatures. On appelle alors accordabilité du système la variation de la capacité du condensateur réalisé pour un champ donné. L'accordabilité A exprimée en pourcent est donnée par la formule :

$$A(\%) = [C(E_{\max}) - C(0)] / C(0)$$

Avec $C(E_{\max})$ la valeur de la capacité sous le champ électrique maximal utilisé

$C(0)$ la valeur de la capacité sous champ nul

Si l'on considère que la variation de la capacité est liée à la variation de la permittivité du matériau sous l'influence du champ électrique alors :

$$A(\%) = [\epsilon(E_{\max}) - \epsilon(0)] / \epsilon(0)$$

Selon B. Su et Al. [122] l'accordabilité de leurs films de BSTO ($x = 0,5$) est d'environ 20 % sous des champs de 2 kV/mm.

Suivant les techniques de dépôts utilisées, la microstructure des couches obtenues varie fortement ce qui change leurs caractéristiques diélectriques. Les valeurs de constante diélectrique ϵ et de tangente de pertes $\tan \delta$ différent suivant la méthode de caractérisation

utilisée pour une composition, une température et une fréquence données. Il devient donc difficile de comparer la qualité de ces films entre les différents auteurs.

1.4 Conclusion

Les dépôts de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ en couches minces ne sont apparus intéressants que depuis une trentaine d'années pour les applications hyperfréquences demandant des propriétés diélectriques de plus en plus élevées dans des volumes de plus en plus petits.

Le caractère anisotrope du matériau nécessite d'obtenir des films fortement cristallisés et orientés pour bénéficier de caractéristiques diélectriques avantageuses.

Parmi les méthodes de dépôts en couches minces, l'ablation laser semble être l'outil adéquat pour faire croître ces matériaux de façon épitaxiée sur différents substrats présentant même des désaccords de mailles relativement importants (environ 6 % pour le MgO). De plus avec cette méthode, certains auteurs ont réalisé des oxydes ferroélectriques sur des oxydes conducteurs ou supraconducteurs. Ceci a permis la caractérisation de couches sous forme de condensateurs verticaux en gardant une forte mono-orientation des films diélectriques.

La microstructure d'un tel composé réalisé en couche mince, est différente de celle obtenue pour un matériau massif surtout à cause des contraintes engendrées par le substrat. Les caractéristiques diélectriques du $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-\delta}$ sont liées à sa microstructure et donc à sa proportion en baryum x ainsi qu'au taux d'oxygénation δ de ses mailles, surtout pour des films réalisés en ablation laser. De ces deux paramètres et des conditions de dépôt découlent l'état de contrainte de la couche et la valeur de sa température de transition T_c ainsi que ses caractéristiques diélectriques.

De part sa nature d'oxyde et sa complexité de composition, le $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ n'est pas un matériau facile à déposer épitaxialement en couches minces et il n'est donc pas aisé à caractériser du point de vue diélectrique.

2 Les électrodes.

2.1 Choix de l'électrode.

Comme cela a été rappelé dans les chapitres précédents, les propriétés diélectriques du BSTO sont fortement liées à sa microstructure et à son orientation par rapport au plan du substrat. L'ablation laser permet la réalisation de films parfaitement orientés perpendiculairement au plan pour différents substrats. Donc pour caractériser de façon efficace les films mono-orientés, l'utilisation d'électrodes conductrices est nécessaire mais celles-ci doivent permettre la croissance parfaite du film diélectrique. Elles doivent favoriser au mieux la croissance du film grâce à un bon accord de mailles et être suffisamment bonnes conductrices aux températures d'étude.

Trouver l'électrode idéale n'est pas simple et les procédés de réalisation des films, notamment l'ablation laser, imposent des conditions de dépôt à des températures supérieures à 600°C sous atmosphère oxydante. Dans de telles conditions, aucune électrode métallique ne résiste en permettant une hétéroépitaxie des films diélectriques. On se tourne donc vers des électrodes de type oxyde telles que l'oxyde conducteur RuO₂, le ferromagnétique LaSrCoO₃ qui sont des conducteurs relativement bons à température ambiante. Dans le tableau 4, les propriétés des principaux oxydes susceptibles de servir d'électrode sont présentées.

Matériau	Sr(Ti _{1-x} Nb _x)O _y	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	RuO ₂	TiN	La _{0,5} Sr _{0,5} CoO ₃	SrRuO ₃	IrO ₂	
Résistivité à 25°C (μΩ.cm)	x=5% 30	30% <100	300	37	40	90	300	42
Paramètre de maille (Å)	3,93	3,98	3,85	4,49	4,2	3,83	-	4,51

Tableau 4 : Tableau comparatif de différents oxydes conducteurs [44].

L'objectif principal de ce travail est la réalisation d'un condensateur variable contrôlé en tension, fonctionnant à basse température (77 K) et dont la gamme de fréquence d'utilisation est dans le domaine du gigahertz. Il est utile de trouver une électrode de type oxyde dont le paramètre de maille s'approche de celui du BSTO (0,1-0,9) ($a \approx 3,91 \text{ \AA}$) et qui soit suffisamment bonne conductrice dans le domaine de température d'étude envisagé. Le supraconducteur Y₁Ba₂Cu₃O₇ dont la température critique est de l'ordre de 92 K et son

désaccord de mailles d'environ 1,5 % avec le BSTO (0,1-0,9) paraît être le matériau idéal. Dans son état supraconducteur ce matériau présente de très faibles pertes électriques en hyperfréquence. De plus la faible résistance de surface de ce matériau permet un gain important sur les pertes d'insertion des dispositifs. Cet oxyde est donc choisi dans le but de réaliser les électrodes conductrices du condensateur variable contrôlé en tension. Dans la suite de ce chapitre, les propriétés cristallographiques et électriques de l'YBCO sont présentées.

2.2 Le supraconducteur $Y_1Ba_2Cu_3O_7$.

2.2.1 Introduction

La supraconductivité a été découverte en 1911 par Gilles Holst, élève de H.K. Onnes qui travaillait sur la conductivité du mercure à la température de liquéfaction de l'hélium liquide. Il découvrit que la résistivité du mercure s'annule en dessous de 4,15 K.

Ce n'est ensuite qu'à partir de 1986 et la réalisation d'oxydes mélangeant du lanthane, du baryum, du cuivre et du strontium que la recherche va littéralement exploser. En effet, en février 1987, la découverte d'un supraconducteur au-delà de la température de l'azote liquide va relancer l'intérêt scientifique de ces matériaux dans le monde entier. Il s'agit de la découverte de la supraconductivité de l'oxyde d'yttrium baryum cuivre $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ en dessous de 92 K. Par la suite, d'autres composés oxydes à plus haute température ont été découverts mais, ils restent moins stables et difficilement synthétisables. Sur la figure 17, l'historique de l'évolution de la température critique des supraconducteurs avec le temps est représenté.

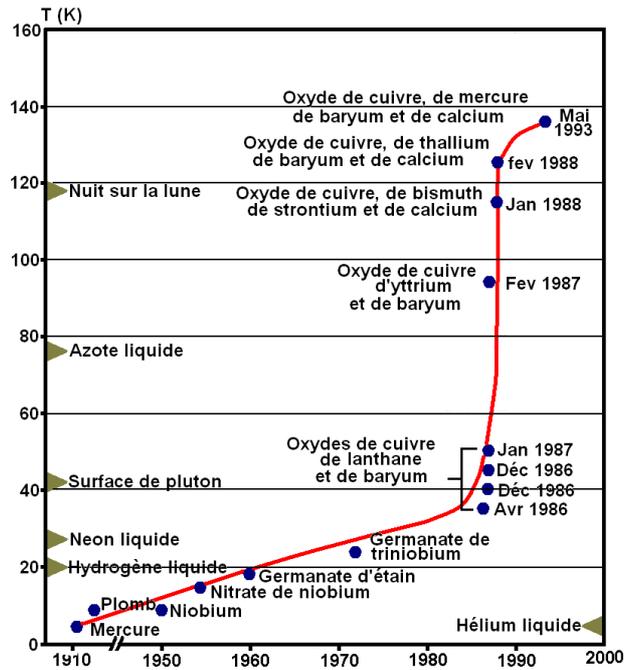


Figure 17: Historique de l'évolution de la température critique des supraconducteurs avec le temps.

Les dépôts d'oxydes d'YBaCuO sur substrat MgO par PLD ont été étudiés par C.Champeaux au cours de sa thèse en 1992 au sein même du SPCTS [5]. Le procédé de réalisation de films minces (≈ 300 nm) de ce supraconducteur par ablation laser de manière fiable et reproductible a ainsi été déterminé. En s'appuyant sur ces études, des films d'YBaCuO pouvant réaliser les électrodes conductrices du condensateur contrôlé en tension ont été déposés sur substrats mono-cristallins de MgO. Dans le dernier paragraphe de ce chapitre, les caractéristiques cristallographiques et diélectriques des films obtenus en PLD à Limoges sont présentées.

2.2.2 Rappel sur la supraconductivité.

Même si l'étude du composé YBaCuO n'est pas le sujet prioritaire, il est indispensable de connaître parfaitement les paramètres cristallographiques ainsi que l'état de surface des films réalisés. Ces deux paramètres sont primordiaux pour la réalisation d'une structure ferroélectrique-supraconducteur de bonne qualité.

2.2.2.1 La maille du YBaCuO

La structure du composé $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ est orthorhombique, de paramètre $a = 3,82 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$ et $c = 11,68 \text{ \AA}$. La technique d'ablation laser entraîne une sous-oxygénation du

matériau représenté par δ qu'il faut garder le plus faible possible pour obtenir des films de bonne qualité. La maille de l'YBCO peut être représentée par une alternance de plan CuO/BaO/CuO₂/Y/CuO₂/BaO/CuO comme sur la figure 18.

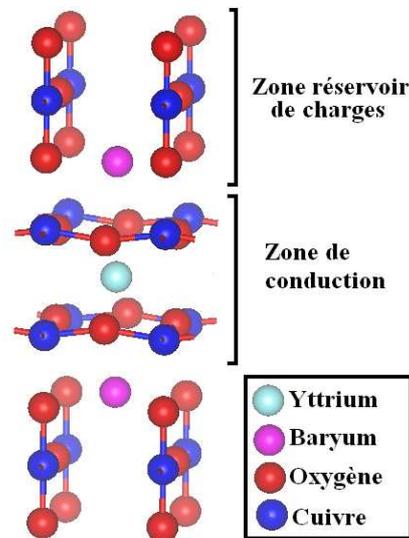


Figure 18: Représentation de la maille du supraconducteur $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

C'est sa structure qui confère toute la particularité de ce composé. L'atome d'Yttrium coincé entre les deux plans CuO₂ forme la ligne de conduction de la maille. Cette zone est séparée par deux blocs (BaO/CuO) qui sont des réservoirs de porteurs de charges. Quand δ est compris entre 0 et 0.4, alors l'oxygénation est suffisante pour permettre la supraconductivité dans les couches à des températures inférieures à 92 K.

La théorie expliquant le phénomène de supraconductivité dans les oxydes reste complexe et n'est pas encore totalement comprise. L'hypothèse la plus fréquemment utilisée pour expliquer ce phénomène est celle faite par Bardeen, Cooper et Schrieffer en 1957.

2.2.2.2 La théorie Bardeen Cooper Schrieffer (BCS).

BCS suggèrent que l'effet supraconducteur provient du couplage entre deux électrons dans la ligne de conduction. Le positionnement de trous sur les orbitales atomiques des oxygènes des plans CuO₂ permet, quand la température est suffisamment basse, ce couplage et la conduction sans pertes des électrons. Ce couplage *contre nature* appelé paire de Cooper est possible grâce à la déformation locale du réseau sur les plans CuO₂ et à la baisse de l'agitation thermique du cristal.

2.2.2.3 L'effet Meissner.

L'effet Meissner est la deuxième caractéristique remarquable de ce composé. En effet, dans son état supraconducteur, ce matériau est totalement imperméable au champ magnétique. L'effet le plus spectaculaire est la lévitation d'un aimant posé sur une cible YBaCuO refroidie dans de l'azote liquide comme sur la figure 19. Dans son état supraconducteur le champ magnétique créé par l'aimant ne peut plus pénétrer dans le matériau. Il se trouve repoussé comme si on lui opposait un champ magnétique inverse avec un autre aimant de polarité opposée. Ce phénomène est du diamagnétisme parfait.



Figure 19: Lévitation d'un aimant sur une cible d'YBCO plongée dans l'azote liquide.

2.2.3 Etude des couches d'YBCO obtenues sur MgO.

Afin de déterminer les caractéristiques des films YBCO que nous réalisons sur MgO, des analyses ont été réalisées ex situ par diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$), mesure de résistivité quatre pointes en température, MEB et in situ RHEED. Toutes ces techniques sont décrites au cours du prochain chapitre.

Dans des conditions de dépôt d'ablation laser précises ($t^\circ = 790^\circ\text{C}$, $P_{\text{dépôt}} = 0,3$ mbar), des films fins d' $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ d'environ 300 nm sont obtenus de façon fiable et reproductible. La très bonne qualité cristallographique a été observée par diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$) de la figure 20.

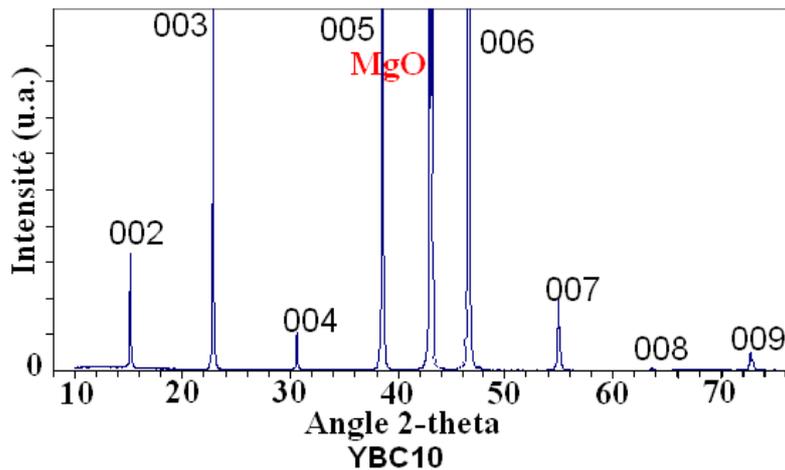


Figure 20: Spectre de diffraction X ($\theta, 2\theta$) d'un film de 300 nm d'YBCO sur MgO.

Des films contenant très peu de défauts et donc proches d'un monocristal sont obtenus malgré le désaccord de mailles de 8 % avec le substrat MgO. L'interface film-substrat de ce type de couche est très nette car elle se fait sur une dizaine de monocouches atomiques comme le montre l'image MET en section transverse de la figure 21 a). Les défauts majeurs de ces couches sont l'implantation de gouttelettes liée au procédé d'ablation laser lui-même et surtout les problèmes de coalescence du film qui entraînent la formation de trous ou d'îlots et donc d'une rugosité importante [45,46].

La structure de telles couches est assimilée à un quasi-monocristal et l'analyse MEB des films montrent leur bonne qualité de surface (cf. figure 21 b).

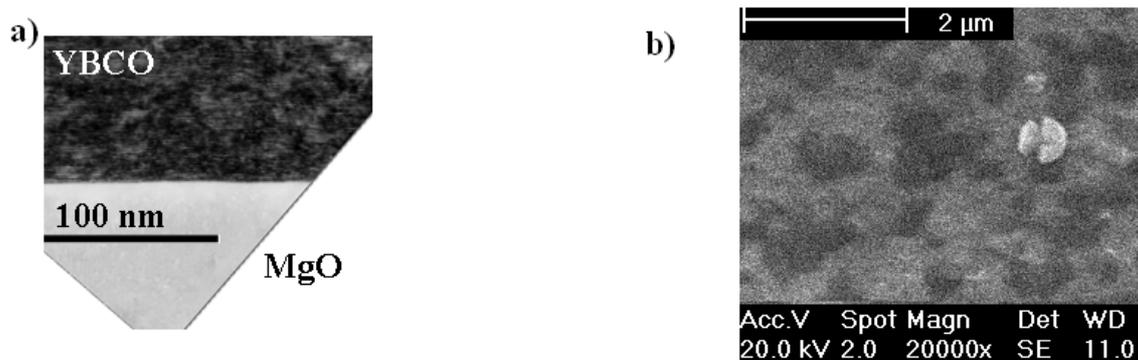


Figure 21: Clichés a) MET en coupe transverse et b) MEB de la surface, d'un film de 300 nm d'YBCO sur MgO.

La surface des films est donc relativement lisse et uniforme. Les différences de couleur observées sur la figure 21 b) sont liées à de faibles variations en épaisseur. Ces variations sont dues aux différents types de croissance à la surface du film. Dans la littérature

la croissance de ce type de films réalisés par ablation laser est assimilée à une croissance en îlots qui confère à ce matériau une croissance 3D, dans le plan et perpendiculairement au plan du substrat. Mais en agissant sur les paramètres de dépôt, on favorise la croissance de l'oxyde suivant l'axe perpendiculaire au substrat c^\perp [47]. La croissance peut alors être assimilée à une croissance en îlots 2D proche d'une croissance idéale couche par couche. Si les conditions ne sont pas tout à fait optimales, il reste une faible cristallisation dans le plan qui crée les imperfections en épaisseurs observées. On obtient donc un film composé de petites inclusions orientées a ou b dans une matrice orientée c^\perp [48].

De l'état de surface des films obtenus, dépend la qualité de l'interface électrode inférieure-diélectrique. Actuellement, des films d'YBCO de bonne qualité électrique sont réalisés par différentes techniques, mais la majorité des auteurs n'obtiennent pas la qualité de surface suffisante pour la création d'électrodes compatibles avec la réalisation de microsystemes [49]. Il s'en suit une recherche sur les procédés permettant l'amélioration de l'état de surface des films d'YBCO [50,51,52].

La rugosité des films obtenus causée par les gouttelettes, les trous ou les îlots peut atteindre la dizaine de nanomètres [39,53]. Pourtant, pour les conditions de dépôt décrites précédemment et une excellente qualité de cibles, des films de 300 nm d'YBCO sont obtenus sur MgO et présentent une rugosité inférieure au nanomètre. Le cliché de diffraction RHEED de la figure 22 a) montre l'apparition de traits verticaux qui ne sont observables que dans le cas où l'état de surface est quasi idéal (rugosité < nm) [54,55].

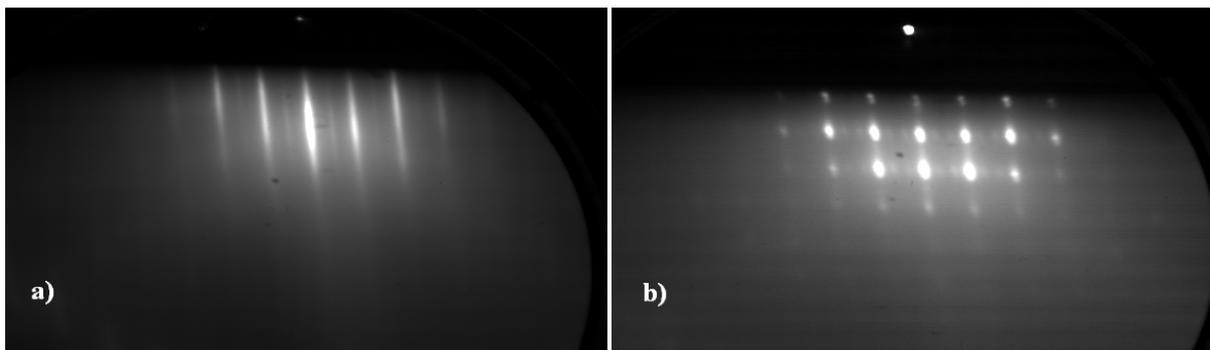


Figure 22: Cliché de diffraction RHEED d'un film de 300 nm d'YBCO sur MgO pour a) un film réalisé dans les conditions optimales et b) réalisé avec une cible rugueuse.

Cette qualité de film d'YBaCuO est obtenue sur MgO pour des conditions très bien définies de dépôt. Si les conditions de dépôt ne sont pas optimales ou si l'on fait un retraitement du film alors la qualité de surface du film s'en trouve dégradée. La figure 22 b)

montre le cliché RHEED d'un film d'YBCO réalisé dans des conditions s'écartant légèrement de l'optimal. La rugosité devient alors légèrement supérieure au nanomètre.

Du point de vue électrique, les films analysés en mesure de résistivité à basse température ont tous montré un caractère supraconducteur pour des températures inférieures à 87 K. La mesure de résistivité quatre points à basse température est décrite dans le prochain chapitre et le résultat obtenu sur un film de 300 nm sur MgO est donné sur la figure 23.

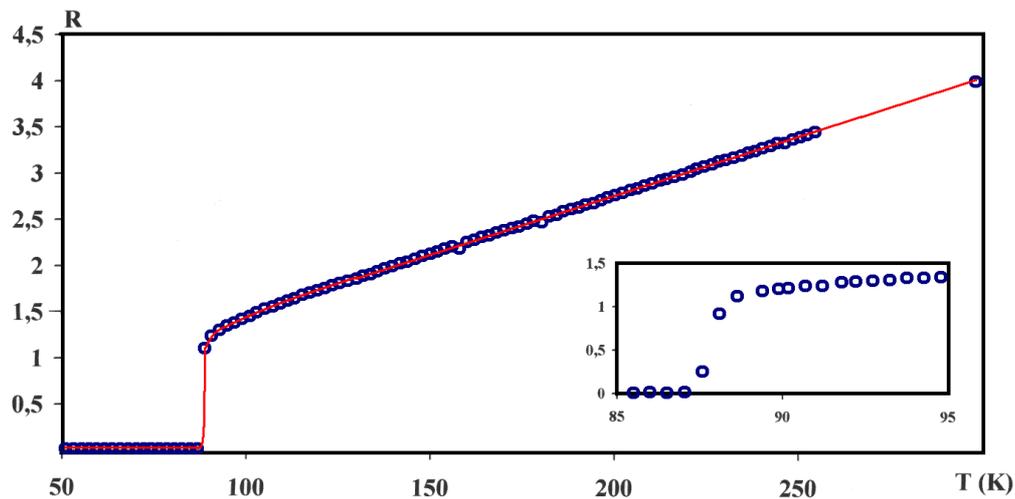


Figure 23: Mesure de résistivité en température d'un film de 300 nm d'YBCO déposé sur MgO.

Nous avons trouvé que la résistivité à température ambiante de films parfaitement orientés est de 0,294 mΩ.cm. Les films présentent des résistances de surface R_s de 3,8 mΩ à 10 GHz et 77 K, alors que dans les mêmes conditions le cuivre obtient une R_s de 11 mΩ [5].

2.3 Conclusion

Ce sont donc les films décrits précédemment qui servent d'électrodes inférieures lors de la réalisation des condensateurs variables contrôlés en tension. Ils sont la base lors de la réalisation des couches ferroélectriques.

Les avantages d'utiliser ces électrodes surtout à basse température sont indéniables. Les films de bonne qualité cristallographique d'YBCO sont obtenus par PLD sur un substrat MgO et sont supraconducteurs à des températures inférieures à 87 K. Avec son désaccord de mailles de l'ordre de 1,5 % avec le composé BSTO (0,1 ;0,9) et une rugosité faible, les films d'YBCO font donc une couche de départ relativement adaptée à la croissance du composé BSTO. De plus, du fait de sa structure terminée par des plans BaO/CuO elle semble convenir

pour une bonne accroche des plans BaO du BSTO. De plus du point de vue diélectrique, l'YBCO présente des pertes très faibles dans le domaine RF pour les températures inférieures à 90 K.

L'inconvénient majeur de ces films reste l'état de surface de ceux-ci. Il est indispensable d'avoir des conditions de dépôt parfaitement optimisée, aussi bien au niveau du procédé d'élaboration qu'à celui de la qualité des cibles, pour éviter la présence de défauts liés aux problèmes de coalescence du film et une rugosité trop importante.

Deuxième chapitre
Techniques expérimentales

1 L'ablation laser.

1.1 introduction

C'est en 1965 que les premiers dépôts par ablation laser ou PLD (Pulsed Laser Deposition) ont été réalisés par Smith et Turner. Le principe de cette technique est simple car il s'agit de focaliser un faisceau laser avec une certaine fluence sur une cible massive du matériau que l'on veut déposer et de placer un substrat chauffé ou non en face de l'impact laser (cf. figure 24). Au contact du faisceau laser la cible va s'évaporer pour donner un nuage de matière qui vient se déposer sur le substrat placé en vis à vis. Si le principe du procédé n'est pas compliqué, il en est tout autrement de toutes les interactions laser-cible et matière éjectée-substrat qui découlent d'un tel procédé.

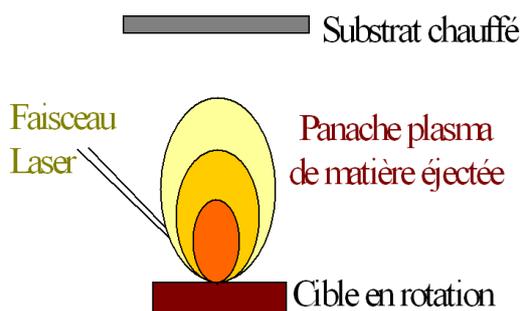


Figure 24: Principe de l'ablation laser.

L'ablation laser a longtemps été délaissée à cause de l'inefficacité des premiers lasers. Ce n'est qu'à la fin des années 80 et la découverte des qualités exceptionnelles de certains oxydes complexes, comme la supraconductivité dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, qu'un nouvel élan a été donné pour cette technique. La conservation de la stœchiométrie de la cible, l'importance de l'énergie des particules lors du dépôt et la cristallisation in situ des couches obtenues font que la PLD reste inégalée pour la qualité des films minces obtenus en terme de cristallisation et de propriétés.

Pourtant l'ablation laser ne reste que le jouet des scientifiques et a du mal à s'implanter dans le monde industriel du fait que, l'homogénéité des dépôts sur des substrats chauffés n'est réalisable que sur des dimensions de l'ordre de 1 à 2 cm^2 . La cinétique du

panache plasma sous atmosphère oxydante limite la section homogène intéressante de celui-ci. Actuellement, des techniques sont développées pour résoudre ce problème et permettre l'intégration de la PLD dans le monde industriel.

Dans la suite de ce chapitre, sont présentés le principe ainsi que le matériel permettant de réaliser le dépôt de films minces par l'ablation laser d'une cible massive.

1.2 Principe [56].

Tout le processus d'ablation laser peut être décrit suivant quatre grandes étapes [57]:

- L'interaction photon laser-cible.
- La formation du panache plasma.
- L'expansion du panache
- L'interaction panache plasma-substrat.

1.2.1 L'interaction photon laser-cible.

L'interaction laser-matériau est complexe car elle dépend de différents paramètres comme :

- La nature et l'état de surface de la cible (propriétés optiques, thermiques, ...).
- La fluence du laser F .

Elle est égale à : $F = E / S$

Où E est l'énergie mesurée avec un calorimètre (joules) et S est la surface de l'impact.

- La longueur d'onde du laser.
- La durée d'irradiation.
- La nature et la pression de l'atmosphère dans laquelle s'effectue l'ablation.

De plus, l'interaction rayonnement-matière est due à l'action simultanée de deux phénomènes interdépendants. Ceux dit « THERMIQUES » qui permettent l'élévation de la température de la cible et donc sa vaporisation et ceux dit « NON THERMIQUES » qui permettent l'éjection de la matière par des effets mécaniques ou autres.

1.2.1.1 Les phénomènes thermiques.

Les phénomènes thermiques sont en réalité des processus photo-thermiques. En effet l'énergie des photons est absorbée, par le biais des électrons de conduction, dans le solide puis

elle est transformée en chaleur (modèle de Drude). Ce modèle est valable pour l'ablation de métaux bons conducteurs d'électricité.

Dans le cas où l'on "ablate" un semi-conducteur ou un isolant, l'énergie des photons UV est suffisante pour induire des transitions inter-bandes et ainsi générer des paires de porteurs électrons-trous pouvant transférer l'énergie du rayonnement au réseau.

La chaleur s'évacue à l'intérieur du solide suivant l'équation monodimensionnelle suivante :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa h \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + (1 - R) \alpha I(t) \cdot \exp(-\alpha z) = \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

Où α et R sont respectivement les coefficients d'absorption et de réflexion optique et le deuxième terme de l'équation ($(1 - R) \alpha I(t) \cdot \exp(-\alpha z)$) correspond au terme source qui est l'énergie absorbée par le matériau.

Quand le rayonnement laser entre en contact avec la cible, il va pénétrer à l'intérieur de celle-ci sur une distance δ_a (= longueur de pénétration). L'énergie reçue va ensuite se dissiper dans le matériau sur une longueur δ_{th} (= longueur de diffusion thermique) suivant l'équation de la chaleur (1).

$$\delta_a = \frac{1}{\alpha} \quad \text{où } \alpha = \text{coefficient d'absorption}$$

$$\delta_{th} = 2 \sqrt{\chi t} \quad \text{où } \chi = \frac{\kappa h}{\rho C_p} = \text{diffusivité thermique}$$

avec κh = conductivité thermique, ρ = densité thermique, C_p = capacité calorifique, t = temps.

Si $\delta_{th} < \delta_a$, alors l'énergie ne peut pas entièrement se dissiper dans le volume du solide. Il en résulte une augmentation considérable de la température qui engendre la fusion et la vaporisation de la matière dans δ_a . Un panache de vapeur est ainsi créé perpendiculairement à la surface de la cible comme sur la figure 25.

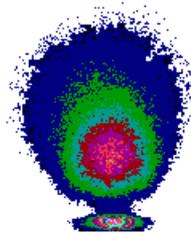


Figure 25: Ejection de matière sous forme de panache de vapeur lors de l'ablation d'une cible d' Al_2O_3 frittée.

1.2.1.2 Les phénomènes non thermiques.

Moins le matériau conduit facilement la chaleur, plus les phénomènes non thermiques sont facilement remarquables. Dans ce cas, les liaisons chimiques (liaisons liantes) du matériau sont détruites par l'interaction des photons du laser (d'environ 5 eV) avec les électrons de liaison du solide. Le volume de la zone irradiée va alors considérablement se dilater ce qui éjecte une partie du matériau. L'exemple le plus parlant est l'ablation de polymères où le faisceau laser casse les liaisons entre les monomères.

D'autres phénomènes, encore mal connus, ayant un temps de relaxation plus important sont à l'origine de l'explosion de la matière sous forme de particules condensées, que l'on nomme plus communément "escarbilles". La photographie de l'ablation d'une cible de B_4C de la figure 26 en est le parfait exemple.

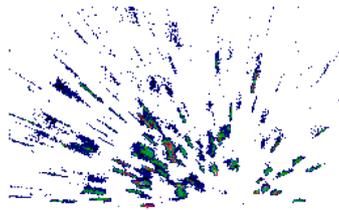


Figure 26: Ejection de matière sous forme d'escarbilles lors de l'ablation de B_4C

1.2.2 L'expansion du panache.

Après l'impact du laser sur la cible, il se crée perpendiculairement à celle-ci un panache plasma. C'est à l'intérieur de celui-ci que la matière va migrer de la surface de la cible vers le milieu ambiant. Un bon contrôle du transport de ces espèces permet la croissance d'un film de bonne qualité.

Techniquement, l'expansion d'un panache est visualisée par imagerie à l'aide d'une caméra CCD ultra rapide. Elle permet de fournir des estimations sur les flux des espèces, leur quantité de mouvement, leur énergie et l'homogénéité du plasma. Des techniques de spectrométrie de masse et de spectroscopie optique résolue en temps sont aussi utilisées. L'expansion de la matière est décrite suivant trois étapes :

- Les premiers instants de la molécule désorbée, la couche de Knudsen.
- L'expansion 1.D de la matière et l'interaction des molécules avec la fin de l'impulsion.
- La détente adiabatique du nuage plasma en 3.D.

1.2.2.1 La couche de Knudsen.

Les molécules éjectées au voisinage immédiat de la surface ne sont pas en équilibre translationnel. Elles tendent toutes à aller dans la même direction et ne sont donc pas thermalisées. Il leur faut donc quelques impacts (≈ 3) pour rétablir cet équilibre. La couche de Knudsen est l'épaisseur à travers laquelle les molécules trouvent, après collisions, un état d'équilibre translationnel conduisant à une distribution isotropique des vitesses dans le centre de masse de la bulle de vapeur éjectée.

Cette couche a une épaisseur de quelques libres parcours moyens. Sous faible pression, on considère que la vitesse moyenne des particules en sortie de la couche atteint la vitesse du son.

1.2.2.2 L'expansion 1D.

Dans les premiers instants de l'expansion, la direction perpendiculaire à la cible est privilégiée. En fait, on considère que l'énergie engendrée par l'interaction laser-matériaux est directement transformée en énergie cinétique. De plus, à ce moment précis la dimension du spot laser est beaucoup plus grande que la dimension perpendiculaire du panache. Les gradients de pression, favorisant l'expansion, sont donc plus importants dans cette direction. Cette phase d'expansion monodimensionnelle permet l'équilibre des pressions. Elle est schématisée sur la figure Figure 27.

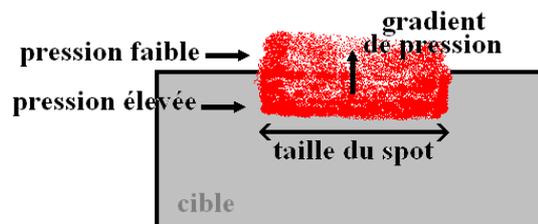


Figure 27: Expansion 1D du panache plasma.

1.2.2.3 L'expansion 3D.

Avec l'expansion du panache, les gradients de pression vont s'équilibrer dans toutes les directions. Au bout d'une expansion 1D suffisante (≈ 300 ns), il va s'en suivre une expansion 3D du panache comme cela est représenté sur la figure 28.

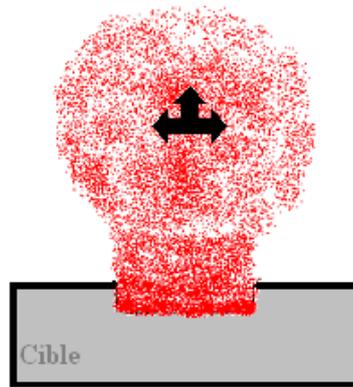


Figure 28: Expansion 3D du panache plasma.

1.2.3 L'interaction plasma-substrat.

Les films déposés par P.L.D sont en général de meilleure qualité comparés à ceux déposés par les autres techniques de dépôt en phase vapeur. Lors de l'ablation d'un matériau, les particules sont éjectées sous forme de panaches saturés (ou sursaturés) et arrivent sur le substrat en un temps extrêmement bref (environ une micro-seconde). De plus, un panache d'ablation laser peut atteindre des taux d'ionisation de 50 % et une énergie cinétique moyenne supérieure à 1000 eV. Les deux gros avantages de cette technique sont donc, premièrement que l'énergie cinétique des particules est importante et deuxièmement, que le flux instantané de particules est largement supérieur aux autres méthodes de dépôt. Comme pour toutes les techniques de dépôt, les films cristallisent suivant trois grands modes de croissance :

VOLMER WEBER qui considère que les particules vont se condenser sous forme d'îlots 3D (cf. figure 29 a)). Ce type de croissance ne permet pas en général, de bonnes hétéroépitaxies des films.

FRANK VAN DER MERWE qui prédit que les monomères vont se condenser pour former une superposition de mono-couches uniformes (cf. figure 29 b)). C'est le cas idéal pour permettre une excellente croissance de films.

STRANSKI KRASTANOV qui combine les deux modes précédents en considérant que sur quelques mono-couches croissent des îlots (cf. figure 29 c)). C'est le mode de croissance de la plupart des matériaux par ablation laser car il existe une épaisseur critique à partir de laquelle le matériau ne croît plus couche par couche et va perdre son organisation.

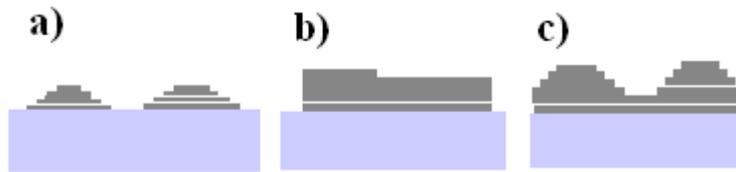


Figure 29: Les trois modes de croissance de film sur substrat.

En ablation laser, la théorie conventionnelle de la croissance et de la nucléation de film, établit que la sélection d'un des modes de croissance dépend des paramètres comme la thermodynamique relative aux énergies de surface, l'énergie d'interface film-substrat, du type des espèces, du flux des particules, de l'énergie d'ablation, de la distribution spatiale des espèces et du taux de répétition du laser.

1.3 Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental permettant le dépôt de films oxydes par ablation laser a été installé au SPCTS en 1989. Il est composé de deux principaux éléments, à savoir le laser et l'enceinte accompagnée de tous ces accessoires.

1.3.1 Le laser.

Le laser permettant l'ablation des cibles est un laser à gaz excimère KrF (krypton fluor) de type EMG 101 MSC Lambda Physik. Il fonctionne à une longueur d'onde de 248 nm et peut délivrer des impulsions de 15 ns avec une énergie maximale de 250 mJ. Son taux de répétition maximal peut aller jusqu'à 50 Hz et la divergence du faisceau est de 3 mrad pour une largeur spectrale de 1 nm.

Le faisceau laser est acheminé et focalisé sur la cible par un banc optique composé d'un diaphragme permettant de garder une section de faisceau de 1 cm de diamètre, d'un miroir UV 248 nm réfléchissant à 90 %, d'une lentille UV qui focalise le faisceau sur la cible et permet de régler la dimension du spot lumineux. Un hublot, placé dans le chemin optique, permet l'entrée du rayonnement dans l'enceinte en garantissant l'étanchéité de celle-ci. Après avoir fait des mesures d'impacts sur du silicium recouvert de PMMA, la position de la lentille est ajustée de façon à obtenir un spot de l'ordre de 2 mm². Ceci permet d'obtenir, avec une puissance du laser de 740 mW et pour une fréquence de tir de 10 Hz, une fluence de 3 J/cm². La majorité des films oxydes que nous avons déposés par cette technique sont réalisés avec cette fluence.

1.3.2 L'enceinte.

Il s'agit d'une enceinte ultravide conçue par M. Catherinot et réalisée par Meca2000. Elle est de forme cylindrique de 23 cm de diamètre interne et fermée à ses extrémités par deux calottes hémisphériques. Toutes les brides de cette enceinte sont à couteaux et assurent avec des joints en cuivre une étanchéité ultravide de tous les éléments qui la composent.

La partie cylindrique est composée essentiellement de quatre brides de 100 mm dont deux sont occupées par des hublots permettant une bonne visibilité du procédé. Placé à 45 ° de ces hublots une autre bride permet la fixation d'un sas ultravide. Plusieurs autres brides permettent aussi la fixation d'autres éléments comme les jauges de pression, un système d'étuvage et des amenées de gaz.

Les parties hémisphériques sont essentiellement composées de quatre brides de 63 mm dont une sur la base inférieure sert d'orifice de pompage et une autre permet l'entrée du faisceau laser sur la base supérieure. Au centre de ces calottes hémisphériques sont placés respectivement les manipulateurs porte-cibles et porte-substrats chauffant en bas et en haut. Le schéma de la figure 30 donne une bonne représentation de cette enceinte. Au cours de cette thèse l'enceinte a évolué de façon à s'enrichir d'un nouveau manipulateur porte-substrats chauffant et d'un système de diffraction des électrons en incidence rasante RHEED.

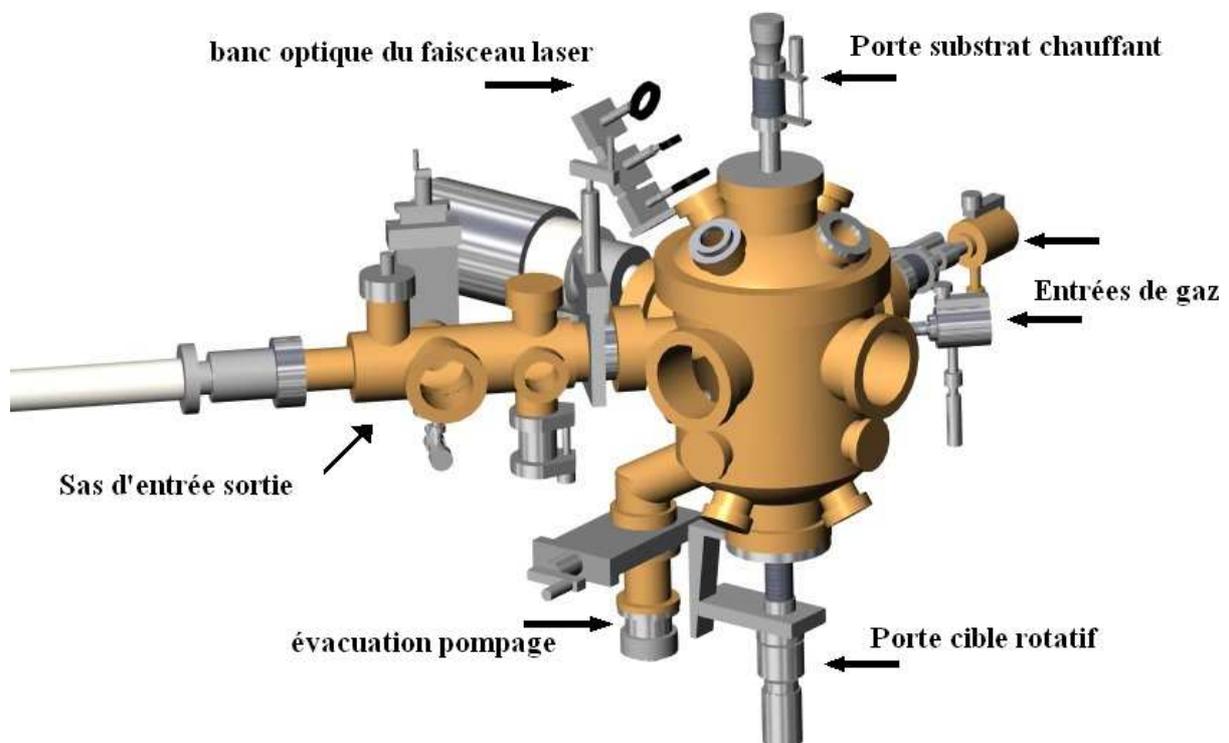


Figure 30: Représentation du dispositif d'ablation laser du SPCTS de Limoges.

1.3.3 Le système multicible.

Le dispositif est actuellement équipé d'un système permettant la rotation d'une cible unique. De nombreuses applications nécessitent pourtant l'ablation de plusieurs cibles au cours de la même expérience comme par exemple le dopage d'un matériau par un autre, la chimie combinatoire ou la superposition de couches minces.

Dans l'optique de réaliser toutes ces expérimentations, deux systèmes multi-cibles ont été dessinés et réalisés par Mr J.F.Goujeaud (cf. figure 31 a)). Les systèmes permettent la rotation et l'ablation de quatre ou six cibles différentes. Ils se composent de deux micromoteurs ultravides, fournis par MUVMO, dont l'un permet la rotation de la cible sur elle-même et l'autre la rotation du barillet supportant les quatre ou six cibles différentes.

Les micromoteurs sont contrôlés informatiquement par le biais d'un boîtier de contrôle connecté sur une interface windows. Les commandes sont effectuées sur le PC grâce à un logiciel WINTCX32 fourni avec les cartes de commande du boîtier. Les cartes et le logiciel de commande sont fournis par la société ADRESS.

Les lignes de commande contrôlant les micromoteurs sont complexes et pour simplifier l'exécution et la création de programme, une macro Excel a été réalisée. Cette macro, programmée au cours de mon DEA avec J.C.Orlianges, permet de traduire les opérations que l'on souhaite réaliser avec les cibles en lignes de commande utilisables par le logiciel WinTCX32. La macro est donnée en annexe 1. Le schéma de la figure 31 b) représente le système de contrôle du multi-cible.

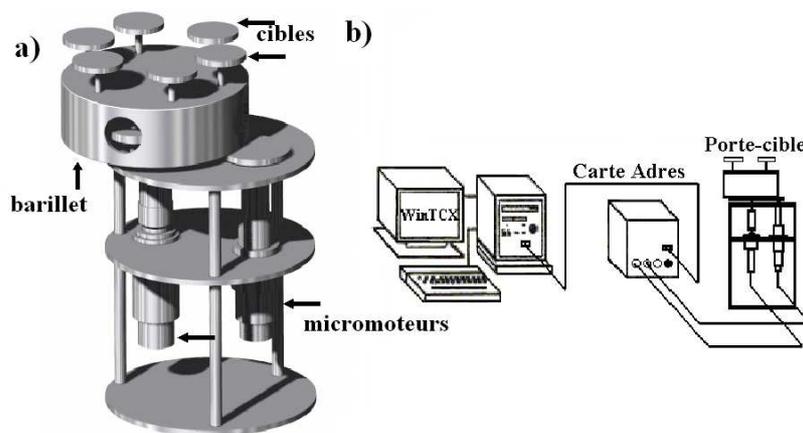


Figure 31: Représentation de système multi-cible et de son système de contrôle.

1.3.4 Le sas d'entrée-sortie et la canne de transfert.

Le sas, monté sur le corps cylindrique de l'enceinte, est équipé d'une canne de transfert et de son propre système de pompage (cf. figure 32). Il permet l'entrée et la sortie des échantillons sans "casser" le vide à l'intérieur de l'enceinte et de garder ainsi l'intérieur de celle-ci entièrement propre et hermétique aux pollutions extérieures. On atteint ainsi des vides limites dans la chambre de l'ordre de 1.10^{-9} mbar.

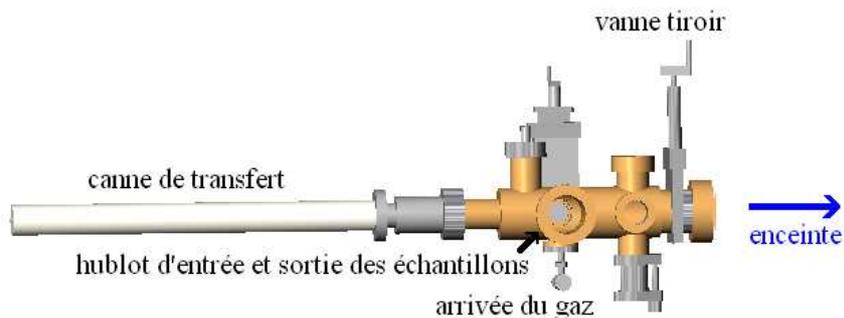


Figure 32: Représentation du sas d'entrée-sortie des échantillons.

La vanne tiroir permet la séparation entre le sas et l'enceinte et un système d'ascenseur permet l'insertion de la cible et du substrat en une même étape de pompage. Grâce à son système de rotation et de translation, la canne de transfert permet le positionnement des échantillons à l'intérieur de l'enceinte sur la porte-cible ou le porte-substrat.

1.3.5 Le système de contrôle de la pression de travail.

Sur l'enceinte, une pompe secondaire turbomoléculaire BALZERS TPU 240 est montée en série avec une pompe primaire ce qui permet d'atteindre des vides de l'ordre de 10^{-7} mbar avant les manipulations. De plus un système « By pass » a été installé et assure les flux de gaz lors des dépôts sous pression contrôlée d'oxygène ou autre.

Pour le sas le même principe de pompage est installé mais, avec une pompe turbomoléculaire BALZERS TPU 004B en série avec une autre pompe primaire.

Comme les dépôts sont réalisés dans de larges gammes de pressions de 10^{-7} mbar à des pressions de l'ordre du mbar, il est nécessaire d'utiliser plusieurs types de jauges. Une jauge à capacitance BARATRON réalise les mesures de pressions dans une gamme de 10^3 à 1 mbar. Deux jauges primaires de type Pirani permettent les mesures de pressions dans le sas et l'enceinte de 10^3 à 10^{-4} mbar. Une jauge secondaire de type Penning prend le relais pour les pressions de 5.10^{-3} à 10^{-11} mbar dans l'enceinte.

Afin de travailler sous atmosphère contrôlée, deux entrées de gaz, contrôlées par des microfuites réglables, ont été aménagées sur le corps de l'enceinte (cf. figure 30). Complétées avec le « By Pass », elles permettent le travail dans des gammes de pressions de 10^{-7} à 5.10^{-1} mbar. Les deux entrées de gaz sont différentes car l'une envoie le gaz dans toute l'enceinte alors que l'autre est prolongée d'une buse qui permet de diriger le flux de gaz directement sur la surface de l'échantillon.

1.3.6 Le système porte-substrat.

Le système porte-substrat de cette enceinte est équipé d'un système de chauffage permettant la croissance d'oxydes complexes tels que l'YBCO, le BSTO, le LaSrMnO, etc. En fait, deux systèmes de chauffage ont été installés et étalonnés sur la calotte hémisphérique supérieure.

Le premier est un système composé d'une lampe halogène recouverte d'un film d'or. Ce système de chauffage a été étalonné à son installation et permet la montée en température des échantillons jusqu'à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous une atmosphère oxydante de $0,3\text{ mbar}$ d'oxygène. Il permet d'obtenir une zone homogène en température de l'ordre de 2 cm^2 . Le contrôle de la température est faite avec un thermocouple soudé sur une fixation servant à maintenir les pelles en inox qui supportent les échantillons au plus près de la lampe. L'inconvénient majeur de ce système est le vieillissement de la lampe qui peut être rapide quand les conditions de dépôt, de température et de pression d'oxygène sont maximales. Il permet pourtant une montée relativement rapide en température des échantillons. La figure 33 donne l'évolution des températures mesurées par le thermocouple placé sur la fixation et par un thermocouple monté sur un échantillon de MgO fixé sur une pelle inox. La température maximale relevée par le thermocouple de l'échantillon est de $630\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui correspond à une température réelle de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ suivant l'étalonnage réalisé ultérieurement [5].

Le deuxième chauffage est un four, fabriqué par MECA2000, composé d'un résistor graphique noyé dans une plaque de nitrure de Bore. L'étalonnage de ce système a été réalisé en utilisant le même procédé que pour le système de lampe halogène. Les mesures sont comparées sur la figure 33. La température maximale relevée par le thermocouple placé sur l'échantillon de MgO est de $637\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette température est pratiquement la même que celle relevée par le système de lampe halogène. Donc la température maximale que le système puisse atteindre est de l'ordre de 800°C alors qu'elle est donnée pour $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ par le

constructeur. De plus, le vieillissement de la pastille de BN entraîne une chute de cette température. Le système a pourtant l'avantage de fournir une température homogène sur une surface de un pouce et permet la rotation de l'échantillon au cours du dépôt. La rotation du substrat est une option importante car elle permet le dépôt de films homogènes sur des dimensions largement supérieures au cm^2 .

Deux techniques permettent le dépôt de films homogènes sur des surfaces de taille industrielle.

- Soit le mouvement du spot laser est contrôlé de façon à ce que le panache créé par celui-ci balaie la totalité de la surface d'un substrat qui reste fixe.
- Soit les mouvements du substrats, par rapport au panache immobile, permettent de recouvrir la totalité de sa surface. Le principe de cette deuxième technique a été développé à Limoges et est présenté en annexe 2.

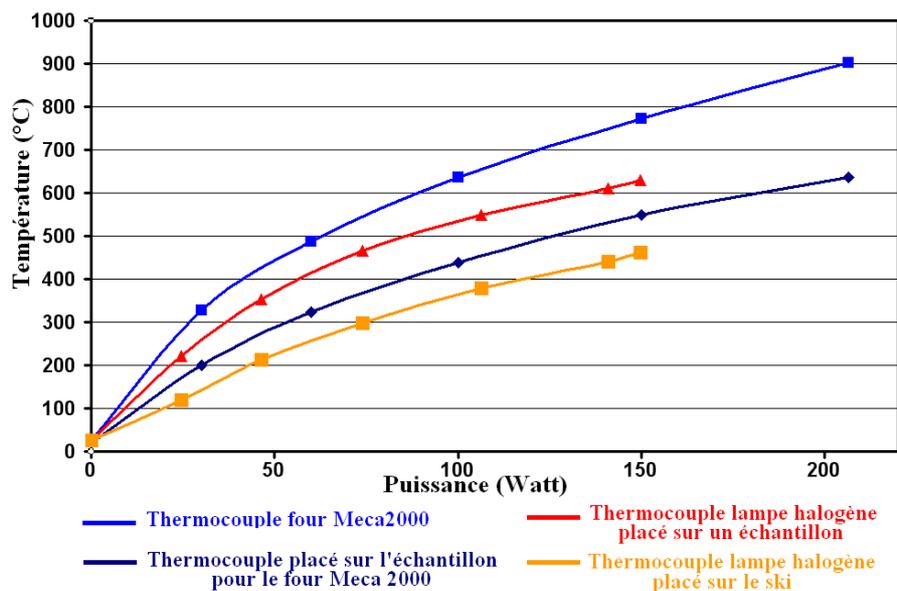


Figure 33: Mesures comparatives permettant l'étalonnage des systèmes de chauffage.

2 Le profilomètre de surface DEKTAK IIA.

Les mesures d'épaisseurs sont réalisées avec un profilomètre DEKTAK IIA. La pointe de l'appareil se déplace sur la surface de l'échantillon et en révèle toutes les dénivellations. Si l'on prend soin de masquer une partie du substrat pendant le dépôt, le profilomètre peut mesurer la différence de marche entre la surface du dépôt et celle du substrat. Il nous donne alors la valeur de l'épaisseur du film sur le bord de celui-ci.

Cet appareil fonctionne dans des gammes d'épaisseurs de 20 nm à 60 μm avec une précision de 5 nm. Cependant il est préférable de tenir compte des effets de bords engendrés par le masque pendant le dépôt et surtout du fait que l'épaisseur, en ablation laser, change suivant que l'on analyse le bord ou le centre de celui-ci.

3 La diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$).

La diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$) est l'outil le plus utilisé pour analyser la croissance de films. Elle peut être utilisée pour caractériser les phases en présence dans les poudres, les matériaux massifs et les films minces.

Un matériau cristallisé est composé de mailles élémentaires plus ou moins organisées dans celui-ci. Si plusieurs d'entre-elles sont orientées suivant la même direction, elles vont alors former des plans. L'empilement des mailles les unes sur les autres permet ainsi la formation de familles de plans (cf. figure 34).

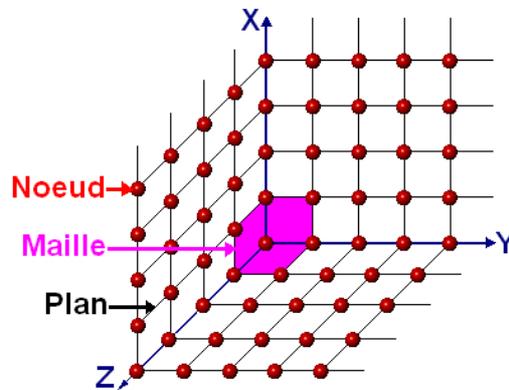


Figure 34: Représentation de l'organisation d'un matériau idéal.

Irradiés par le rayonnement X, les plans vont diffracter. C'est-à-dire qu'ils vont changer l'orientation du faisceau incident en privilégiant certaines directions suivant la loi de Bragg :

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda \quad (1)$$

Avec d = la distance inter réticulaire et λ = la longueur d'onde du rayonnement X.

Le diffractomètre utilisé pour nos caractérisations est un système type Bragg Brantano ($\theta, 2\theta$) classique (cf. figure 35). Quand l'échantillon fait un angle θ par rapport au faisceau incident et qu'un de ces plans est parallèle à sa surface, il vérifie la loi de Bragg (1) et la diffraction va s'opérer dans la direction 2θ . L'exploration d'une gamme d'angles incidents $\Delta\theta$ par rapport au substrat nous donne l'ensemble des plans qui ont diffracté sous l'angle $2\Delta\theta$. Le détecteur placé en 2θ permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi (1). Le résultat est

représenté sous la forme d'un spectre où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée.

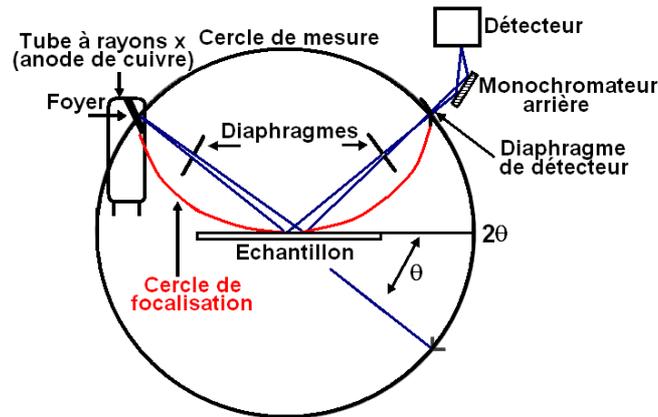


Figure 35: Schéma du principe du montage Bragg Brantano ($\theta, 2\theta$).

Un matériau polycristallin a plusieurs familles de plans parallèles à sa surface ce qui est caractéristique d'un désordre dans l'arrangement des mailles entre-elles. Chacune des familles de plans parallèles diffracte à un angle θ donné et est donc détectée par le montage.

Un matériau monocristallin n'a qu'une famille de plans parallèles à la surface, signe d'une croissance couche par couche perpendiculairement à la surface. Dans ce cas, une seule famille de pics de diffraction caractérisant la mono-orientation et la périodicité du réseau est observée.

En comparant le diagramme de diffraction obtenu aux fiches JCPDF de référence, il est possible d'indexer chaque famille de plans.

4 La microscopie électronique [58].

La microscopie optique utilise le rayonnement de la lumière visible pour agrandir les échantillons. Or la résolution d'un microscope dépend de la longueur d'onde du rayonnement utilisé. C'est pour cette raison que la technique classique de microscopie optique ne permet pas théoriquement l'analyse d'échantillons inférieurs à $0,2 \mu\text{m}$.

Il est donc nécessaire d'utiliser des rayonnements de longueur d'onde plus petite afin d'analyser le monde submicronique. Avec des faisceaux d'électrons, faciles à obtenir et à contrôler, il est possible d'atteindre les échelles atomiques. L'interaction électrons-matière est multiple (cf. figure 36) et plusieurs phénomènes d'interaction ont lieu, conduisant aux différentes techniques de microscopie électronique.

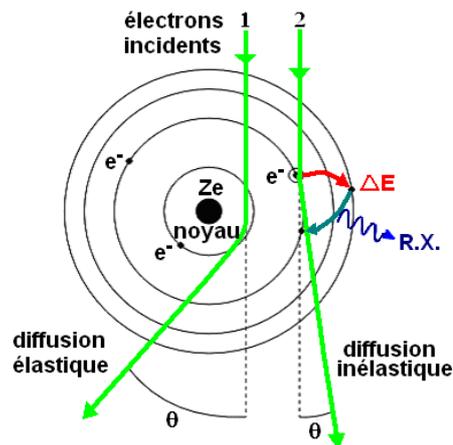


Figure 36: Interaction électron-atome.

Les différents phénomènes d'interaction électron-atome sont décrits sur la figure 36. Les électrons peuvent interagir élastiquement avec la matière en traversant les atomes mais leur direction s'en trouve déviée d'un angle θ . Ils peuvent aussi entrer en collision avec les électrons des atomes et diffuser inélastiquement en émettant un rayonnement X. Les deux paragraphes suivants vont décrire les deux techniques de microscopie électronique utilisées au cours de nos études.

4.1 La microscopie électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet de décrire une image sur un écran.

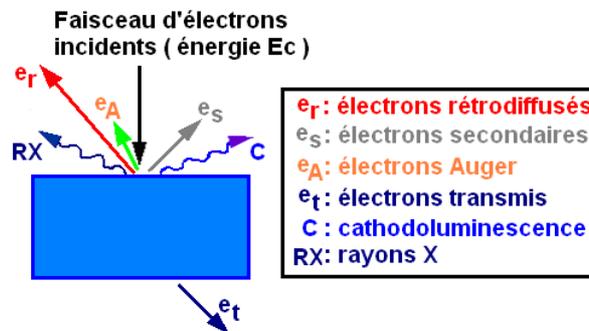


Figure 37: Interaction électron-matière.

L'information reçue des électrons secondaires rétrodiffusés permet d'obtenir des images avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètre. L'étude des émissions X permet l'analyse de la composition de l'échantillon. La figure 37 représente les différents phénomènes d'interaction électron-matière.

Cette technique est très utilisée car elle est rapide et non destructive si la surface de l'échantillon est conductrice. Si cette surface n'est pas suffisamment conductrice alors il est nécessaire de métalliser la surface en la recouvrant d'un film de 30 nm d'or environ. Cette métallisation permet l'évacuation des charges créées par le bombardement électronique.

4.2 La microscopie électronique en transmission.

La microscopie électronique en transmission nécessite un traitement spécial des échantillons de façon à ce qu'il soit assez fins pour permettre la transmission des électrons incidents (cf. figure 38). Suivant le sens de l'amincissement il est possible d'étudier l'échantillon dans le sens de l'épaisseur ou dans le plan de la surface.

Le microscope électronique à balayage est constituée d'une colonne permettant l'interaction d'un faisceau parallèle d'électrons avec l'échantillon. Le faisceau transmis est ensuite agrandi par un jeu de lentilles électromagnétiques. Suivant que l'image est traitée par rapport au plan focal ou objet de l'objectif, deux informations différentes de l'échantillon sont obtenues.

L'agrandissement du plan objet de l'objectif permet d'obtenir un cliché de l'échantillon à l'échelle atomique. Le principe est basé sur le contraste des électrons transmis.

Si l'on agrandit le plan focal image, un cliché de diffraction est observable à condition que les plans d'un matériau cristallin soient en position de Bragg et qu'ils diffractent le faisceau incident.

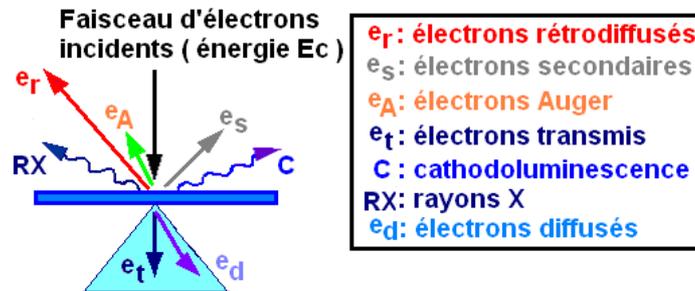


Figure 38: Principe de la microscopie électronique en transmission.

5 Mesure de résistivité.

La mesure de la résistivité d'un film permet de caractériser ses qualités conductrices. C'est par la méthode classique des quatre pointes en ligne que les mesures sont effectuées. Le schéma du principe est représenté sur la figure 39. Il s'agit simplement de faire passer un courant continu entre deux pointes (A et D) et de mesurer la tension résultante entre deux pointes placées entre celles-ci (B et C).

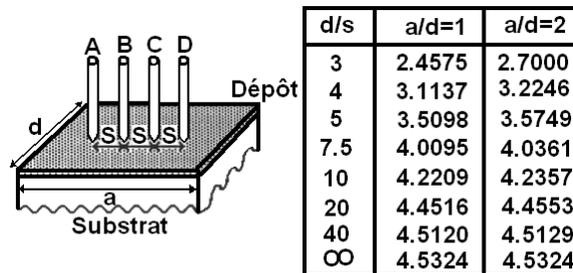


Figure 39: Schéma de principe et facteur correctif de la mesure de résistivité quatre pointes.

En admettant que les lignes de courants passent entièrement dans l'épaisseur e du film alors la mesure de résistivité ρ est $\rho = 4,53.e.\frac{V}{I}$. Mais, ce calcul considère que la surface de l'échantillon est infinie par rapport à l'encombrement des pointes ce qui n'est pas du tout le cas pour nos échantillons. Donc il faut faire intervenir une constante supplémentaire et l'équation devient $\rho = C.e.\frac{V}{I}$ où C tient compte du rapport entre les dimensions de l'échantillon et les pointes. Cette constante est choisie dans le tableau de la figure 39 suivant les dimensions de l'échantillon et par rapport à l'écart entre les pointes [59].

Cette mesure de résistivité peut être réalisée à température ambiante (UMOP) et à basse température (SPCTS) grâce à un montage placé dans une enceinte à vide et équipé d'un cryostat à circuit fermé d'hélium. Les mesures sont ainsi effectuées dans une gamme de températures de 300 à 25 K.

6 La cavité résonante

Les techniques de caractérisation des propriétés diélectriques des films fins ($< \mu\text{m}$) sont délicates car la précision des techniques habituellement utilisées, comme les applicateurs à mode TEM ou les méthodes de réflexion et/ou transmission avec des guides coaxiaux, n'est pas suffisante.

Dans le but d'analyser les propriétés diélectriques des films minces ($< \mu\text{m}$) de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ sur un substrat de MgO d'épaisseur 0,5 mm, une technique de caractérisation diélectrique basée sur la perturbation d'ondes électromagnétiques en cavité résonante a été mise au point par D. Cros et J. F. Seaux (IRCOM UMR 6615 CNRS Université de Limoges) [60-62]. Les dimensions de la cavité sont données sur la figure 40.

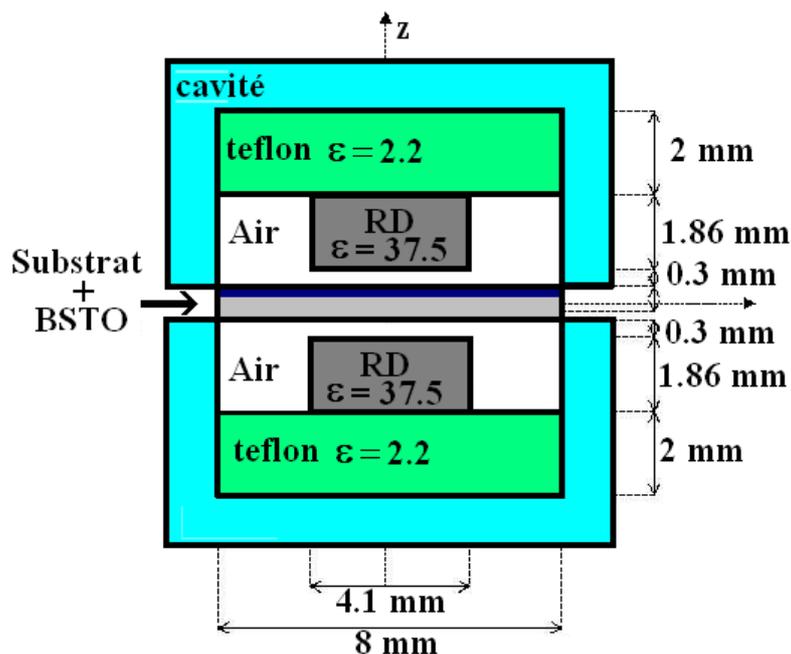


Figure 40: Méthode de cavité résonante.

L'onde électromagnétique résonne dans la cavité suivant l'équation de propagation :

$$\Delta E - \epsilon \cdot \mu \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0$$

Avec E l'onde électromagnétique $E = E_0.e^{j(\omega.t-k.x)}$, ϵ la constante diélectrique et μ la perméabilité magnétique du milieu. L'échantillon placé dans la cavité cylindrique formée de deux résonateurs diélectriques couplés sur le mode $TE_{0,1,\delta}$, va perturber de façon significative la fréquence de la première polarisation du mode considéré. Le relevé de l'écart en fréquence obtenu permet de déterminer la permittivité du substrat MgO seul, puis d'en déduire celle du film de BSTO déposé sur le substrat.

L'inconvénient de cette technique provient du fait que les substrats utilisés ont, en général, une épaisseur largement supérieure à celle du film déposé sur ceux-ci. Donc pour garder une précision suffisante dans les mesures, et être sûr que la variation en fréquence est due uniquement à l'effet du film, il est indispensable que la constante diélectrique du substrat soit la plus faible possible devant celle du film. Il est aussi utile que les pertes diélectriques du substrat soient beaucoup plus faibles que celles du film. C'est normalement le cas pour le couple MgO ($\epsilon = 9,5$ et $\tan \delta \approx 4.10^{-5}$) et BSTO ($\epsilon > 1000$).

L'incertitude sur les mesures de constante diélectrique est de $\pm 3 \%$, mais par contre celle sur les mesures de $\tan\delta$ est de $\pm 15 \%$.

7 Le RHEED.

7.1 Principe [63].

La technique RHEED (Reflexion High Energie Electron Diffraction) est une des méthodes d'analyse de surface les plus appréciées. Si elle est couramment utilisée pour le contrôle in situ de la croissance de matériau par MBE (Molecular Beam Epitaxy) [64,65] ou par CVD (Chemical Vapor Deposition) [11], elle n'est que très rarement couplée avec la technique d'ablation laser [66].

Le principe consiste à utiliser le même phénomène de diffraction que les rayons X avec une structure cristallisée sauf que dans ce cas, on utilise un faisceau d'électrons. Le faisceau d'électrons à haute énergie interagit sur la surface et celui-ci va ensuite être réfléchi et diffusé par le réseau conduisant à des interférences et donc à des pics de diffraction quand la condition de Bragg est respectée.

E (eV)	10 ⁻⁷	10 ⁻³	1	10	10 ³	10 ⁶	10 ⁸
Rayons électromagnétiques	Ondes Hertziennes	I.R	Lumière visible	U.V	Rayons X	Rayon γ	
Rayons corpusculaires				Electrons Lents Rapides			

Tableau 5 : Tableau comparatif des énergies des différents types de rayonnements.

En RHEED le faisceau incident est très énergétique (cf. tableau 5) et sa longueur d'onde est plus petite que celle du faisceau de rayon X utilisé pour l'analyse de diffraction X. De plus, l'interaction des électrons avec la matière est beaucoup plus efficace que celle des rayons X. Mais, en travaillant en incidence rasante sur l'échantillon, le pouvoir de pénétration des électrons dans le matériau reste faible et ceci permet d'analyser la surface. Techniquement, il est très difficile d'avoir des surfaces idéales parfaitement planes et un angle d'incidence inférieur au degré. Le faisceau incident interfère donc avec la surface, avec ses imperfections et avec les premières monocouches de l'échantillon. La longueur de pénétration typique est de l'ordre de 30 nm.

Avec cette technique, deux types d'informations sont disponibles "in situ" [67]. La première est issue de la tache spéculaire provenant de la réflexion du faisceau sur la surface.

Cette tache nous donne l'information sur l'état de surface de l'échantillon en cours de traitement. La deuxième découle de la forme du réseau de diffraction provenant de ce même faisceau incident et nous informe sur l'état de cristallisation de la surface et des premières monocouches.

7.1.1 Montage utilisé.

Le faisceau d'électrons arrive sur la surface de l'échantillon avec une incidence rasante d'environ 4° et une énergie de 35 kV. Il a alors une longueur d'onde égale à $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2.m.e.V}} = 0,06 \text{ \AA}$ avec h la constante de Planck, m la masse de l'électron et e la charge élémentaire électronique. Les informations sont ensuite recueillies sur un écran phosphorescent placé dans l'axe du faisceau incident et capturées sous format numérique grâce à une caméra CCD (Cooled Camera Digital). Nous disposons d'un canon à électrons RHEED KSA 400 fourni par STAIB Instrument, une caméra CCD M2C refroidie par effet peltier. Les informations obtenues avec la caméra sont transmises et traitées sur l'ordinateur via une carte DT5132 et le logiciel KSA400 fourni avec le système d'acquisition par Moofield Associate (UK). Sur la figure 41 le schéma du montage installé sur l'enceinte est présenté.

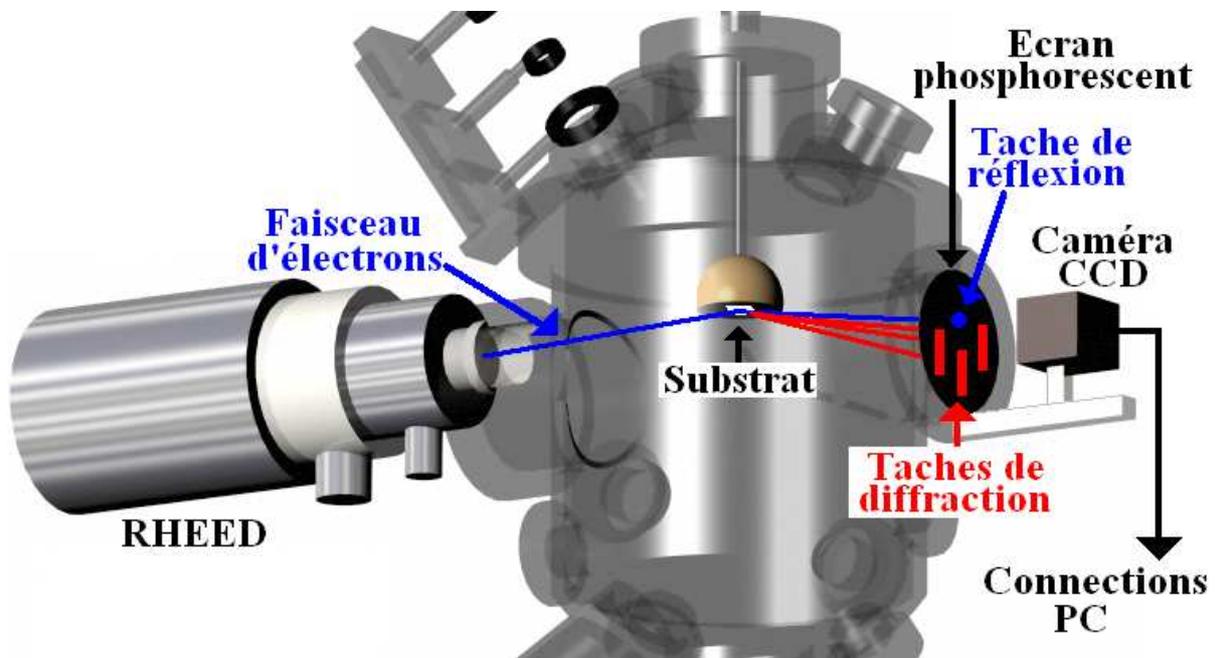


Figure 41: Schéma du montage du système d'analyse RHEED.

7.1.1.1 La tache spéculaire.

La tache spéculaire observée sur l'écran est due à la réflexion du faisceau incident sur la surface de l'échantillon. L'intensité de cette tache étant fortement corrélée avec l'état de surface de l'échantillon, il est alors possible, en cours de dépôt, de décrire le mode de croissance du film sur le substrat.

A l'instant $t = 0$, l'intensité de la tâche est maximale à condition d'avoir un substrat avec peu d'imperfections. Comme il est décrit dans le graphique de la figure 42, au fur et à mesure que la couche se construit, le faisceau rencontre de plus en plus d'imperfections. L'intensité du spot va donc diminuer. Mais dès que la couche est pratiquement complète, l'intensité redevient moins diffuse et augmente à nouveau.

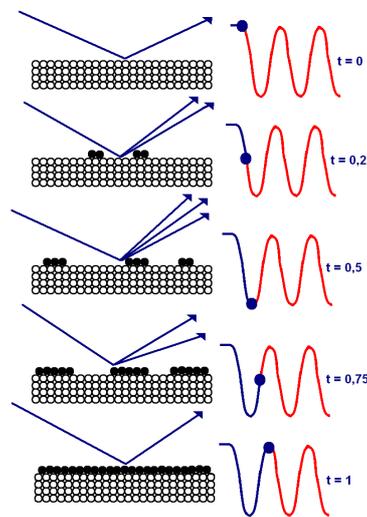


Figure 42: Phénomène d'oscillation de l'intensité du spot de diffraction RHEED.

La forme des oscillations obtenues indique si la surface se reconstruit entièrement, couche par couche comme sur la figure 42 ou si cette reconstruction est partielle indiquant plutôt une croissance de type îlot avec une perte de la qualité de l'état de surface.

Malheureusement, la pression d'oxygène de quelques dizaines de mbars utilisée pour déposer les films oxydes ne permet pas l'utilisation du RHEED. L'accès à cette information n'est donc pas envisageable pour les films de BSTO et d'YBCO. Des systèmes avec pompage différentiel permettent l'utilisation du RHEED sous des pressions aussi élevées [68]. Par contre, en baissant suffisamment la pression ($< 10^{-5}$ mbar) à la fin du dépôt, il est possible de prendre un cliché de diffraction de la surface.

7.1.1.2 Les taches de diffractions.

Comme pour les rayons X, la figure de diffraction peut être schématisée par l'intersection du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald. En fait, on va considérer que l'onde incidente est plane et interagit avec un grand nombre d'atomes de la surface. Ces atomes vont diffuser, dans toutes les directions, une onde de même énergie et de même longueur d'onde que l'onde incidente. Comme la longueur d'onde du faisceau incident est plus petite que la distance inter-atomique, les ondes diffusées par les atomes peuvent interférer. On va donc avoir des pics d'intensités dans certaines directions de l'espace. Deux représentations sont utilisées pour décrire ce phénomène de diffraction. Il s'agit du modèle de Bragg, comme c'est le cas pour la diffraction des rayons X, qui suggère qu'il y a interférence dès que la formule $2.d.\sin\theta = n.\lambda$ est vérifiée. Cependant il reste difficile de se faire une idée des allures des spectres de diffraction et c'est pour cela qu'il est plus commode d'utiliser la représentation graphique d'Ewald.

7.1.1.2.1 La représentation d'Ewald.

Cette représentation donne une idée plus précise de l'allure des pics de diffraction, mais elle nécessite de décrire le cristal étudié sous une forme purement mathématique : le réseau réciproque.

7.1.1.2.1.1 Le réseau réciproque.

Le réseau réciproque est la vision mathématique du réseau direct. Il représente les plans du réseau direct par rapport à leur normale. Ce réseau réciproque est renvoyé à l'infini, dans tout l'espace, et permet de ne plus tenir compte des limites de tailles de l'échantillon. Dans le cas d'une surface en deux dimensions dans le réseau direct, le réseau réciproque est un jeu de droites perpendiculaires à cette surface. Si la surface est composée d'un réseau carré dont les atomes sont distants de a alors le réseau réciproque est une matrice de droites perpendiculaires à cette surface et distantes de $\frac{2\pi}{a}$. La figure 43 montre le réseau réciproque d'une surface présentant un réseau carré à sa surface.

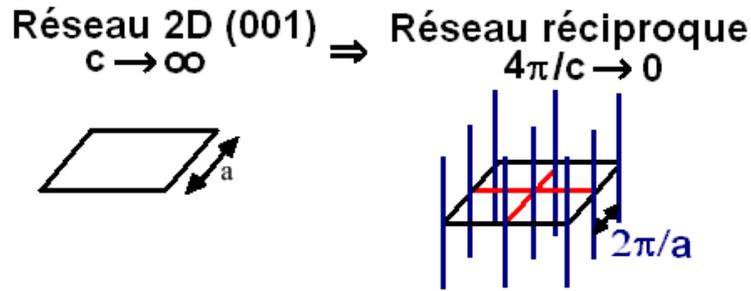


Figure 43: Représentation du réseau réciproque d'un réseau 2D carré.

7.1.1.2.1.2 La sphère d'Ewald.

La sphère d'Ewald est aussi une vision purement mathématique. C'est une sphère centrée en O, origine des faisceaux diffractés, et de rayon $\frac{1}{\lambda}$. L'intersection du réseau réciproque avec cette sphère donne la figure de diffraction qu'il est possible d'obtenir sur l'écran. Plusieurs zones de LAUE peuvent être visualisées suivant la symétrie du cristal analysé. La distance entre deux interférences de la même zone de LAUE, mesurée sur l'écran, est directement proportionnelle à la distance inter-réticulaire du cristal. En fait, la distance entre les deux interférences est proportionnelle à $\frac{2\pi}{a}$ avec **a** la distance inter-atomique du cristal. La figure 44 représente l'intersection du réseau réciproque d'une surface 2D avec la sphère d'Ewald.

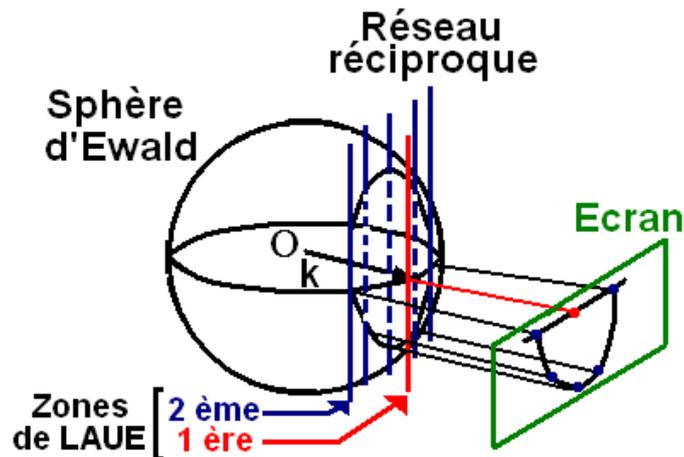


Figure 44: Intersection du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald.

7.1.1.3 Représentation des tâches de diffraction.

Suivant l'état cristallographique de la surface, il est possible d'obtenir différents types de diffractogrammes [69]. La figure 45 représente les différents clichés de diffraction pouvant être obtenus sur l'écran.

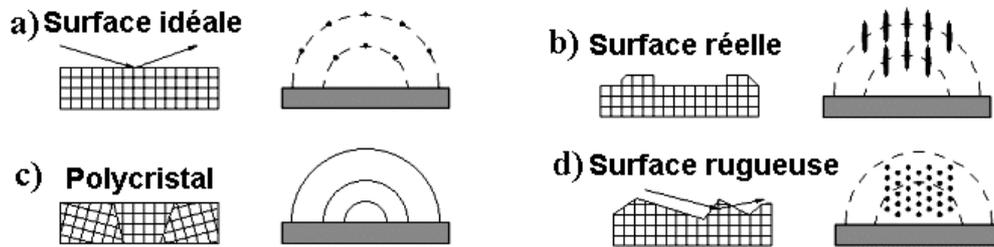


Figure 45: Forme des clichés de diffraction en fonction de l'état de surface.

Dans le cas d'une surface idéale, la figure de diffraction représente des spots lumineux placés sur des demi-cercles. Mais souvent les surfaces présentent de petites imperfections à l'échelle atomique comme des marches et, la figure de diffraction se transforme alors en bâtonnets lumineux. Dans le cas d'un matériau polycristallin, on observe sur l'écran des demi-cercles lumineux alors que dans le cas d'un matériau fortement orienté mais rugueux, la figure de diffraction présente une multitude de points lumineux.

La rugosité de surface peut donc être estimée à partir de la figure de diffraction obtenue. Suivant les études menées par E.J.Tarsa et Al [70] et J.Klein et Al [71], la rugosité peut être estimée largement inférieure au nanomètre pour les figures de diffraction a) et b) alors qu'elle peut atteindre la dizaine de nanomètres suivant le nombre de spots lumineux obtenus pour d).

8 La réalisation des cibles.

La qualité des cibles, que ce soit d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ou de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, est vite apparue être un facteur clef pour la réussite de dépôts hétéroépitaxiés de ces deux oxydes. Il paraît donc indispensable de contrôler le procédé de réalisation des cibles afin de partir sur des bases solides et reproductibles pour obtenir une bonne croissance des films [72].

En effet, la fabrication des cibles s'est avérée être délicate car elle influence directement la qualité cristallographique, l'homogénéité, le taux de dépôt ainsi que la "propreté" en terme de gouttelettes du film déposé. L'ablation laser est une technique de dépôt congruente donc la composition du film est la même que celle de la cible. Ceci souligne l'importance d'obtenir des cibles les plus pures et stœchiométriques possibles.

Les cibles sont réalisées par voie solide suivant le principe présenté sur la figure 46.

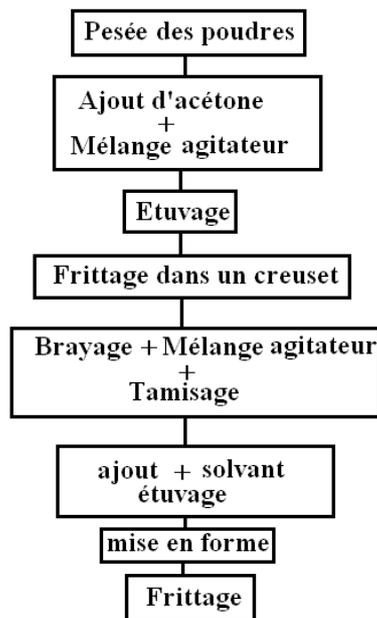


Figure 46: Principe de réalisation des cibles par voie solide.

Les pesées des poudres s'effectuent suivant la stœchiométrie de la cible désirée. Le solvant utilisé est l'acétone et l'ajout est une solution de 2 g de polyéthylène glycol pour 4 g de PVA (PolyVynile Alcool) et 100 ml d'eau désionisée. Les poudres sont mélangées pendant 45 minutes dans un agitateur avant et après le premier frittage. La première étape de frittage est nécessaire pour éliminer les composés carbonés superflus tels que le CO_2 . Le premier

étuvage se fait à 100°C alors que le deuxième se fait dans une étuve stabilisée à 60 °C. La mise en forme se fait avec une pastilleuse de 2 cm de diamètre sous une pression de 4 tonnes. Le four utilisé est toujours le même, il s'agit d'un four sous air CF (Carbolite Furnaces) RHF100.

Les détails sur les cycles de frittage sont donnés dans les paragraphes suivants car ils sont différents pour les deux composés et différents suivant la composition de strontium souhaitée dans la cible.

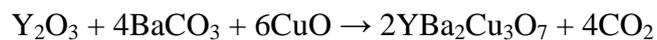
8.1 Les cibles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

8.1.1 Procédé de réalisation des cibles.

Le procédé de conception des cibles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ avait déjà été déterminé au cours des travaux sur les dépôts de films d'YBCO sur MgO en 1992.

Il s'agit ici d'un principe classique de réalisation de cibles oxydes en phase solide. La température maximale de frittage doit être déterminée avec précision car une cible trop frittée ne conduit pas à un taux de dépôt idéal et une bonne cristallisation des films. Une cible qui n'est pas assez frittée engendre l'éjection d'un grand nombre de gouttelettes de tailles relativement importantes qui se déposent dans le film. Ces gouttelettes nuisent aux qualités cristallographiques et électriques du film et augmentent la rugosité de celui-ci.

Les poudres utilisées pour la réalisation des cibles sont du BaCO_3 , du Y_2O_3 ainsi que du CuO . En utilisant l'équation de la conservation ci-dessous, il est possible de déterminer les quantités de poudre à mélanger.



La masse molaire du Y_2O_3 est de 225,81 g.mol⁻¹, celle du BaCO_3 de 197,3392 g.mol⁻¹ et celle du CuO de 79,5454 g.mol⁻¹. Afin d'obtenir environ 26 g de poudre et de conserver la stoechiométrie, il est donc nécessaire de mélanger 4g d' Y_2O_3 avec 13,9827 g de BaCO_3 et 8,4544 g de CuO . Une fois les poudres mélangées avec un solvant (acétone) puis étuvées, le mélange obtenu est fritté une première fois à 860 °C suivant le diagramme de la figure 47. Le temps de descente à température ambiante se fait naturellement suivant les caractéristiques du four.

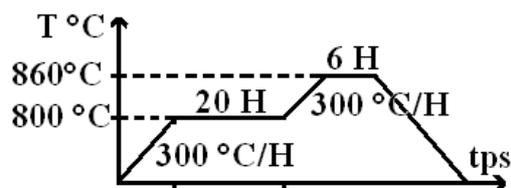


Figure 47: Cycle de premier frittage des poudres d'YBCO.

La solution obtenue est maintenant à la stœchiométrie voulue, elle est de nouveau broyée et tamisée de manière à obtenir une poudre homogène avec des grains de taille inférieure au micron. La poudre est enfin prête et il ne reste plus qu'à lui additionner l'ajout à hauteur de 2 % en masse, donc 1,5 mL pour 4 g de poudre, et de mélanger le tout aux ultrasons avec de l'acétone. Le nouveau mélange est une nouvelle fois étuvé et broyé de façon à obtenir une poudre fine prête à être pastillée.

Les pastilles de 2 cm de diamètre obtenues vont être frittées à 860 °C suivant le cycle décrit sur la figure 48.

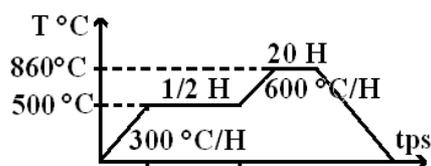


Figure 48: Cycle de frittage des pastilles d'YBCO.

Afin de préciser la température optimale de frittage, plusieurs cibles ont été réalisées à différentes températures. En comparant les caractéristiques des films obtenus (couleur, gouttelettes, V/D), la température de 860 °C est apparue être la mieux adaptée.

8.1.2 Propriétés des cibles obtenues.

Les pastilles obtenues sont noires et supraconductrices comme le prouve le test de la lévitation d'un aimant sur une cible plongée dans l'azote liquide (cf. figure 49 a)). Elles sont composées de grains de l'ordre du micron qui s'agglomèrent entre eux tel que le montre l'image MEB de la figure 49 b).

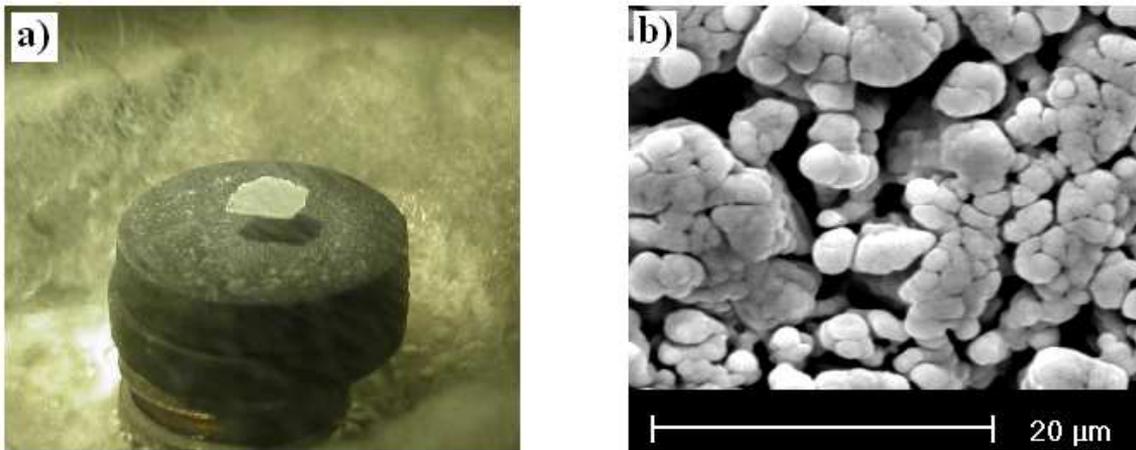


Figure 49: a) lévitation d'un aimant au-dessus d'une cible d'YBCO et b) Image MEB de la surface d'une cible d'YBCO.

La diffraction X ($\theta, 2\theta$) permet de déterminer les phases en présence dans la cible d'YBCO réalisée. Sur la figure 50, le spectre d'une cible d'YBCO est présenté et montre que seules les phases perovskites sont présentes dans le matériau de base.

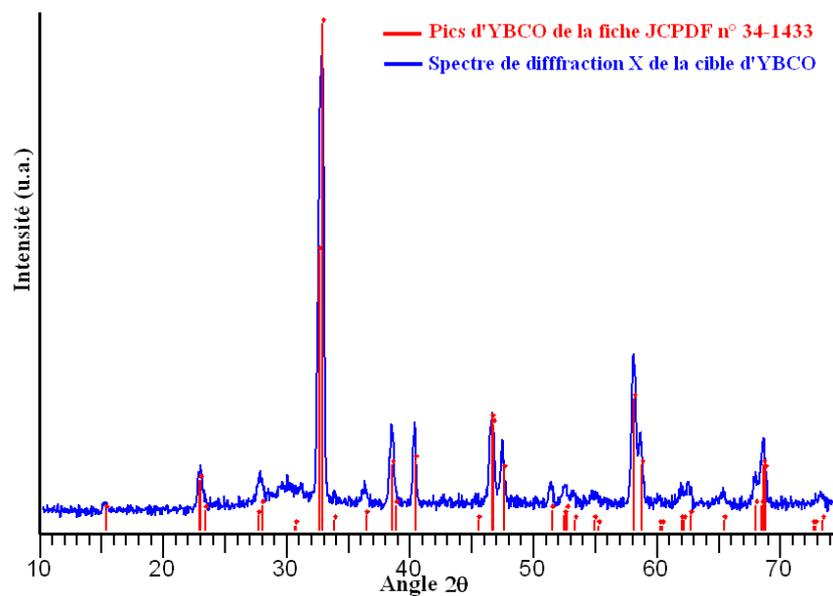
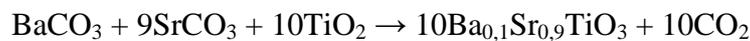
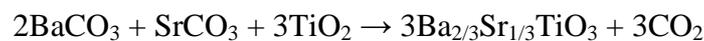


Figure 50: Spectre de diffraction X ($\theta, 2\theta$) d'une cible d'YBCO.

8.2 Les cibles de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$.

8.2.1 Le procédé de réalisation.

La réalisation des cibles de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ a été beaucoup plus complexe car elle n'avait pas été optimisée jusqu'alors. Le même principe que pour la réalisation des cibles d' $YBa_2Cu_3O_7$ a été utilisé. Les poudres utilisées sont le $BaCO_3$, le $SrCO_3$ et le TiO_2 . Deux compositions de cibles et donc de poudres sont nécessaires pour les études en température. Il s'agit de $Ba_{2/3}Sr_{1/3}TiO_3$ pour les études à 25 °C et de $Ba_{0.1}Sr_{0.9}TiO_3$ pour les études à 77 K. Nous obtenons donc les équations de conservation suivantes pour les deux compositions choisies.



La masse molaire du $BaCO_3$ est de 197,3392 g.mol⁻¹, celle du $SrCO_3$ de 147,6292 g.mol⁻¹ et celle du TiO_2 de 78,8988 g.mol⁻¹. Pour la composition de (2/3;1/3), il est donc nécessaire de mélanger 12 g de $BaCO_3$ avec 4,4886 g de $SrCO_3$ et 7,1966 g de TiO_2 pour obtenir un mélange d'environ 25 g de poudre au total. Pour la composition de (0.1;0.9), il faut mélanger 2g de $BaCO_3$ et 13,46577 g de $SrCO_3$ avec 7,9963 g de TiO_2 .

Les solutions obtenues sont, comme pour l'YBCO, mélangées avec de l'acétone par un agitateur pendant une heure. Après évaporation de l'excès de solvant, les mélanges sont frittés suivant un premier cycle décrit sur la figure 51.

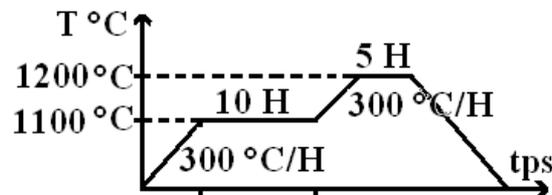


Figure 51: Cycle de frittage du mélange de poudre initiale pour les deux compositions de BSTO.

Le produit de frittage obtenu est broyé, mélangé à l'agitateur pendant une heure et tamisé. Nous obtenons ensuite une poudre fine prête pour la mise en forme. Afin de maintenir la forme de la pastille, 5 % en masse d'ajout est incorporé à la poudre. Nous additionnons donc 3,77 mL d'ajout avec 4 g de poudre. Le tout est mélangé une fois de plus aux ultrasons avec du méthanol. La solution obtenue est ensuite évaporée une nuit à 60°C puis broyée de façon à obtenir une fine poudre blanche.

La mise en forme est maintenant réalisée avec une pastilleuse de façon à obtenir deux pastilles de 2 cm de diamètre avec les 4 g de poudre utilisée. Les pastilles sont ensuite frittées suivant le cycle de la figure 52.

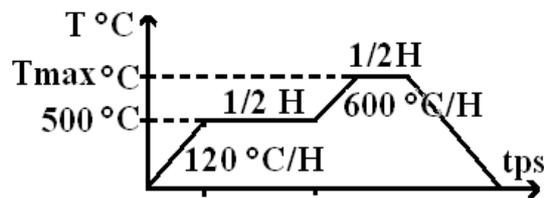


Figure 52: Cycle de frittage des cibles de BSTO.

L'expérience a montré qu'une cible de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ frittée sans assez d'ajout ou avec une température de frittage trop élevée ne permet pas une bonne cristallisation du film. C'est pour cela qu'il a été indispensable de réaliser une série de cibles pour tester et pour déterminer le pourcentage d'ajout optimum ainsi que la température de frittage adéquate T_{max} .

8.2.1.1 Détermination du pourcentage d'ajout.

Les pourcentages d'ajout de 0, 2, 0, 4, 5 et 6 % ont été testés. L'expérience a montré qu'une cible frittée avec moins de 5 % d'ajout ne permettait pas la cristallisation de la couche. Plus le pourcentage d'ajout est important, la surface de la cible est polluée. De plus, le nombre de gouttelettes expulsées augmente ainsi que le nombre d'impuretés déposées dans le film. Le pourcentage d'ajout optimum est choisi de 5 % car les dépôts réalisés avec cette cible présentent un nombre réduit de gouttelettes et sont parfaitement mono-orientés.

8.2.1.2 Détermination de la température optimale de frittage.

Comme pour le pourcentage d'ajout, il a été nécessaire de réaliser plusieurs cibles afin de tester et de déterminer la température pour laquelle la cible est assez dense. Une bonne densification favorise la croissance du film et évite l'éjection de gouttelettes qui, déposées dans les films, augmentent les pertes diélectriques.

De plus, suivant la composition de BSTO choisie, la température de frittage change. La température idéale de frittage pour le mélange de (2/3;1/3) a été optimisée à 1200°C ce qui est 100°C au-dessus de celle de la composition (0.1;0.9).

8.2.2 Propriétés des cibles obtenues.

Un exemple d'analyse MEB réalisée sur les cibles de BSTO, une fois la fabrication optimisée, est présenté sur la figure 53. Elles ont montré la même morphologie pour les deux

compositions utilisées. Comme pour YBCO, on obtient une structure sous forme de grains agglomérés d'environ 1 μm .

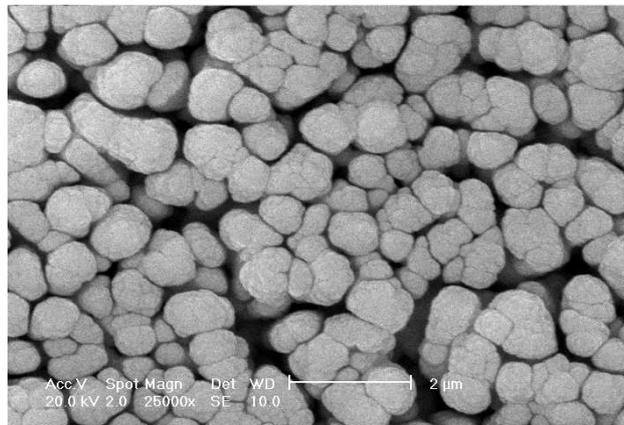


Figure 53: Image MEB d'une cible de BSTO (2/3;1/3).

L'analyse de diffraction X ($\theta, 2\theta$) ne présente que les pics caractéristiques de la phase perovskite du BSTO (cf. figure 54).

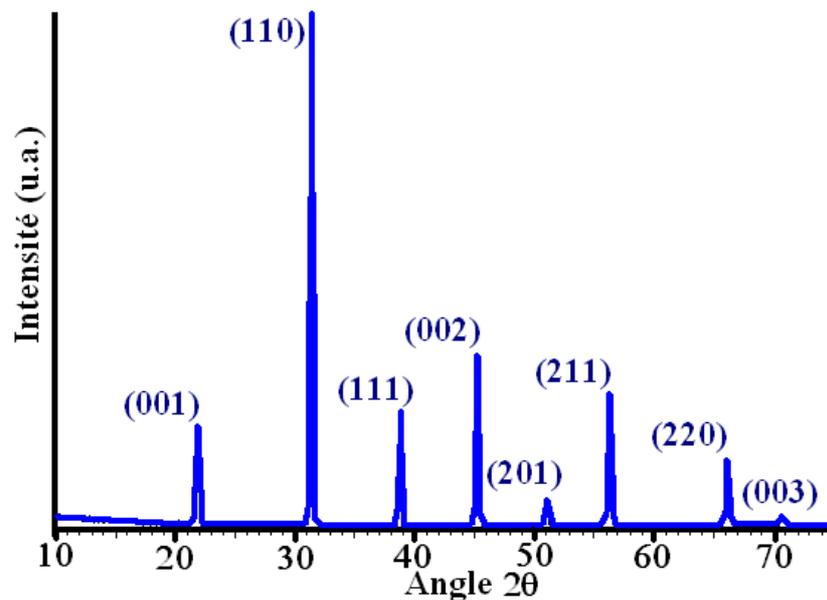


Figure 54: Spectre de diffraction X ($\theta, 2\theta$) d'une cible de BSTO.

Troisième chapitre

Etude de films de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ réalisés par
ablation laser sur substrat MgO.

1 Introduction.

De nombreux auteurs, tels que W.Chang et Al [36], J.Zhang et Al [73], ont montré la corrélation importante entre les propriétés cristallographiques et diélectriques des films minces ($< \mu\text{m}$) de BSTO. Suivant les techniques et les conditions de dépôt employées, les couches minces de BSTO ont différentes qualités cristallines allant d'un matériau amorphe à mono-orienté perpendiculairement au plan du substrat (c^\perp). Un film polycristallin et surtout amorphe a des propriétés diélectriques moindres, c'est-à-dire une constante diélectrique plus faible et des courants de fuite plus importants, que celles d'un matériau mono-orienté.

La technique d'ablation laser permet la croissance de films de BSTO en favorisant certaines orientations cristallines sur différents monocristaux comme le MgO, le SrTiO₃, le LaAlO₃. Plusieurs études [73,74] ont présenté des films de 500 nm de BSTO mono-orientés perpendiculairement au plan du substrat et obtenant des valeurs de constante diélectrique supérieures à 1000.

L'application visée ici, à savoir la réalisation d'un condensateur "variable" contrôlé en tension et fonctionnant autour de 12 GHz à basse température (77 K), nécessite pour des raisons d'accordabilité suffisante en fréquence, des composants dont l'épaisseur du film diélectrique est de l'ordre du micromètre. Aucune référence bibliographique n'expose de résultats sur la propriété de films de BSTO déposés par PLD avec de telles épaisseurs (> 600 nm). Les études préliminaires menées au sein de notre laboratoire [75] en 1996 sur des films de BSTO de 300 nm ne sont pas suffisamment complètes pour déterminer les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention de films de très bonne qualité cristallographique, d'épaisseur supérieure à 300 nm et ainsi de passer à la réalisation des applications visées.

Alors, une étude approfondie des couches minces de BSTO par ablation laser s'est révélée indispensable afin de déterminer les conditions expérimentales idéales à la réalisation de films d'épaisseur supérieure à 300 nm, mono-orientés et aux propriétés diélectriques optimales.

Dans cette optique, l'étude du BSTO (2/3-1/3) par ablation laser a été réalisée en développant avec l'IRCOM une technique de caractérisation diélectrique des films à 12,5 GHz. Cette technique, basée sur la méthode des perturbations en cavité résonante (cf. chap II-

6), permet la détermination de la constante diélectrique de films de BSTO déposés sur substrat MgO. Le taux de baryum strontium de (2/3-1/3) choisi pour cette étude n'est pas celui qui est utilisé à basse température (0,1-0,9). L'objectif est d'optimiser le procédé d'élaboration avec un matériau dont on peut logiquement penser que les conditions de croissance sont très voisines de celle du matériau final. Avec une telle composition, le matériau a l'avantage d'avoir ses propriétés diélectriques optimales pour une température proche de l'ambiante. Les caractéristiques cristallographiques sont effectuées par diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$) et la qualité de surface est estimée grâce aux clichés de diffraction relevés par RHEED.

Dans ce chapitre, sont exposés les résultats obtenus sur les propriétés cristallographiques et diélectriques de films de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=2/3$) réalisés par ablation laser sur des substrats monocristallins de MgO.

Tous les films sont réalisés sur des substrats monocristallins de MgO et dans le premier paragraphe les raisons pour lesquelles un tel substrat a été choisi sont présentées.

Ensuite, la morphologie des films déposés et l'évolution de l'épaisseur en fonction de la pression d'oxygène sont étudiées afin de déterminer l'homogénéité en épaisseur sur les surfaces de dépôt envisagées (1 cm^2). L'analyse de l'expansion du panache par imagerie CCD ultra-rapide a permis d'estimer l'homogénéité des espèces réparties dans le panache.

Par la suite, l'influence des principaux paramètres de dépôts de l'ablation laser sur les propriétés des films est présentée. L'influence de l'épaisseur, de la température et de la pression d'oxygène est précisée dans le but d'obtenir des films parfaitement épitaxiés. La corrélation entre les propriétés cristallographiques et diélectriques de ces films en fonction de ces différents paramètres de dépôt a été réalisée. Les conditions expérimentales optimales pour la croissance de films de BSTO sur MgO dont les propriétés diélectriques sont compatibles avec la réalisation des applications visées ont été déduites de ces études.

Les études montrent que plus les films sont fortement cristallisés en favorisant une unique orientation c^{\perp} (001), plus les propriétés diélectriques sont améliorées. Elles montrent aussi qu'il est nécessaire de se libérer des contraintes à l'interface film/substrat afin d'obtenir une bonne qualité des films sur des épaisseurs de l'ordre du micron. C'est pour cela que dans le dernier paragraphe, l'effet de l'insertion d'une sous-couche, composée du même matériau mais réalisée à pression plus faible, sur les propriétés des films obtenus à plus forte pression est étudié.

2 Choix du substrat.

Un bon substrat doit permettre une bonne croissance et favoriser les caractérisations diélectriques des films. Le choix du substrat se fait, du point de vue cristallographique, selon plusieurs critères comme son accord de mailles avec le matériau du film, sa différence de coefficient de dilatation et son état de surface. Sur le plan électrique il est souhaitable d'avoir un substrat avec de faibles pertes ainsi qu'une constante diélectrique beaucoup plus faible que celle du matériau déposé.

Plusieurs monocristaux ont les propriétés cristallographiques adéquates pour une bonne croissance du BSTO et peuvent donc a priori être utilisés comme substrats. Le tableau 6 suivant récapitule les propriétés cristallographiques et électriques de la majorité des substrats utilisés lors de la réalisation de films minces fortement épitaxiés [76]. Aux regards de ses propriétés diélectriques intéressantes notamment sa constante diélectrique de 9,7, ses faibles pertes aux hautes fréquences (>10 GHz) et son relativement bon accord de maille avec le BSTO, le choix de substrat s'est arrêté sur MgO. Des substrats MgO de $1 \times 1 \times 0,05 \text{ cm}^3$, une face polie, fournis par HTC, sont utilisés pour la suite du travail présenté.

Nom	Paramètre de maille (nm)	Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}/K$)	Constante diélectrique	$\tan \delta$	F (GHz)	T(K)
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	a = 0,382 b = 0,389 c = 1,168	12 14 25				
SrTiO ₃	a = 0,3905	8,6	310 1900	$3 \cdot 10^{-2}$ $6 \cdot 10^{-2}$	10-1000 10-1000	300 80
YSZ			26	$1,6 \cdot 10^{-2}$	10-1000	300
Zr(Y)O ₂	a = 0,516	10	25	$7,5 \cdot 10^{-2}$	10-1000	80
MgO	a = 0,4203	13,8	9,87 9,6	$9 \cdot 10^{-4}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-6}$	10-1000 10-1000 0,5	
Al ₂ O ₃	Hexagonal a' = 0,473 c' = 1,303	$8,6 \perp c$ $7,8 \perp c$	9,5-11,5	$2 \cdot 10^{-4}$ $1,5 \cdot 10^{-6}$	$\bar{9}$	300 700
LaAlO ₃	a = 0,3788 a = 90°4'	10	16 16 16 26	$5,8 \cdot 10^{-4}$ $8,3 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-6}$ $< 5 \cdot 10^{-4}$	10 10 10 500	300 77 4,2 4,2-90
BSTO (0,6-0,4)	a = 0,3965	10,5	8800	0,004	10-1000	300

Tableau 6 :Tableau récapitulatif des principales caractéristiques de différents substrats potentiels [77].

Le substrat MgO étant la base pour la réalisation de nos films de BSTO, il est intéressant d'analyser son état de surface par RHEED. La figure suivante présente les clichés de diffraction RHEED obtenus pour un substrat MgO vierge à température ambiante a) ainsi qu'à 800 °C b).

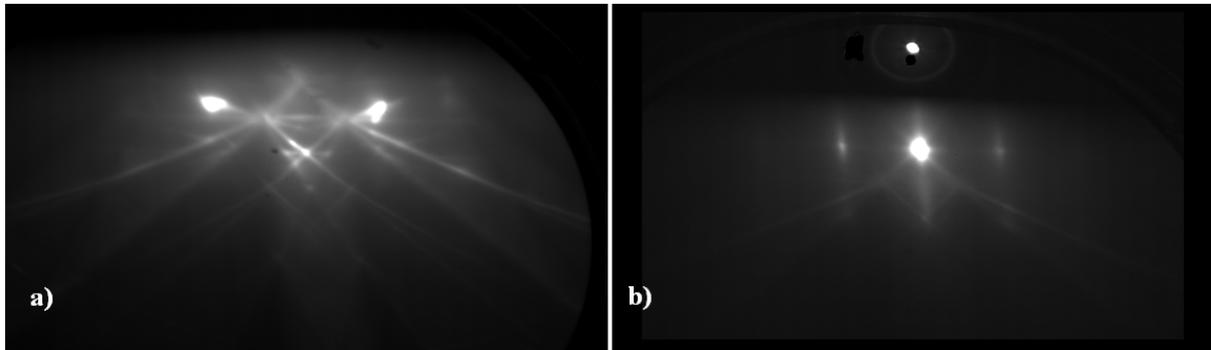


Figure 55 : Clichés de diffraction RHEED d'un substrat de MgO à température ambiante a) et à 800 °C b).

Sur le cliché 55 a), des spots de diffraction situés sur un demi-cercle ainsi que les lignes de Kikuchi sont observables. Ceci indique que la surface est parfaitement plane et sans rugosité. Sur le cliché 55 b), les spots lumineux sont devenus des lignes verticales, ce qui signifie qu'avec l'augmentation en température une certaine rugosité de surface apparaît. Nous avons estimé, suivant les études de E. J. Tarsa et Al [68] et J. Klein et Al [69], que la rugosité de surface est inférieure à 1 nm pour ce type de cliché.

Cette étude prouve que la qualité de surface des substrats MgO est tout à fait conforme à celle annoncée par le fournisseur HTC et qu'elle convient bien pour le dépôt de films minces de BSTO.

L'analyse en diffraction X ($\theta, 2\theta$) a révélé que les échantillons MgO sont uniquement orientés (100) dans la gamme d'étude 15°-85° en 2θ . Le spectre de diffraction obtenu en figure 56 montre aussi deux défauts représentés par l'élargissement à la base du pic (200) ainsi que l'apparition d'intensité de bruit plus importante sortant du fond continu pour les valeurs d'angle de 19-23° et 65-85° en 2θ . Aux angles 2θ de 38,6° et 82,8 les pics parasites de diffraction de la raie $K\beta$ apparaissent. Ces défauts sont minimes mais seront donc normalement présents lors de l'analyse en diffraction X des films de BSTO sur ce substrat.

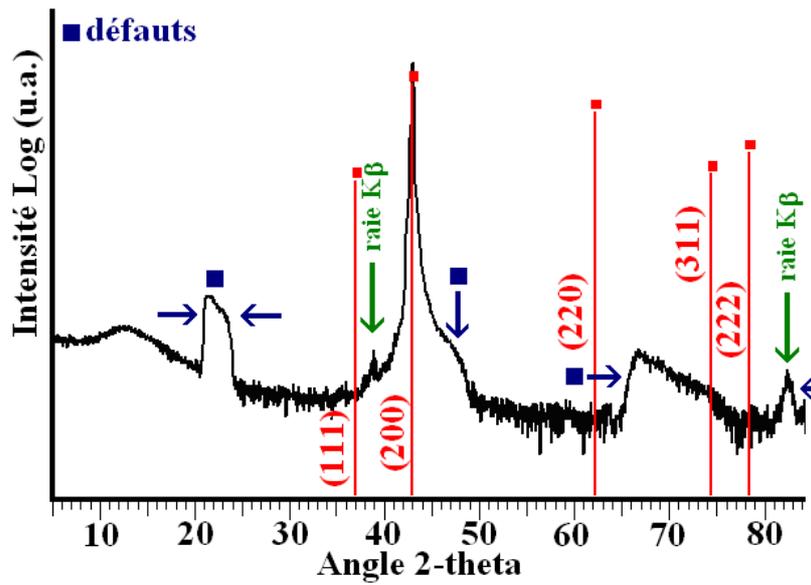


Figure 56 : Spectre de diffraction X ($\theta,2\theta$) d'un substrat MgO

La qualité des substrats MgO est donc très satisfaisante et tout à fait adaptée à la conception de composants microélectroniques.

3 Détermination des conditions expérimentales préliminaires.

Les études antérieures [77], sur les oxydes conçus par ablation laser comme le BSTO ou l'YBCO, ont montré que les conditions expérimentales de réalisation de ces perovskites sont voisines ($T = 800^\circ\text{C}$, $\text{PO}_2 \approx 0,3 \text{ mbar}$, $F = 3 \text{ J/cm}^2$). En respectant ces conditions, les premiers films de BSTO de 300 nm sur MgO ont été réalisés. Nous avons obtenu des films parfaitement mono-orientés comme le montre le spectre de diffraction X ($\theta, 2\theta$) présenté dans la figure 57.

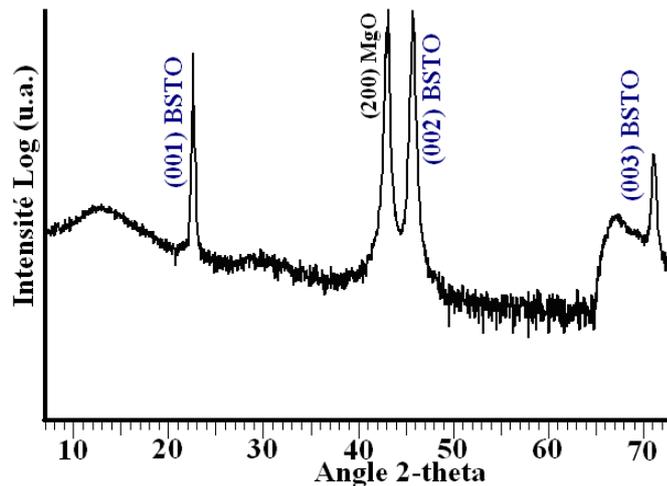


Figure 57 : Spectre de diffraction X d'un film de 300 nm de BSTO sur MgO

En prenant la position angulaire du pic (200) de MgO comme référence par rapport à sa position théorique de $42,917^\circ$ en 2θ donné par la fiche JCPDF n° 45-946 et connaissant les positions des pics (001), (002) et (003), le paramètre de maille c^\perp du film peut être calculé grâce à la relation de Bragg (cf. chap. II). Le paramètre de maille de ce film est calculé en moyennant la valeur du paramètre trouvé sur les trois principaux pics et ce, pour quatre échantillons réalisés dans les mêmes conditions. Les pics sont préalablement "fittés" par le logiciel TOPAS. Il est estimé à $3,971 \pm 0,001 \text{ \AA}$ alors que le paramètre de maille c^\perp théorique donné par la fiche JCPDF n° 89-274 du $\text{Ba}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{TiO}_3$ est de $3,970(3) \text{ \AA}$. Ce résultat signifie

que le paramètre de maille c^\perp du film du BSTO de 300 nm est pratiquement identique à celui du matériau massif pris en référence.

La figure 58 présente le cliché de diffraction RHEED d'un film de BSTO mono-orienté (00l) de 300 nm et montre la formation de lignes verticales significatives d'une rugosité de surface inférieure au nanomètre.

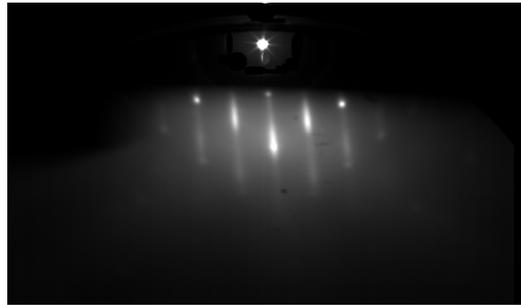


Figure 58: Cliché de diffraction RHEED d'un film de BSTO de 300 nm

L'analyse au microscope optique prouve que les films obtenus sont transparents et qu'ils sont exempts de gouttelettes ou de trous.

La microscopie électronique à balayage (MEB) confirme la "propreté" des surfaces des films et indique qu'elle est constituée, comme on peut le voir sur la figure 59, de grains d'environ 100 nm.

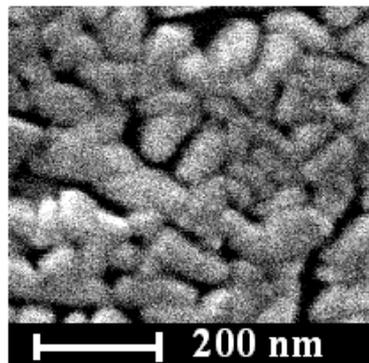


Figure 59 : Image MEB d'un film de 300 nm de BSTO sur MgO

Les films de BSTO de 300 nm déposés sur MgO ont présenté des constantes diélectriques, mesurées en cavité résonante à 12,5 GHz, de 730 à température ambiante.

Ces premiers résultats sont donc très encourageants mais comme les applications visées nécessitent des films d'épaisseur trois fois plus importante, il était indispensable de réaliser des études plus poussées sur le mode de croissance de ces films. Celles-ci sont présentées dans les paragraphes suivants. Le but est de déterminer les conditions expérimentales qui conduisent à la réalisation de films d'environ 900 nm et dont les propriétés diélectriques sont compatibles avec les micro-dispositifs envisagés, c'est-à-dire avec des constantes diélectriques les plus élevées possibles.

4 Etude de l'épaisseur des films et de l'expansion du panache.

La morphologie en épaisseur des films et la migration des espèces au sein du plasma ont été étudiées afin de déterminer l'homogénéité des films. L'hétérogénéité des films réalisés par ablation laser peut être liée à deux phénomènes :

- La forme en plume du panache qui ne permet pas d'obtenir des films d'épaisseur constante sur une grande surface.
- Certaines espèces peuvent être volatiles et entraîner ainsi une hétérogénéité en composition des films. Ce phénomène est rare et l'ablation laser est considérée comme une méthode de dépôt congruente, du moins en ce qui concerne les deux matériaux oxydes étudiés ici (YBCO et BSTO) [78].

Ces études permettent de corréler l'épaisseur des films avec la pression d'oxygène pendant le dépôt et de déterminer l'homogénéité des espèces lors de l'expansion du plasma de la cible vers le substrat.

4.1 Etude de l'épaisseur.

Un des inconvénients majeurs de l'ablation laser est que l'épaisseur résultante de la dynamique d'expansion des espèces éjectées sous la forme d'un panache plasma n'est pas homogène. L'épaisseur des films déposés dépend de nombreux paramètres tels que la fluence du laser, la densité de la cible, l'absorption de celle-ci à la longueur d'onde du laser ainsi que son état de surface, la pression d'oxygène, la distance cible substrat, et l'alignement du centre du panache avec le substrat. Une fois l'alignement cible-substrat réalisé, la qualité des cibles parfaitement maîtrisée et pour une fluence constante, sur tous ces paramètres, seule la pression d'oxygène est variable au cours des dépôts et peut changer l'épaisseur du film. L'épaisseur doit donc être étalonnée en fonction ce paramètre.

La forme du panache plasma est fortement corrélée à la pression d'oxygène dans l'enceinte et le film déposé est donc plus épais en son centre que sur sa périphérie (cf. figure 60). En masquant la moitié du substrat pendant le dépôt, il nous est alors possible de déterminer la distribution en épaisseur du film réalisé.

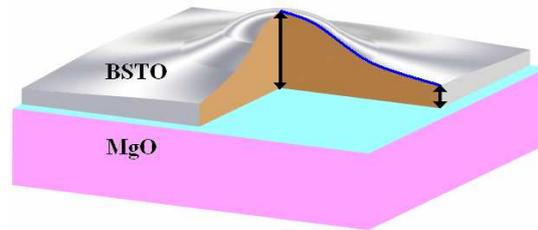


Figure 60: Modèle de la distribution en épaisseur d'un film oxyde par ablation laser

Sur le graphique de la figure 61, l'évolution en épaisseur du centre vers la périphérie des films de BSTO réalisés en 30 minutes est représentée pour différentes pressions d'oxygène. A la vue de ce graphique, il est évident que l'épaisseur du film n'est pas uniforme sur des distances de l'ordre du cm.

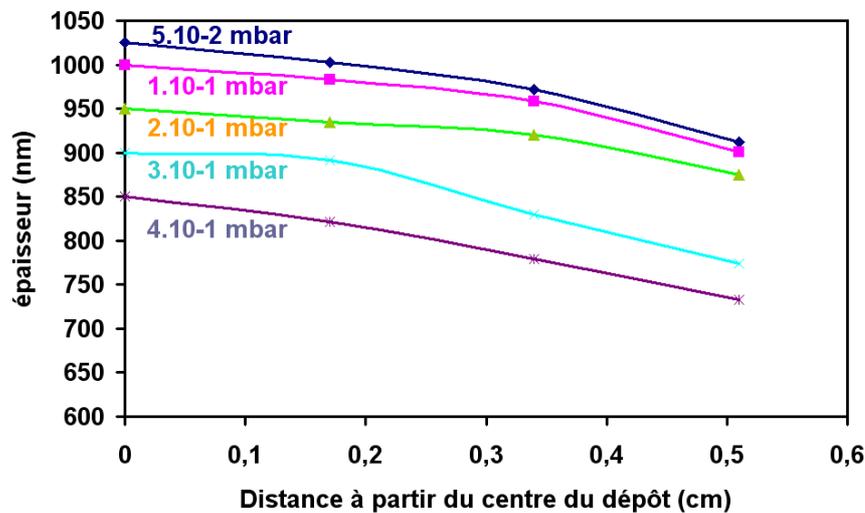


Figure 61 : Distribution en épaisseur du centre à la périphérie du substrat MgO des films de BSTO pour différentes pressions d'oxygène.

La pression d'oxygène pendant le dépôt est le facteur le plus important sur la valeur absolue de l'épaisseur car elle modifie énormément la dynamique du plasma. Plus elle augmente et plus le panache est confiné, et donc plus les espèces éjectées sont freinées dans leur trajet cible-substrat. Le taux de dépôt de BSTO a donc été déterminé pour chaque pression utilisée. Il est représenté sur la figure 62.

Pour toute la suite des études, la référence des épaisseurs est prise au centre du dépôt où celle-ci est maximale. Le taux de dépôt est estimé à 0,5 nm/s à la pression de 0,3 mbar d'oxygène pendant la réalisation du film. Pour les autres pressions, les taux de dépôt sont donnés dans le tableau 7.

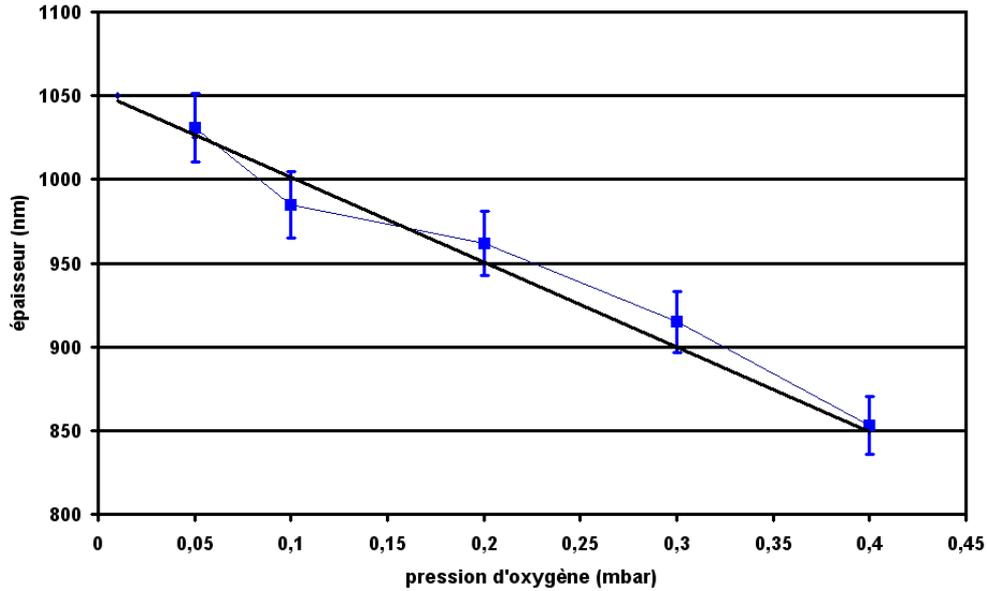


Figure 62: Epaisseur au centre des films de BSTO en fonction de la pression d'oxygène pendant le dépôt.

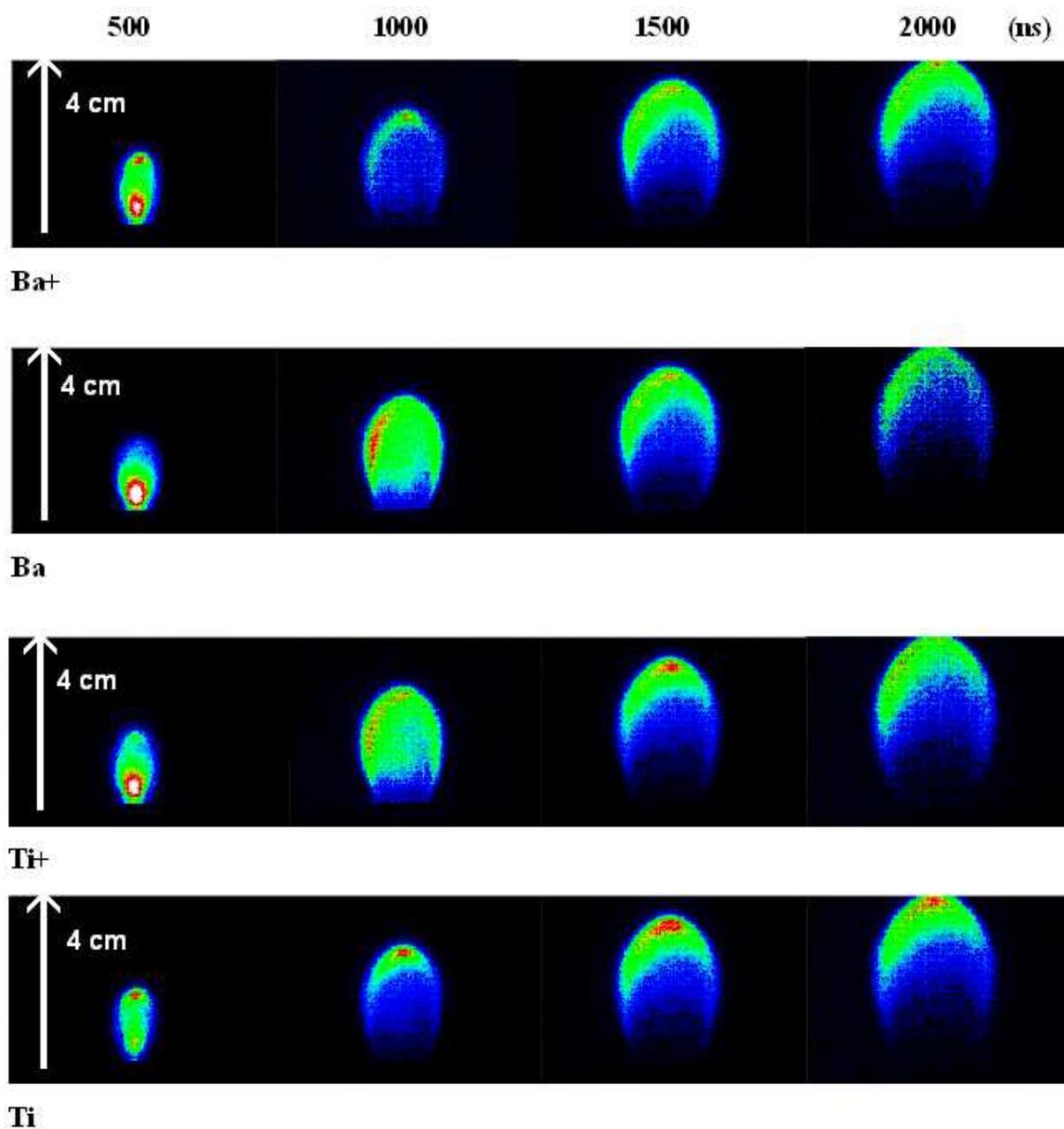
Taux de dépôt (nm/s)	Pression d'oxygène (mbar)
0,583 ± 0.002	0,01
0,569 ± 0.002	0,05
0,555 ± 0.002	0,1
0,527 ± 0.002	0,2
0,5 ± 0.002	0,3
0,472 ± 0.002	0,4

Tableau 7 : Taux de dépôt en fonction de la pression d'oxygène dans l'enceinte.

4.2 Etude de l'expansion du panache plasma.

Avant d'être déposées, les espèces migrent de la cible vers le substrat en formant un panache plasma. L'imagerie ICCD ultra rapide résolue spectralement permet de prendre des images du panache à différents moments lors de l'expansion [79]. Pour se faire nous disposons d'une caméra ICCD Princeton Instrument 576 et de son système de pilotage. Un générateur de délais (DG 535 Stanford Research System) permet la synchronisation du tir laser avec la prise de l'image avec une résolution de 5 ns et une incertitude temporelle

théorique de 50 ps. En plaçant un filtre accordable (entre 400 et 720 nm et une largeur spectrale de 5 nm) devant l'objectif, il est possible de sélectionner les espèces présentes dans le panache. Les résultats, menés sur l'ablation de la cible de BSTO à une pression de 0,3 mbar et une fluence de 3 J/cm^2 , sont donnés sur la figure 63 et montrent l'homogénéité de la distribution des espèces lourdes Ba, Ba+, Sr, Sr+, Ti, Ti+ dans le panache pendant leur expansion. Ces résultats permettent de penser que les films déposés sur le substrat MgO sont homogènes en composition sur les dimensions réalisées.



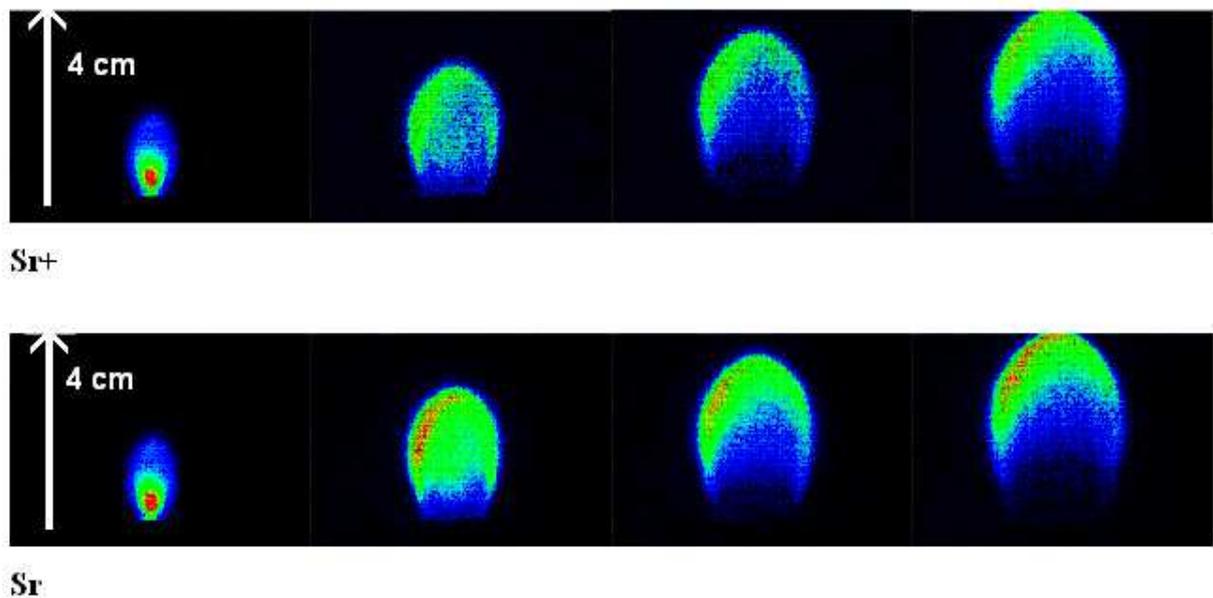


Figure 63: Expansion des espèces Ba, Ba⁺, Sr, Sr⁺, Ti, Ti⁺ dans le panache plasma à 0,3 mbar mesuré par ICCD + filtre.

La pression d'oxygène ne joue aucun rôle sur les espèces mono-atomiques Ba, Sr, Ti, mais assure une oxygénation suffisante du film en croissance. Selon T. Yu et Al. [123] et M. Mertin et Al. [124] la stoechiométrie de la cible pour les espèces lourdes (Ba, Sr et Ti) est parfaitement conservée dans le film. L'oxygène étant plus volatile, le dépôt de BSTO sous pression d'oxygène est indispensable pour garder une bonne stoechiométrie du composé.

5 Etude des films « épais » de BST sur MgO.

Avec les cibles optimisées (cf. Chap. II), des films minces de 300 nm de BSTO très bien cristallisés sont réalisés en dix minutes de façon reproductible pour des températures de 800 °C, une pression d'oxygène pendant le dépôt de 0,3 mbar et une fluence de 3 J/cm². Des films avec des épaisseurs situées entre 800 et 1000 nm et si possible de même qualité cristallographique que ceux de 300 nm doivent être synthétisés afin de les intégrer dans les applications envisagées. Pour déterminer le procédé permettant le dépôt de films de BSTO d'épaisseur plus importante, l'étude des propriétés des films en fonction des paramètres de dépôt les plus importants que sont l'épaisseur, la température de dépôt et la pression d'oxygène a été effectuée.

L'objectif de ce paragraphe est donc l'étude de la croissance et des propriétés diélectriques de films de BSTO (2/3-1/3) afin d'optimiser les conditions expérimentales dans le but d'obtenir des films de BSTO de 900 nm avec des propriétés optimales.

La diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$) est utilisée pour étudier les orientations cristallines préférentielles des films dans la direction perpendiculaire au plan du substrat.

Les analyses RHEED effectuées sur les films permettent d'avoir des informations supplémentaires sur la qualité de la surface des films obtenus et de déterminer si celle-ci est compatible avec la réalisation de composants [80]. Les propriétés diélectriques des films sont déterminées par la technique de perturbation en cavité résonante à 12,5 GHz.

5.1 Influence de l'épaisseur.

Tout d'abord, en conservant les conditions d'élaboration des films de 300 nm, l'épaisseur des couches a été augmentée progressivement. Leurs caractéristiques cristallographiques, diélectriques ainsi que leur état de surface ont été étudiées pour des épaisseurs de 100 à 3300 nm. Les conditions expérimentales de température et de pression d'oxygène sont de 800 °C et 0,3 mbar respectivement. Le taux de dépôt des films est égal à 0,5 nm/s comme cela a été défini dans le paragraphe précédent.

5.1.1 Etude cristallographique.

5.1.1.1 La diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$).

L'analyse en diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$) des films obtenus est présentée sur la figure 64. Les films sont parfaitement épitaxiés (001) pour des épaisseurs allant jusqu'à 600 nm. Pour des épaisseurs plus importantes, les pics (111) et (110) sont visibles indiquant une poly-orientation dans le matériau.

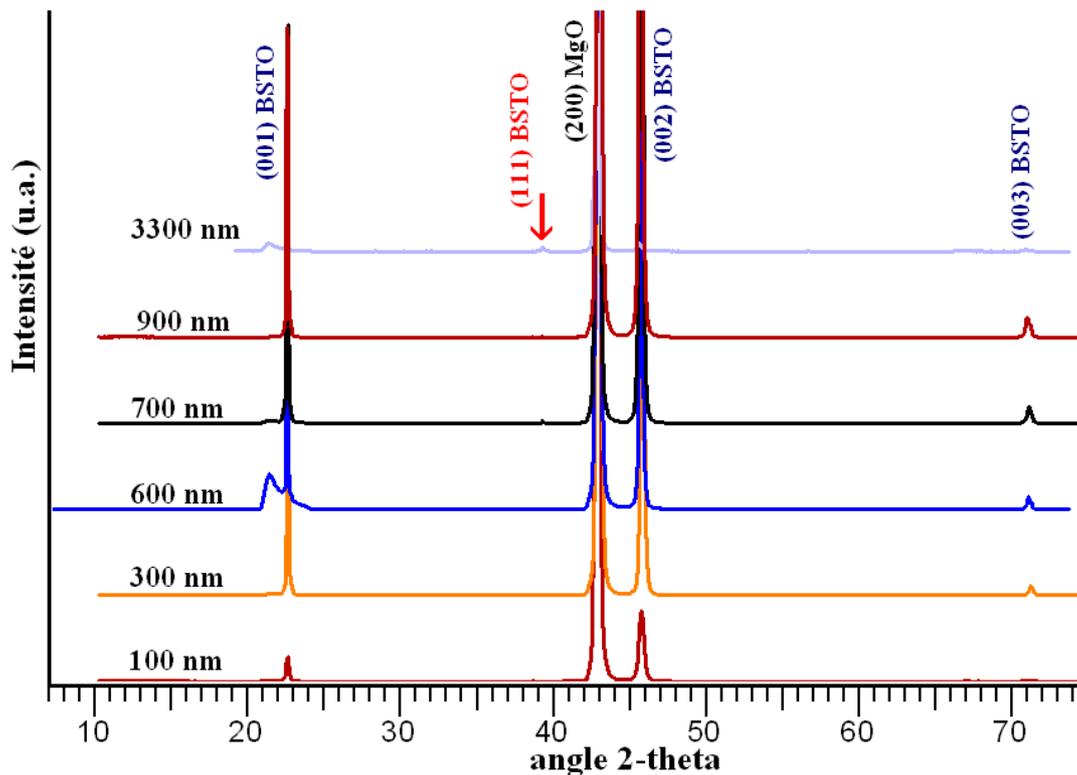


Figure 64: Spectres de diffraction X ($\theta, 2\theta$) pour différentes épaisseurs.

A partir de ces diagrammes X ($\theta, 2\theta$), les paramètres de maille c^\perp sont calculés pour chacune des épaisseurs étudiées (cf. chap. II-3). Ces paramètres de maille sont calculés en moyennant les valeurs obtenues pour les trois pics (001), (002) et (003) et ce pour au moins trois diagrammes de diffraction effectués sur différents échantillons réalisés bien sûr dans les mêmes conditions. Les résultats sur l'évolution de ce paramètre de maille en fonction de l'épaisseur sont représentés sur la figure 65.

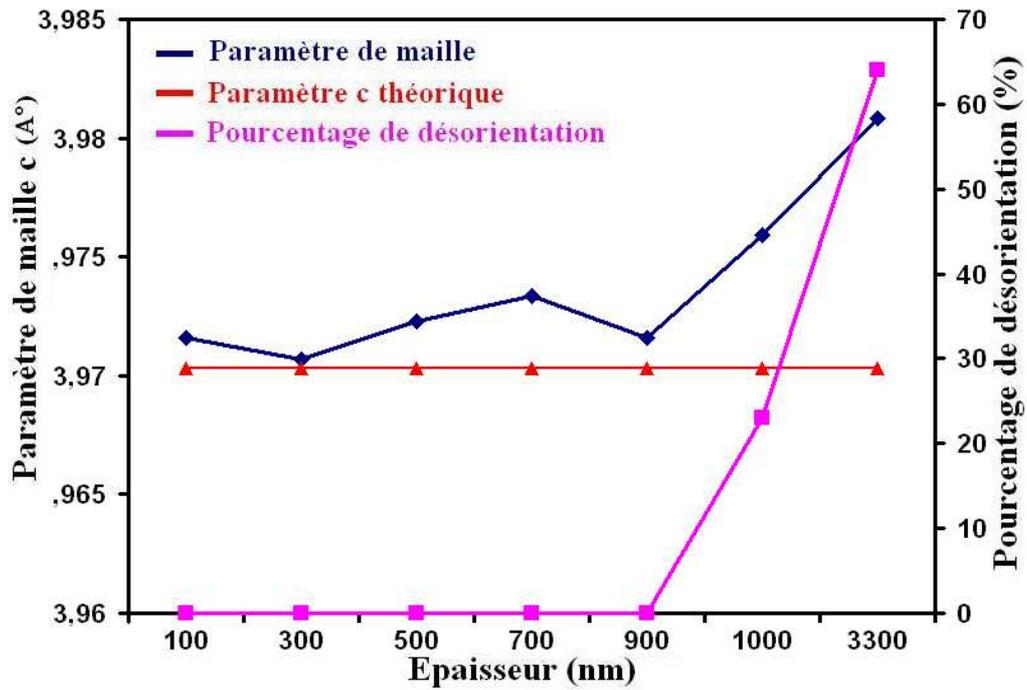


Figure 65: Evolution du paramètre de maille c^{\perp} et du pourcentage de désorientation en fonction de l'épaisseur.

Pour les films mono-orientés (00l), le diagramme de diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$) permet de déterminer la hauteur de la maille dans son sens c^{\perp} . De façon générale, l'augmentation de ce paramètre est liée soit à l'augmentation du volume total de la maille (cf. fig. 66 b), soit aux contraintes en compression exercées dans les plans parallèles à l'interface (cf. fig. 66 a). La totalité des auteurs s'accordent à dire que pour des dépôts de films de BSTO sur MgO, l'augmentation du paramètre c^{\perp} est liée uniquement à l'augmentation en volume de la maille engendrée par l'incorporation de défauts dans le matériau qui sont en majorité des lacunes d'oxygène [81,82].

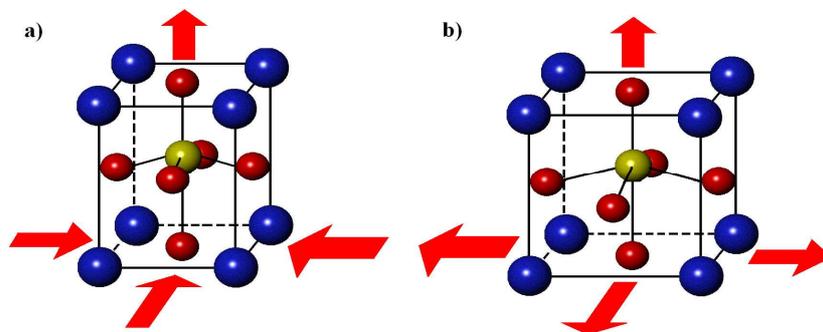


Figure 66: Représentation des contraintes engendrant l'augmentation du paramètre de maille c^{\perp} .

Suivant la figure 65, le paramètre de maille c^\perp est dans tous les cas supérieur à la valeur théorique donnée par la fiche JCPDF (pattern 89-274) du $\text{Ba}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{TiO}_3$ qui est de 3,970(3) Å. Pour les épaisseurs comprises entre 100 et 900 nm le paramètre de maille se trouve au plus proche de la valeur théorique donc, pour de telles épaisseurs, on considère que le film est proche de l'état cristallographique du matériau massif. La légère augmentation de ce paramètre quand l'épaisseur diminue peut être attribuée au désaccord de mailles film substrat qui engendre des contraintes en tension à l'interface. L'augmentation du paramètre à partir des épaisseurs plus importantes (> 600 nm) est provoquée par l'apparition de la désorientation du film.

Le pourcentage de désorientation est calculé en comparant les intensités diffractées par les pics (111) et (002) du BSTO. Le calcul se fait en utilisant l'équation : $\% \text{désorientation} = (I_{(111)}/I_{(002)}) * 100$. Il est aussi représenté sur la figure 65. La désorientation apparaît à partir d'une épaisseur de 600 nm et augmente rapidement avec l'épaisseur jusqu'à obtenir des films complètement polycristallins.

Cette étude montre que, dans nos conditions expérimentales ($T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,3 \text{ mbar}$ et $F = 3 \text{ J/cm}^2$) l'épaisseur à partir de laquelle les films deviennent poly-orientés est de 600 nm. Il s'agit de l'épaisseur critique à partir de laquelle les problèmes de croissance du film ne peuvent plus être considérés comme négligeables sur les propriétés du film.

5.1.1.2 L'analyse RHEED.

Les analyses menées par RHEED vont permettre d'estimer l'évolution de l'état de surface avec l'augmentation en épaisseur des films. Les clichés sont réalisés par le dispositif décrit au chapitre II-5, en fin de dépôt, après refroidissement, quand la pression dans l'enceinte est $< 10^{-5} \text{ mbar}$. Les résultats sont donnés dans la figure 67 et montrent que les lignes de diffraction observées pour un échantillon de 300 nm a) deviennent des tirets b) puis des demi-cercles c) et d). L'augmentation de la rugosité avec l'épaisseur est mise en évidence et, si la rugosité pour l'échantillon a) peut être estimée inférieure à 1 nm elle est alors supérieure au nanomètre ($< 2 \text{ nm}$) pour l'échantillon b) et d'environ 5 nm pour c) et d). L'apparition des demi-cercles sur les clichés de diffraction des échantillons c) et d) montre que la surface devient totalement polycristalline en nature ce qui est en conformité avec l'analyse de diffraction X ($\theta, 2\theta$) effectuée précédemment.

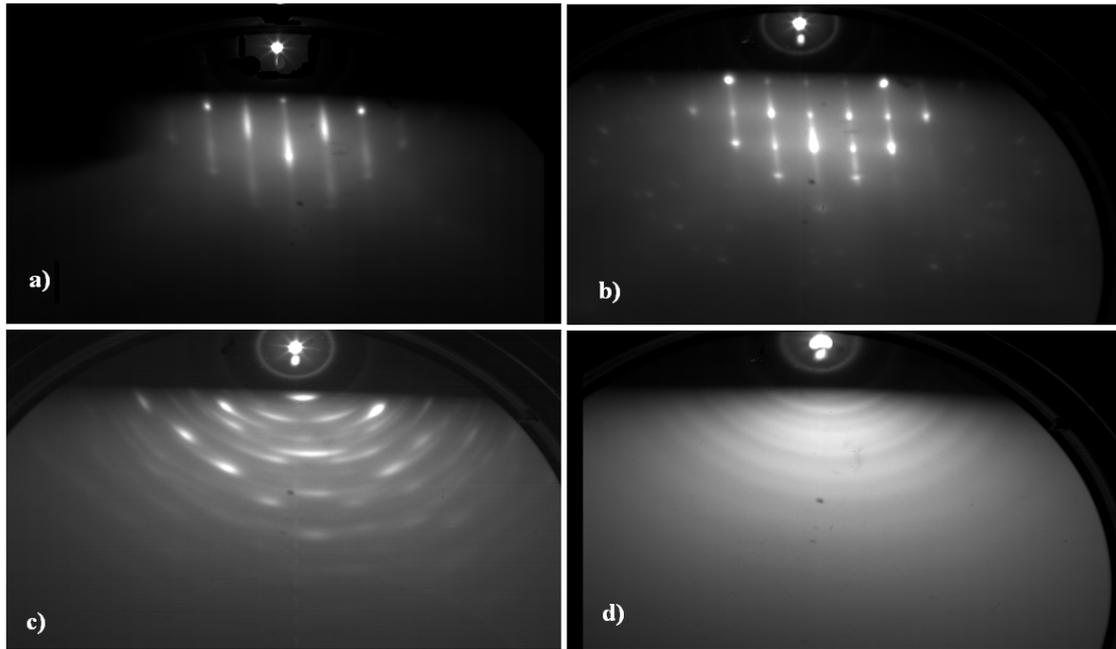


Figure 67: Clichés de diffraction de films de BSTO sur MgO de a) 300, b) 900, c) 1000 et d) 3300 nm.

5.1.2 Etude des propriétés diélectriques.

L'étude menée en cavité résonante à 12,5 GHz, nous donne la valeur de constante diélectrique ϵ des films en fonction de l'épaisseur. Sur les graphiques (figures 68 a et b) sont représenté les variations de la permittivité relative et du pourcentage de désorientation pour deux séries d'échantillons réalisées dans les mêmes conditions de dépôt ($T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,3\text{ mbar}$).

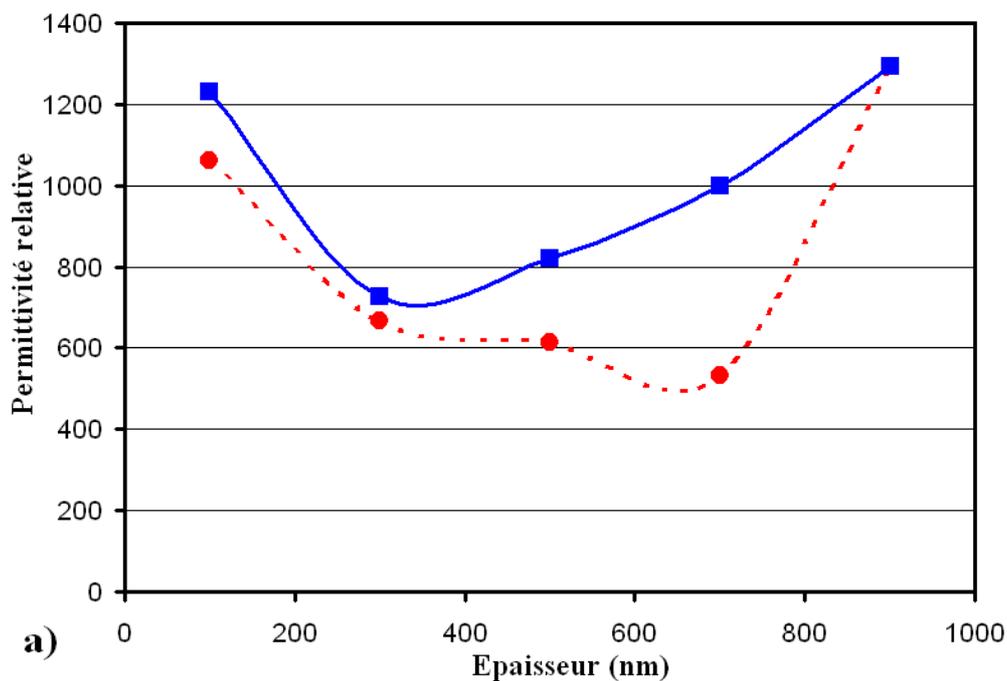
Pour la série en traits pleins le pourcentage de désorientation reste toujours inférieur à 0,3 % ce qui signifie que les films sont de très bonnes qualités cristallographiques. Nous obtenons des valeurs moyennes de permittivité relative d'environ 1010 ce qui est largement supérieur à celle relevée par M. W. Cole et al. [42] ($\epsilon = 406$ à 10 GHz). Cette permittivité augmente à partir de 300 nm pour atteindre une valeur maximale de 1290 à 900 nm. Nous pouvons aussi remarquer que la constante diélectrique des films de très faibles épaisseurs (100

nm) est relativement importante mais l'incertitude des mesures est plus importante avec la méthode de mesure utilisée.

La constante diélectrique mesurée sur un échantillon de 3,3 μm , complètement polycristallin en diffraction X ($\theta, 2\theta$), n'est que de 600. Ceci indique que l'augmentation de la poly-orientation des films avec leur épaisseur nuit aux qualités diélectriques des films en créant des domaines d'orientations différentes, des joints de domaines plus nombreux, un état de surface plus rugueux donc des pertes plus importantes.

Ce phénomène est confirmé par la série, représentée en pointillés, dont les pourcentages de désorientations sont en moyenne de 4,5 %. L'influence de la désorientation est mise ici en évidence car les films n'obtiennent plus qu'une permittivité relative de 830.

Le pourcentage de désorientation apparaît ici comme un facteur important sur les valeurs des propriétés diélectriques des films. Celui-ci est fortement influencé par les conditions de dépôt au cours de la croissance des films (température, qualité des cibles et du substrat, état de surface du porte substrat,...)



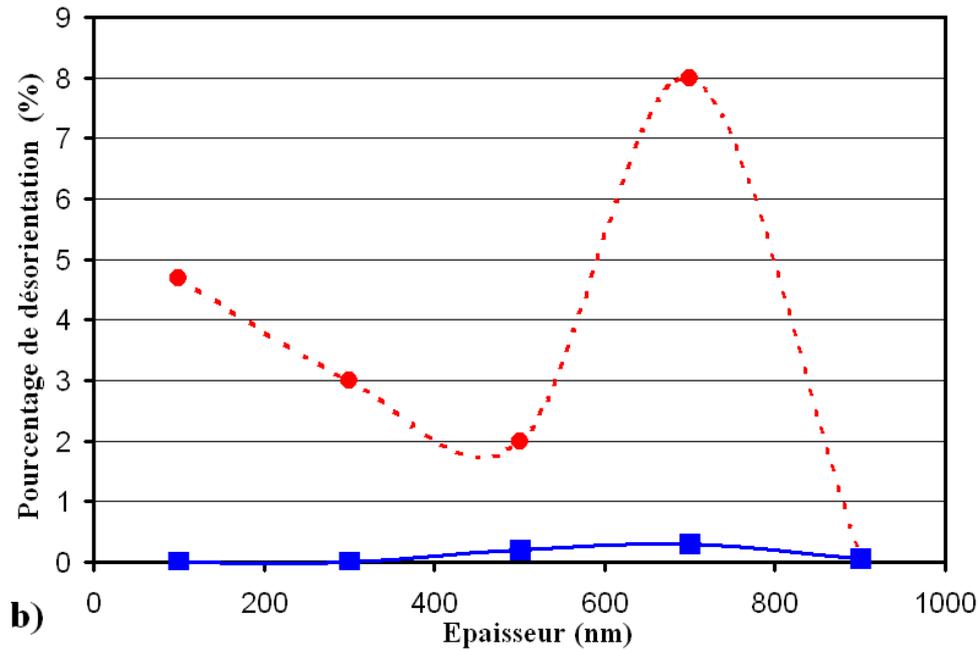


Figure 68: Evolution de la constante diélectrique a) et du pourcentage de désorientation b) en fonction de l'épaisseur du film.

5.2 Influence de la température.

La température de dépôt est un des paramètres clef lors de la réalisation de films par ablation laser. Elle permet la migration sur la surface des espèces jusqu'à ce qu'elles trouvent un site convenable. La dilatation des matériaux engendrée par l'augmentation en température permet une certaine élasticité des mailles et facilite leur adaptation les unes par rapport aux autres. Cependant lors du refroidissement, des contraintes en compression naissent dans le film car le coefficient de dilatation du film BSTO est inférieur à celui du substrat MgO, $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et $13,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ respectivement. L'augmentation en volume des domaines est aussi favorisée par l'élévation en température du substrat [83].

Nous avons donc réalisé une série de films de 900 nm en faisant varier la température de dépôt de 500 °C à 800 °C et nous avons fait les mêmes analyses que précédemment.

5.2.1 Etude cristallographique.

5.2.1.1 La diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$).

Tous les films déposés ont été analysés en diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$) et les spectres sont présentés sur la figure 69. Plus la température augmente et plus le film est cristallisé pour devenir pratiquement mono-orienté (001) à 800 °C. Le film réalisé à 500 °C ne montre aucune des raies caractéristiques de la diffraction du composé BSTO cristallisé ce qui tend à prouver que le film n'a aucune organisation cristallographique à longue distance. Pour cette raison le film peut être considéré comme amorphe mais en fait il est plus juste de penser qu'à cette température le film est nano-cristallisé. A 600 °C et 700 °C les films présentent plusieurs familles de pics de diffraction prouvant ainsi qu'ils sont poly-cristallins.

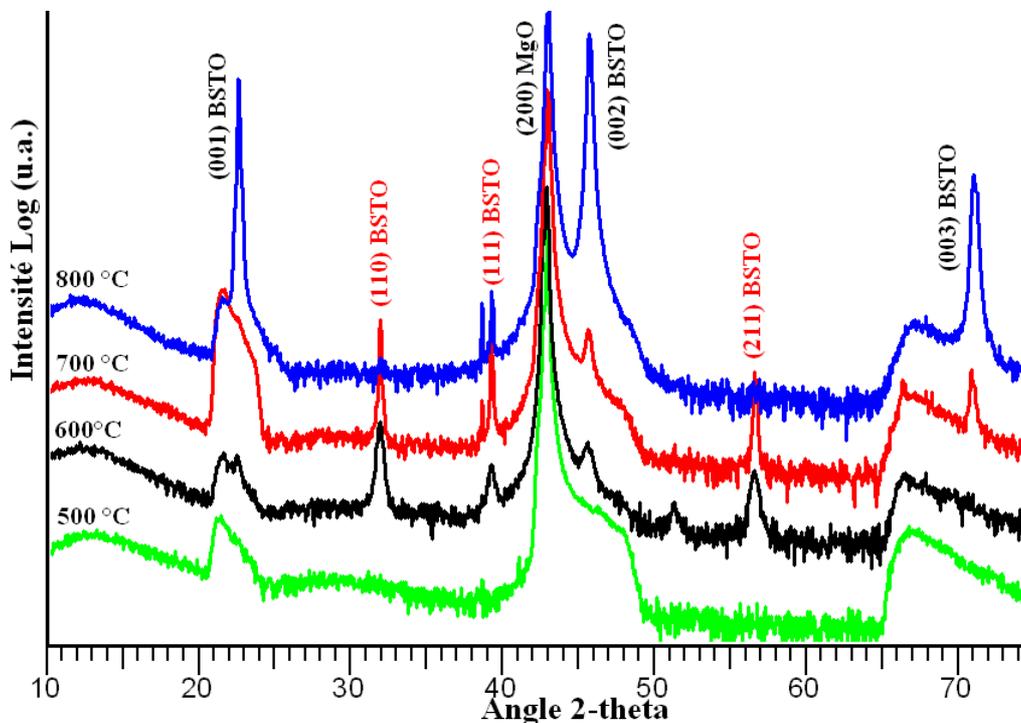


Figure 69: Spectres de diffraction X ($\theta, 2\theta$) pour des températures de dépôt de 500 à 800 °C.

Le paramètre de maille c^\perp évolue, suivant la température, comme le montre la figure 70. Le paramètre c^\perp est plus grand que la valeur de référence et augmente avec l'apparition des désorientations du film. Ceci prouve que la position du pic est aussi influencée par la structure cristalline du film.

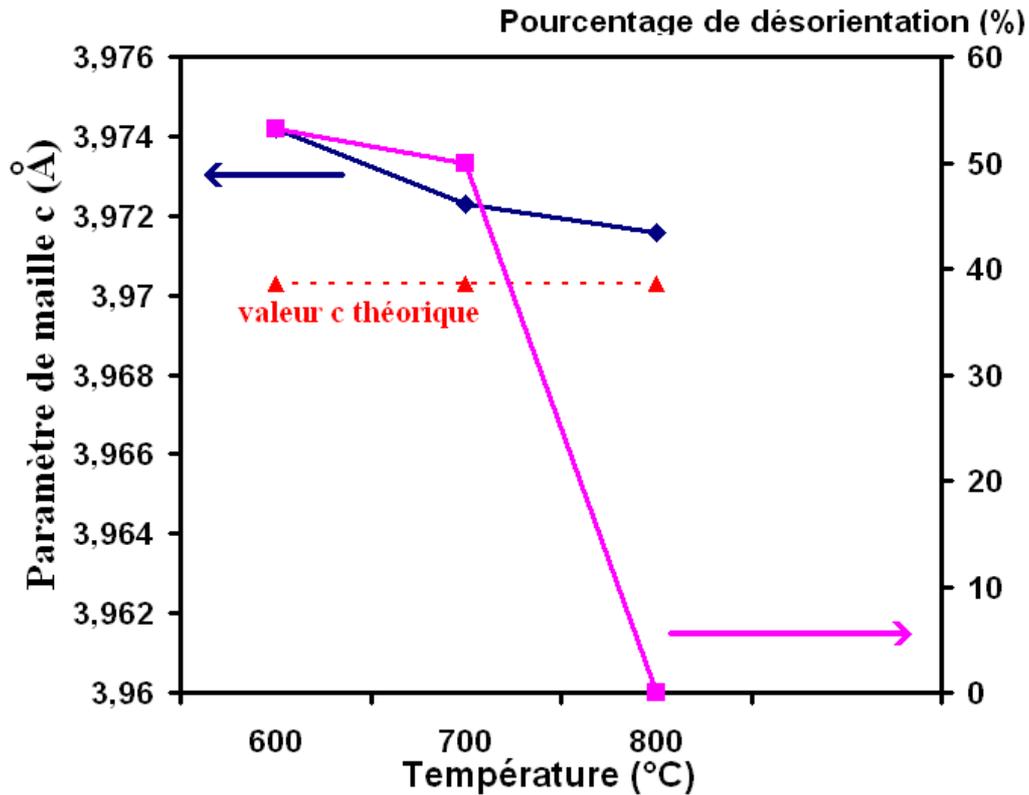


Figure 70: Evolution du paramètre de maille c^{\perp} et du pourcentage de désorientation en fonction de la température de dépôt.

L'augmentation en température facilite la cristallisation du film pour permettre l'obtention de films de 900 nm avec très peu de désorientation ($< 0,1\%$) dès que la température atteint 800 °C. Cette température de 800 °C est donc indispensable pour obtenir des films de BSTO fortement cristallisés sur le substrat MgO.

5.2.1.2 L'analyse RHEED.

Les clichés de diffraction RHEED (figure 71) corroborent l'analyse des rayons X car on passe d'une figure de diffraction avec un fond diffus, à 500 °C, signe d'un matériau amorphe à des cercles concentriques à 600 °C qui indique un matériau polycristallin. Nous obtenons des spots lumineux de plus en plus prononcés et alignés quand la température permet une bonne organisation du matériau. La rugosité est estimée inférieure à 10 nm pour les films b) et c) et de l'ordre du nanomètre pour l'échantillon d).

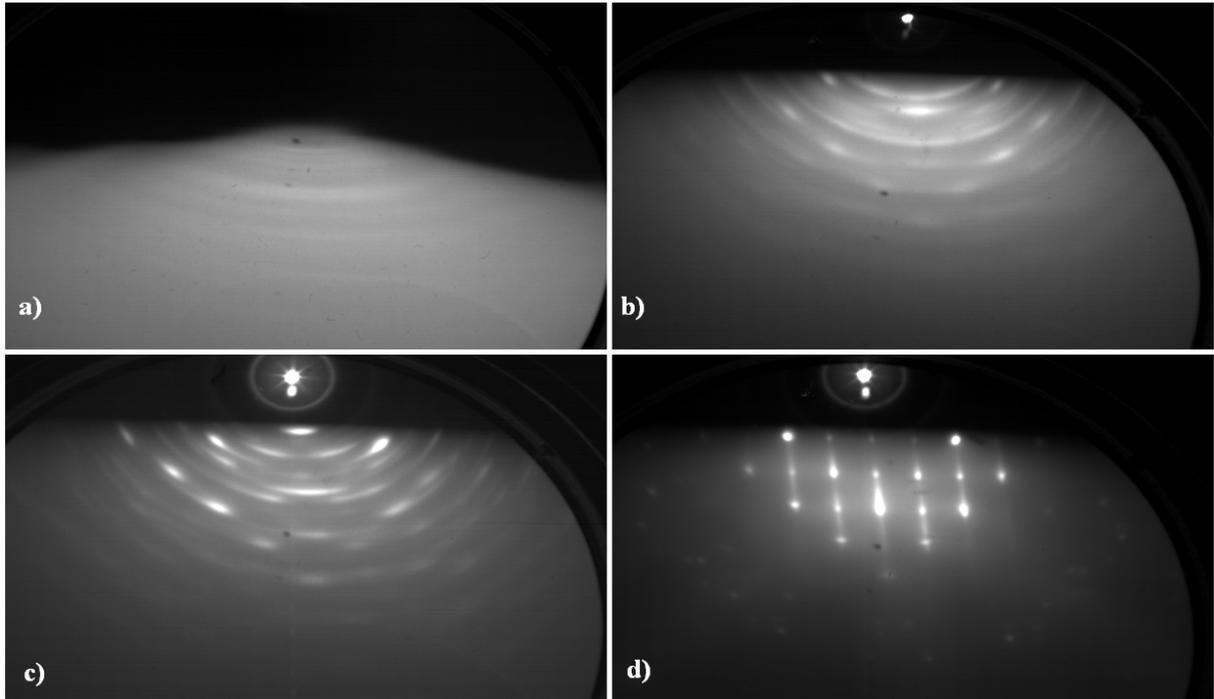


Figure 71: Clichés RHEED de films de 900 nm de BSTO sur MgO pour a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C, d) 800 °C.

5.2.2 Etude des propriétés diélectriques.

Les résultats des propriétés diélectriques sont donnés par la figure 72 et indiquent une nette augmentation de ϵ avec la température de dépôt et donc avec l'accroissement des orientations perpendiculaires au plan du substrat. On passe d'une valeur ϵ de 24 pour un film de 900 nm n'indiquant aucune orientation et considéré comme amorphe à une valeur ϵ_{\max} de 1290 pour un film de 900 nm réalisé à 800 °C. La cristallisation des films de BSTO améliore de façon significative leurs propriétés diélectriques ce qui est en accord avec la totalité des auteurs comme S. Saha et al.[84].

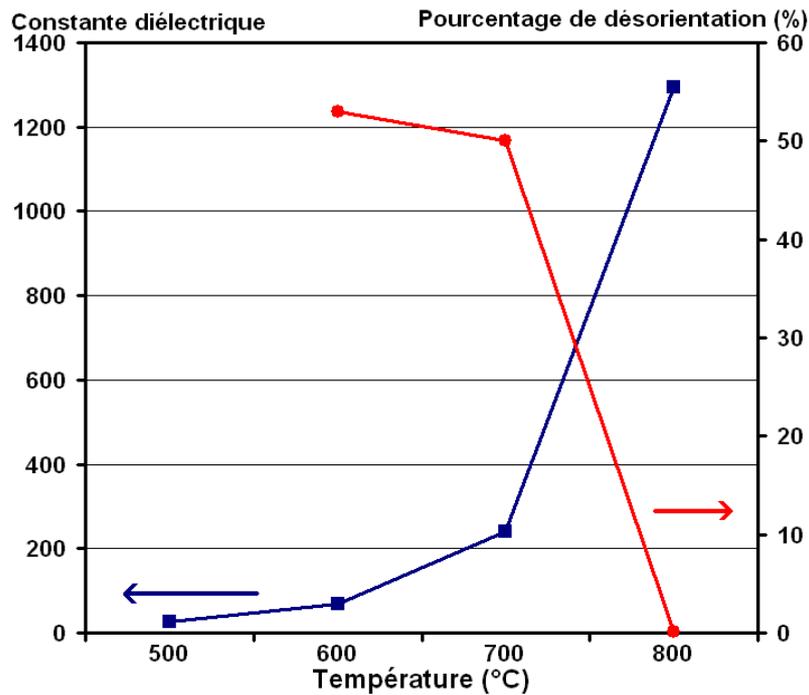


Figure 72 : Evolution de la constante diélectrique et du pourcentage de désorientation en fonction de la température de dépôt du film.

5.3 Influence de la pression d'oxygène.

Une des particularités de l'ablation laser par rapport aux autres techniques de dépôt est sa souplesse dans la régulation de la pression d'oxygène pendant le dépôt. Elle peut être contrôlée à tout moment par l'utilisateur et influencer directement les conditions de dépôt. Cet avantage a pour conséquence de pouvoir donner une certaine élasticité aux mailles en incorporant plus ou moins de lacunes d'oxygène dans les dépôts d'oxydes. Le BSTO n'échappe pas à la règle. Plusieurs auteurs ont déjà montré l'effet direct de la pression d'oxygène pendant le dépôt sur les propriétés cristallographiques des films déposés [85,31]. Il est donc indispensable d'étudier l'influence de ce paramètre de dépôt sur les propriétés des films.

5.3.1 Etude cristallographique.

5.3.1.1 Diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$).

Une série d'échantillons pour lesquels la pression d'oxygène varie de 0,05 mbar à 0,4 mbar a été réalisée, en gardant les autres paramètres de dépôt constants (une température de 800 °C et une épaisseur de 900 nm). Les résultats de l'étude de diffraction X ($\theta, 2\theta$) menée sur les différents films sont donnés dans la figure 73 et montrent clairement que plus la pression d'oxygène diminue et moins les défauts d'orientation apparaissent.

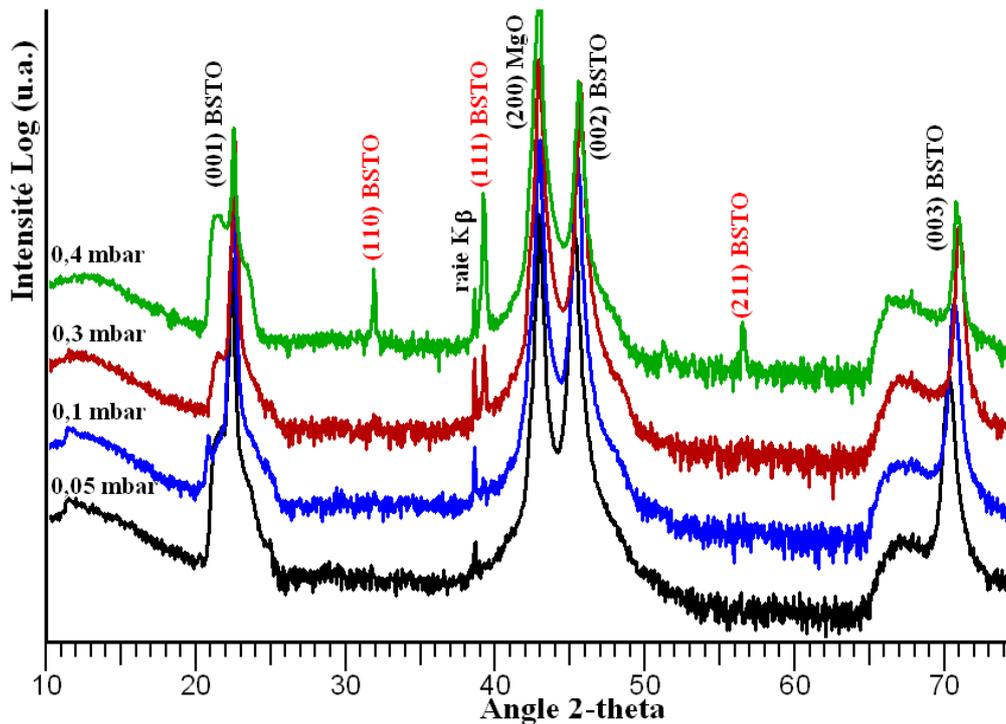


Figure 73: Spectre de diffraction X ($\theta, 2\theta$) de films de BSTO réalisés à différentes pressions d'oxygène.

Comme pour les études précédentes, les spectres X ont permis l'estimation de l'évolution du paramètre de maille c^\perp en fonction des différentes pressions d'oxygène utilisées pendant le dépôt. Les résultats présentés sur la figure 74 montrent que plus la pression d'oxygène augmente et plus la valeur du paramètre de maille c^\perp se rapproche de la valeur théorique pour l'atteindre à une pression de 0,4 mbar d'oxygène.

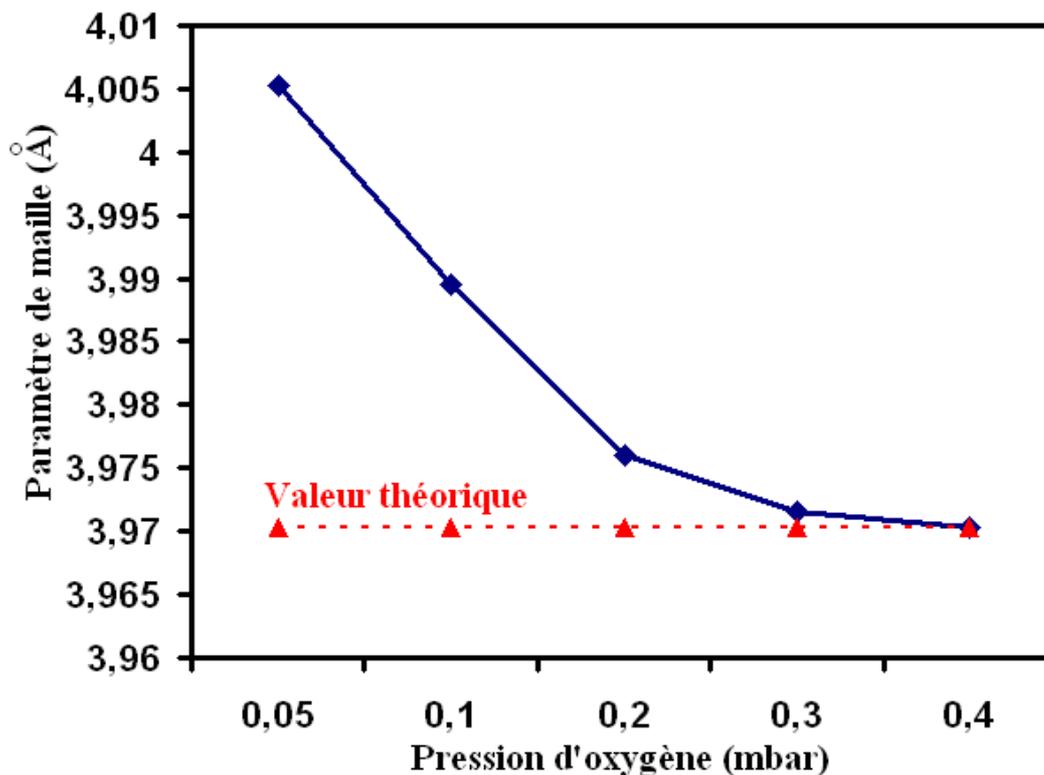


Figure 74: Evolution du paramètre de maille c^{\perp} et du pourcentage de désorientation en fonction de la pression d'oxygène pendant le dépôt.

Ces résultats montrent la corrélation entre la pression d'oxygène pendant le dépôt et le paramètre de maille de la couche de BSTO réalisée. Lorsque la pression d'oxygène est faible, le matériau est moins oxygéné et les mailles du matériau vont perdre des atomes d'oxygène sur certains de leurs sites. Ce phénomène génère des lacunes d'oxygène VO^{2+} dans le matériau et lui procure l'élasticité nécessaire à une meilleure adaptation sur le substrat MgO. Suivant W. J. Kim et al. [86], lorsque le matériau perd des atomes d'oxygène, l'interaction coulombienne entre les atomes restant dans la maille est moins importante et permet l'augmentation du volume global de la maille. Le BSTO s'adaptant alors plus facilement sur le substrat MgO et les contraintes en tension à l'interface deviennent alors beaucoup plus faibles. Elles permettent ainsi la croissance du matériau mono-orienté sur des épaisseurs plus importantes.

La variation de la pression d'oxygène permet alors l'adaptation du matériau sur le substrat comme le montre le spectre de diffraction (cf. fig. 75) obtenu pour un unique échantillon réalisé en augmentant in situ la pression de dépôt de 0,05 à 0,3 mbar en quatre étapes. Chacune d'elles conduit à déposer une épaisseur de BSTO de 200 nm donc l'épaisseur

totale du film est de 800 nm. Le film obtenu est parfaitement mono-orienté (001) et le décalage des positions des pics de diffractions est mis en évidence, montrant la variation du paramètre de maille en fonction de la pression. Ce résultat sera exploité pour la réalisation de sous-couches d'adaptation (cf. paragraphe 7)

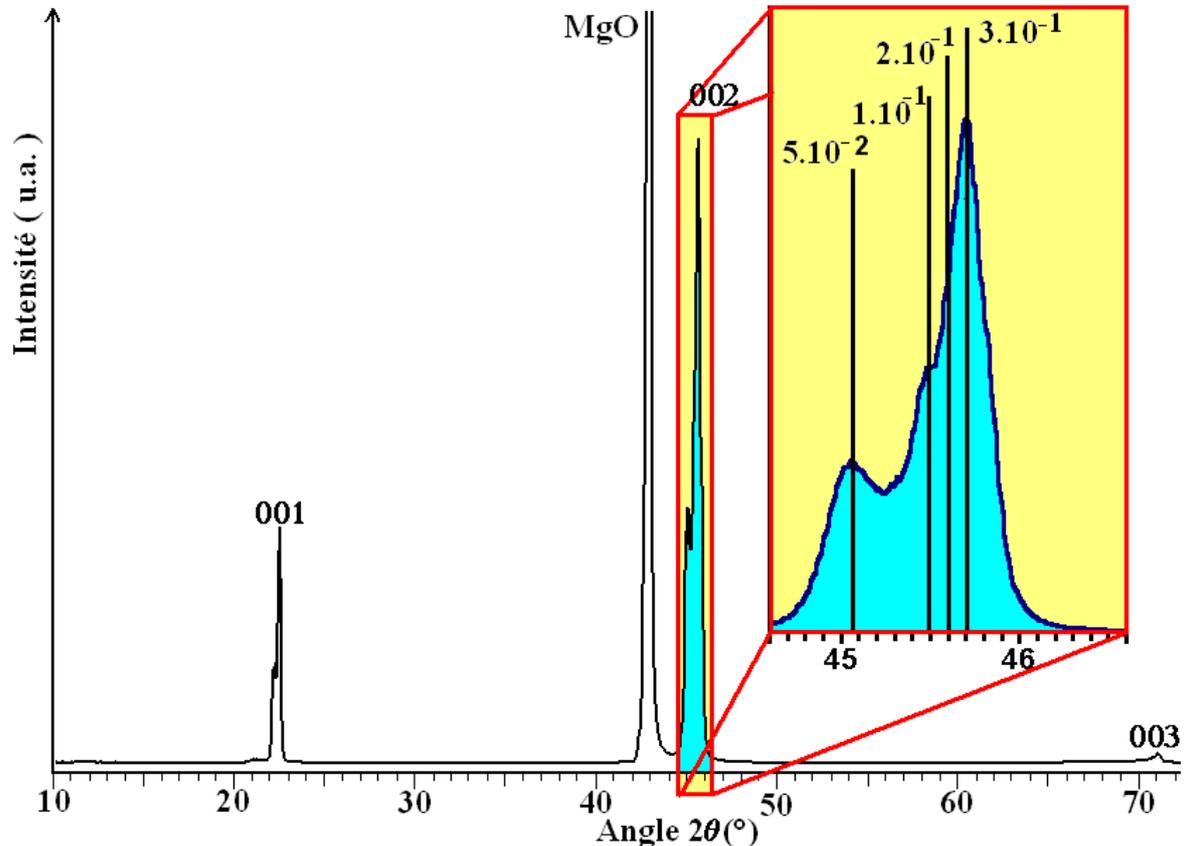


Figure 75 : Spectre de diffraction X (θ - 2θ) d'un film de BSTO réalisé en 4 étapes : pressions d'oxygène de 0,05, 0,1, 0,2 et 0,3 mbar.

5.3.1.2 RHEED.

Les clichés RHEED de la figure 76 montrent que la qualité de surface des films ne varie pas énormément pour les pressions d'oxygène allant de 0,05 à 0,3 mbar d'oxygène. Pour une pression de 0,4 mbar le cliché d) montre une multitude de spots de diffraction positionnés sur des demi-cercles concentriques ce qui prouve que la surface est partiellement polycristalline. L'état de surface des films est bon car la rugosité ne dépasse pas la dizaine de nanomètres pour l'échantillon d) et est de l'ordre du nanomètre pour les autres films a) b) et c).

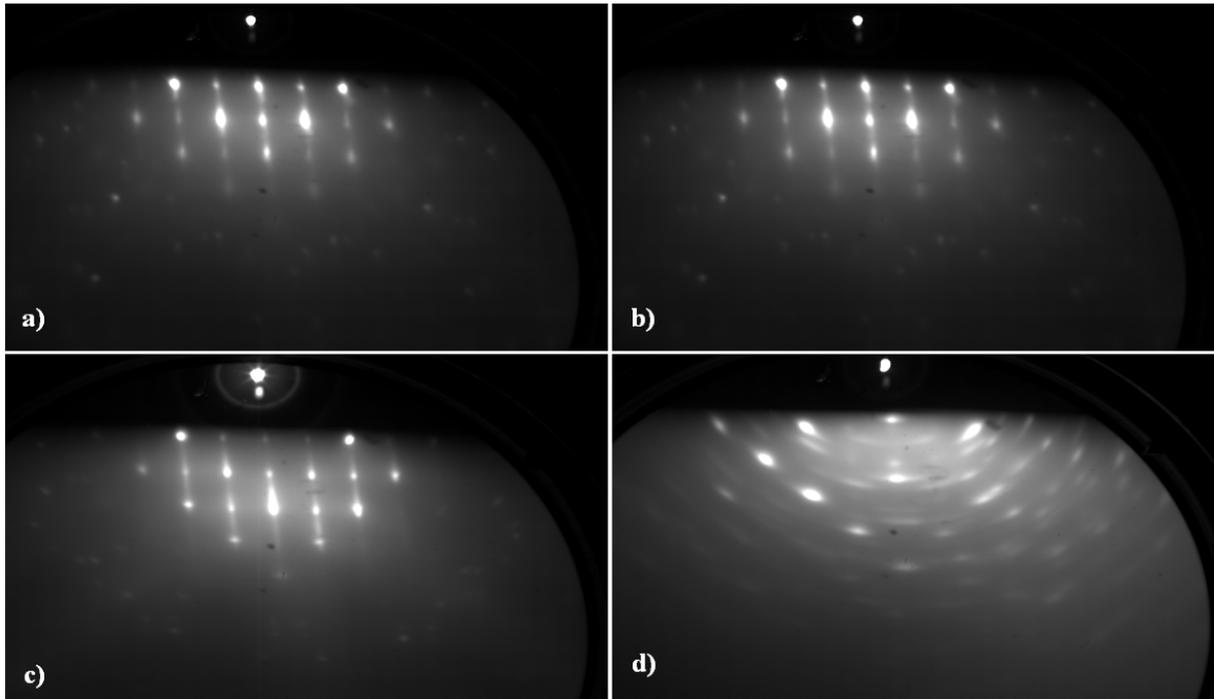


Figure 76: Clichés de diffraction RHEED de films de BSTO réalisés sous une pression d'oxygène a) 0,1 mbar b) 0,2 mbar c) 0,3 mbar et d) 0,4 mbar.

Suivant les clichés de diffraction RHEED, à la pression d'oxygène de 0,3 mbar, les tirets lumineux tendent à s'affiner et à s'allonger, par rapport aux clichés a) et b), indiquant que la qualité de surface du film semble s'améliorer. L'augmentation de la pression d'oxygène tend à améliorer l'état de surface des films à condition que ceux-ci gardent une très forte mono-orientation. Pour le film d) déposé à 0,4 mbar, la rugosité est plus importante à cause justement de l'augmentation du désordre cristallographique du film.

5.3.2 Etude des propriétés diélectriques.

La valeur de la constante diélectrique pour chaque échantillon est reportée sur la figure 77. Les résultats montrent que plus la pression d'oxygène est faible et plus la constante diélectrique est faible. Nous obtenons une valeur de ϵ de 750 pour 0,05 mbar et 1290 et 1170 pour des pressions de dépôt de 0,3 et 0,4 mbar respectivement. Quand la pression d'oxygène au cours du dépôt est faible, la concentration en oxygène diminue dans le matériau ce qui engendre des lacunes VO^{2+} . Ces lacunes augmentent le nombre de porteurs dans le matériau ce qui accroît les pertes diélectriques. Suffisamment oxygéné, les films, déposés sous les

pressions d'oxygène les plus élevées, présentent une structure cristalline de meilleure qualité et donc une constante diélectrique plus importante [86].

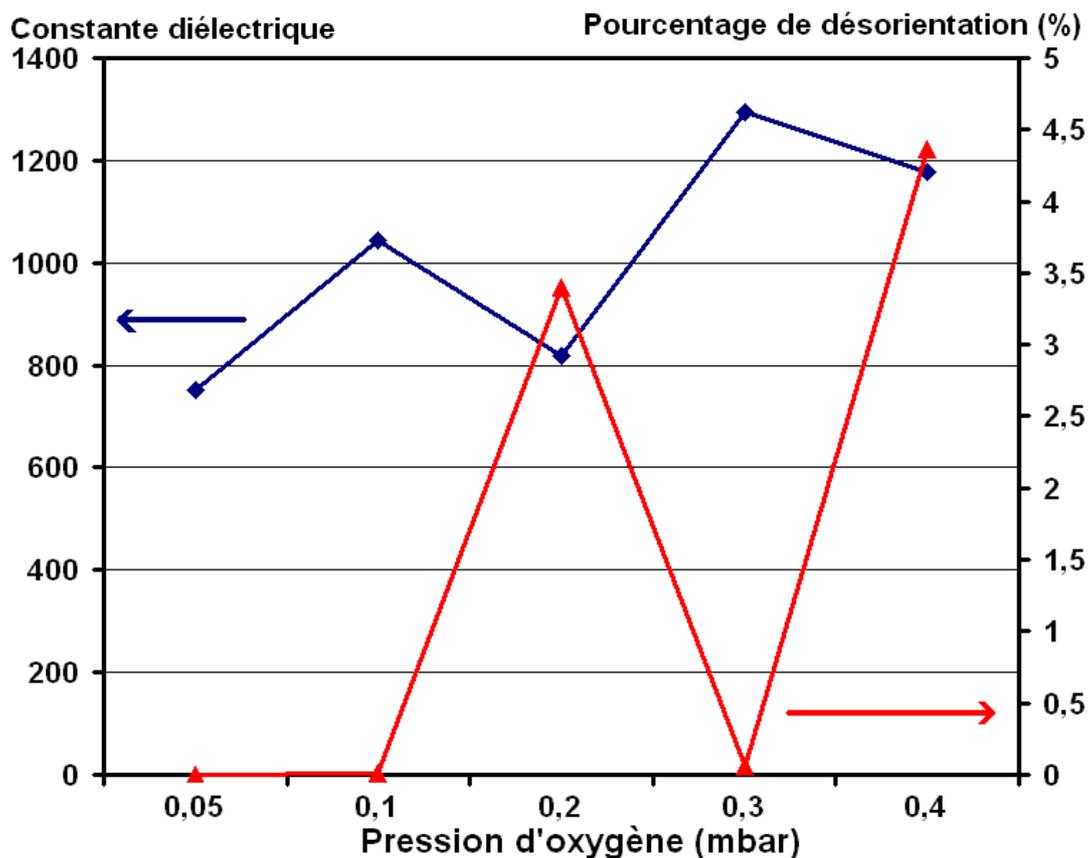


Figure 77 : Evolution de la constante diélectrique et du pourcentage de désorientation en fonction de la pression d'oxygène pendant le dépôt.

De plus, nous constatons que les valeurs de constante diélectrique sont, là aussi, très sensibles au pourcentage de désorientation. Un faible pourcentage ($\approx 3,5\%$) fait diminuer les valeurs de constante diélectrique. Ce pourcentage étant lié aux conditions de dépôt, ceci explique que l'échantillon déposé sous 0,2 mbar d'oxygène, qui n'a pas bénéficié d'une qualité de chauffage optimale, présente un pourcentage de désorientation supérieur à 3 %.

5.4 Influence du pourcentage de désorientation.

Les études précédentes ont montré la corrélation entre les propriétés du film et les différents paramètres de dépôt en ablation laser (épaisseur, pression d'oxygène et température). Elles ont aussi mis en évidence que les propriétés diélectriques sont fortement influencées, à travers le pourcentage de désorientation et donc, par la structure

cristallographique du film. La constante diélectrique en fonction du pourcentage de désorientation est représentée sans tenir compte des autres paramètres de dépôt, sur la figure 78. La valeur de l'échantillon pour 100 % de désorientation est celle du matériau qui ne présente aucune cristallisation en $(\theta, 2\theta)$.

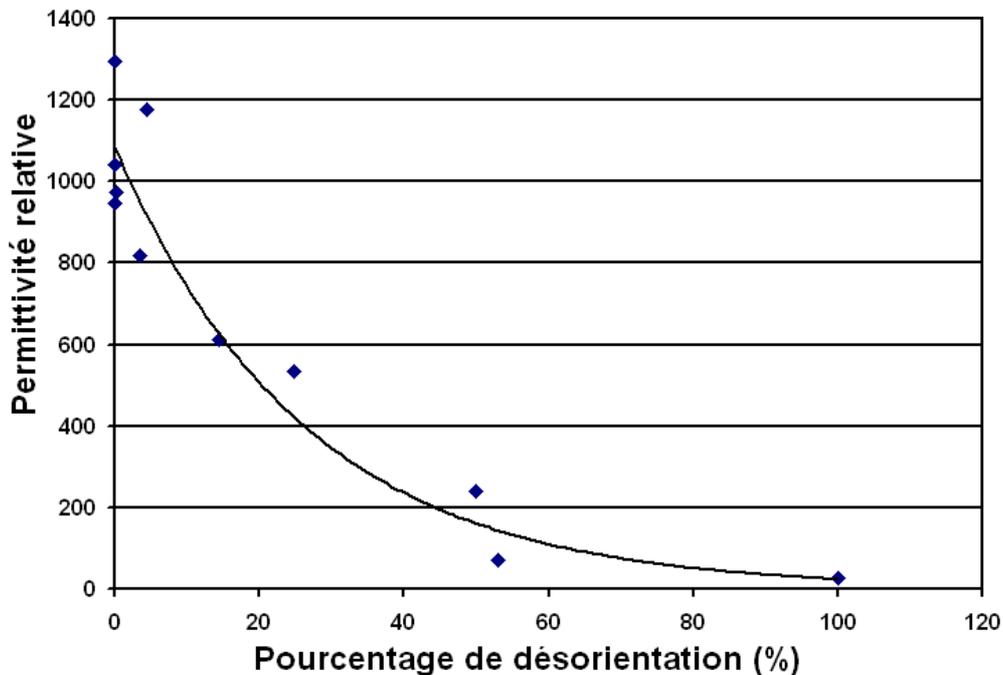


Figure 78 : Permittivité relative en fonction du pourcentage de désorientation.

La qualité de la mono-orientation est donc un paramètre important qui influence directement les propriétés diélectriques du film. Pour les films avec plus de 10 % de désorientation, la constante diélectrique est pratiquement divisée par deux. Il est donc nécessaire d'obtenir de très fortes mono-orientations pour garantir des valeurs de permittivité importantes.

Rappelons que, à l'ambiante et pour une telle composition ($x = 0,67$), le matériau est théoriquement très proche de sa température de Curie ($T_c = 15 \text{ }^\circ\text{C}$) mais du côté paraélectrique. Expérimentalement, l'élargissement des mailles décale la valeur de la température de Curie vers des températures légèrement plus élevées et il n'est alors pas impossible que le film se trouve dans son état ferroélectrique à température ambiante. La chute de la constante diélectrique pourrait alors être due à l'anisotropie du matériau.

6 Conclusion.

L'étude des propriétés des films déposés par ablation laser montre la corrélation entre les propriétés diélectriques des films et leur état cristallin. Ce dernier dépend fortement des principaux paramètres de dépôt que sont l'épaisseur, la température et la pression d'oxygène pendant le dépôt.

Le matériau BSTO est un ferroélectrique et il a comme tous les matériaux de ce type, tendance à s'organiser sous forme de domaines dans lesquels toutes les mailles ont la même orientation (cf. Chap. I). Au vu des spectres de diffraction X ($\theta, 2\theta$) nous constatons que pour des conditions de dépôt bien déterminées, il est possible d'obtenir des films très fortement mono orientés c^\perp . Ce résultat signifie que la croissance de ce matériau se fait sous forme de domaines dont l'orientation préférentielle est perpendiculaire au plan du substrat. Ce type de croissance est comparable à une croissance colonnaire du BSTO avec des joints de domaines plus ou moins nombreux suivant l'état de cristallisation du film et la taille des domaines [87]. Si les conditions de dépôts ne sont pas "idéales", des domaines d'orientation différente en commençant par l'orientation (111) croissent à partir de défauts souvent liés à la qualité du substrat (joints de grains, rugosité de surface).

Avec l'augmentation en épaisseur du film, les défauts dans le matériau sont plus nombreux et le matériau perd son caractère quasi monocristallin. Il apparaît alors plusieurs orientations cristallines caractéristiques de l'accroissement du désordre cristallin. Ces désorientations ne sont, en général, plus négligeables quand l'épaisseur est supérieure à 600 nm. L'évolution de l'état de surface accompagne celle de l'état cristallin du film car la rugosité augmente avec l'épaisseur. Suivant les clichés de diffraction RHEED obtenus, la rugosité reste inférieure à 5 nm pour des échantillons de 900 nm ce qui est acceptable pour les applications microélectroniques visées.

La température est un des facteurs très importants pour une bonne épitaxie des films et elle doit être maintenue à 800°C pour obtenir une mono-orientation des films. Cette température est la température maximale que l'on puisse atteindre avec le système de chauffage utilisé. Le système de chauffage est une lampe halogène qui doit donc fonctionner à

son maximum pendant environ 30 min, sans compter les temps de montée et de descente en température d'environ 45 min, pour réaliser les films de 900 nm ce qui limite la durée de vie de cette lampe et peut gêner la bonne reproductibilité de réalisation des films. En effet, dans les conditions de réalisation de films parfaitement mono-orientés, une même lampe ne pourra pas faire plus de 4 dépôts de 900 nm. L'étude a montré qu'en dessous de 500 °C le matériau peut être considéré amorphe.

L'influence de la pression d'oxygène est très intéressante car elle permet de favoriser la croissance des films en incorporant plus ou moins de lacunes d'oxygène dans le film. Des lacunes d'oxygène plus nombreuses, quand la pression de dépôt est faible, permettent une meilleure accordabilité à l'interface des mailles de BSTO sur le substrat MgO. Aux premiers instants de croissance, si les lacunes d'oxygène sont plus nombreuses, les premières monocouches sont moins contraintes et une croissance de films mono-orientés est possible sur des épaisseurs plus importantes. Malheureusement, l'incorporation de ces lacunes d'oxygène est néfaste aux propriétés diélectriques des films car elle augmente les pertes diélectriques dans le film.

Récemment, La méthode de cavité résonante nous a aussi donné une estimation à ± 15 % des pertes dans les films obtenus. Nous obtenons des valeurs de l'ordre de 5.10^{-2} à 2.10^{-1} , relativement supérieures à celle présentée par [42] de 0,02. Les pertes sont très sensibles à la température et elles augmentent comme la permittivité autour de la température de Curie T_c (cf. fig. 9 chap. I). Et, dans notre cas, les mesures sont réalisées à une température proche de celle-ci, ce qui explique que les valeurs des pertes mesurées soient aussi supérieures à celles présentées par [42]. Les applications envisagées doivent tenir compte du fait que les pertes diélectriques et la permittivité augmentent fortement autour de T_c pour ce matériau.

La croissance de films mono-orientés de BSTO sur MgO dépend donc fortement des conditions de dépôt mais aussi des premiers instants de croissance du film. Le désaccord de mailles entre le BSTO et le MgO, même s'il n'est que de 5,6 %, génère des contraintes en tension à l'interface qui sont à l'origine de la formation de défauts propices au départ de croissances parasites ((111) pour le BSTO). Les défauts engendrés dans les films sont, dans tous les cas, à l'origine d'une augmentation des pertes diélectriques.

Une solution pour déposer des films sans contrainte à l'interface est, d'utiliser une couche tampon entre le film et le substrat [71]. Ce film tampon doit pouvoir relâcher les contraintes à l'interface, avoir une bonne stabilité chimique, un accord de maille meilleur que celui qui existe entre BSTO et MgO et des propriétés diélectriques adéquates [88].

Une autre solution consisterait à utiliser une composition de BSTO différente avec les qualités nécessaires pour faire une sous-couche idéale [89-91]. Il serait même intéressant d'utiliser du BaTiO₃ dont le paramètre de maille est de 4,031 Å (fiche JCPDF n° 31-174) et ne présente qu'un désaccord de mailles de 4,3 % avec le MgO pour 5,65 % pour le BSTO (2/3-1/3). Mais les inconvénients des changements de cibles en cours de dépôt et le gain peu important sur le désaccord de mailles n'incitent pas à utiliser cette solution.

Selon les études que nous venons de présenter, le BSTO obtenu à faible pression peut permettre la croissance de films de BSTO mono-orientés sur des épaisseurs de 900 nm. Ceci nous a suggéré de tester l'utilisation du BSTO "sous oxygéné" comme couche tampon entre le substrat et un film de BSTO réalisé dans les conditions "idéales" de pression d'oxygène (0,3 mbar). Dans le chapitre suivant nous allons étudier si cette hypothèse s'avère être une bonne solution et si la croissance du BSTO avec une telle sous-couche est optimisée.

7 Etude des films de BSTO de 900 nm avec une sous-couche d'adaptation.

Afin de vérifier l'hypothèse du paragraphe précédent, deux séries d'échantillons de 900 nm de BSTO ont été réalisées avec l'insertion d'une sous-couche de BSTO dont la croissance est effectuée sous faible pression d'oxygène. La pression d'oxygène de la sous-couche est choisie à 0,05 mbar aux vues des bons résultats obtenus sur la croissance des films déposés sous cette pression de travail. L'épaisseur totale des films est gardée à 900 nm et la couche de BSTO à pression d'oxygène plus importante est réalisée à la suite de la couche tampon en élevant in situ la pression pendant le dépôt. Le film et la sous-couche sont donc déposés au cours d'une seule et même étape. Les deux pressions d'oxygène qui seront testées pendant le dépôt du film sur la sous-couche sont 0,3 et 0,4 mbar.

7.1 Effet de l'épaisseur de la sous-couche.

Une fois la pression de dépôt de la couche tampon déterminée, l'effet de l'épaisseur de celle-ci sur le film est étudié en gardant une épaisseur totale de film fixe de 900 nm. L'épaisseur de la sous-couche varie de 0 nm à 200 nm en conservant tous les autres paramètres de dépôt identiques (température de 800 °C et pression de dépôt du film principal de 0,3 mbar). Afin d'avoir une idée précise de l'épaisseur des films déposés, les temps de dépôt sont calculés grâce aux taux de dépôt déterminés en fonction de la pression de travail.

7.1.1 Analyse en diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$).

De même que pour les études précédentes, les échantillons sont caractérisés en diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$) afin de déterminer leurs orientations préférentielles. Les résultats sont présentés sur la figure 79.

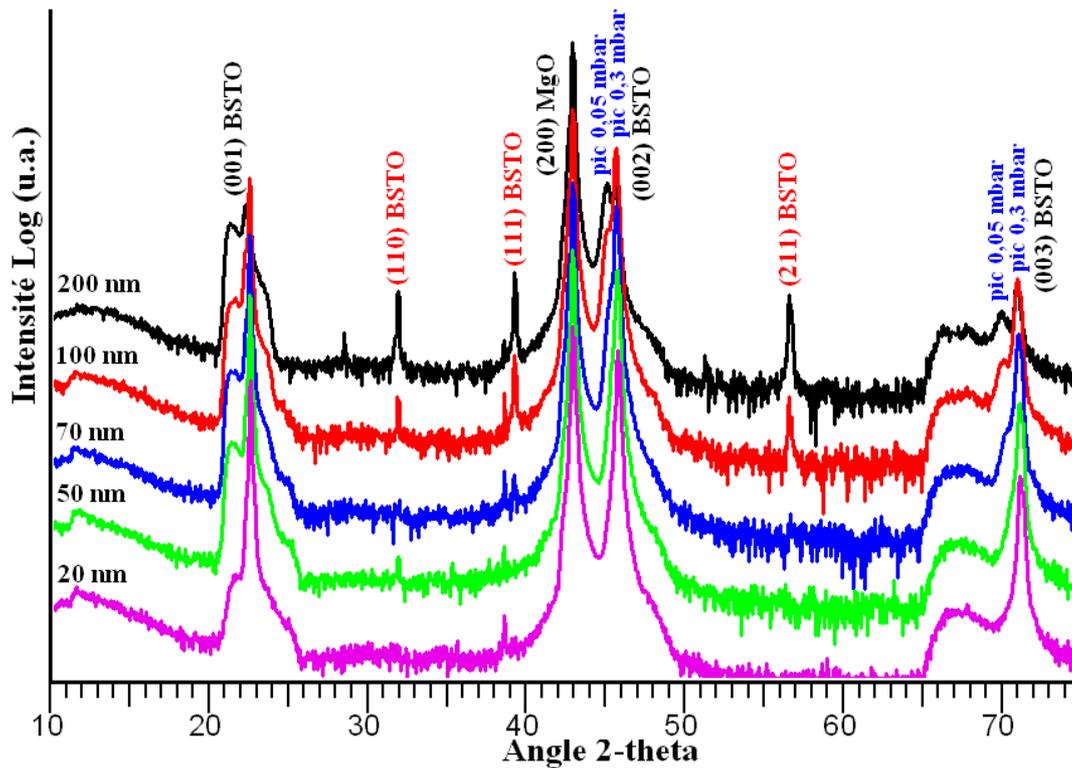


Figure 79: Spectre de diffraction X ($\theta, 2\theta$) de films de BSTO avec une sous-couche variant de 20 à 200 nm (épaisseur de 900 nm, $t^\circ = 800^\circ\text{C}$, $P = 0,3\text{ mbar}$).

Tous les échantillons sont très fortement orientés c^\perp . Pour une épaisseur de la sous-couche de 50 nm la croissance du film ne présente pas de désorientation sur une épaisseur totale de 900 nm. Seuls les films réalisés avec une sous-couche de 100 et 200 nm dérogent à la règle car ils n'ont malheureusement pas été déposés dans des conditions optimales (vieillessement de la lampe halogène). Ces résultats montrent que l'insertion d'une sous-couche a un effet positif sur la qualité cristallographique des films.

Le paramètre de maille c^\perp et le pourcentage de désorientation ont été calculés en fonction de l'épaisseur de la sous-couche. Les résultats sont représentés dans la figure 80 et montrent que la valeur du paramètre de maille c^\perp est proche de la valeur théorique donnée par la fiche JCPDF. Ceci montre que l'état de contrainte des films est faible et qu'il est quasiment identique quelque soit l'épaisseur de la sous-couche.

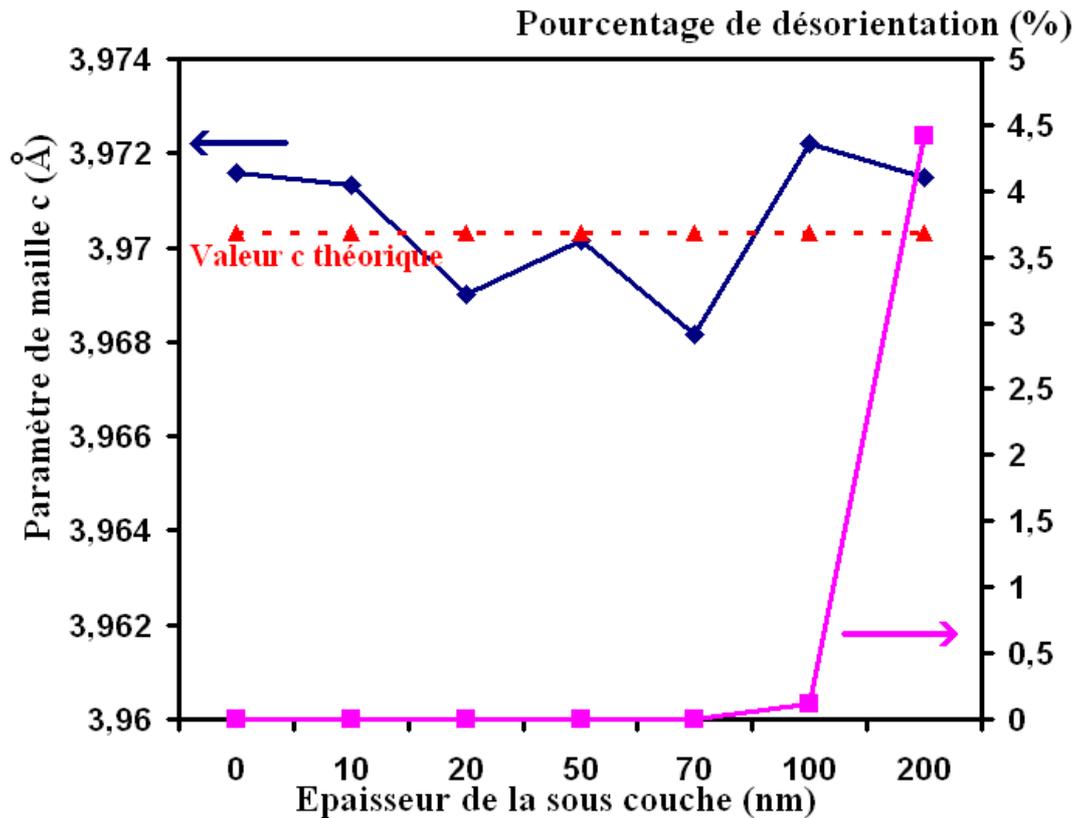


Figure 80: Evolution du paramètre de maille c^{\perp} et du pourcentage de désorientation en fonction de l'épaisseur de la sous couche.

7.1.2 Analyse RHEED.

L'analyse RHEED effectuée sur les échantillons présente les clichés de diffraction de la figure 81 et montre que la rugosité des films est en moyenne de l'ordre du nanomètre. Le cliché a) montre que la rugosité est estimée inférieure au nanomètre dans le cas où l'épaisseur de la sous-couche est de 20 nm. Pour une épaisseur de sous-couche de 200 nm, le cliché présente des spots de diffraction situés sur des demi-cercles révélant ainsi le caractère polycristallin de la surface. L'échantillon d) avec la sous-couche de 200 nm a montré un pourcentage de désorientation de 4,42 % et donc l'analyse RHEED est en conformité avec les résultats de diffraction X ($\theta, 2\theta$). Les conditions non optimales de réalisation de cet échantillon expliquent la moindre qualité de celui-ci.

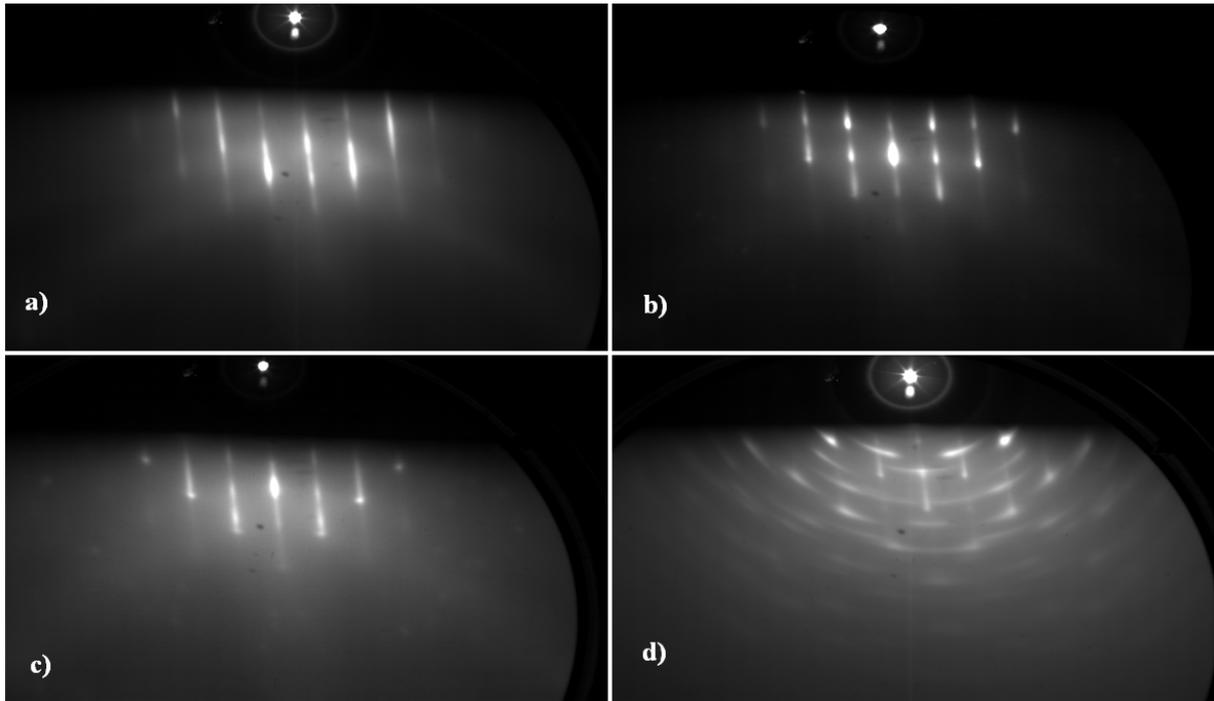


Figure 81: Clichés de diffraction RHEED de films de BSTO de 900 nm réalisés avec des sous couches de a) 20 nm, b) 50 nm, c) 100 nm et d) 200 nm.

7.1.3 Analyse diélectrique.

L'analyse diélectrique est intéressante et montre qu'il existe une épaisseur de sous-couche pour laquelle les propriétés diélectriques du matériau sont optimales. Pour des épaisseurs de couche tampon supérieures à 50 nm, la constante diélectrique atteint des valeurs maximales supérieures à 2000 (cf. fig. 82). A la pression de 0,4 mbar les constantes diélectriques sont relativement meilleures que celles mesurées pour les films déposés à 0,3 mbar.

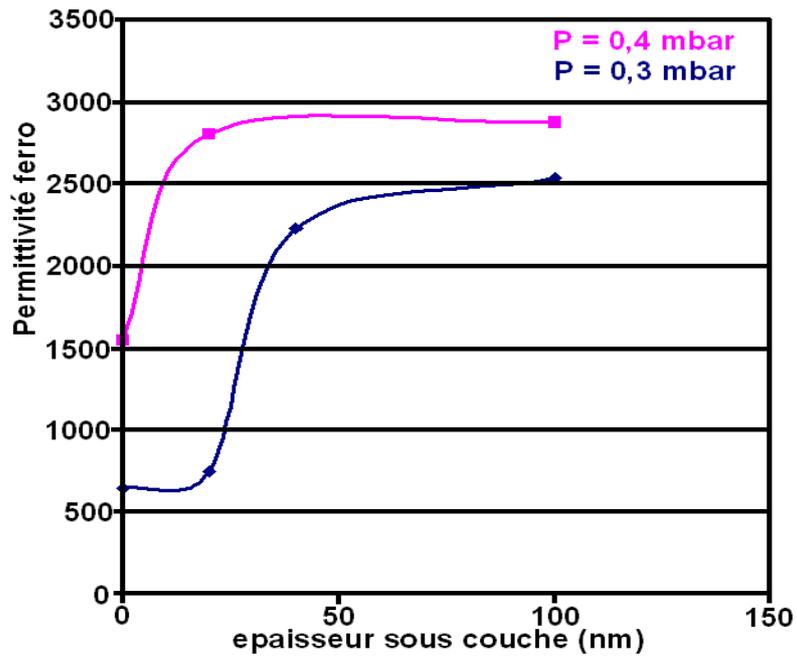


Figure 82: Permittivité diélectrique des films de BSTO en fonction de l'épaisseur de sous couche.

L'amélioration des propriétés diélectriques du film est corrélée à l'insertion de la sous-couche. Celle-ci diminue l'état de contrainte en tension à l'interface film/substrat et limite l'influence du désaccord de mailles entre les deux matériaux. Toutefois le film reste sous l'effet de contrainte en compression engendré par le refroidissement. Le film déposé sous 0,4 mbar d'oxygène avec une sous-couche de 100 nm présente une constante diélectrique record de l'ordre de 2900.

8 Conclusion.

L'étude des propriétés cristallographiques et diélectriques de films de BSTO (2/3-1/3) sur substrat monocristallin de MgO a été réalisée en fonction des principaux paramètres de dépôt de la technique d'ablation laser que sont l'épaisseur, la température et la pression d'oxygène de travail.

Les conditions expérimentales permettant la réalisation de films de BSTO de 300 nm très fortement mono-orientés ont été déterminées ($T = 800\text{ °C}$, fluence 3 J/cm^2 , pression d'oxygène de 0,3 mbar).

Pour la qualité des cibles de BSTO obtenues, le taux de dépôt a été estimé en fonction de la pression de travail. Ce taux de dépôt est de 0,5 nm/s pour une pression de 0,3 mbar.

Pour l'intégration de films de BSTO dans les dispositifs microélectroniques, des épaisseurs de couches de 900 nm doivent être réalisées en gardant les propriétés cristallographiques et diélectriques des films de 300 nm. L'influence des paramètres de dépôt comme l'épaisseur, la température et la pression d'oxygène a été étudiée dans le but de déterminer les conditions expérimentales permettant l'élaboration de tels films.

Les propriétés diélectriques déterminées par la méthode de cavité résonante à 12,5 GHz montrent une forte corrélation avec les propriétés cristallographiques des films obtenus. La mono-orientation c^{\perp} des films est la condition sine qua non pour obtenir des propriétés diélectriques optimales.

La pression d'oxygène pendant le dépôt s'est révélée être un paramètre important influençant les propriétés des films obtenus car la diminution de la pression induit la présence de lacunes d'oxygène dans le film. L'insertion de lacunes permet d'augmenter l'élasticité des mailles notamment à l'interface film substrat où le film subit les contraintes en tension liées au désaccord de paramètre de mailles. Elle permet ainsi une excellente épitaxie des films sur les épaisseurs désirées. Malheureusement, les lacunes d'oxygène VO^{2+} dans le matériau sont source de pertes diélectriques et nuisent aux qualités diélectriques du film.

Comme un film de BSTO réalisé sous faible pression (0,05 mbar) permet de libérer les contraintes à l'interface film substrat, il peut servir de sous-couche quasi idéale pour la croissance de films sous des pressions de dépôt plus importantes. La conception d'une telle sous-couche est très facilement incorporable dans le procédé de dépôt. De façon très simple, la pression d'oxygène de départ est fixée à 0,05 mbar et elle est ajustée "in situ" à la pression désirée sans changement de cible, de fluence ou de température. Avec un tel procédé, les propriétés cristallographiques des films sont fortement améliorées et l'on atteint une constante diélectrique maximum de 2900 pour un film d'épaisseur totale de 900 nm avec une pression de 0,4 mbar mais, avec une sous couche de 100 nm réalisée à 0,05 mbar.

Quatrième partie

Intégration des films de BSTO déposés par
PLD dans les composants hyperfréquences
accordables.

1 Introduction.

L'optimisation des composants peut être réalisée suivant deux axes de recherche. Le premier est l'amélioration des procédés de dépôt des films ou l'insertion de nouveaux matériaux. Le deuxième passe par la réalisation de nouveaux dispositifs comme les MEMS (Micro Electro Mechanical System). Le centre de projet FM²T s'est directement impliqué dans ces deux voies de recherche avec pour objectif principal, la réalisation de composants agiles en fréquence. Dans ce chapitre, nous allons voir comment l'intégration des films minces ferroélectriques de BSTO a été étudiée dans ces deux voies d'investigation.

1.1 Applications dans les condensateurs YBCO/BSTO/YBCO accordables.

Dans les condensateurs $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{S}{e}$ (1) (cf. Chap. I), le diélectrique couramment utilisé en microélectronique reste le SiO₂ dont la constante diélectrique relative est de 3,9. L'insertion du ferroélectrique BSTO, dont la constante diélectrique relative peut atteindre 2000, devrait permettre un gain énorme en terme de taux d'intégration et/ou de capacité surfacique des condensateurs. De plus, la constante diélectrique du BSTO varie en fonction du champ électrique appliqué et permet d'envisager la réalisation de condensateurs variables.

Pour ces raisons, de nombreuses études ont porté sur la croissance de BSTO sur des substrats métalliques tels que le platine avec pour objectif de réaliser des condensateurs de types verticaux [92,93]. L'inconvénient de tels substrats est qu'ils ne supportent que des températures inférieures à 700 °C sous les pressions d'oxygène utilisées par ablation laser. Pour cette gamme de températures et sur de tels substrats, les films de BSTO sont, au mieux, polycristallins ce qui abaisse considérablement leurs propriétés diélectriques par rapport à celles d'un matériau monocristallin. Le tableau 8 [94] donne les valeurs des propriétés diélectriques relevées pour des condensateurs verticaux, de type Pt/BSTO/Pt, réalisés par différentes techniques de dépôt. En ablation laser, les films diélectriques présentent des constantes diélectriques relatives record de l'ordre de 500 [95,96].

techniques de dépôt	Composition	épaisseur du film (nm)	constante diélectrique	Densité de courant de fuite (A cm-2)	structure de la capacité
Pulvérisation rf	Ba _{0,75} Sr _{0,25} TiO ₃	80	320	1.10-8	Pt/BST/Pt
Pulvérisation rf	Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃	100	600	3.10-7	Pt/BST/Pt
Pulvérisation rf	Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₄	100	375	8.10-9	Pt/BST/Pt
Ablation laser KrF	Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₅	200	375	5.10-7	Pt/BST/Pt
Ablation laser KrF	Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₆	500	467	1.10-7	Au/BST/Pt
CVD	Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₇	400	400	8.10-8	Pt/BST/Pt
ECR-PCVD	Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₈	140	140	1.10-8	Pt/BST/Pt
LSCVD	Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₉	300	300	3.10-7	Pt/BST/Pt

Tableau 8 : Tableau comparatif des propriétés diélectriques de condensateurs Pt/BSTO/Pt [96].

Au cours de sa thèse, L. Goux a déposé, avec le dispositif d'ablation laser de Limoges, des films de BSTO sur Platine dans le but de réaliser des condensateurs verticaux [97,23]. Les valeurs de constantes diélectriques relevées sur ses films sont d'environ 600 pour des épaisseurs de 250 nm, ce qui est mieux que la plupart des résultats publiés (cf. tab. 8). Mais ces valeurs restent inférieures aux valeurs de constante diélectrique obtenues précédemment sur les films de BSTO déposés sur MgO. La différence de qualité cristalline, entre les films réalisés sur Pt et sur MgO, est la raison principale d'une telle chute des propriétés diélectriques [98]. Avec la technique d'ablation laser, l'amélioration des propriétés diélectriques des films de BSTO en configuration de condensateurs verticaux ne peut se faire que par l'amélioration de la structure du film et donc par l'utilisation d'un film oxyde conducteur comme électrode. Cette électrode devra avoir une structure cristalline voisine de celle du BSTO pour autoriser leur hétéro-épitaxie et permettre la caractérisation électrique des dispositifs.

C'est dans cette optique qu'est née l'idée de réaliser un condensateur vertical contrôlé en tension et fonctionnant à basse température. La combinaison du Ba_xSr_{1-x}TiO₃ en tant que diélectrique et du supraconducteur Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} comme électrode est apparue être une solution afin de réaliser et d'analyser des films monocristallins de BSTO. Si la composition du BSTO est choisie de (0,1-0,9), le matériau aura des propriétés optimales autour de 77 K, température pour laquelle le supraconducteur YBCO présente des pertes très faibles en RF.

Au cours de ce chapitre, les résultats obtenus sur la réalisation d'hétérostructures YBCO/BSTO/Or et YBCO/BSTO/YBCO sont présentés. La diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$) a permis l'analyse cristallographique des hétérostructures réalisées. L'analyse des surfaces in

situ par RHEED permet d'estimer la qualité des interfaces ferroélectrique-supraconducteur réalisées. Les caractéristiques électriques sont étudiées dans le but de déterminer les pertes dans le matériau et les limites de réalisation de telles structures.

1.2 Applications dans les MEMS.

Les propriétés des films de BSTO, même polycristallins ou amorphes, restent supérieures à celles des diélectriques utilisés usuellement dans les MEMS comme le SiO₂ ou l'alumine ($\epsilon = 10$). Malheureusement, les techniques de microélectroniques employées lors de la réalisation des MEMS ne permettent pas le dépôt des films diélectriques à plus de 200 °C. L'ablation laser a cependant montré sa bonne complémentarité avec ces techniques pour la conception de films diélectriques d'alumine dans ces microdispositifs agiles. Pour cette raison, dans la deuxième partie de ce chapitre, l'insertion de films de BSTO réalisés par ablation laser pour des applications MEMS a été étudiée. L'analyse diélectrique et cristallographique des films a été discutée et la comparaison entre des MEMS à diélectrique alumine et BSTO a été effectuée.

2 Les films de BSTO cristallisés.

Dans cette première partie, les conditions expérimentales d'élaboration d'hétérostructures YBCO/BSTO/Or et YBCO/BSTO/YBCO sont déterminées. Les qualités cristallographiques, diélectriques et des interfaces des multicouches réalisés sont analysées grâce à la diffraction des rayons X, des techniques de caractérisation diélectrique (V/I, impédancemétrie) et l'analyse RHEED in situ.

2.1 Objectif final.

De nombreuses études ont montré l'intérêt de combiner les faibles pertes de la perovskite YBCO, à l'état supra, avec les propriétés diélectriques du BSTO dans le but de réaliser des composants micro-ondes accordables. La majorité de ces études portent sur la réalisation de bicouches dont l'électrode inférieure est réalisée par un film d'YBCO [99,100].

L'objectif principal de cette thèse était la réalisation d'hétérostructures YBCO/BSTO/YBCO, donc d'empilements de trois films oxydes, entièrement élaborées par PLD dans le but d'obtenir des condensateurs fonctionnant à basse température (77K) et contrôlés en tension.

Le principe consiste à réaliser un condensateur vertical dont la capacité est contrôlée par une tension DC appliquée à ses bornes. Le matériau BSTO est choisi car, comme nous l'avons vu, il a la propriété d'avoir sa constante diélectrique qui varie en fonction du champ appliqué (cf. chap. I). Si la constante diélectrique varie, d'après (1), la capacité verticale change et peut alors être contrôlée par la tension. En optimisant les propriétés du matériau BSTO, nous devrions obtenir un maximum d'accordabilité du composant.

Le condensateur, modélisé à l'IRCOM, est conçu pour résonner autour de 15 GHz. Cette hétérostructure composée de trois films superposés de $\text{YBCO}_{300\text{nm}}/\text{BSTO}_{900\text{nm}}/\text{YBCO}_{300\text{nm}}$ est représentée sur la figure 83.

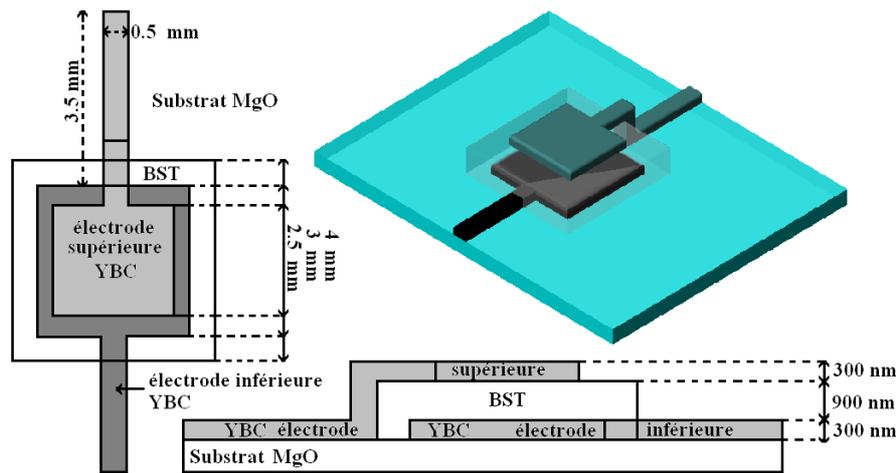


Figure 83: Schéma du condensateur pour avoir une fréquence de résonance autour de 15 GHz

Un premier film d'YBCO, de $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$ de surface avec une ligne d'accès de $0,5 \text{ mm}$ de large pour 4 mm de longueur, sert d'électrode inférieure. La partie diélectrique est formée d'une couche de BSTO de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ de surface carrée et 900 nm d'épaisseur dont la composition ($2/3-1/3$ ou $0,1-0,9$) est choisie en fonction de la gamme de températures que l'on souhaite étudier (ambiante ou 77 K respectivement). La composition de ($0,1-0,9$) étant, bien sûr, la meilleure solution pour les études à basse température. L'électrode supérieure est formée d'un film d'YBCO de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ de surface et dont la ligne d'accès de $0,5 \times 3 \text{ mm}^2$ est dirigée dans le sens opposé à l'électrode inférieure. L'épaisseur des électrodes d'YBCO est de 300 nm .

2.2 L'électrode YBCO.

Le supraconducteur YBCO, qui a fait l'objet de nombreuses études, a déjà été présenté au cours du chapitre I. Comme nous l'avons déjà précisé, il présente l'avantage d'avoir une structure cristalline proche de celle du BSTO ($800 \text{ }^\circ\text{C}$ sous $0,3 \text{ mbar}$ d'oxygène) et d'avoir ses conditions d'élaboration identiques à celui-ci. De plus ce matériau n'a que de très faibles pertes hyperfréquences pour une température de 77 K . Rappelons aussi que l'idée de combiner les deux matériaux YBCO et BSTO afin de réaliser des hétérostructures n'est pas nouvelle mais, que les analyses électriques effectuées sur les composants réalisés restent très complexes. La raison en est la difficulté évidente de déposer des hétérostructures dont on doit non seulement parfaitement maîtriser la croissance mais aussi la qualité des interfaces Supraconductrice-Ferroélectrique.

2.3 La réalisation de bicouches YBCO/BSTO/MgO.



Figure 84 : Représentation d'un bicouche YBCO/BSTO/MgO.

Les conditions de dépôt des deux perovskites YBCO et BSTO étant similaires, deux procédés sont envisageables.

Dans le premier, les deux couches sont déposées, in situ, à la suite l'une de l'autre, sans aucune interruption de chauffage ni modification de pression d'oxygène.

Dans le deuxième procédé, la première couche est refroidie jusqu'à l'ambiante, donc la pression augmentée jusqu'à 330 mbar et le chauffage coupé, de façon à figer la structure de cette première couche.

Les épaisseurs des films sont de 300 nm pour les deux matériaux.

2.3.1 L'analyse par rayons X ($\theta, 2\theta$).

L'analyse par diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$) a permis de déterminer l'état de cristallisation des empilements de films réalisés. La figure 85 montre les spectres de diffraction des deux bicouches réalisés suivant a) le premier procédé sans étape de refroidissement et b) le deuxième procédé avec l'étape de refroidissement jusqu'à l'ambiante entre le dépôt des deux films.

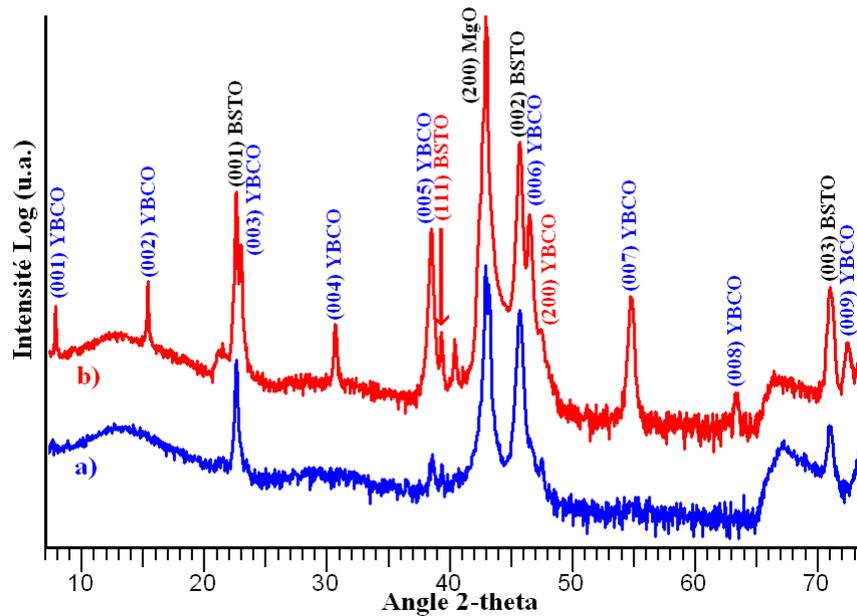


Figure 85: Spectre de diffraction X ($\theta, 2\theta$) de bicouches BSTO/YBCO sur MgO a) sans étape de refroidissement et b) avec une étape de refroidissement.

Les deux spectres obtenus sont totalement différents. Pour le film réalisé sans étape intermédiaire de refroidissement, les familles de plans caractéristiques d'une cristallisation du film YBCO n'apparaissent pas. Seuls les pics de diffraction de la famille des plans (00l) du BSTO sont présents (cf. spectre a)). Optiquement la couleur de la couche obtenue est noire brillante comme celle des films d'YBCO mono-orientés. La mesure de résistivité du film obtenue à température ambiante est d'environ 30 m Ω .cm contre des valeurs de 0,3 m Ω .cm pour un film parfaitement épitaxié et supraconducteur sur MgO.

Lorsque le bicouche YBCO/BSTO est réalisé avec une étape de refroidissement, les pics de diffraction des plans (00l) de l'YBCO apparaissent sur le spectre, montrant ainsi une excellente hétéroépitaxie des deux matériaux. Des pics de diffraction d'intensité très faible (111) et (200) pour le BSTO et l'YBCO respectivement signalent des perturbations de structure très minimes. Il semble donc que figer la structure du film BSTO, avant la réalisation de l'électrode YBCO supérieure, est indispensable pour réaliser une bonne croissance des deux films.

La résistivité des films obtenus varie, suivant les échantillons, de valeurs compatibles avec la supraconductivité (< 1 m Ω .cm) à des valeurs de l'ordre de 30 m Ω .cm comme pour des films d'YBCO semi-conducteurs. Les valeurs de résistivité des films mesurées ne

semblent pas toujours être suffisamment bonnes pour espérer avoir des films d'YBCO supraconducteurs sur les films de BSTO. Par exemple, la mesure de résistivité basse température d'un film d'YBCO déposé sur BSTO présenté sur la figure 86 montre le caractère semi-conducteur d'un film déposé.

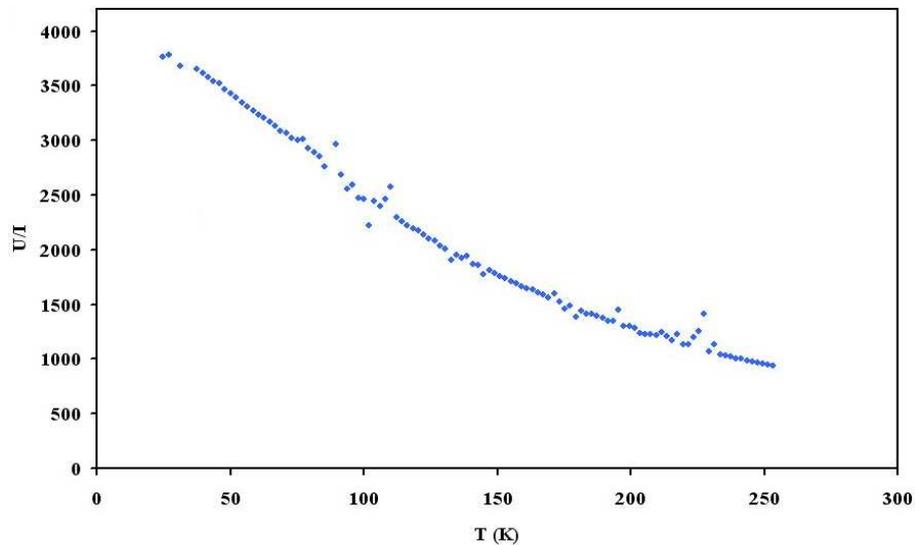


Figure 86: Résistivité en fonction de la température d'un film d'YBCO déposé sur BSTO.

La qualité de l'électrode supérieure n'est sûrement pas optimale. Mais elle peut être suffisante pour permettre la caractérisation de multicouches à condition que les pertes diélectriques et de qualité cristalline (cf. spectre a) ne soient pas causées par une diffusion d'atomes comme le cuivre dans le matériau BSTO [101].

2.4 La réalisation de bicouches BSTO/YBCO/MgO.



Figure 87 : Représentation d'un bicouche BSTO/YBCO/MgO.

De la même façon que pour les bicouches YBCO/BSTO/MgO, les deux procédés de croissance ont été étudiés. Cette configuration d'empilement de couches correspond à la réalisation du film diélectrique sur l'électrode inférieure.

2.4.1 L'analyse aux rayons X ($\theta, 2\theta$).

La figure 88 montre les spectres de diffraction X ($\theta, 2\theta$) de bicouches réalisés suivant les deux procédés décrits précédemment. Les deux matériaux déposés sont très majoritairement orientés c^\perp pour les deux hétérostructures réalisées. En effet les familles de pics (00l) caractéristiques de l'orientation préférentielle des deux matériaux sont clairement visibles. Cela signifie que l'épitaxie des deux films est excellente. Néanmoins, dans le cas du bicouche réalisé sans étape de refroidissement entre les deux films, des pics secondaires (100) d'YBCO apparaissent signifiant que l'oxygénation du film supraconducteur est légèrement insuffisante.

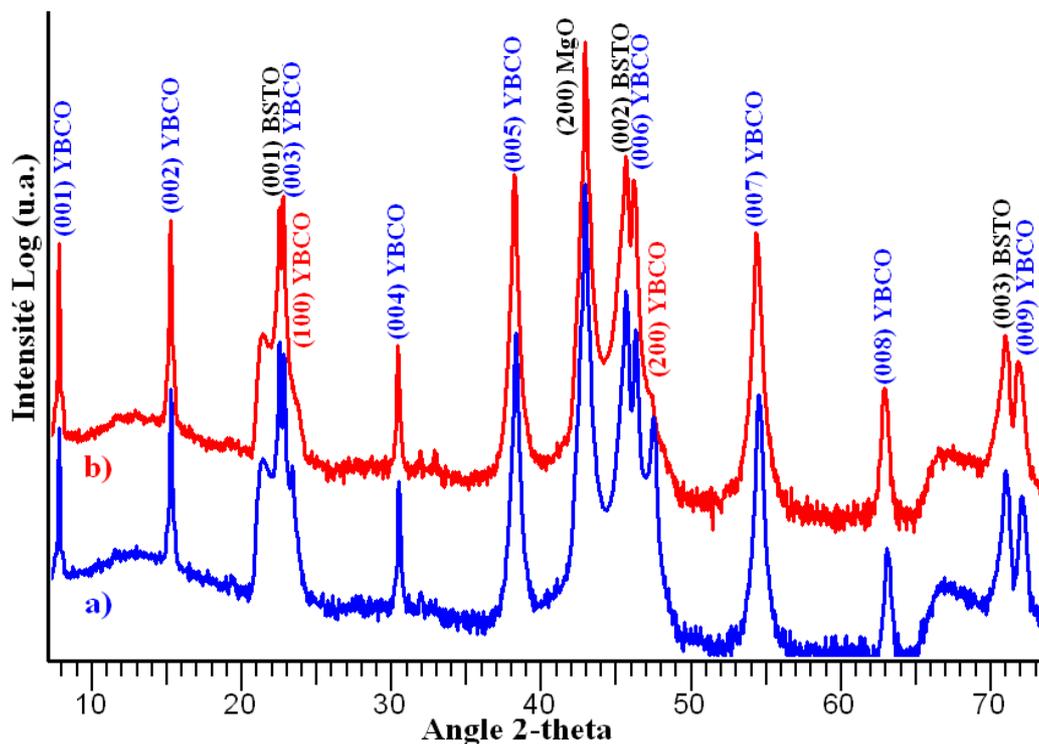


Figure 88: Spectres de diffraction X ($\theta, 2\theta$) pour des empilements de films BSTO/YBCO sur MgO dans le cas où les films sont réalisés a) successivement et b) avec une étape de refroidissement intermédiaire.

Dans le cas où le film de BSTO est déposé sur celui d'YBCO, l'hétéroépitaxie des deux films est obtenue quelque soit le procédé utilisé. Néanmoins l'étape intermédiaire de refroidissement permet ici de garder une meilleure oxygénation du film supraconducteur. Nous obtenons des films de résistivité, à température ambiante, d'environ $1,5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. Ces valeurs sont compatibles avec l'obtention d'un film supraconducteur à basse température.

2.4.2 L'analyse MET.

L'analyse en microscopie électronique en transmission d'une coupe transverse, réalisée par F. Pailloux et R. J. Gaboriaud (LMP Laboratoire de Métallurgie Physique de Poitiers), révèle des résultats intéressants sur le mode de croissance des deux matériaux ainsi que sur la qualité des interfaces YBCO/substrat et BSTO/YBCO. Les figures 89 et 90, présentent les clichés de microscopie réalisés sur l'hétérostructure.

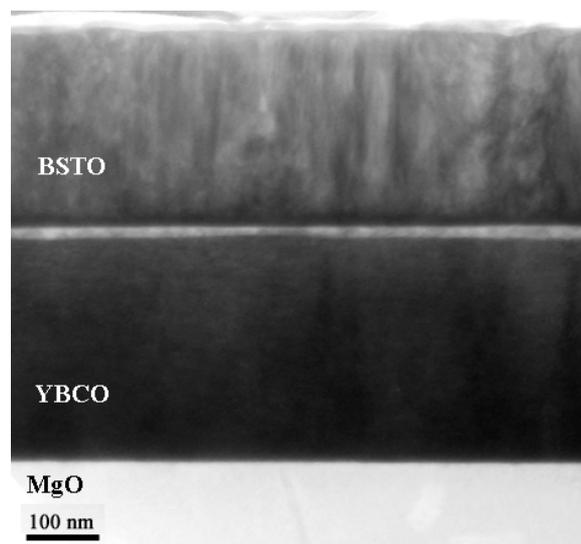


Figure 89: Image MET en coupe transverse d'un bicouche BSTO déposé sur YBCO sur substrat MgO.

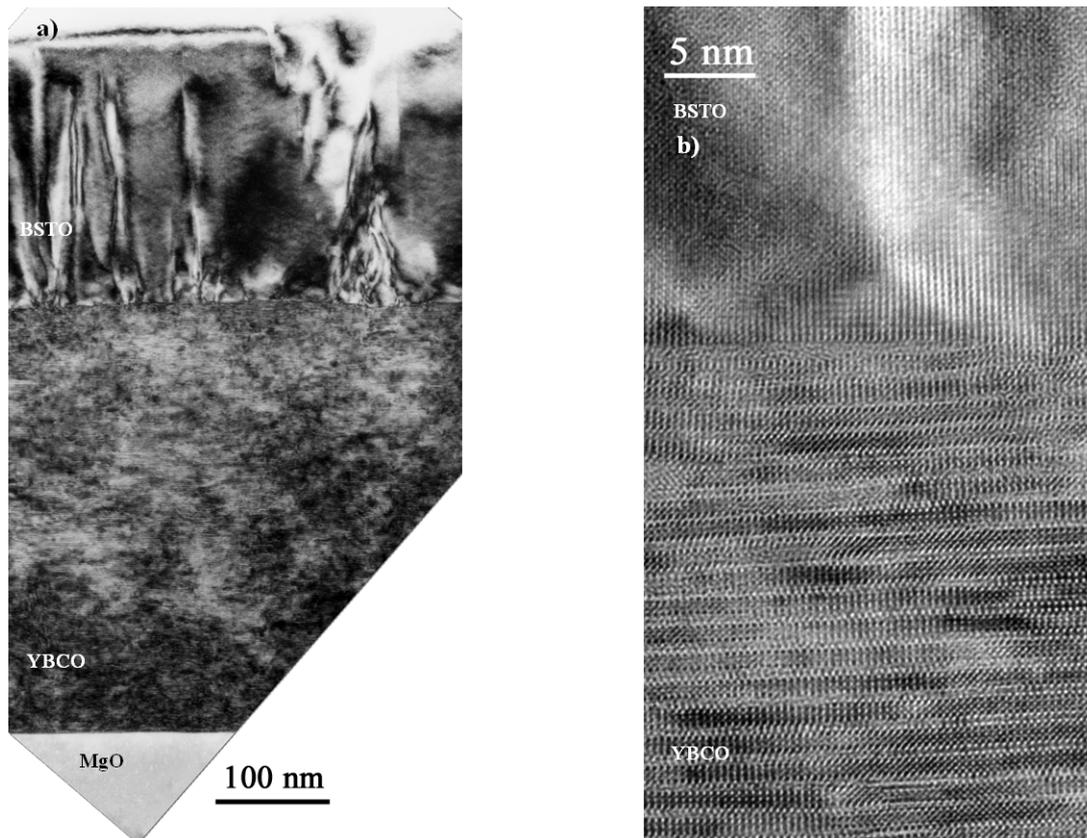


Figure 90: Images MET en coupe transverse d'un bicouche BSTO déposé sur YBCO sur substrat MgO.

La figure 90 b) montre clairement, sur sa partie inférieure, des plans atomiques indiquant que le film d'YBCO croît couche par couche sur des épaisseurs de 300 nm. L'observation des parties supérieures des images 89 et 90 a) met en évidence que le mode de croissance du film de BSTO sur YBCO est différent de celui de l'YBCO sur le substrat MgO et peut être assimilé à une croissance colonnaire. Ce type de croissance de BSTO n'est pas lié à l'électrode mais plutôt au matériau lui-même car plusieurs auteurs ont observé ce type de croissance sur différents substrats [102].

Ces images révèlent aussi que l'interface YBCO/substrat est abrupte et que l'accord des mailles de l'YBCO sur le substrat se fait sur quelques monocouches. L'interface BSTO/YBCO est moins abrupte mais reste relativement fine. La qualité de cette interface dépend de l'état de surface du film d'YBCO et comme cela a été montré il est possible d'obtenir, quand les conditions de dépôts sont optimales, des films d'YBCO de 300 nm dont la rugosité de surface estimée par RHEED ne dépasse pas le nanomètre.

2.4.3 Etude diélectrique.

En réalisant des contacts métalliques sur le film ferroélectrique, l'étude diélectrique des films de BSTO est possible en configuration condensateur vertical. Des plots d'or d'environ 1 mm de diamètre sont déposés par pulvérisation cathodique sous atmosphère d'argon. Quand les contacts électriques sont réalisés sur deux plots Or, le schéma simplifié équivalent du système peut être représenté par la mise en série de deux condensateurs et d'une résistance (cf. fig. 91) [103].

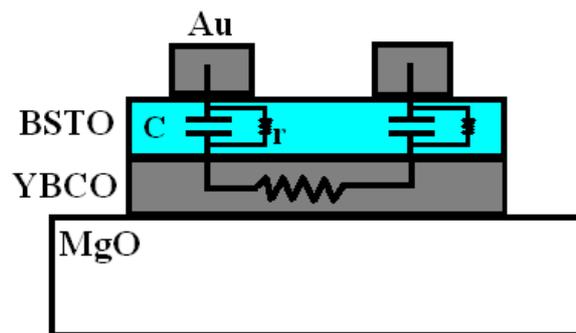


Figure 91: Représentation du schéma équivalent des hétérostructures Or/BSTO/YBCO sur substrat MgO.

La distance entre les plots d'or est comprise entre 1 et 3 mm ce qui, comparé à l'épaisseur du film de 900 nm, permet de considérer que l'effet total du champ électrique ne s'applique que dans le sens de l'épaisseur du film ferroélectrique. Deux types d'analyses diélectriques sont effectuées afin de déterminer les caractéristiques propres du film ferroélectrique que sont sa capacité et sa résistance parasite équivalente. Les phénomènes de conduction induisant les courants de fuite sont aussi déterminés pour trouver l'origine des pertes diélectriques. Dans le paragraphe suivant, les résultats obtenus grâce aux analyses électriques sous champ statique et dynamique sont présentés.

2.4.3.1 Etude en courant continu.

En venant appliquer une tension sur les plots Or grâce à un système de micro-pointes, la courbe traduisant l'évolution des courants de fuites en fonction de la tension appliquée peut être déterminée. La figure 92 représente la courbe courant-tension d'un film de BSTO (2/3-1/3) de 900 nm d'épaisseur réalisé sur une électrode YBCO de 300 nm.

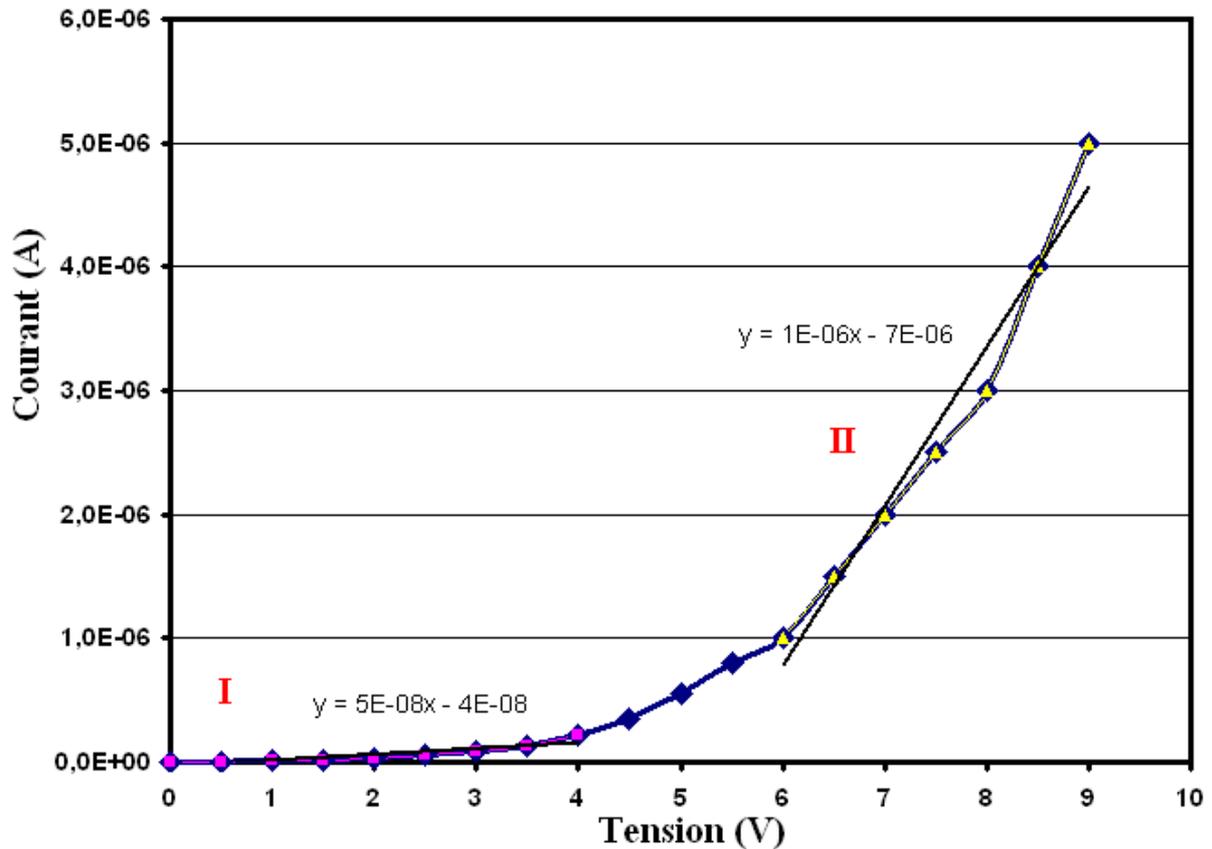


Figure 92: Caractéristique courant-tension d'un film de BSTO (2/3-1/3) réalisée sur YBCO.

Au vu de ce graphique deux zones peuvent être distinguées :

La première pour des champs inférieurs à 5500 kV/m (tension < 5V, zone I) où la relation courant-tension est considérée linéaire. La conduction ohmique est ici engendrée par le mouvement des porteurs majoritaires dans le matériau diélectrique que sont les électrons. Dans cette zone, nous obtenons une résistivité de la couche de BSTO d'environ $71.10^5 \Omega.m$.

Pour les champs supérieurs à 5500 kV/m (tension > 5V, zone II), la relation courant-tension change. Mais si on la considère comme linéaire sur cette zone, la résistivité du film est estimée à $3,5.10^5 \Omega.m$. Un phénomène de conduction supplémentaire entraîne donc une diminution d'un facteur 20 de la résistivité du film quand le champ électrique augmente.

Cette caractéristique sera prise comme référence pour les comparaisons effectuées dans la suite de ce chapitre et elle correspondra à la courbe a) sur chaque graphique.

Si l'évolution des courants de fuite n'est pas linéaire, la conduction est liée à des phénomènes comme l'émission Schottky, l'émission Poole-Frenkel, l'émission tunnel ou de charge d'espace [104]. Ces phénomènes sont présentés dans le chapitre I et obéissent à des

lois différentes qui permettent de les distinguer. Sur la figure 93, le logarithme de l'intensité est représenté en fonction de la racine de la tension.

$$\text{Log}(I) = f(\sqrt{V}) \quad (2)$$

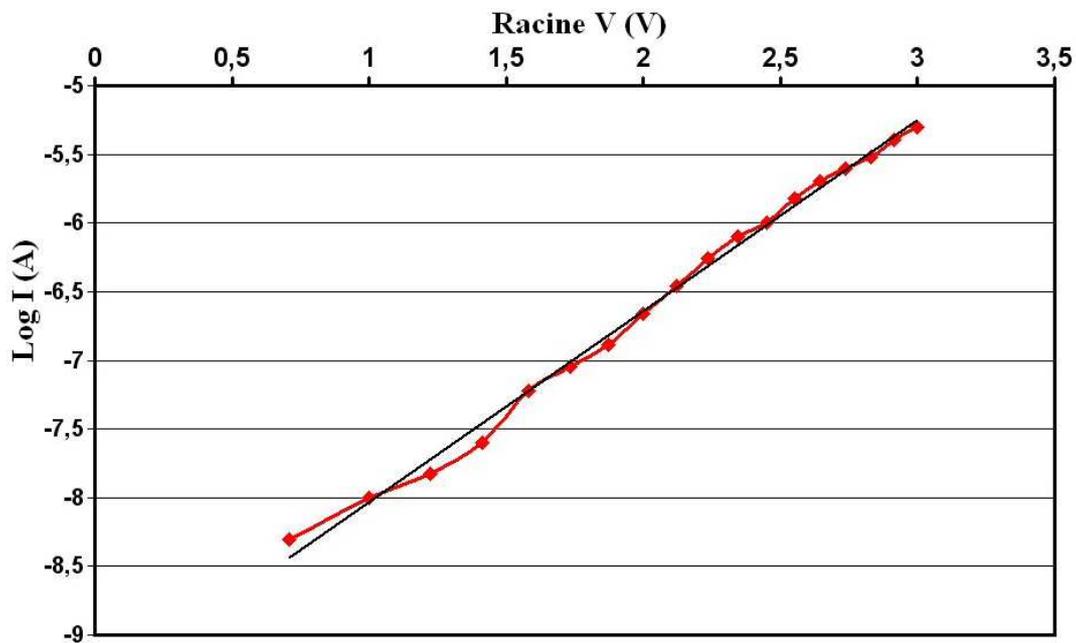


Figure 93: Caractéristique $\text{Log}(I) = f(\sqrt{V})$ d'un film de BSTO (2/3-1/3).

Pour les tensions considérées, cette caractéristique est linéaire. On peut donc penser que l'émission de Schottky ($I \propto a.e^{\sqrt{V}}$ donc $\text{Log}(I) \propto a\sqrt{V}$) correspond parfaitement aux phénomènes de conduction du courant de fuite dans le matériau BSTO. Ce type de conduction révèle alors la forte influence de l'interface sur l'injection de porteurs dans le diélectrique. Elle apparaît quand les porteurs de charges ont l'énergie suffisante pour vaincre la barrière de potentiel à l'interface. La barrière de potentiel est créée par une zone libre de porteurs de charges majoritaires à l'interface diélectrique-conducteur. Une explication plus précise est donnée en annexe 3. Ce résultat est en accord avec de nombreux travaux et montre l'influence de ce type d'émission dans les mêmes types d'empilements de matériaux [105-107].

La conduction dans les films diélectriques est liée à différents phénomènes et dans la suite de ce paragraphe nous allons essayer de montrer l'effet de différents paramètres.

2.4.3.1.1 Influence de la rugosité de l'interface BSTO/YBCO.

L'émission Schottky régit les phénomènes de courants de fuite, ce qui souligne que la qualité de l'interface a une influence, non négligeable, sur l'injection de porteurs de charges dans le film diélectrique.

Nous avons vu que la rugosité du film YBCO peut être inférieure au nanomètre pour des conditions optimales de dépôt, et être de quelques nanomètres pour des films réalisés avec simplement une mauvaise qualité de surface de cible par exemple. L'analyse RHEED permet de déterminer la rugosité du film YBCO et donc la qualité de l'interface BSTO/YBCO. C'est pourquoi deux dépôts de BSTO de même composition (2/3-1/3) ont été réalisés sur deux films d'YBCO dont la rugosité de surface, estimée par RHEED, est différente.

Sur la figure 94, sont représentés les clichés de diffraction RHEED des deux films YBCO qui servent d'électrode inférieure. La rugosité du film a) est inférieure au nanomètre alors que celle du film b) est estimée de l'ordre de 2nm.

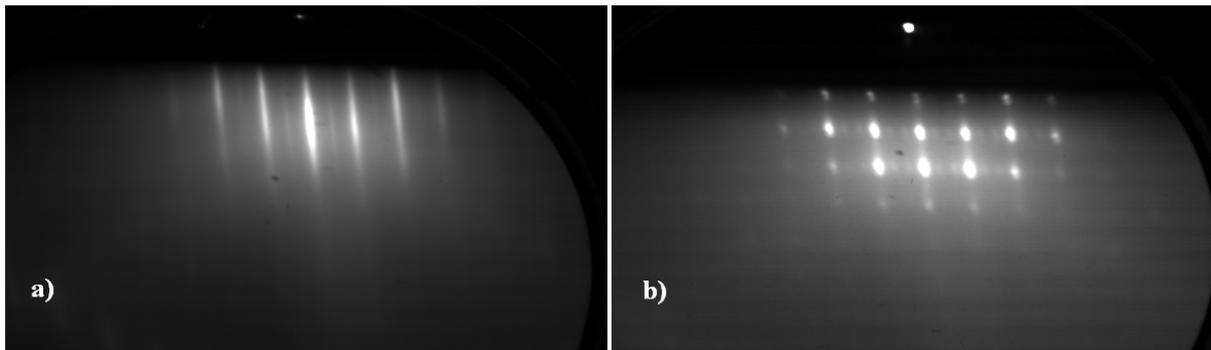


Figure 94: Clichés de diffraction RHEED de deux films d'YBCO de 300 nm a) film lisse et b) film rugueux.

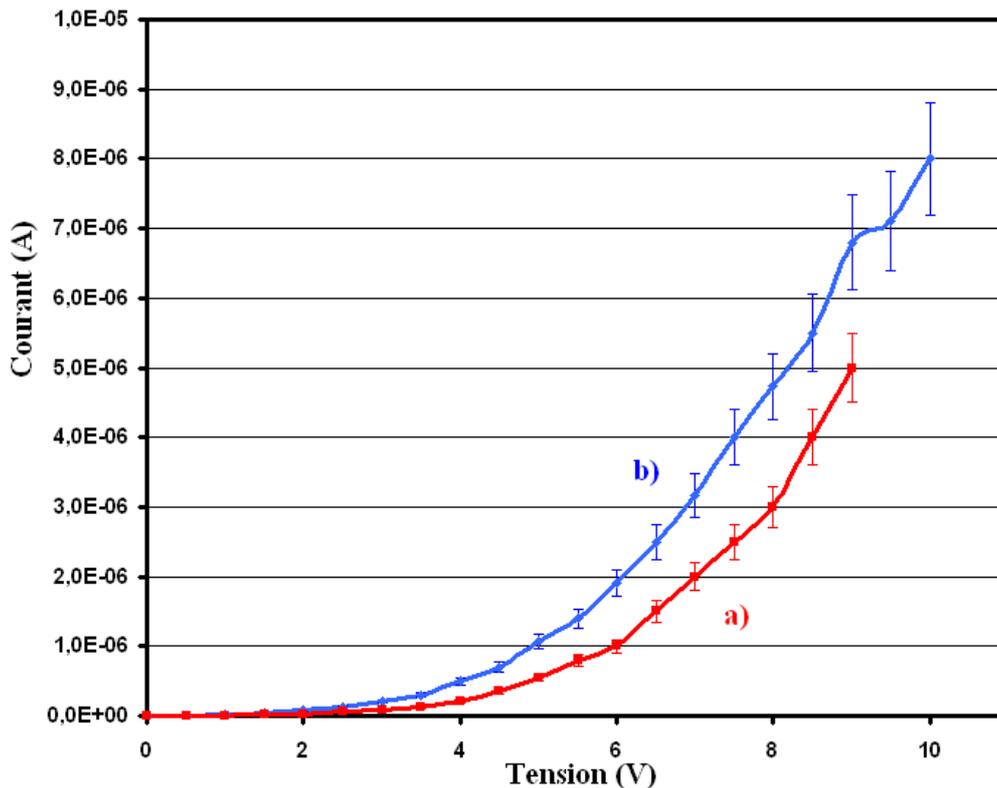


Figure 95: Caractéristiques courant tension pour deux films de BSTO de 900 nm réalisés sur a) un film d'YBCO sans rugosité et b) un film d'YBCO dont la rugosité est de l'ordre de 2 nm.

Les caractéristiques courant-tension des deux hétérostructures sont représentées sur la figure 95 et montrent que lorsque la rugosité du film augmente les courants de fuite sont plus élevés.

Quand la rugosité de surface augmente, la barrière de potentiel de l'émission Schottky à l'interface, est moins importante et entraîne, par un effet de pointe, une fuite plus importante du courant dans le diélectrique.

2.4.3.1.2 Influence de la réalisation de l'électrode supérieure.

Pour réaliser l'électrode supérieure d'YBCO de bonne qualité, une remontée en température du bicouche est obligatoire. L'effet de cette remontée, sous pression d'oxygène de surcroît, peut être assimilé à celui d'un recuit. L'analyse MEB d'un film de BSTO (2/3-1/3) de 900 nm avant et après recuit est réalisée et présentée sur la figure 96. Les recuits sont effectués sous une pression de 0,3 mbar d'oxygène et une température de 800 °C pendant 10 minutes (ce qui correspond aux conditions de dépôt de la dernière électrode).

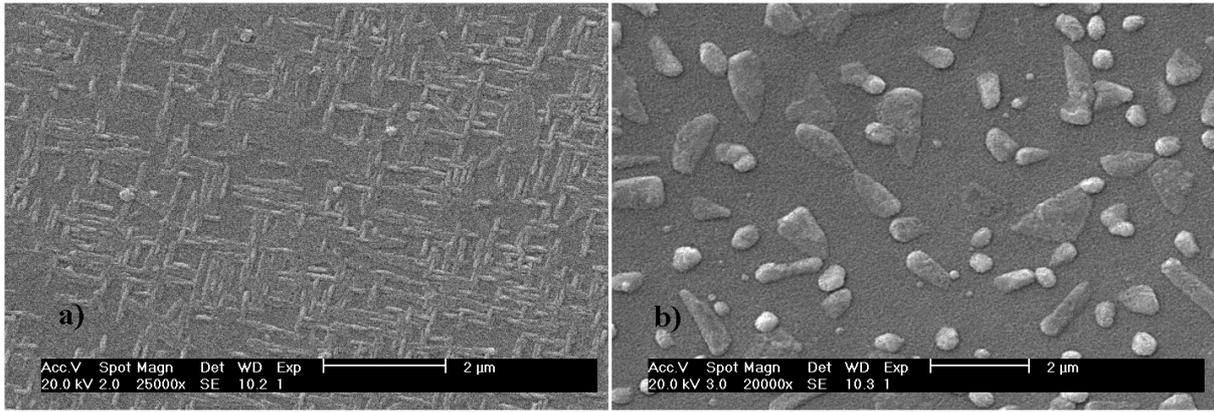


Figure 96: Image MEB d'un film de 900 nm de BSTO (2/3 ;1/3) sur 300 nm d'YBCO sans et après recuit pour a) et b) respectivement.

L'image MEB du film de BSTO déposé sur YBCO sans recuit (fig. 96 a) présente une texturation qui est liée à une croissance dans le plan du film en plus de la croissance perpendiculaire. Après recuit (fig. 96 b) la texturation disparaît et la taille des grains augmente nettement. Il s'ensuit une modification des pertes électriques dans le bicouche BSTO/YBCO/MgO représentée sur la figure 97.

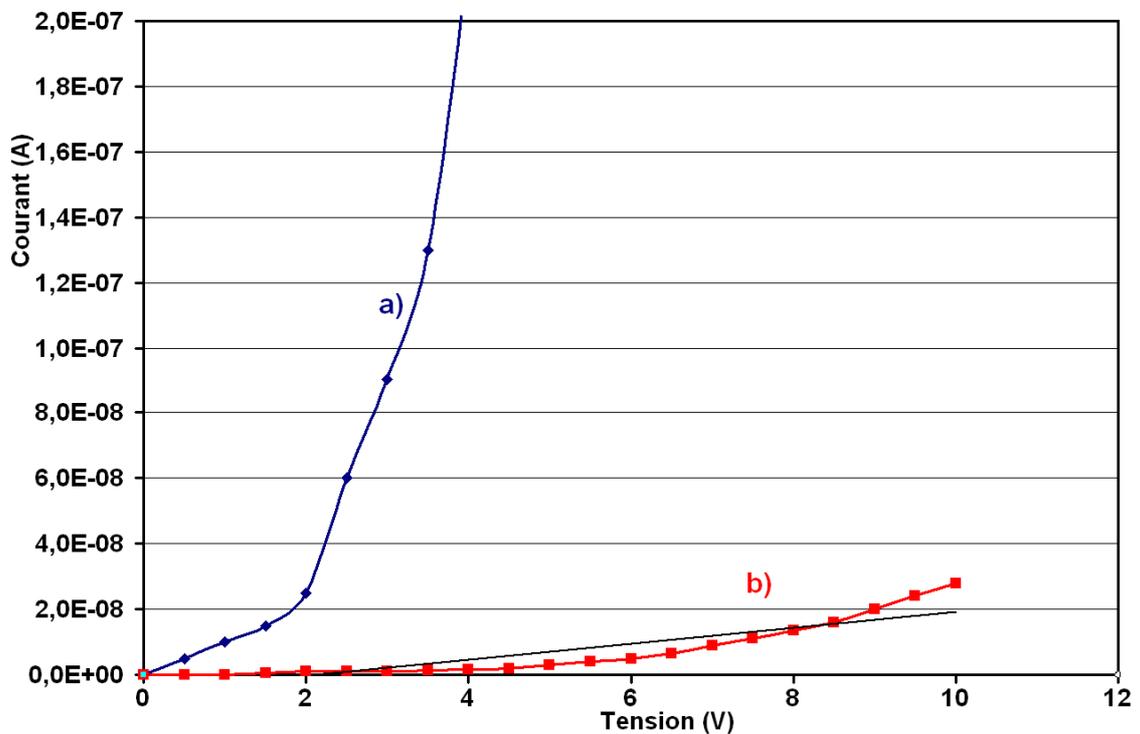


Figure 97: Caractéristique courant tension pour un film de BSTO sur YBCO pour a) avant recuit et b) après recuit.

Quand la taille des grains augmente, les courants de fuite dans le matériau diminuent nettement. La résistivité du film après recuit atteint $1770.10^5 \Omega.m$. Elle est donc 25 à 500 fois plus importante que pour un film sans recuit. L'augmentation de la taille des grains, la diminution des joints de grains et aussi la meilleure oxygénation du film au cours du recuit expliquent la nette amélioration des propriétés diélectriques du film [91]. Cependant la rugosité du film est moins bonne, ce qui gêne la croissance de l'électrode supérieure.

2.4.3.1.3 Influence de la composition.

Pour les applications visées, deux compositions de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ vont être utilisées pour adapter les propriétés diélectriques du film aux températures d'études. La figure 98 représente la caractéristique courant-tension effectuée à température ambiante pour deux films de BSTO dont la composition est de $x = 2/3$ à $x = 0,1$ pour a) et b) respectivement.

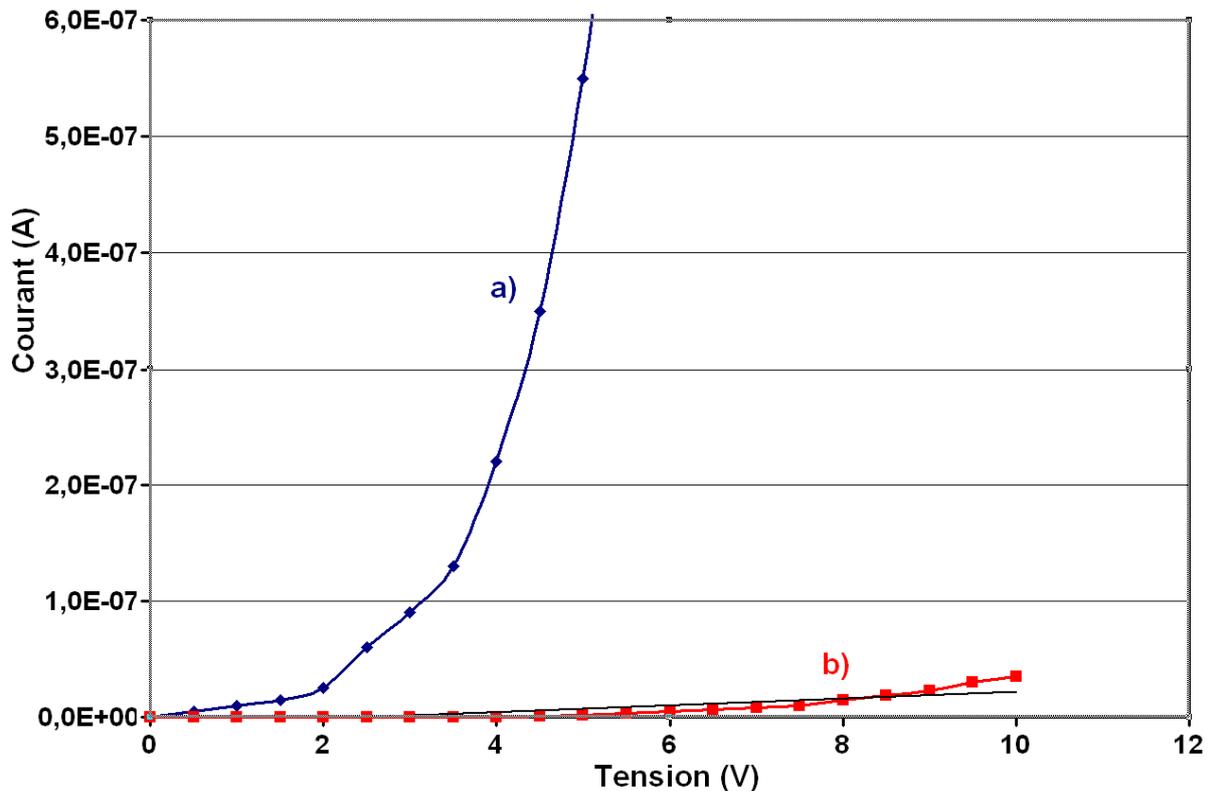


Figure 98: caractéristique courant tension de deux films de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ sur YBCO pour une composition de a) $x = 2/3$ et b) $x = 0,1$.

Pour le film de composition $x = 0,1$ (fig. 98 b) la résistivité est de l'ordre de $1170.10^5 \Omega.m$ ce qui est nettement meilleur que la résistivité du film de composition $x = 2/3$ (fig. 98 a). Pour la composition $x = 0,1$, le composé est très proche de la structure et de la composition du

SrTiO₃ qui, selon les auteurs, est moins sensible aux lacunes d'oxygène [108]. C'est pour cette raison qu'elle est souvent utilisée comme barrière de diffusion pour les atomes d'oxygène.

2.4.3.1.4 Influence de la pression d'oxygène.

Comme cela a été montré dans le chapitre III, la pression d'oxygène pendant le dépôt influence la structure du BSTO (2/3-1/3) en permettant une incorporation plus ou moins importante de lacunes d'oxygène dans le film. Sur la figure 99, les caractéristiques courant-tension de deux films de BSTO réalisés à une pression de 0,05 et 0,3 mbar d'oxygène sont représentées.

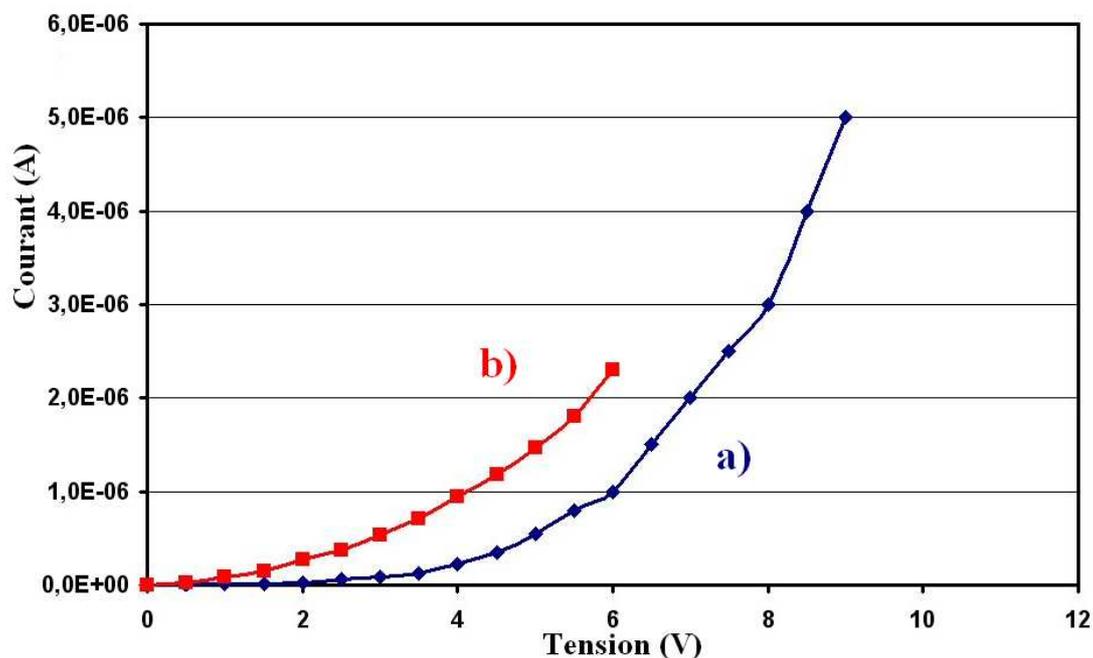


Figure 99: Caractéristique courant-tension pour deux films de BSTO (2/3 ; 1/3) pour une pression d'oxygène a) de 0,3 mbar et b) 0,05 mbar.

Les courants de fuite sont donc plus importants pour le film déposé sous pression d'oxygène plus faible. Le nombre plus élevé de lacunes d'oxygène dans le film déposé à plus faible pression entraîne logiquement une conduction plus importante dans le diélectrique.

2.4.3.1.5 Influence de l'état cristallin du film.

Les courants de fuite dans le matériau sont fortement dépendants de son état cristallographique. Afin de mettre en évidence cette influence, les caractéristiques courant-

tension d'un film de BSTO (2/3-1/3) cristallisé à 800 °C et d'un film "amorphe" réalisé à température ambiante sont présentées sur la figure 100.

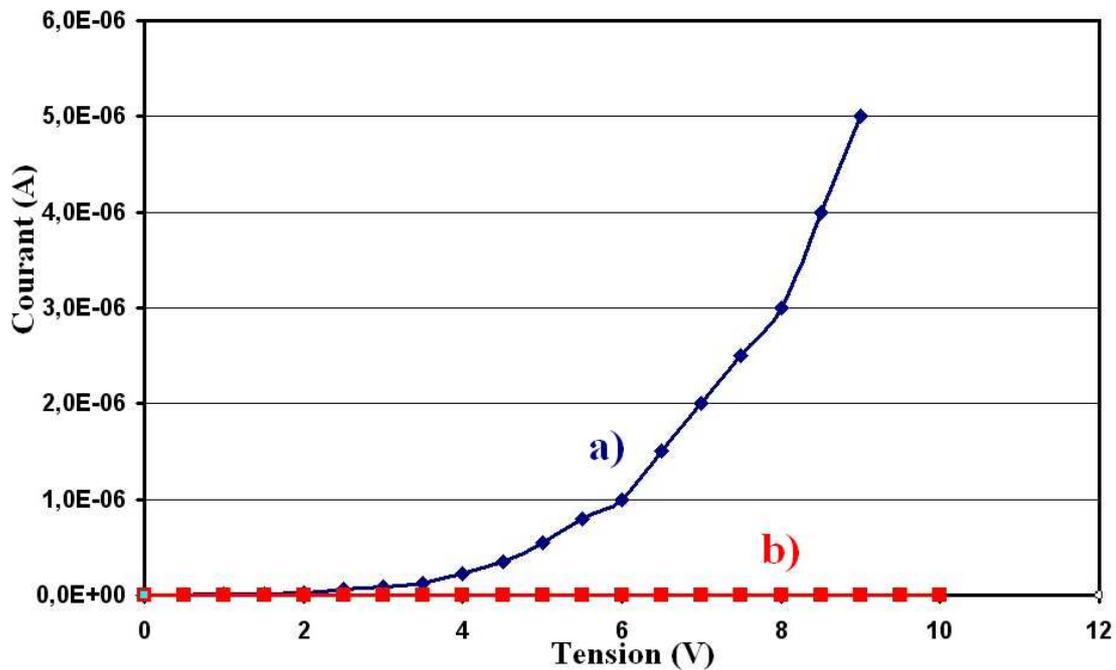


Figure 100: caractéristiques courant tension pour un film cristallisé déposé à 800 °C et amorphe déposé à 25 °C pour a) et b) respectivement.

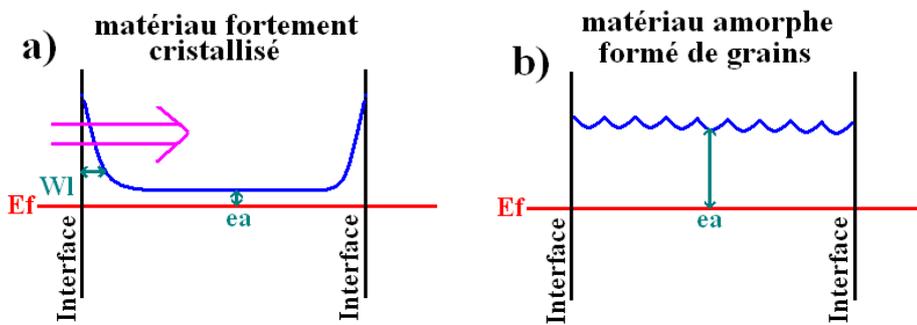


Figure 101: Comparaison des hauteurs de barrière de potentiel pour a) un matériau fortement cristallisé (001) à 800 °C et b) un film amorphe déposé à température ambiante.

Dans le film de BSTO amorphe, les courants de fuite sont difficilement mesurables pour les tensions appliquées par le montage utilisé. La multitude de grains composant le film forme une meilleure résistance aux passages des porteurs de charges dans le film. Ces porteurs se trouvent piégés sur les parois des grains et ont besoin d'une plus grande énergie pour vaincre les barrières de potentiel formées par la multitude des joints de grains contrairement à un film colonnaire où la barrière de potentiel ne se trouve localisée qu'à

l'interface. La représentation de ce phénomène, présentée par certains auteurs, peut être schématisée sur la figure 101 [44,109].

2.4.3.2 Etude en impédancemétrie.

L'analyse en courant continu nous a permis de déterminer que le mode de conduction lié aux pertes dans le film est essentiellement de type Schottky donc lié aux problèmes d'interface entre la couche diélectrique et les électrodes. L'analyse en impédancemétrie, réalisée en courant alternatif, peut permettre, quand certaines conditions sont respectées, d'analyser le caractère capacitif des structures réalisées.

Un condensateur théorique peut être représenté sous sa forme complexe, composée d'une partie réelle correspondant à la résistance parasite et d'une partie imaginaire représentant la capacité (cf. Chap. I). L'analyse en impédancemétrie permet de tracer le module de la partie imaginaire du dispositif en fonction du module de la partie réelle. Dans le cas idéal l'allure de cette courbe est un demi cercle à partir duquel il est possible de retrouver les valeurs réelles des éléments capacitifs et résistifs.

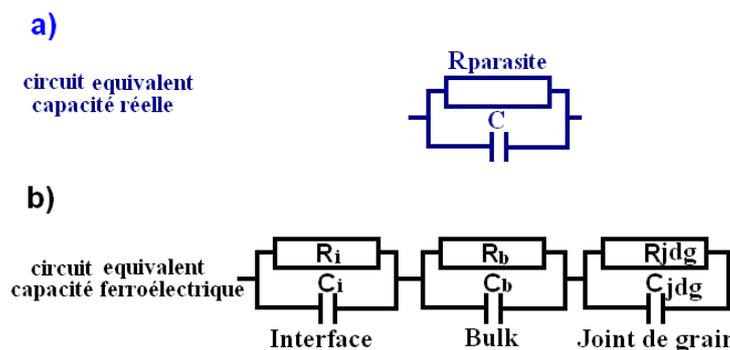


Figure 102: Schéma équivalent d'un condensateur réel et d'un condensateur réalisé avec un film fin ferroélectrique.

Le schéma équivalent d'un condensateur réel peut alors être représenté par un élément capacitif mis en parallèle avec un élément résistif correspondant aux pertes dans le matériau (cf. chap. I et fig. 102 a). Pour les matériaux ferroélectriques, comme le BSTO, placés dans un montage type condensateur vertical, le schéma équivalent du dispositif est beaucoup plus complexe. En plus de l'élément capacitif du matériau, les éléments capacitifs des joints de grains et des interfaces ne sont plus considérés comme négligeables [110,111]. La figure 102

b) représente alors le schéma équivalent du montage pour la réalisation d'un condensateur vertical avec comme diélectrique un film fin ferroélectrique.

L'analyse en impédancemétrie réalisée sur les éléments bicouches est représentée dans la figure 103. Le demi-cercle a) observé pour des fréquences allant de 5 Hz à 100 kHz montre que le dispositif se comporte quasiment comme un condensateur idéal. La courbe b) représente le modèle calculé à partir d'un circuit équivalent composé d'une capacité et d'une résistance en parallèle (cf. Chap. I). L'ajustement des paramètres R et C du modèle conduit à la valeur de capacité du film, de l'ordre de 3,69 nF et une résistance parasite d'environ 3 MΩ.

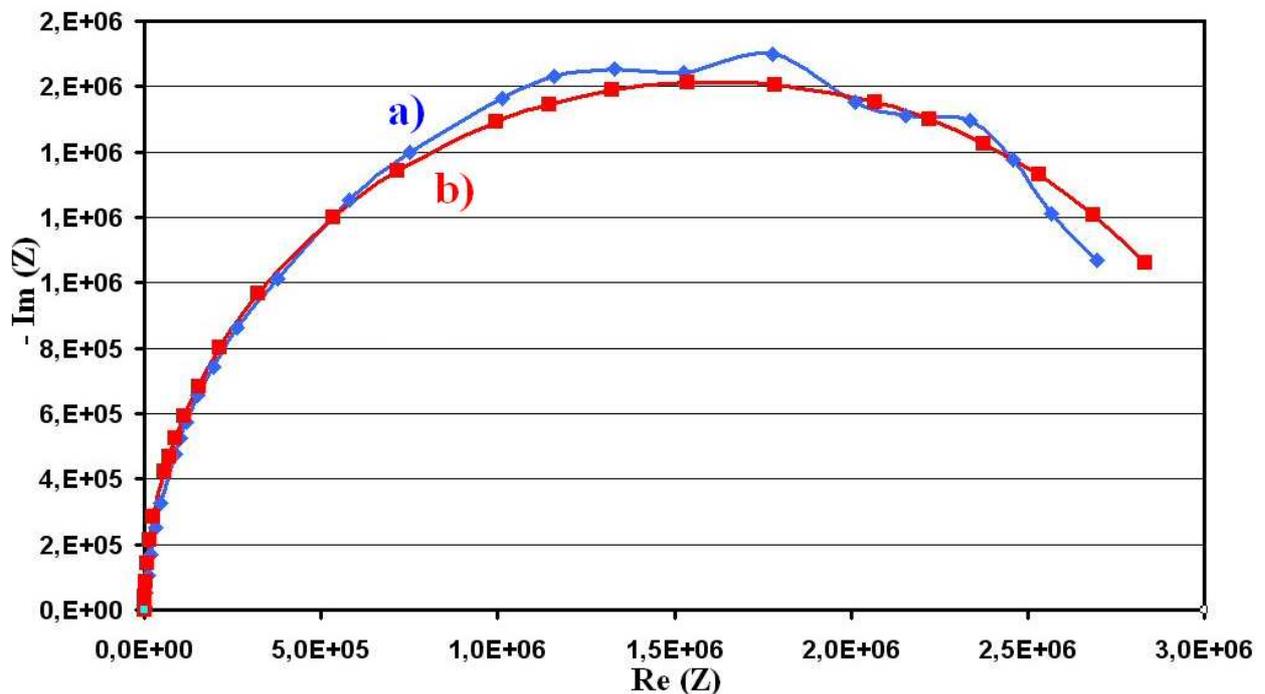


Figure 103: caractéristique $-Im(Z) = f(Re(Z))$ d'un condensateur BSTO bicouche (2/3;1/3).

En tenant compte de la géométrie du condensateur (Plots de 0,45 mm de rayon, épaisseur du film de 2 x 900 nm cf. modèle de la figure 91), les calculs permettent d'estimer la valeur de la constante diélectrique à environ 1200. Cette valeur est comparable à celles mesurées sur nos films de BSTO déposés sur substrat MgO et elle est très encourageante comparée aux valeurs relevées dans la littérature [100]. La résistivité est estimée à $10 \cdot 10^5 \Omega \cdot m$.

2.5 La réalisation de BSTO (0,1-0,9).

Pour obtenir les propriétés optimales du $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ à la température de l'azote liquide (77K), il est préférable d'adapter la composition en baryum et strontium. Pour l'étude à température ambiante, le taux x est choisi égal à $2/3$ et pour les analyses à basse température on utilisera un taux de $0,1$, conformément aux températures de Curie de chaque composé.

En utilisant le même procédé de dépôt que pour le $\text{Ba}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$, on peut imaginer retrouver les mêmes problèmes de croissance. Les films de BSTO (0,1-0,9) sont donc réalisés dans les mêmes conditions de température et de pression que ceux de compositions ($2/3-1/3$) ($T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,3\text{ mbar}$).

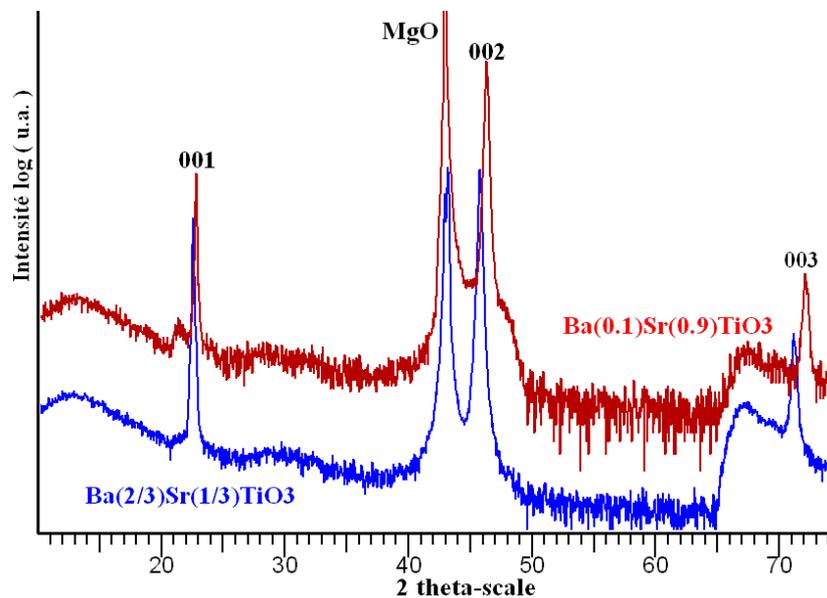


Figure 104: Spectres de diffraction X ($\theta, 2\theta$) pour deux films de BSTO de 600 nm et à deux compositions différentes.

Les deux spectres obtenus sur la figure 104 montrent uniquement la diffraction des plans (001) du BSTO. Le décalage du pic (002) du $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$ vers les grands angles indique que le paramètre de maille diminue quand le taux de strontium augmente conformément à ce qui est attendu. En utilisant la méthode de calcul utilisée dans le chapitre III, le paramètre de maille c^\perp du $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$ a été estimé à $3,915\text{ \AA}$ alors qu'il est de $3,971\text{ \AA}$ pour le BSTO ($2/3-1/3$).

Le changement de composition ne modifie donc ni les conditions de dépôt ni l'état cristallographique des films déposés. L'insertion de ce matériau dans les composants avec une telle composition ne pose donc aucun problème nouveau. Simplement, la composition de $x = 0,1$ semble moins sensible aux lacunes d'oxygène que la composition $x = 2/3$ [112,113].

2.6 La réalisation de tricouches YBCO/BSTO/YBCO.

Dans la première partie, la réalisation de bicouches YBCO/BSTO et BSTO/YBCO sur substrat MgO a été étudiée. Les résultats ont montré qu'il est possible d'obtenir les deux types d'hétérostructures de très bonnes qualités cristallographiques. Les films de BSTO (2/3-1/3) réalisés sur une électrode inférieure d'YBCO offrent même de très bonnes qualités diélectriques ($\epsilon > 1000$ à 100 kHz, et $\rho \approx 50 \cdot 10^5 \Omega \cdot m$).

La dernière étape dans la réalisation des condensateurs variables contrôlés en tension est la conception de l'électrode supérieure en YBCO et la mise en forme du composant suivant le schéma défini sur la figure 83.

L'électrode supérieure est, là aussi, un film supraconducteur YBCO de 300 nm d'épaisseur. Très peu d'auteurs exposent des résultats concluants sur l'empilement de trois films perovskites comme YBCO et BSTO. Y.A.Boikov et al [114], R.A.Chakalov et al [115] ont montré qu'il est possible de réaliser des composants multicouches de ces deux matériaux en configuration condensateur vertical. Néanmoins les surfaces des électrodes supérieures d'YBCO de leurs composants sont de l'ordre de $35 \cdot 10^3$ à $600 \mu m^2$ alors que les électrodes dessinées pour nos composants sont de $6,25 mm^2$ donc environ 10^4 fois plus importantes. Leurs composants présentent une constante diélectrique de 900 à 1 MHz et des résistivités de $100 \cdot 10^5 \Omega \cdot m$. L'augmentation de la surface d'électrode ne fait qu'amplifier les phénomènes de pertes liés à l'émission Schottky et rendre la caractérisation diélectrique plus difficile.

Les films que nous avons déposés précédemment présentent des propriétés tout à fait concurrentielles mais la réalisation de condensateurs verticaux avec les dimensions définies sur la figure 83 reste tout à fait originale.

2.6.1 Conditions expérimentales.

Le procédé de réalisation in situ de l'empilement de trois films oxydes dans la configuration d'un condensateur vertical aux dimensions prédéfinies, n'offre pratiquement aucun degré de liberté. A la complexité de réalisation d'un condensateur s'ajoute celle de la mise en forme de la structure nécessaire à sa caractérisation en hyperfréquence.

Afin de réaliser les condensateurs, nous utiliserons des masques en acier inoxydable. La figure 105 donne une représentation de leur géométrie.

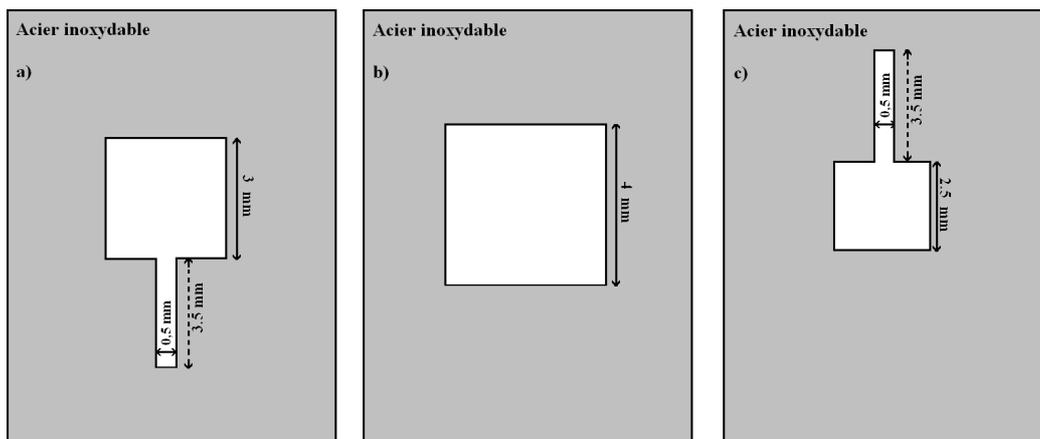


Figure 105: Définitions des masques en acier inoxydable de a) l'électrode inférieure, b) le film diélectrique, c) l'électrode supérieure.

L'utilisation de tels masques nécessite de pouvoir les intervertir entre chaque dépôt ce qui implique qu'une baisse de température et une remise à l'air de l'échantillon soient effectuées à chacun des changements. Ces manipulations engendrent donc inévitablement une pollution de surface des films déposés.

Les hétérostructures sont réalisées suivant un procédé en trois étapes, chacune des étapes correspondant à la croissance d'une couche oxyde. Les températures de dépôts, la pression d'oxygène sont égales à 800 °C et 0,3 mbar respectivement et les épaisseurs d'YBCO et de BSTO sont de respectivement 300 et 900 nm . Avec de telles conditions de dépôt, les condensateurs réalisés sont "optiquement propres" comme le montre la photographie d'un condensateur prise au microscope optique présentée sur la figure 106.

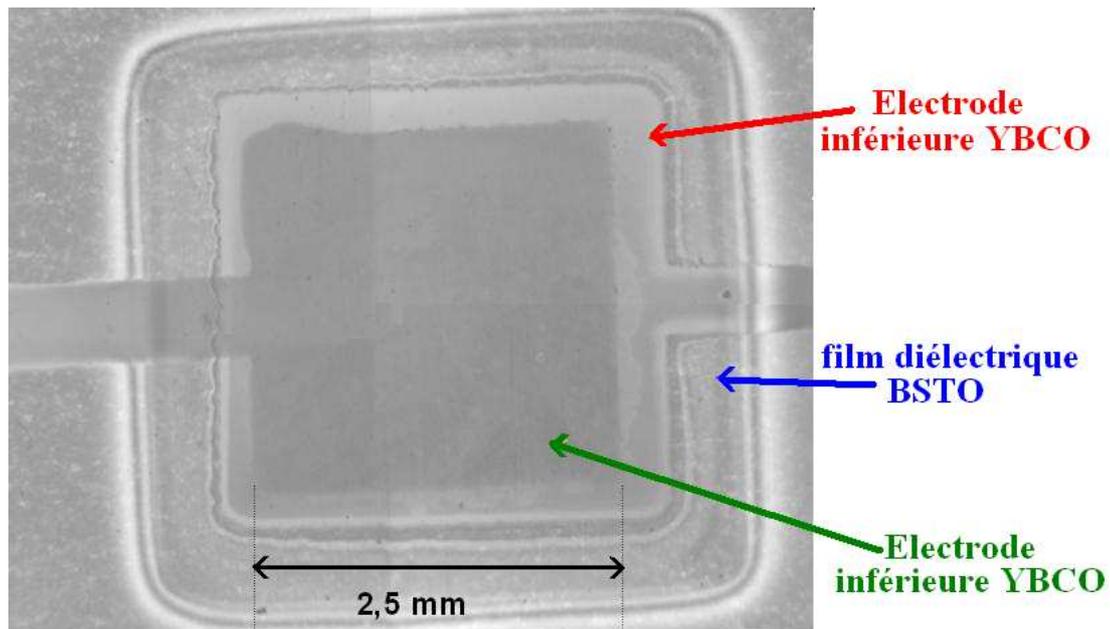


Figure 106: Photo d'un condensateur YBCO/BSTO/YBCO réalisée au microscope optique.

2.6.2 Caractérisations cristallographiques.

2.6.2.1 L'analyse des rayons X ($\theta, 2\theta$).

L'analyse en diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$) de ces condensateurs a donné les résultats présentés sur la figure 107 pour les deux compositions de BSTO étudiées. Pour les deux spectres les pics de diffractions majoritaires sont ceux des familles de plans (00l) d'YBCO et de BSTO pour les deux compositions étudiées. Quelques pics de diffraction d'intensité faible appartenant à d'autres familles de plans apparaissent pour les deux matériaux déposés montrant ainsi un manque d'oxygénation des films déposés. Le chevauchement des films les uns sur les autres peut aussi provoquer un certain désordre dans la structure. Cependant une très bonne épitaxie des empilements de couches pour les deux compositions de BSTO étudiées est démontrée.

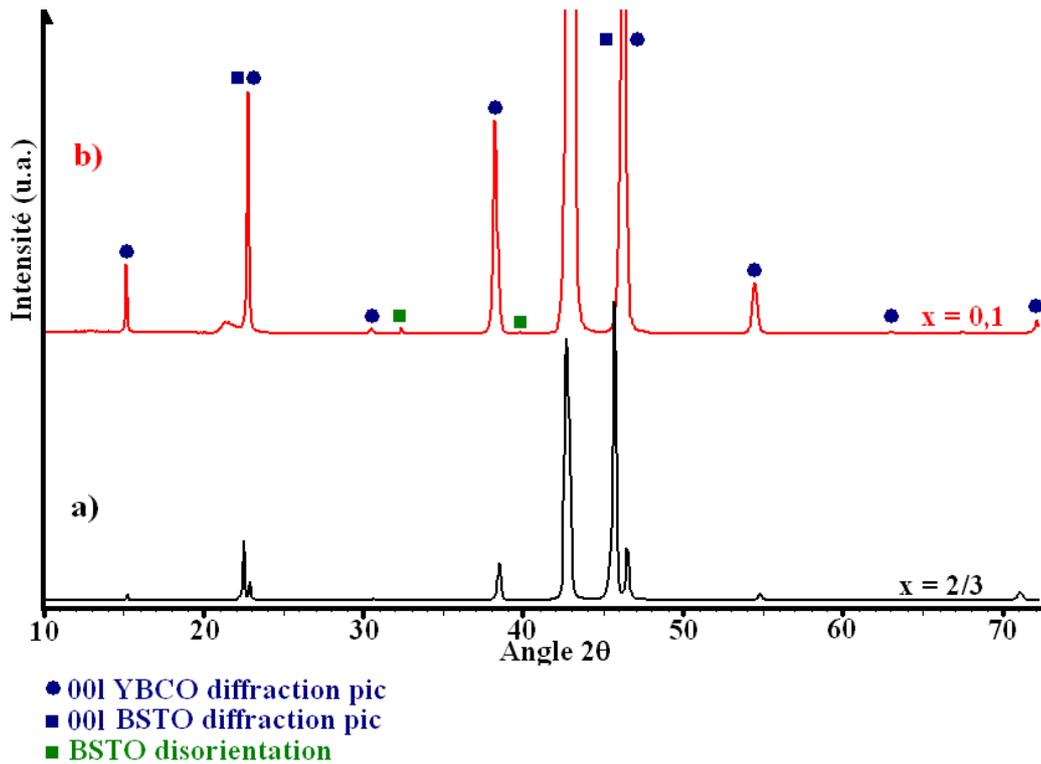


Figure 107: Spectres de diffraction X ($\theta, 2\theta$) d'empilement de YBCO/BSTO/YBCO pour une composition de BSTO a) de $(2/3-1/3)$ et b) de $(0,1-0,9)$.

2.6.2.2 L'analyse RHEED.

Une analyse RHEED a été effectuée de façon à déterminer l'état de surface des films au cours de la réalisation des tricouches. Les clichés de diffraction RHEED réalisés au cours de l'élaboration d'un condensateur sont présentés sur la figure 108. Le cliché de la figure 108 a) a été pris sur la surface de l'électrode inférieure d'YBCO et peut donc être considéré comme le cliché RHEED de l'interface BSTO/YBCO. La rugosité de cette interface peut être estimée inférieure au nanomètre.

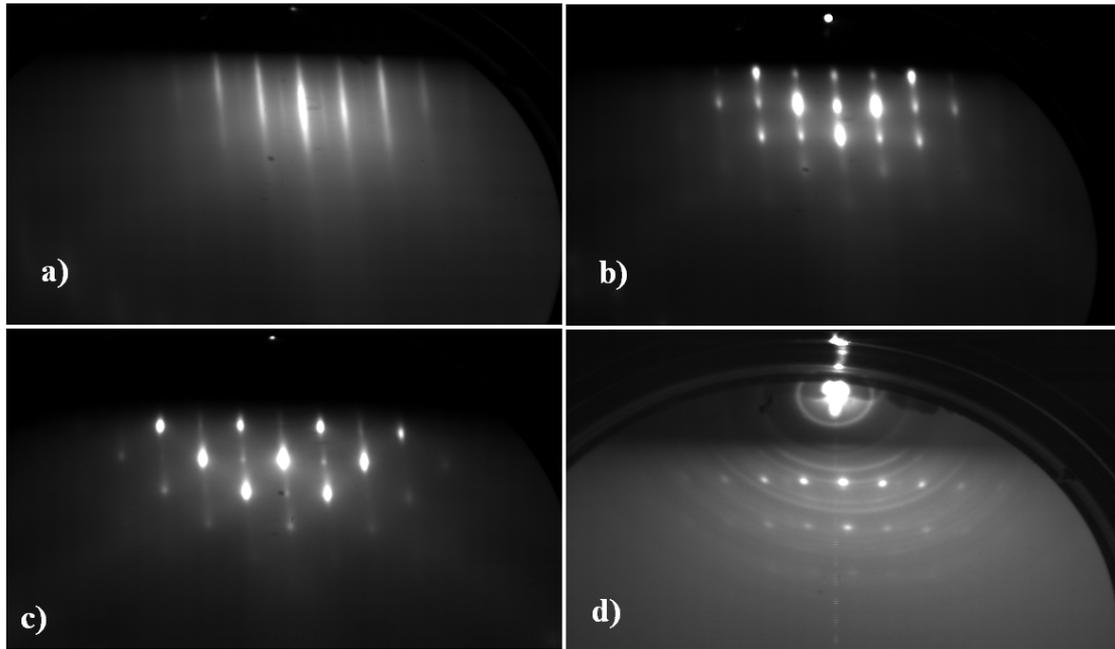


Figure 108: Clichés de diffraction RHEED à a) l'interface BSTO/YBCO, b) l'interface YBCO/BSTO ($2/3-1/3$), c) l'interface YBCO/BSTO ($0,1-0,9$) et d) la surface de l'électrode supérieure YBCO.

Les clichés des figures 108 b) et c) sont représentatifs de l'état de surface à l'interface YBCO/BSTO pour b) une composition de BSTO de ($2/3-1/3$) et c) une composition de BSTO ($0,1-0,9$). La rugosité déterminée à partir des spots de diffraction distribués sur des lignes verticales est estimée à environ 1 nm.

Le cliché de la figure 108 d) représente l'état de surface de l'électrode supérieure d'YBCO. Le fond diffus est représentatif d'une surface beaucoup plus déstructurée que pour les autres clichés. La rugosité est estimée à 10 nm et cette augmentation peut être attribuée à la croissance des cristaux lors des deux remontées en températures successives pendant le procédé d'élaboration.

2.6.2.3 L'analyse MEB.

Une analyse MEB, dont les images sont présentées sur les figures 109 et 110, a été effectuée à chaque étape de la réalisation des condensateurs. L'image (fig. 109) d'un film d'YBCO de 300 nm sur MgO montre que le film présente une faible rugosité de surface.

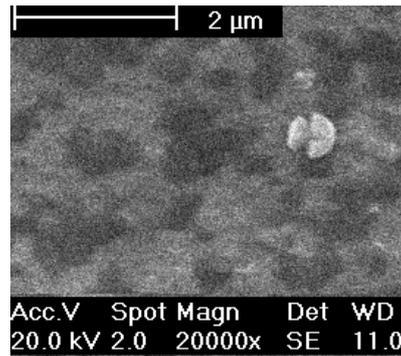


Figure 109: Image MEB d'un film d'YBCO de 300 nm sur MgO.

L'image 110 a) représente l'image MEB d'un film de 900 nm de BSTO déposé sur l'électrode inférieure d'YBCO. La rugosité du film est aussi très faible et des cristaux de BSTO d'environ 100 nm apparaissent de la même manière que lorsque BSTO est déposé sur MgO (cf. fig. 59 Chap. III). Des agglomérations de cristaux sont visibles et résultent d'un début de croissance 3D de BSTO sur YBCO.

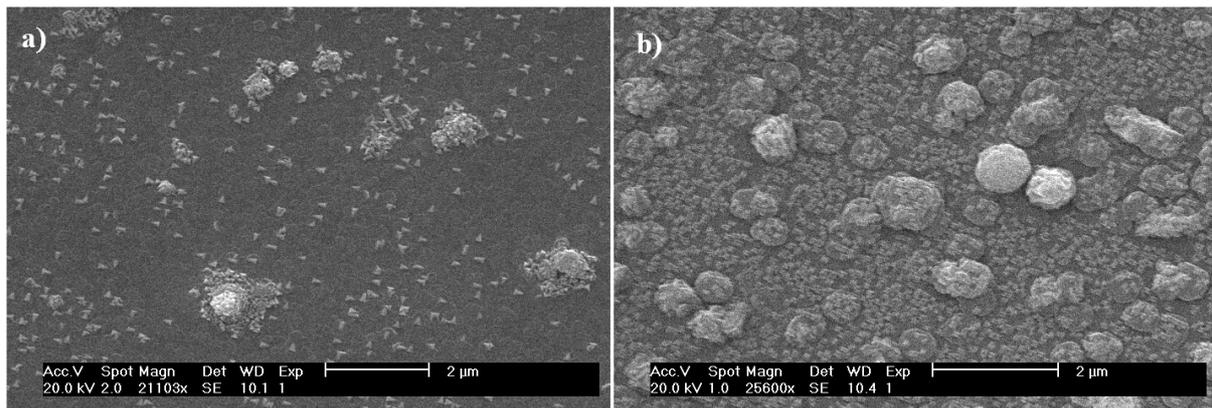


Figure 110: Image MEB de a) un film de BSTO de 900nm sur YBC et b) l'électrode supérieure d'YBCO d'un condensateur.

L'image de l'électrode supérieure YBCO du condensateur est représentée sur la figure 110 b) et montre une nette augmentation de la rugosité de surface. La croissance d'YBCO sur les "colonnes" de BSTO et de surcroît sur une surface rugueuse (cf. fig. 96 b) explique le désordre présent à la surface et les pertes de qualité électrique de cette électrode.

Cette analyse par microscopie électronique confirme l'analyse RHEED présentée dans le paragraphe précédent et les difficultés de croissance de la dernière électrode. La remontée en température effectuée lors de la réalisation de l'électrode supérieure pose des problèmes de croissance et de grossissement des grains qui gêne beaucoup l'épitaxie du dernier film.

2.6.3 Caractérisations électriques des hétérostructures.

Les condensateurs réalisés sont analysés en courant continu, en impédancemétrie à température ambiante et en hyperfréquence à basse température (77 K).

2.6.3.1 Analyse en courant continu.

L'analyse en courant continu est réalisée sur les condensateurs YBCO/BSTO/YBCO et Or/BSTO/YBCO et les résultats obtenus sont comparés sur la figure 111. Les analyses sont effectuées sur des dispositifs dont la couche supérieure d'YBCO est constituée de plots de 0,9 mm de diamètre. Dans la majorité des cas les résultats obtenus sont donnés par la courbe 111 a) qui montre une conduction assez importante dans les condensateurs réalisés. La résistivité du condensateur est estimée à $\rho \approx 0,07 \cdot 10^5 \Omega \cdot m$, ce qui est 50 à 1000 fois inférieur à celle obtenue par les condensateurs Or/BSTO/YBCO/MgO (cf. figure 111 b). Quelques condensateurs, réalisés dans les mêmes conditions, présentent néanmoins des résistivités largement supérieures $\rho \approx 30 \cdot 10^5 \Omega \cdot m$ comme l'indique la figure 111 c).

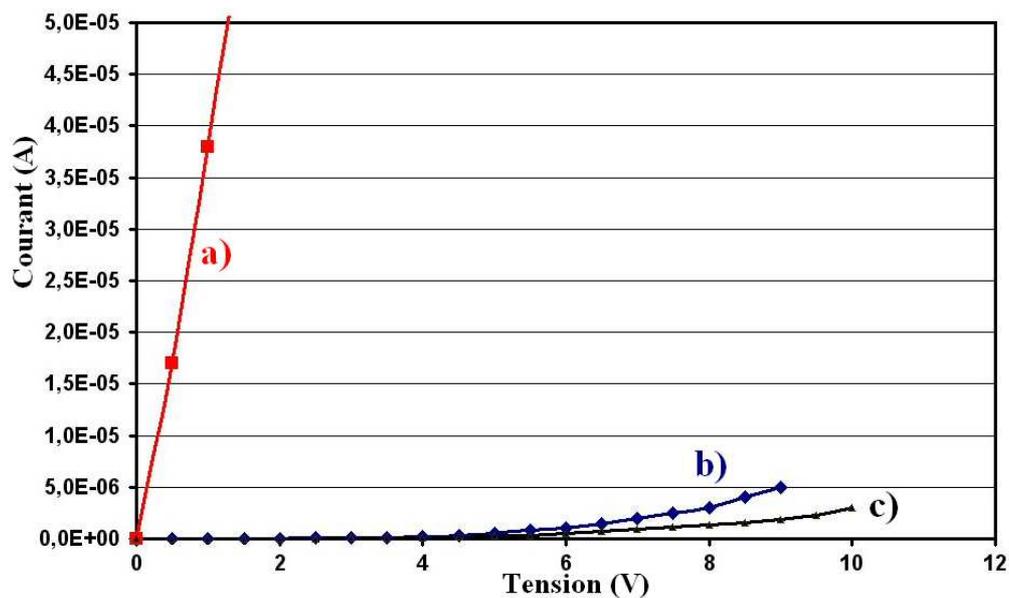


Figure 111: Caractéristique courant tension d'un micro-dispositif a) et c) YBCO/BSTO/YBCO
b) Or/BSTO/YBCO.

Ces résultats montrent des problèmes évidents de reproductibilité et de réalisation de l'électrode supérieure en YBCO. Plusieurs phénomènes peuvent engendrer la chute de résistivité des condensateurs tels que des courts-circuits entre les deux électrodes ou la diffusion d'éléments comme le cuivre dans le diélectrique BSTO.

Les courts-circuits pourraient être générés par des trous ponctuels localisés sur des défauts dans le matériau diélectrique BSTO mettant ainsi, plus ou moins, en contact les deux électrodes conductrices. Ils seraient créés par les problèmes de coalescence des films oxydes déposés par PLD [45]. Cette hypothèse semble peu vraisemblable du fait qu'aucun plot d'or réalisé sur des bicouches BSTO/YBCO ne s'est révélé en court-circuit. De plus l'élaboration d'un condensateur, dont le film diélectrique a été déposé en trois étapes successives de 300 nm donc avec 3 remontées en température, n'a pas montré de meilleurs résultats. En effet, réalisé en trois étapes, il est très improbable que ce film mette en contact les deux électrodes, en revanche ce type de réalisation favorise d'autant la diffusion.

La diffusion d'un élément conducteur comme le cuivre dans le diélectrique semble donc être une hypothèse plus plausible. Cependant, il est difficile de conclure. En effet, la montée en température et le maintien à 800 °C et 0,3 mbar d'oxygène, réalisé au cours de l'étude présentée dans le paragraphe 2.4.3.2.1, n'ont pas modifié la résistivité du film diélectrique BSTO. De plus, quand on réalise un film YBCO à température ambiante et qu'un recuit à 800 °C sous 0,3 mbar d'oxygène est effectué afin de retrouver les propriétés conductrices de l'électrode supérieure, la résistivité est encore du même ordre de grandeur que celle mesurée sur la courbe 111 a) donc sans amélioration. Rappelons que, d'après les études menées sur les bicouches, une hétérostructure YBCO/BSTO/MgO n'est possible qu'en effectuant une étape de refroidissement ce qui montre les problèmes de croissance de l'électrode YBCO sur le diélectrique BSTO.

Les condensateurs, sous leur forme finale, présente un rapport V/I sur l'électrode supérieure de 930 Ω . Cette valeur est pratiquement du même ordre de grandeur que celle (785 Ω) d'un film supraconducteur YBCO présentant une résistivité à température ambiante de 0,94 m Ω .cm (issue des 4 pointes). Le rapport V/I de l'électrode inférieure, mesuré sur la ligne d'accès de 0,5 mm de large est de 1130 Ω .

Il est évident, que les valeurs de V/I données et issues des micro-pointes (système 2 pointes) sont non seulement liées à la résistance intrinsèque de la couche mais aussi aux résistances de contact pointes-couche YBCO. Précisons qu'avec ce même système, les rapports de V/I d'un film or est de 4 Ω .

Le rapport V/I de l'ensemble du condensateur est lui de 1520 Ω ce qui met en évidence la difficulté de conclure sur les mesures de résistivité à température ambiante. Cependant, si le film BSTO jouait son rôle de diélectrique, le rapport V/I de l'ensemble devrait être nettement supérieur (\approx qq 100 k Ω).

Des travaux complémentaires sont donc nécessaires afin de comprendre les problèmes de réalisation des condensateurs YBCO/BSTO/YBCO/MgO, que ce soit en terme de mesures ou d'interprétation des phénomènes mis en jeu.

2.6.3.2 Analyse en impédancemétrie.

L'analyse en impédancemétrie de ces mêmes éléments est beaucoup plus compliquée que celle des hétérostructures avec des électrodes supérieures en or car la représentation complexe $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ n'est pas en demi-cercle et donc, le modèle du condensateur quasi idéal n'est plus applicable, ce qui rend les résultats difficilement exploitables. Des déphasages d'environ 80° pour une fréquence de 500 kHz sont obtenus, ils signifient que les éléments réalisés ont bien un caractère capacitif. Le fait d'avoir plusieurs sources de courants de fuite majoritairement liés à la qualité des interfaces, des pertes diélectriques relativement importantes pour un matériau fortement cristallisé et peut-être de la diffusion entre les films, est la cause des difficultés d'analyse par cette technique.

2.6.3.3 Etude du condensateur en hyperfréquence.

Malgré les problèmes présentés précédemment, Certains objets YBCO/BSTO/YBCO, sous leur forme finale, ont montré des résultats concluants en hyperfréquence à 77 K. La figure 112 montre l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la tension appliquée aux bornes d'un condensateur dont le BSTO a une composition de (2/3-1/3).

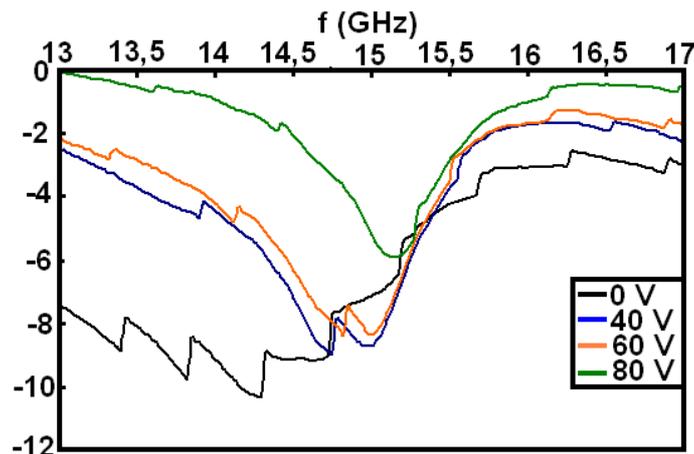


Figure 112: Variation de la fréquence de résonance en fonction de la tension appliquée.

La fréquence de résonance est de 15 GHz, conformément aux simulations effectuées pour la détermination des dimensions. En considérant que la fréquence de résonance est uniquement d'origine capacitive ($f = \frac{1}{2.\pi.\sqrt{L.C}}$) et que la variation de cette fréquence de résonance est liée seulement à l'évolution de la permittivité du matériau diélectrique alors, l'évolution du rapport $\epsilon_r(V)/\epsilon_r(0)$ en fonction de la tension peut être déterminée. Les résultats sont présentés sur la figure 113.

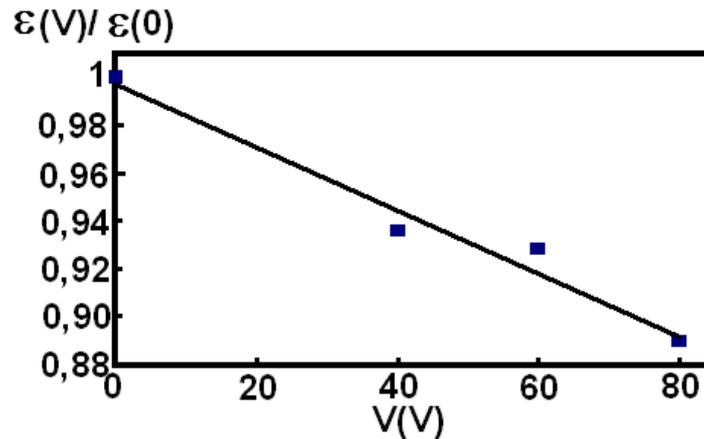


Figure 113: Variation du rapport $\epsilon(V)/\epsilon(0)$ en fonction de la tension appliquée.

L'accordabilité du matériau BSTO (2/3-1/3) atteint 0,1 % pour un champ de $1V/\mu m$ à 77 K. Ce résultat est intéressant car il démontre la faisabilité du système malgré le problème de réalisation de l'électrode supérieure et permet d'espérer de très bonnes propriétés des condensateurs pour des compositions de BSTO adaptées aux températures d'analyse.

Ces mesures restent très délicates à réaliser. D'une part, les contacts sont réalisés en posant les pointes directement sur le film d'YBCO. Comme nous l'avons vu précédemment, la résistance de contact du film d'environ 790Ω n'est pas négligeable si la résistivité du film n'est pas maximale. D'autre part l'échantillon, plongé directement dans l'azote liquide avec ces contacts, subit des dilatations importantes et ceci peut encore augmenter d'autant les résistances de contact du condensateur.

Pour ces raisons, les mesures effectuées sur les objets finaux pour de bonnes compositions de BSTO (0,1-0,9) n'ont pas encore été réalisées et ne peuvent donc pas figurer dans ce document pour l'instant.

2.6.3.4 Optimisation des paramètres de dépôt.

Malgré les résultats encourageants obtenus pour un condensateur YBCO/BSTO_(2/3-1/3)/YBCO, il reste un problème évident de reproductibilité lors de la réalisation de l'électrode supérieure. Nous avons voulu savoir si il était possible d'obtenir des résistances du film diélectrique beaucoup plus importantes en gardant celles des électrodes identiques. Pour cela, nous avons testé deux solutions.

La première consiste à insérer une sous-couche entre le film diélectrique et l'électrode supérieure. Un film de 100 nm d'YSZ est réalisé à 800 °C et 0,3 mbar d'oxygène sur le film de BSTO. L'YSZ a été choisi pour ses qualités diélectriques et de barrière de diffusion entre les films [121]. L'électrode d'YBCO déposée sur ce film n'est pas noire brillante et est donc de moins bonne qualité que les électrodes déposées directement sur BSTO. Cependant elle garde un rapport V/I de 930 Ω, donc identique à celui relevé précédemment pour l'électrode supérieure. Le rapport V/I de l'ensemble est là aussi du même ordre de grandeur car il affiche une valeur de 1600 Ω. Cet essai n'a pas amélioré la résistivité du condensateur. De plus, la croissance d'YSZ n'est pas optimisée ce qui ne favorise pas la bonne épitaxie de l'électrode supérieure.

La deuxième solution consiste à trouver un compromis entre le couple température de dépôt et propriétés cristallographiques des films. Pour cela les températures de dépôt du film diélectrique BSTO et de l'électrode supérieure sont diminuées (700, 650 et 600 °C).

Une analyse MEB a été effectuée sur l'électrode supérieure et les résultats sont présentés sur la figure 114. Les films déposés à des températures égales ou inférieures à 650 °C présentent une amélioration de l'état de surface de la dernière électrode. A 650 °C nous observons une texturation de la dernière électrode et à 600 °C la surface est peu rugueuse.

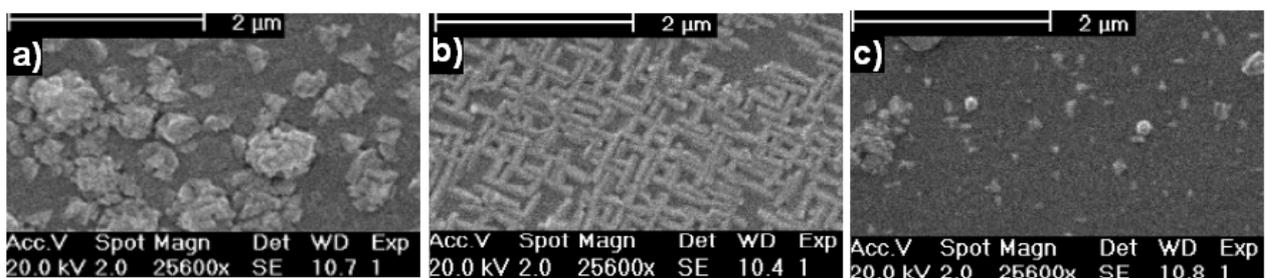


Figure 114 : Cliché MEB de la surface de l'électrode supérieure d'un condensateur déposée pour a) à 800°C, b) 650 °C et c) 600°C.

L'analyse aux rayons X ($\theta, 2\theta$) du film déposé à 650 °C est représenté sur la figure 115.

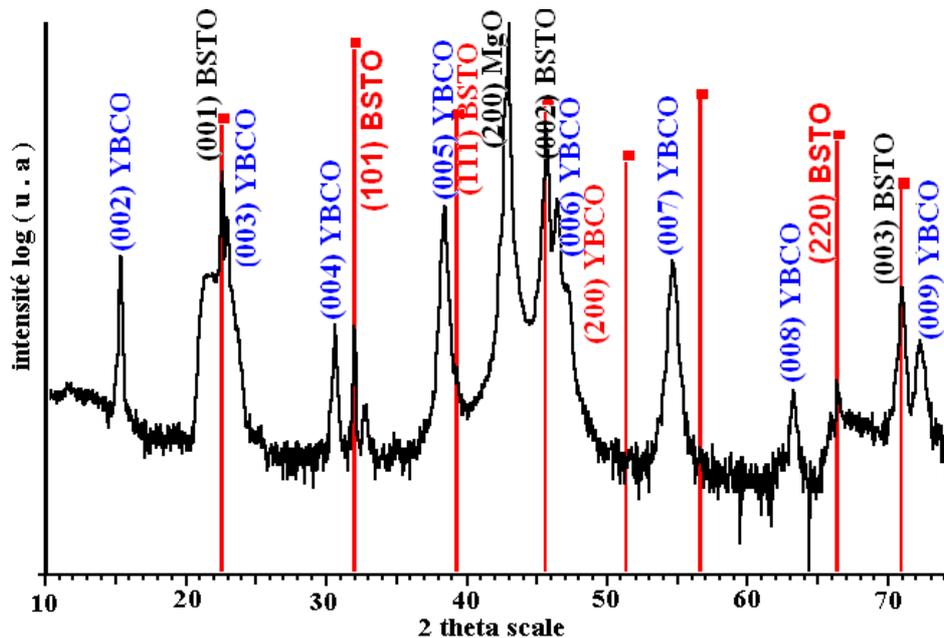


Figure 115: Spectre de diffraction X d'un condensateur réalisé à 650 °C.

La diminution de la température de dépôt entraîne l'apparition de désorientations plus prononcées dans le film (à comparer avec les spectres de la fig. 107). Mais celle-ci n'est pas forcément rédhibitoire si on garde une accordabilité suffisante du condensateur.

Par contre on obtient un rapport V/I pour l'ensemble du condensateur de l'ordre du $M\Omega$ en gardant des rapports V/I des électrodes du même ordre de grandeur que ceux mesurés précédemment. Donc réaliser le film diélectrique et l'électrode supérieure à plus basse température a permis d'améliorer les caractéristiques diélectriques du condensateur.

Les mesures en impédancemétrie (cf. figure 116) révèlent aussi de bons résultats car les condensateurs Or/BSTO($x = 0,1$)/YBCO, sous leur forme définitive, présentent une valeur de capacité de 18 nF donc une valeur de constante diélectrique ϵ de 290 pour du BSTO($x = 0,1$) à température ambiante.

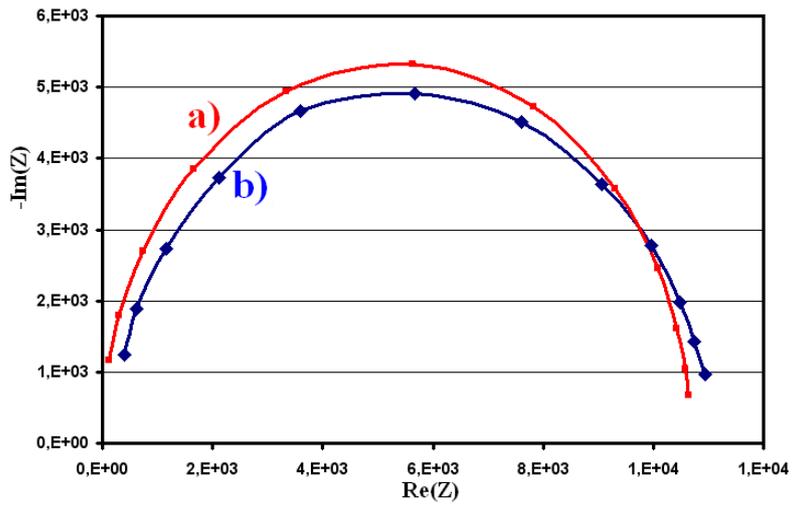


Figure 116 : caractéristique $-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ d'un condensateur Or/BSTO(x=0,1)/YBCO et modèle associé pour b) et a) respectivement.

Les mesures hyperfréquences à basse température sont en cours.

3 Films de BSTO déposés à basse température pour l'intégration dans les systèmes MEMS.

Une autre voie d'investigation étudiée est l'insertion de BSTO (2/3-1/3) dans des microsystèmes électro-mécaniques agiles (MEMS). Ces microsystèmes sont composés d'une partie mécaniquement mobile contrôlée par une tension [116,117]. Les deux applications principalement visées sont des interrupteurs RF, et des condensateurs variables RF dont la valeur varie en fonction de la tension mais où l'élément variable n'est pas la constante diélectrique, comme dans le chapitre précédent, mais l'épaisseur du composant.

La forme et les applications de ces deux dispositifs varient mais leur principe de fonctionnement est semblable. Ils sont constitués d'une partie suspendue mobile souvent réalisée par un pont ou une poutre. Elle peut être actionnée par la différence de potentiel entre cette dernière et une électrode fixe placée en dessous de cette structure (cf. figure 117). Un film diélectrique est déposé entre les deux électrodes pour empêcher tout court-circuit entre elles et éviter ainsi leur "collage". Le film diélectrique doit être le plus uniforme possible et supporter des champs électriques très élevés pour offrir une protection maximale aux systèmes.

La principale différence entre les deux dispositifs est, que pour un interrupteur, seule deux états de fonctionnement, haut et bas, sont utilisés alors que pour le condensateur variable la partie mobile prend plusieurs positions changeant continûment la valeur capacitive. La figure 116 représente le principe de fonctionnement de ces microdispositifs.

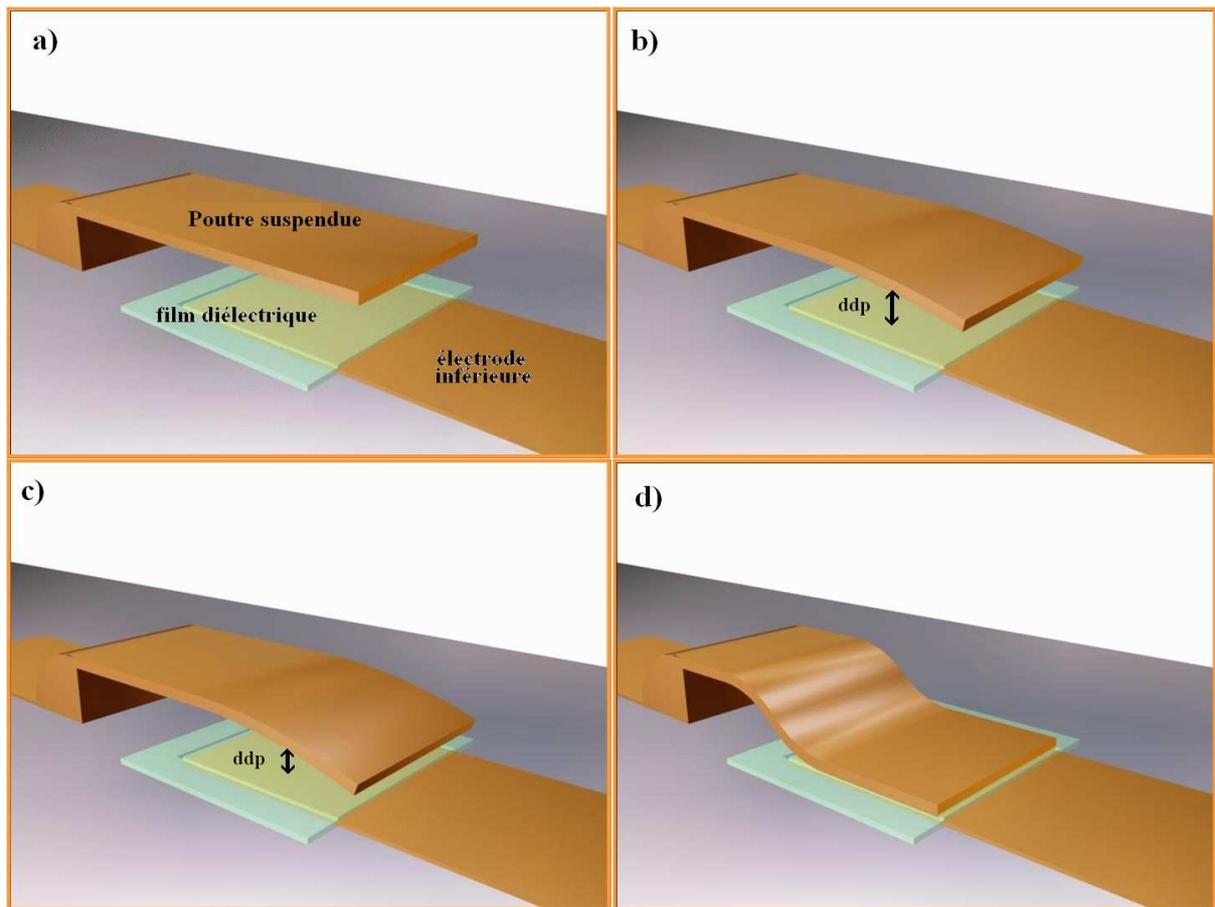


Figure 117: Principe de fonctionnement d'un microdispositif MEMS.

Pour répondre aux exigences de miniaturisation, les films diélectriques doivent présenter des qualités optimisées d'homogénéité, de résistivité et d'état de surface pour des épaisseurs de plus en plus faibles. L'optimisation des films déposés ainsi que l'insertion de nouveaux matériaux aux propriétés mieux adaptées à ces contraintes deviennent nécessaires.

Une difficulté supplémentaire est la réalisation de ces films à des températures inférieures à 200°C pour pouvoir être déposés sur des résines et autoriser ainsi les procédés de gravure par « lift off ».

Le premier matériau diélectrique que nous avons testé dans ces microdispositifs est l'alumine, qui déposée par ablation laser permet la réalisation de films ultraminces de très bonne qualité.

Les conditions de température de dépôt sont telles, qu'aucun film de matériau diélectrique ne peut croître en favorisant des orientations cristallines préférentielles ou même une réelle cristallisation du film. Le matériau BSTO n'échappe pas à la règle, mais sa

constante diélectrique, même si il est polycristallin ou amorphe, devrait être supérieure d'au moins un facteur 2 à celle de l'alumine qui est égale à 10.

C'est avec cette idée que des interrupteurs capacitifs ont été réalisés avec, en tant que diélectrique, de l'alumine ou du BSTO pour pouvoir comparer leurs caractéristiques. Les films de BSTO sont réalisés par PLD alors que les films d'alumine réalisés pour la comparaison sont déposés par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) et par PLD. L'intégration du matériau BSTO, déposé à basse température, dans ce genre de microdispositifs est discutée.

3.1 La réalisation des films diélectriques à basse température.

Dans ce premier paragraphe, les conditions expérimentales de réalisation des films diélectriques d'alumine et de BSTO par ablation laser sont présentées. Les températures de dépôt sont choisies de façon à rester compatibles avec les techniques microélectroniques utilisées pour la conception des microsystèmes.

3.1.1 La réalisation de l'alumine.

Pour la réalisation de films d'alumine, les conditions standards d'ablation sont utilisées mais avec une température de dépôt qui reste fixée à l'ambiante. La cible utilisée est une pastille d'alumine de pureté 99,9 % et frittée sous 1700°C. La distance cible-substrat est environ de 4 cm, la fluence est de 3 J/cm² et les films sont déposés sous vide poussé à des pressions inférieures à 5.10⁻⁶ mbar de façon à limiter la pollution éventuelle des échantillons. Le taux de dépôt dans ce matériau pour de telles conditions est de 0,42 nm/s.

Les films d'alumine obtenus sont considérés comme amorphes car ils ne présentent aucune des raies de diffraction caractéristiques d'un matériau cristallisé en diffraction X ($\theta, 2\theta$) ainsi qu'en incidence rasante [118]. Les films obtenus sont transparents avec un indice de réfraction de 1,68 et leur composition analysée en RBS montre une proportion de Al/O de 2/3. Les films présentent une constante diélectrique de 9,4, une résistivité de 5.10⁷ Ω .cm ainsi qu'un champ de claquage supérieur à 3.10⁶ V/cm. En plus de ces propriétés, les films ont une rugosité de surface très faible ce qui rend ce matériau tout à fait adapté aux applications visées.

3.1.2 La réalisation du BSTO.

La réalisation de films de BSTO par ablation laser pour les applications MEMS se fait sous des conditions légèrement différentes de l'alumine. Une température d'environ 150 °C pendant le dépôt est maintenue de façon à permettre une meilleure cristallisation des grains de BSTO. Les dépôts sont réalisés sous une pression d'oxygène d'environ 0,3 mbar pour assurer une bonne oxygénation des films. Le taux de dépôt de ce matériau dans de telles conditions est de l'ordre de 0,5 nm/s.

3.1.2.1 Les propriétés du BSTO amorphe.

Dans de telles conditions de dépôt, les propriétés cristallographiques et diélectriques des films de BSTO réalisés sont totalement différentes de celles des films de BSTO étudiés dans les chapitres précédents.

L'analyse en diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$), réalisée sur ces films, ne révèle aucune des raies de diffraction caractéristique d'une orientation cristalline des films de BSTO. Tout comme pour l'alumine, les films de BSTO réalisés sont alors considérés amorphes.

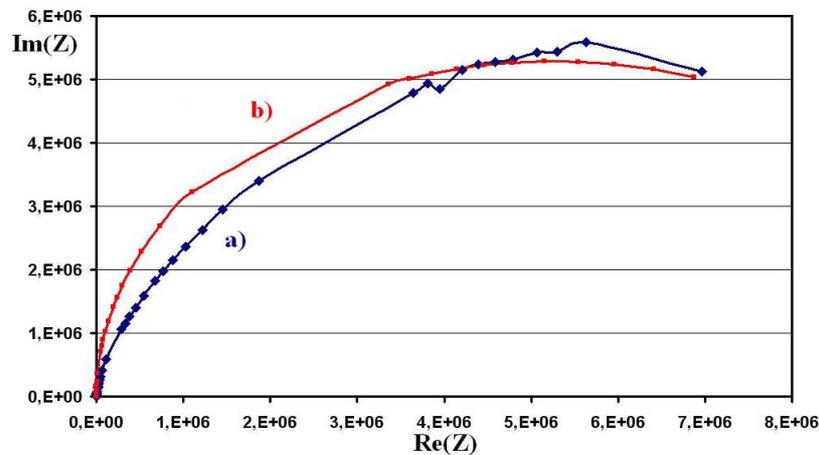


Figure 118: Caractéristique $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ pour a) un condensateur Or/BSTO sur un substrat de platine et b) la simulation.

La réalisation d'un condensateur vertical formé d'un film de BSTO déposé sur un substrat de platine et dont les électrodes supérieures sont des plots d'or déposés par pulvérisation, a conduit à la détermination des caractéristiques diélectriques des films. L'analyse en impédancemétrie faite sur l'échantillon est présentée sur la figure 118.

L'ajustement des paramètres R et C de la simulation (R//C) a permis d'estimer que la constante diélectrique est d'environ 23 ce qui est environ 2,4 fois plus important que la valeur des films d'alumine réalisés. La résistivité des films est estimée à $1.10^7 \Omega.m$.

3.2 La réalisation de MEMS.

Dans ce chapitre est présenté le procédé de fabrication des composants microélectroniques mis au point par P. Blondy (IRCOM). L'intégration de la technologie ablation laser dans ces procédés y est également mise en évidence.

3.2.1 Procédé de réalisation.

Sur la figure 119, sont présentées les principales étapes de réalisation d'un microdispositif où l'ablation laser a permis le dépôt du film diélectrique.

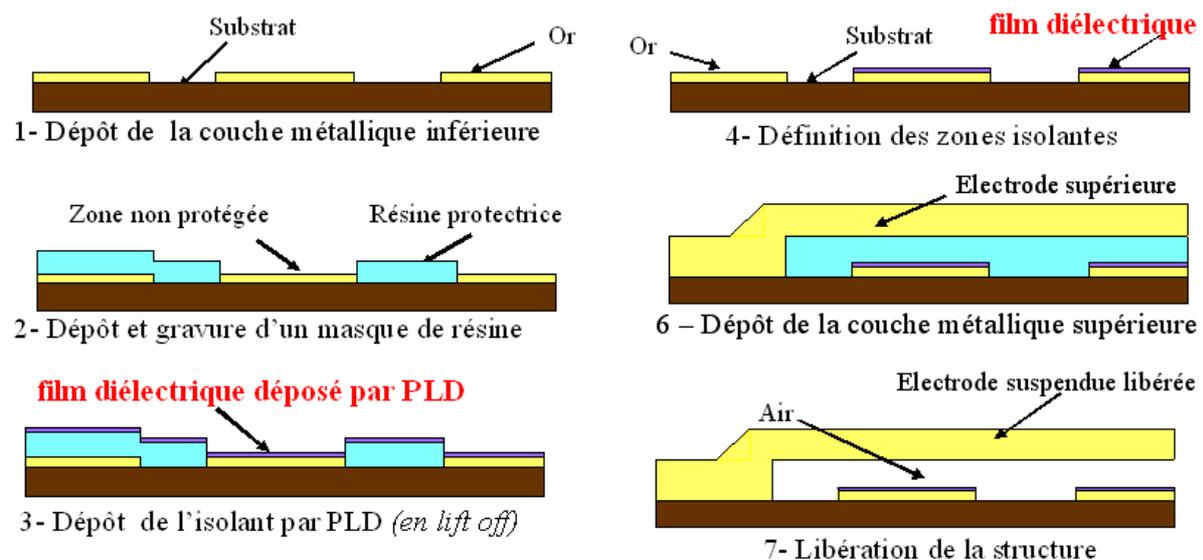


Figure 119: Principe de réalisation d'un MEMS RF.

La première étape consiste en la réalisation des électrodes inférieures en Or par évaporation puis en l'application d'une résine permettant la protection des zones sur lesquelles le film diélectrique ne doit pas être déposé. Cette technique dite de « lift off » permet d'ôter la partie superflue du film diélectrique en même temps que la résine. L'utilisation d'une résine et d'électrodes en Or impose de garder la température du substrat inférieure à 200 °C pour ne pas risquer d'endommager les motifs. La dernière étape consiste à

réaliser la partie mobile. Pour ceci, une couche de résine est déposée, sur laquelle est réalisée ensuite l'électrode supérieure en or (évaporation et électrolyse). Une fois libérée, la structure reste suspendue au-dessus des électrodes protégées par le film diélectrique. La longueur du pont est de l'ordre de 100 μm pour une épaisseur égale à celle du gap entre les électrodes qui est d'environ 1 μm .

3.2.2 Principe de fonctionnement.

Si la forme et l'utilisation des microdispositifs varient en fonction des applications, le principe de fonctionnement reste le même. Dans le cas d'interrupteurs capacitifs, deux états d'activation sont considérés, permettant ou non la propagation d'un signal RF. Sur la figure 120 les deux états hauts et bas sont représentés.

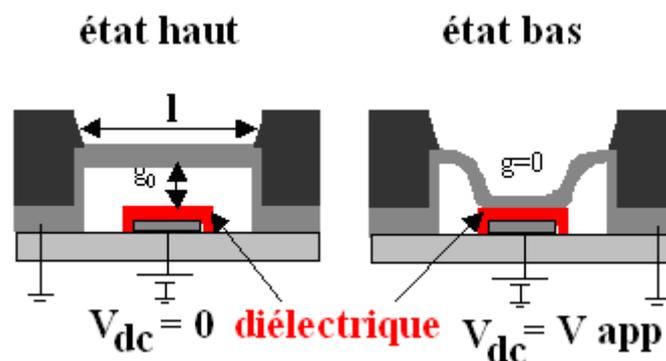


Figure 120: Schéma représentant les deux états de fonctionnement d'un interrupteur capacitif.

Quand aucune différence de potentiel n'est appliquée entre la partie mobile et l'électrode inférieure, le dispositif est dans son état haut et oppose une très faible capacité entre le pont et la ligne centrale. La valeur C_{off} est ainsi définie et doit être la plus faible possible afin d'opposer un minimum d'interaction au passage du signal RF sur la ligne centrale.

Après l'application d'une différence de potentiel, la partie mobile s'affaisse. La valeur de capacité augmente fortement ($C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{S}{e}$) et permet de court-circuiter le signal RF à la masse. La valeur C_{on} est définie et doit être la plus importante possible.

Les critères de comparaison de deux microsystèmes différents, sont la valeur de tension minimale appliquée pour affaisser totalement le pont mobile (< 40 V en général) et le

rapport C_{on}/C_{off} qui correspond à la capacité d'isolation du système et dépend fortement de la qualité du matériau diélectrique employé ($C_{on}/C_{off} \approx 20$).

3.3 Comparaison des interrupteurs MEMS avec des films diélectriques d'alumine et BSTO.

Afin de comparer et de trancher sur la faisabilité d'intégration du matériau BSTO réalisé à basse température par PLD dans les microdispositifs MEMS, deux types d'interrupteurs ont été réalisés pour lesquels le matériau diélectrique est un film d'alumine ou de BSTO de 300 nm d'épaisseur. Sur la figure 121, une photographie MEB d'un interrupteur capacitif est représentée montrant la définition et la taille des systèmes obtenus.

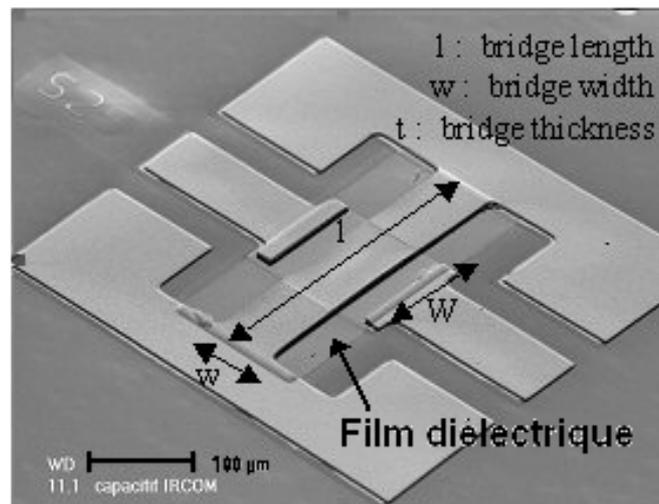


Figure 121: Principe et photographie d'un interrupteur capacitif.

Le film diélectrique est tour à tour de l'alumine et du BSTO. Les résultats présentant les pertes d'insertion (état haut) et d'isolation (état bas) des switches sont donnés sur la figure 122.

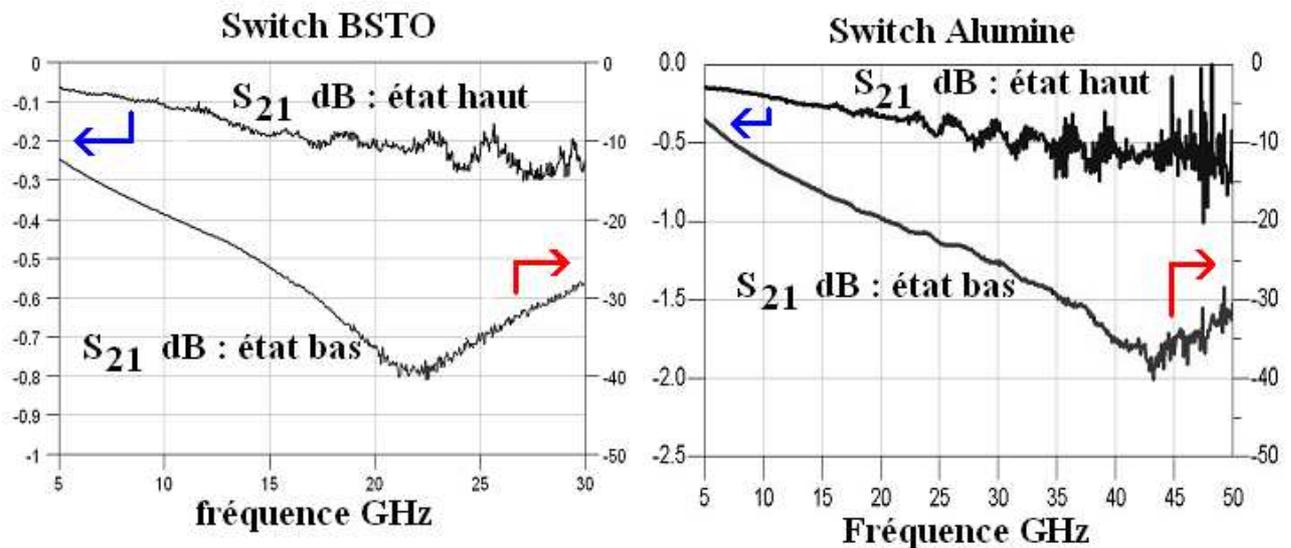


Figure 122: Comparaison des pertes d'insertion et d'isolation pour deux interrupteurs capacitifs dont le diélectrique est de l'alumine ou du BSTO.

Il s'ensuit que le rapport $Con/Coff$ du switch, dont le film diélectrique est réalisé avec du BSTO, est de 166 alors que celui du système réalisé avec l'alumine n'est que de 26. L'insertion d'un film de BSTO a donc largement amélioré les caractéristiques des systèmes. Ces travaux sont récents et menés en collaboration avec l'IRCOM afin de déterminer et d'optimiser le matériau diélectrique adéquat pour chaque application. Ils font aussi l'objet de la thèse de E. Berland (IRCOM).

3.4 Conclusion.

L'ablation laser est une technique parfaitement compatible avec les procédés de réalisation de composants microélectroniques agiles tels que les MEMS. Elle permet la réalisation de films d'alumine d'excellente qualité diélectrique et d'état de surface permettant la réduction en épaisseur et en taille des composants. Dernièrement, cette technique de dépôt a permis l'intégration du composé BSTO sous sa forme amorphe. Les structures réalisées avec ce composé sont meilleures que pour des films d'alumine, ce qui promet des études plus approfondies dans la voie d'intégration de ce composé et espérer ainsi une amélioration en taille des composants.

4 Conclusion.

Dans ce chapitre, l'étude de l'intégration dans la conception de dispositifs hyperfréquences de films de BSTO déposés par ablation laser a été étudiée.

Les avantages du BSTO comme sa forte constante diélectrique, qui varie en fonction de la tension, ont suscité de nombreuses études pour son intégration dans différents systèmes RF [119,120].

Malheureusement, les propriétés diélectriques des films sont dépendantes de leur état cristallographique. L'ablation laser est la technique la plus adaptée pour réaliser des films de BSTO très fortement épitaxiés sur différents substrats.

La réalisation de condensateurs verticaux aux armatures supraconductrices et fonctionnant à basse température a été étudiée. Les procédés de réalisation de bicouches YBCO/BSTO et BSTO/YBCO de très bonne qualité cristallographique ont été exposés. Les films de BSTO déposés sur l'électrode inférieure d'YBCO ont présenté d'excellentes propriétés diélectriques ($\epsilon = 1200$ à 100 kHz) alors que les propriétés diélectriques du film d'YBCO sur BSTO se sont révélées de moins bonne qualité malgré la très bonne orientation cristalline des deux films observés en diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$).

La réalisation de tricouches YBCO/BSTO/YBCO de très bonne qualité pose des problèmes d'épitaxie difficiles à résoudre. De plus, le procédé utilisé (dépôts successifs à travers des masques de contact) engendre de nombreuses contraintes ; par exemple le refroidissement puis l'élévation de température qui génèrent un grossissement des grains...

Malgré ces difficultés, la faisabilité d'un condensateur accordable à basse température a été mise en évidence. Ses caractéristiques sont, pour l'instant, en cours d'optimisation.

Conclusion générale.

Le travail présenté ici concerne l'optimisation de films minces de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BSTO) et de tricouches $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{BSTO}/\text{YBCO}$. Les phénomènes de croissance et d'interfaces ont été étudiés dans le but de réaliser des composants hyperfréquences accordables.

Le premier chapitre, consacré à la définition des concepts, met en évidence les propriétés des matériaux ferroélectriques, leur potentiel d'application dans le domaine hyperfréquence, seuls ou associés au matériau supraconducteur YBCO.

Le deuxième chapitre est relatif à la description des dispositifs expérimentaux mis en œuvre. Ils concernent la réalisation des cibles, l'élaboration des films ferroélectriques et supraconducteurs, leurs analyses in situ grâce à un système RHEED mis en place au cours de cette étude, ainsi que leurs caractéristiques structurales et électriques.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié la croissance des films de BSTO ($x = 2/3$) sur substrats monocristallins de MgO. Une forte corrélation entre la structure cristalline et les propriétés diélectriques, déterminées par la méthode de cavité résonante, a été mise en évidence. L'influence des principaux paramètres de dépôt d'ablation laser a été étudiée (température, épaisseur et pression d'oxygène). C'est ainsi que, pour des températures de 800 °C, une pression d'oxygène pendant le dépôt de 0,3 mbar et une fluence de 3 J/cm², nous avons obtenu des films de 900 nm mono-orientés possédant une constante diélectrique relative d'environ 1000 à 12,5 GHz. Ces études ont aussi montré, que pour des pressions d'oxygène faibles, le matériau contient un nombre plus important de lacunes. Celles-ci conduisent à une modification du paramètre de maille liée à une augmentation du volume des mailles de BSTO. Ces résultats nous ont amenés à utiliser un film sous-oxydé du même matériau afin de relâcher les contraintes à l'interface films de BSTO/substrat MgO. L'optimisation des paramètres de dépôt permet alors d'obtenir des films dont la permittivité relative est de 2800 à 12,5 GHz.

Dans le quatrième chapitre, nous avons envisagé l'insertion de films de BSTO dans des dispositifs hyperfréquences. Elle concerne :

- La réalisation de condensateurs plans.

Les condensateurs sont constitués d'un empilement de trois films oxydes YBCO/BSTO/YBCO. Afin d'être accordables et fonctionner à basse température (77 K), le

BSTO doit être cristallisé et fortement orienté. Le procédé de réalisation d'un condensateur passe alors par la réussite de trois étapes successives.

La première étape de réalisation concerne l'électrode inférieure à savoir un film de 300 nm d'YBCO. Nous obtenons des films parfaitement mono-orientés (001) sur ces épaisseurs. L'analyse RHEED nous a permis de déterminer que la qualité de surface de ces films est parfaitement compatible avec la réalisation de microdispositifs, ceci du fait de la croissance couche par couche de ce matériau.

La deuxième étape est la réalisation d'un bicouche Ferroélectrique/Supraconducteur sur MgO. L'optimisation des paramètres de dépôt a conduit à l'obtention de bonnes hétéro-épitaxies pour un taux x de $2/3$, composition adaptée à un fonctionnement du dispositif à température ambiante, mais aussi pour un taux de 0,1 plus adapté pour les analyses à basse température (77 K). Le mode de croissance du BSTO est colonnaire sur YBCO. Néanmoins, de très bonnes qualités de surface sont conservées même après avoir déposé 900 nm de ferroélectrique. Les films de BSTO ($x = 2/3$) possèdent des permittivités relatives de 1200 à 100 kHz à température ambiante.

La réalisation de la dernière électrode est plus complexe. En effet, le procédé de réalisation nécessite une remontée en température supplémentaire pour déposer l'électrode. Celle-ci dégrade les qualités de surface du film de BSTO et donc de la deuxième interface YBCO/BSTO. Afin de pallier à ce problème, il est donc nécessaire d'établir un compromis entre la température de dépôt et la qualité cristalline de cette dernière électrode.

A l'heure actuelle, un condensateur plan a montré une variation de la permittivité relative de 0,1 % pour un champ de $1\text{V}/\mu\text{m}$ à 77 K pour une composition de $x = 2/3$.

➤ La réalisation des MEMS (Micro Electro Mechanical System)

L'insertion de matériaux diélectriques, jouant essentiellement un rôle de protection, est indispensable pour le fonctionnement des MEMS. Le procédé de dépôt par ablation laser est un bon candidat, de part sa flexibilité et sa capacité à réaliser des films minces de bonne qualité. L'alumine déposée par cette technique joue parfaitement son rôle d'isolation ($\text{Con}/\text{Coff} \approx 26$ et $\epsilon = 9,4$). Afin d'améliorer les caractéristiques de ces composants, un matériau tel que le BSTO amorphe, déposé à $150\text{ }^\circ\text{C}$, semble un matériau de choix. En effet, les films obtenus possèdent une constante diélectrique d'environ 20 et conduisent à un rapport

Con/Coff du composant environ six fois plus importants. Ces résultats seront plus largement étudiés au cours de la thèse de E. Berland (IRCOM).

Ce travail a montré la faisabilité d'insérer le matériau BSTO dans des micro-dispositifs accordables en hyperfréquence, mais a nécessité une connaissance approfondie des matériaux mis en jeu ainsi que du procédé d'élaboration des films. Cependant, de nombreux phénomènes restent à étudier (croissance, propriétés diélectriques, fonctionnement à base température,...). La technique d'ablation laser permet la bonne épitaxie de ce matériau sur un substrat comme MgO ou sur une électrode conductrice comme YBCO. Même si l'on a obtenu de bons résultats sur les propriétés de ces films, ils ne sont pas entièrement complets, au sens où, les mesures ont été effectuées à une température constante (ambiante ou 77 K). Ce matériau étant sensible aux variations de cette dernière, il serait très intéressant de mener des études en fonction de ce paramètre.

Avec les propriétés diélectriques présentées dans le chapitre III, le BSTO reste un matériau prometteur pour, bien sûr, des applications où les pertes diélectriques ne sont pas rédhibitoires. Pour cette raison, dans de prochaines études, nos films serviront de base pour la réalisation de condensateurs interdigités. Ceux-ci permettront la conception de résonateurs hyperfréquences à température ambiante et on l'espère une meilleure compréhension des propriétés diélectriques des films.

Bibliographie

Introduction.

- [1] R. Ramesh, A. Inam, W. K. Chan, F. Tillerot, B. Wilkens, C. C. Chang, T. Sands, J. M. Tarascon, V. G. Keramidas, *Appl. Phys. Lett.* 59 (27), (1991) 3542-3544
- [2] K. Abe, N. Yanase, S. Komatsu, K. Sano, N. Fukushima, T. Kawakubo, *IEICE Trans. Electron.* E81-C (4), (1998) 505-512
- [3] J. S. Horwitz, D. B. Chrisey, R. M. Stroud, A. C. Carter, J. Kim, W. Chang, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, M. S. Osofsky, D. Koller, *Appl. Surf. Sci.* 127-129, (1998) 507-513
- [4] J. S. Horwitz, D. B. Chrisey, P. C. Dorsey, L. A. Knauss, J. M. Pond, *Phys. Res. B* 121 (1997) 371-377
- [5] C. Champeaux, Thèse de doctorat université de Limoges (1992)
- [6] M. Lorenz, H. Hochmuth, D. Natush, G. Lippold, *Appl. Supercond.* 9 (2), (1999) 1936-1939
- [7] G. Ssubramanyam, F. W. Van Keuls, F. A. Miranda, R. R. Romanofsky, J. D. Warner, *Mat. Chem. And Phys.* 79, (2003) 147-150
- [8] S. F. Karmanenco, A. I. Debyk, V. T. Barchenko, R. A. Chalakov, A. V. Lunev, A. A. Semenov, T. L. Ter-Martirosyan, *Supercond. Sci. Technol.* 11, (1998) 284-287
- [9] Y. Bando, T. Terashima, K. I. Shimura, Y. Daitoh, Y. Yano, *J. of Crys. Grow.* 150, (1995) 1074-1079

Chapitre I.

- [10] D. J. Wousters, G. J. Willems, H. E. Maes, *Microelectro. Eng.* 29, (1995) 249-256
- [11] S. Saha, S. B. Krupanidhi, *Mat. Sci. And Eng.* B57, (1999) 135-146
- [12] *Traité d'électricité vol II*, Philippe Robert ed Georgi
- [13] *Le champ électrique dans les milieux matériels*, Jacques Boutigny, Antoine Georges ed Vuibert
- [14] K. Daves, Robert S. Roth, *Chemistry of electronic ceramic materials I*, (1991)
- [15] Y. G. Palou, *Electrotechnique : le condensateur et ses applications*, (1985)
- [16] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*, (1991)
- [17] M. Déri, *Ferroelectric ceramics*, (1996)
- [18] G. Allar, *Polarisation diélectrique*, (1936)

- [19] J. C. Niepce, BaTiO₃ : matériau de base pour les condensateurs céramiques, (1994)
- [20] S. Nenez, Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, (2001)
- [21] A. Kozyrev, A. Ivanov, T. Samoiloa, O. Soldatenkov, K. Astafiev, *J. of Appl. Phys.* 88 (9), (2000) 5334-5342
- [22] J. W. Liou, B. S. Chiou, *Mat. Chem. and Phys.* 51, (1997) 59-63
- [23] K. Kinoshita, A. Yamaji, *J. Appl. Phys.* 47, (1967) 371
- [24] D. Garcia, R. Guo, A. S. Bhalla, *Mat. Lett.* 42, (2000) 136-141
- [25] S. Dorfman, D. Fuks, A. Gordon, E. Kotomin, P. Wyder, *Physica B* 304, (2001) 339-347
- [26] Z. Suo, *Sol. Stat. & Mat. Sci.* 3, (1998) 486-489
- [27] W. Chang, J. S. Horwitz, A. C. Carter, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, C. M. Gilmore, D. B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* 74 (7), (1999) 1033-1035
- [28] W. J. Kim, W. Chang, S. B. Qadri, J. M. Pond, J. S. Horwitz, D. B. Chrisey, *Appl. Phys. A*, (2000)
- [29] H. Li, A. L. Royburd, S. P. Alpay, T. D. Tran, L. Salamanca, R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* 78 (16), (2001) 2354-2356
- [30] S. Jun, Y. S. Kim, J. Lee, Y. W. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 78 (17), (2001) 2542-2544
- [31] W. J. Kim, W. Chang, S. B. Qadri, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, J. S. Horwitz, *Appl. Phys. Lett.* 76 (9), (2000) 1185-1187
- [32] C. L. Chen, J. Shen, S. Y. Chen, G. P. Chu, F. A. Miranda, F. W. Van Keuls, J. C. Jiang, E. I. Meletis, H. Y. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 78 (5), (2001) 652-654
- [33] H.-J. Gao, C. L. Chen, B. Rafferty, S. J. Pennycook, G. P. Luo, C. W. Chu, *Appl. Phys. Lett.* 75 (17), (1999) 2542-2544
- [34] L. Goux, M. Gervais, F. Gervais, A. Catherinot, C. Champeaux, F. Sabary, *Mat. Sci. Semicond. Proc.* 5, (2003) 189-194
- [35] K. Szot, W. Speier, U. Breuer, R. Meyer, J. Szade, R. Waser, *Surf. Scie.* 460, (2000) 112-128
- [36] T. Suzuki, Y. Nishi, M. Fujimoto, *Philo. Mag. A* 79 (10), (1999) 2461-2483
- [37] A. M. Hermann, B. Veeraraghavan, D. Balzar, F. R. Fickett, *Int. Ferro.* 28 (1-4), (2000) 161-173
- [38] H. Xu, H. Zhu, K. Hashimoto, T. Kiyomoto, T. Mukaigawa, R. Kubo, Y. Yoshino, M. Noda, Y. Suzuki, M. Okuyama, *Vacuum* 59 (2000) 628-634
- [39] N. J. Wu, H. Lin, K. Xie, X. Y. Li, A. Ignatiev, *Phys. C* 232, (1994) 151-157

- [40] M. Jain, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, D. C. Agrawal, A. S. Bhalla, *Appl. Phys. Lett.* 81 (17), (2002) 3212-3214
- [41] C. M. Carlson, T. V. Rivkin, P. A. Parilla, J. D. Perkins, D. S. Ginley, A. B. Kozyrev, V. N. Oshadchy, A. S. Pavlov, *Appl. Phys. Lett.* 76 (14), (2000) 1920-1922
- [42] M. W. Cole, C. Hubbard, E. Ngo, M. Ervin, M. Wood, R. G. Geyer, *J. of Appl. Phys.* 92, (2002) 475-483
- [43] D. Chambonnet, C. Audry, A. Fages-Bonnery, C. Mer, C. Fages, J. Perrière, *J. Phys. IV* 8, (1998) 213-216
- [44] S. Agarwal, G. L. Sharma, R. Manchanda, *Sol. Stat. Com.* 119, (2001) 681-686
- [45] K. L. Merkle, Y. Huang, S. Rozeveld, K. Char, B. H. Moeckly, *Micron* 30, (1999) 539-559
- [46] V. Boffa, T. Petrisor, L. Ciontea, U. Gambardella, S. Barbanera, *Phys. C* 260, (1996) 111-116
- [47] M. Kim, S. Y. Lee, *Thin Sol. Film* 355-356, (1999) 461-464
- [48] F. Pailloux, R. J. Gaboriaud, C. Champeaux, A. Catherinot, *Mat. Charac.* 46, (2001) 55-63
- [49] C. C. Chang, D. Wu, R. Ramesh, X. X. Xi, T. S. Ravi, T. Venkatesan, D. M. Hwang, R. E. Muenchausen, S. Foltyn, N. S. Nogar, *Appl. Phys. Lett.* 57 (17), (1990) 1814-1816
- [50] J. H. Park, Y. S. Jeong, S. Y. Lee, *Thin Sol. Films* 318, (1998) 243-246
- [51] A. Marcu, C. Grigoriu, W. Jiang, K. Yatsui, *Thin Sol; Films* 360, (2000) 166-172
- [52] K.-L. Chen, J.-H. Chen, H.-C. Yang, H.-E. Horng, *Phys. C* 372-376, (2002) 1078-1081
- [53] T. Petrisor, V. Boffa, F. Fabbri, D. Neri, A. Montone, M. Krasnowski, *Superlat. and Microstruc.* 21 n°3, (1997) 487-491
- [54] X. Castel, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, J. Lesueur, F. Lalu, *J. Crys. Grow.* 187, (1998) 211-220
- [55] G.J.H.M. Rijnders, G. Koster, D. H. A. Blank, H. Rogalla, *Appl. Supercond.* 9 (2), (1999) 1547-1550
- [122] B. Su, J. E. Holmes, *J. of Europ. Ceram. Soc.* 23, (2003) 2699-2703

Chapitre II.

- [56] D. B. Chrisey, G. K. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin films*, (1992) willey interse

- [57] J. C. Miller, Laser ablation : principes and applications, (1994)
- [58] C. Colliese, La microscopie électronique, (1998)
- [59] J. Deplace, Mesure de résistivité par la méthode d'induction en courant continu, (1964)
- [60] J.F. Seaux, D. Cros, V. Madrangeas, M. Aubourg, S. Verdeyme
 "Méthodes de caractérisation microondes de couches minces ferroélectriques"
 7èmes Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux (JCMM), pp. 207-210,
 Toulouse, 20-22 Mars 2002
- [61] J.F. Seaux, D. Cros, V. Madrangeas, M. Aubourg, S. Verdeyme
 "Développement d'une méthode pour mesurer la permittivité de couches minces
 ferroélectriques"
 13èmes Journées Nationales Microondes (JNM), pp. 402-403, Lille, 21-23 Mai 2003
- [62] J.F. Seaux, D. Cros, V. Madrangeas, S. Verdeyme
 "Méthode de caractérisation pour des couches minces ferroélectriques"
 Journées Couches Ferroélectriques 2003 (JCF 2003), Bordeaux, 18-19 Septembre 2003
- [63] W. Braun, Applied RHEED, (1999)
- [64] O. P. Pchelyakov, V. A. Matkov, A. I. Nikforov, L. V. Sokolov, Thin Sol. Films 306,
 (1997) 299-306
- [65] A. I. Nikiforov, V. A. Markov, V. A. Cherepanov, O. P. Pchelyakov, Thin Sol. Films
 336, (1998) 183-187
- [66] S. A. Chambers, Surf. Scie. Rep. 39, (2000) 105-180
- [67] D. H. A. Blank, G. J. H. M. Rijnders, G. Koster, H. Rogalla, Appl. Surf. Sci. 138-139,
 (1999) 17-23
- [68] Z. Mitura, J. L. Beeby, J. Phys. Condens. Matter 8, (1996) 8717-8731
- [69] T. Haage, H-U. Habermeier, J. Zegenhagen, Surf. Sci. 370, (1997) L158-L162
- [70] E. J. Tarsa, E. A. Hachfeld, F. T. Quinlan, J. S. Speck, M. Eddy, Appl. Phys. Lett. 68,
 (1996) 490-492
- [71] J. Klein, C. Höfener, L. Alff, R. Gross, J. Magn. Magn. Mat. 211, (2000) 9-15
- [72] C.-H. Kim, I.-T. Kim, K.-S. Hong, T.-S. Hahn, S.-S. Choi, Thin Sol. Films 358, (2000)
 223-228

Chapitre III.

- [73] W. Chang, C. M. Gilmore, W.-J. Kim, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, S. B. Qadri, D. B.
 Chrisey, J. S. Horwitz, J. of Appl. Phys. 87 (6), (2000) 3044-3049

- [74] J. Zhang, Z. Yin, M.-S. Zhang, J. F. Scott, *Sol. Stat. Comm.* 118, (2001) 241-246
- [75] L. Goux, M. Gervais, F. Gervais, C. Champeaux, A. Catherinot, *Inter. J. Inorg. Mat.* 3, (2001) 839-842
- [76] K. S. Chang, M. Aronova, O. Famodu, I. Takeuchi, S. E. Lofland, J. Hattrick-Simpers, H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 79 (26), (2001) 4411-4413
- [77] C. Champeaux, P. Marchet, A. Catherinot, *Appl. Surf. Sci.* 96-98, (1996), 775-778
- [78] L. Li, *Mat. Sci. and Eng.* 29, (2000) 153-181
- [79] F. Garrelie, Thèse de l'université de Limoges (1998)
- [123] T. Yu, Y.-F. Chen, *Appl. Surf. Sc.* 138-139, (1999) 605-608
- [124] M. Mertin, D. Offenber, *Appl. Surf. Sc.* 96-98, (1996) 842-848
- [80] T. Arakawa, N. Arai, H. Yin, H. Kaneda, M. Sugahara, N. Haneji, *Jpn. Appl. Phys.* 38, (1999) 2869-2873
- [81] J. S. Horwitz, A. C. Carter, W. Chang, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, D. B. Chrisey, *SPIE* 3274, 278-284
- [82] J. S. Horwitz, W. Chang, W. Kim, S. B. Qadri, M. Pond, S. W. Kirchoeffer, D. B. Chrisey, *J. of Electron.* 4 (2/3), (2000) 357-363
- [83] W. Chang, S. W. Kirchoefer, J. M. Pond, J. S. Horwitz, L. Sengupta, *J of Appl. Phys.* 92 (3), (2002) 1528-1535
- [84] S. Saha, S. B. Krupanidhi, *J. of Appl. Phys.* 87 (6), (2000) 3056-3062
- [85] L. A. Knauss, J. M. Pond, J. S. Horwitz, D. B. Chrisey, C. H. Mueller, R. Treece, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1), (1996) 25-27
- [86] M. V. Raymond, D. M. Smyth, *J. Phys. Chem.* 57 (10), (1996) 1507-1511
- [87] S. Hoffmann, R. Waser, *J. Phys.* IV 8, (1998) 221-224
- [88] J. Gao, W. H. Tang, T. C. Chui, *Phys. C* 330, (2000) 33-38
- [89] R. Wang, Y. Inaguma, M. Itho, *Mat. Res. Bull.* 36 (2001) 1693-1701
- [90] X. Zhu, S. Lu, H. L. W. Chan, K. H. Wong, *Appl. Phys. A* 76, (2003) 225-229
- [91] B. H. Park, E. J. Peterson, Q. Jia, J. Lee, X. Zeng, W. Si, X. X. Xi, *Appl. Phys. Lett.* 78 (4), (2001) 533-535

Chapitre IV.

- [92] A. Srivastava, V. Craciun, J. M. Howard, R. K. Singh, *Appl. Phys. Lett.* 75 (19), (1999) 3002-3004
- [93] T. Horikawa, N. Mikami, T. Makita, J. Tanimura, M. Kataoka, K. Sato, M. Nunoshita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (9B), (1993) 4126-4130
- [94] S. Ezhilvalavan, T-Y. Tseng, *Mat. Chem. And Phys.* 65, (2000) 227-248
- [95] L. Kinder, X. F. Zhang, I. L. Grigorov, Q. X. Jia, L. Luo, J. Zhao, *J. of Vac. Sci. Technol.* A17(4), (1999) 2148-2150
- [96] C. S. Chern, S. Liang, Z. Q. Shi, S. Yoon, A. Safari, P. Lu, B. H. Kear, B. H. Goodreau, T. J. Marks, S. Y. Hou, *Appl. Phys. Lett.* 64 (23), (1994) 3181-3183
- [97] L. Goux, M. Gervais, A. Catherinot, F. Sabary, *J. Non-Crys. Sol.* 303, (2002) 194-200
- [98] J. T. Dawley, P. G. Clem, *Appl. Phys. Lett.* 81 (16), 2002 3028-3030
- [99] Y. Boikov, Z. G. Kiselev, A. N. Kiselev, A. L. Vasiliev, E. Olsson, T. Claeson, *Microelectro. Eng.* 29, (1995) 129-132
- [100] J. Linder, F. Weiss, J.-P. Sénateur, V. Galindo, W. Haessler, M. Weihnacht, J. Santiso, A. Figueras, *J of Eur. Ceram. Soc.* 19, (1999) 1435-1437
- [101] J. L. Routbort, K. C. Goretta, R. E. Cook, J. Wolfenstine, *Sol. Stat. Ion.* 129, (2000) 53-62
- [102] K. H. Ahn, S. S. Kim, S. Baik, *J. of Appl. Phys* 92, (2002) 2651-2654
- [103] W. Peng, W. Hu, T. Wang, X. Zhao, X. Zhu, H. Qi, C. Lei, Y. Chen, D. Zheng, L. Li, *J. Crys. Grow.* 252, (2003) 302-307
- [104] S.-T. Chang, J. Y.-M. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 80 (4), (2002) 655-657
- [105] K. H. Ahn, S. S. Kim, S. Baik, *J. of Appl. Phys.* Vol 93 (3), (2003) 1725-1730
- [106] D. P. Chu, Z. G. Zhang, P. Migliorato, B. M. McGregor, K. Ohashi, K. Hasegawa, T. Shimoda, *Appl. Phys. Lett.* 81 (27), (2002) 5204-5206
- [107] S. M. He, D. H. Li, X. W. Deng, X. Z. Liu, Y. Zhang, Y. R. Li, *Microelectro. Eng.* 1, (2002)
- [108] T. Nakamura, H. Inada, M. Iiyama, *Phys. C* 300, (1998) 93-97
- [109] S. Saha, S. B. Krupanidhi, *J.of Appl. Phys.* 88 (6), (2000) 3506-3513
- [110] S. Saha, S. B. Krupanidhi, *J.of Appl. Phys.* 87 (2), (2000) 849-854
- [111] J. J. Lee, C. L. Thio, S. B. Desu, *J. Appl. Phys.* 78 (8), (1995) 5073-5077
- [112] Y. A. Boikov, Z. G. Ivanov, A. G. Ivanov, A. N. Kiselev, E. Olsson, T. Claeson, *J. Appl. Phys.* 78 (7), (1995) 4591-4595
- [113] T. Suzuki, Y. Nishi, M. Fujimoto, *J.Am. Ceram. Soc.* 83 (12), (2000) 3185-3195

- [114] Y. A. Boikov, V. A. Danilov, E. Carlsson, T. Claeson, *Physica B* 262, (1999) 104-111
- [115] R. A. Chakalov, Z. G. Ivanov, Y. A. Boikov, P. Larsson, E. Carlsson, S. Gevorgian, T. Claeson, *Physica C* 308, (1998) 279-288
- [116] S. W. Kirchoefer, E.J.Cukauska, N. S. Barker, H. S. Newman, W. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 80 (7), (2002) 1255-1257
- [117] X. F. Chen, W. G. Zhu, O. K. Tan, *Mat. Sci. And Eng. B* 77, (2000) 177-184
- [118] A. Pillonnet, thèse de l'université de Lyon, 2001
- [119] S. D. Harkness, R. K. Singh, C. Mueller, F. A. Miranda, C. Cabbage, *Mat. Sci. and Eng. B* 41, (1996) 379-382
- [120] E-H. Lee, J. Sok, S.-J. Park, J.-S. Lee, I.-H. Song, J. Kwak, K.-R. Jung, J.-Y. Kim, S.-Y. Yoon, D. Y. Jeon, *Supercond. Sci. Technol.* 12, (1999) 981-984
- [121] J. Weismann, J. Hoffmann, A. Usoskin, F. García, K. Heinemann and H.C. Freyhardt, *Applied Superconductivity* (1995), IOP Conf. Series No 148, Ed. D. Dew-Hughes, IOP Publishing, Bristol 503, 1995

Articles de périodiques imprimés

T. Delage, C. Champeaux, A. Catherinot, J. F. Seaux, V. Madrangeas, D. Cros. High-k BST films deposited on MgO by PLD with and without buffer-layer. Thin solid film, (à paraître)

T. Delage, C. Champeaux, A. Catherinot, J. F. Seaux, V. Madrangeas, D. Cros, F. Pailloux, R. J. Gaboriaud. Epitaxial bilayers and trilayers of superconducting and High-k materials grown by PLD for microwave applications. Thin solid film (à paraître)

T. Delage, C. Champeaux, A. Catherinot, J. F. Seaux, V. Madrangeas, et D. Cros. Films minces ferroélectriques $Ba_{2/3}Sr_{1/3}TiO_3$ par ablation laser pour applications hyperfréquences. J. Phys. IV France, 108, 63-66, (2003).

C. Champeaux, T. Delage, J. C. Orlianges, A. Catherinot, A. Pothier, J. F. Seaux, P. Blondy, V. Madrangeas, et D. Cros. Dépôt par ablation laser U.V. nanoseconde pour la réalisation de composants télécom. J. Phys. IV France, 108, 19-22 (2003)

D. MERCIER, J.C. ORLIANGES, T. DELAGE, C. CHAMPEAUX, A. CATHERINOT, D. CROS, P. BLONDY, Millimeter wave tune-all bandpass filters, accepté pour publication dans IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, sept 2003

Communication dans un congrès

T. Delage, C. Champeaux, A. Catherinot, J. F. Seaux, V. Madrangeas, D. Cros, Films Minces ferroélectriques $Ba_{2/3}Sr_{1/3}TiO_3$ par ablation laser pour applications hyperfréquences, Proc. UVX 2002, Ile d'Oléron 11-14 juin 2002.

C. Champeaux, T. Delage, J. C. Orlianges, A. Catherinot, A. Pothier, J. F. Seaux, P. Blondy, V. Madrangeas, D. Cros, Dépôt par Ablation Laser UV nanoseconde pour la réalisation de composants télécom, Conf. Invitée, Proc. UVX 2002, Ile d'Oléron 11-14 juin 2002.

T. Delage, C. Champeaux, A. Catherinot, A. Pothier, P. Blondy, High-k BST films deposited on MgO BY pld without any underlayer, E-MRS spring meeting Sympos. H, Strasbourg, juin 2003.

T. Delage, C. Champeaux, A. Catherinot, J. F. Seaux, V. Madrangeas, D. Cros,

Epitaxial bilayers and trilayers of superconducting and high-k materials grown by PLD for microwave applications, E-MRS spring meeting Sympos. H, Strasbourg, juin 2003.

T. Delage, C. Champeaux, A. Catherinot, A. Pothier, P. Blondy, J. F. Seaux, V. Madrangeas, D. Cros, Oxide thin films grown by PLD for microwave applications, Colloque Studium "Les matériaux oxydes et leurs applications", Tours 20-21 mars 2003.

T. Delage, C. Champeaux, A. Catherinot, J. F. Seaux, D. Cros, V. Madrangeas. Réalisation de capacités verticales YBCO/BSTO/YBCO par ablation laser fonctionnant à 77K. JCF 2003 Bordeaux, 18-19 sept 2003.

T. Delage, C. Champeaux, A. Catherinot, J. F. Seaux, D. Cros, V. Madrangeas. Croissance et propriétés diélectrique du BSTO déposé par ablation laser sur substrat MgO, avec et sans sous-couche. JCF 2003 Bordeaux, 18-19 sept 2003.

E. Berland, T. Delage, J. C. Orlianges, C. Champeaux, P. Blondy, P. Tristant, P. Abelard, A. Catherinot. Films ferroélectriques pour intégration dans des composants MEMS R.F. JCF 2003 Bordeaux, 18-19 sept 2003.

Annexes

Annexe 1 : Macro Excel du programme des micromoteurs.

End Sub

Les instructions des micromoteurs sont traduites à l'aide de la macro ci-dessous.

```
Sub Traduire()
```

```
Sheets("Commandes").Select
```

```
Range("A2").Activate
```

```
cellule = ActiveCell.Value
```

```
Déclaration des variables
```

```
Delai1 = 0 'Delai avant le tir pour la cible 1
```

```
Delai2 = 0 'Delai avant le tir pour la cible 2
```

```
Delai3 = 0 'Delai avant le tir pour la cible 3
```

```
Delai4 = 0 'Delai avant le tir pour la cible 4
```

```
De meme pour les deux dernières cibles
```

```
compteur = 0
```

```
compteur1 = 0 'Renvoi le nbre de fois que l'on parcourt la cible 1
```

```
compteur2 = 0 '...
```

```
compteur3 = 0 '...
```

```
compteur4 = 0 '...
```

```
While cellule <> 0
```

```
ActiveCell.Offset(0, 1).Activate
```

```
NbreTirs = ActiveCell.Value
```

```
ActiveCell.Offset(0, 1).Activate
```

```
ActiveCell.Value = NbreTirs / Range("L1").Value
```

```
ActiveCell.Offset(0, -2).Activate
```

```
Select Case ActiveCell.Value ' Selectionne la cible voulue
```

```
Case 1 ' Cas de la cible 1
```

```
ActiveCell.Offset(0, 2).Activate
```

```
If Delai1 + ActiveCell.Value > Range("L2").Value Then
```

```
Delai1 = 0 'Si le délai avant ablation + le délai d'ablation > au temps total
```

```
compteur1 = compteur1 + 1 'd'ablation de la cible, le délai avant ablation = 0 et le nbre
```

```
End If 'de parcours de la cible est incrémenté
```

```
ActiveCell.Offset(0, 1).Activate
```

```
ActiveCell.Value = Delai1
```

```
ActiveCell.Offset(0, -1).Activate
```

```
Delai1 = Delai1 + ActiveCell.Value 'le délai avant ablation = temps précédemment utilisé pour ablater
```

De même pour les six autres cas

```
End Select
    y = ActiveCell.Value
ActiveCell.Offset(0, 1).Activate
x = ActiveCell.Value
ActiveCell.Offset(0, 2).Activate
ActiveCell.Value = "W-2YW-2T" & x * 100 & "W2T" & y * 100 & "W-2Y" 'Ecriture des
                                                                    ' lignes de commande
                                                                    ' du tir laser

ActiveCell.Offset(0, -5).Activate
c = ActiveCell.Value ' c prend le numéro de la cible à traiter
Select Case c
Case 1 ' Cas de la cible 1
Sheets("Changement de cible").Select ' Recherche la ligne de code permettant le
positionnement
Text = Range("b17").Value ' sur le point d'attaque de la cible
                                                                    ' Recherche dans la feuille Cible1 les lignes de commande décrivant
                                                                    ' le protocole de parcours de la cible
Text2 = Range("G13").Value ' zone 1
Text3 = Range("G14").Value ' zone 1 + zone 2
Text4 = Range("G15").Value ' zone 1 + zone 2 + zone 3
Text5 = Range("G16").Value ' zone 1 + zone 2 + zone 3 + zone 4
Text6 = Range("G17").Value
Text7 = Range("G18").Value
    Sheets("Commandes").Select
ActiveCell.Offset(0, 3).Activate
Tempo = ActiveCell.Value 'Délai avant ablation
ActiveCell.Offset(0, -1).Activate
Tps = ActiveCell.Value 'Durée de l'ablation
T1 = Range("M2").Value 'Temps de parcours de la zone 1
T2 = Range("N2").Value 'Temps de parcours de la zone 2
T3 = Range("O2").Value 'Temps de parcours de la zone 3
    T4 = Range("P2").Value
T5 = Range("Q2").Value
    'Si le délai avant ablation + le temps d'ablation < au temps de parcours de la zone 1
If (Tempo + Tps) < T1 Then 'alors l'ablation se limitera à cette zone
ActiveCell.Offset(0, 2).Activate
ActiveCell.Value = Text & Text2
End If
```

'Si le délai avant ablation + le temps d'ablation < au temps de parcours de la zone 1 et 2

If (Tempo + Tps) > T1 And (Tempo + Tps) < (T1 + T2) Then 'alors l'ablation se limitera à ces zones

ActiveCell.Offset(0, 2).Activate

ActiveCell.Value = Text & Text3

End If

If (Tempo + Tps) > (T1 + T2) And (Tempo + Tps) < (T1 + T2 + T3) Then

ActiveCell.Offset(0, 2).Activate

ActiveCell.Value = Text & Text4

End If

If (Tempo + Tps) > (T1 + T2 + T3) And (Tempo + Tps) < (T1 + T2 + T3 + T4) Then

ActiveCell.Offset(0, 2).Activate

ActiveCell.Value = Text & Text5

End If

If (Tempo + Tps) > (T1 + T2 + T3 + T4) And (Tempo + Tps) < (T1 + T2 + T3 + T4 + T5) Then

ActiveCell.Offset(0, 2).Activate

ActiveCell.Value = Text & Text6

End If

If (Tempo + Tps) > (T1 + T2 + T3 + T4 + T5) Then

ActiveCell.Offset(0, 2).Activate

ActiveCell.Value = Text & Text7

End If

De même pour les six autres cas

End Select

ActiveCell.Offset(1, -4).Activate 'Passage à l'action suivante

cellule = ActiveCell.Value

Wend

Range("L8").Value = compteur1 'Renvoi le nbre de parcours de la cible1

Range("L9").Value = compteur2

Range("L10").Value = compteur3

Range("L11").Value = compteur4

'Met sous forme de séquences le code dans la feuille "Programme"

Sheets("Programme").Select

Range("a1").Activate

Sheets("Commandes").Select

Range("A2").Activate

cellule = ActiveCell.Value

While cellule <> 0

```

If compteur > 12 Then compteur = 0
compteur = compteur + 2
ActiveCell.Offset(0, 4).Activate
N°1 = ActiveCell.Value
ActiveCell.Offset(0, 1).Activate
N°2 = ActiveCell.Value
Sheets("Programme").Select
ActiveCell.Offset(1, 0).Activate
ActiveCell.Value = "01S" & compteur - 1 & N°1
ActiveCell.Offset(1, 0).Activate
ActiveCell.Value = "02S" & compteur & N°2
Sheets("Commandes").Select
ActiveCell.Offset(1, -5).Activate
cellule = ActiveCell.Value
Wend
Sheets("Programme").Select
End Sub

```

Macro permettant la sauvegarde des lignes de code sous un fichier *.tcx

```

Sub Sauvegarde()
comptenom = 0
compteur = 1
test = True
Sheets("Programme").Select
nom = Range("b2").Value
Range("A2").Activate
While test = True
comptenom = comptenom + 1
Set fs = CreateObject("Scripting.FileSystemObject")
Set a = fs.CreateTextFile("C:\Mes documents\StageDEA\" & nom & comptenom & ".tcx", True)
cellule = ActiveCell.Value
While cellule <> 0 And compteur < 15
ActiveCell.Offset(1, 0).Activate
Text = cellule
cellule = ActiveCell.Value
a.WriteLine (Text)
compteur = compteur + 1
Wend
chaîne = "0E" & 1 & ":" & 2
i = 3

```

```
While i < compteur
chaine = chaine & "," & i & ":" & i + 1
i = i + 2
Wend
a.WriteLine (chaine)
a.Close
test = False
If cellule <> 0 Then
compteur = 1
test = True
End If
Wend
```

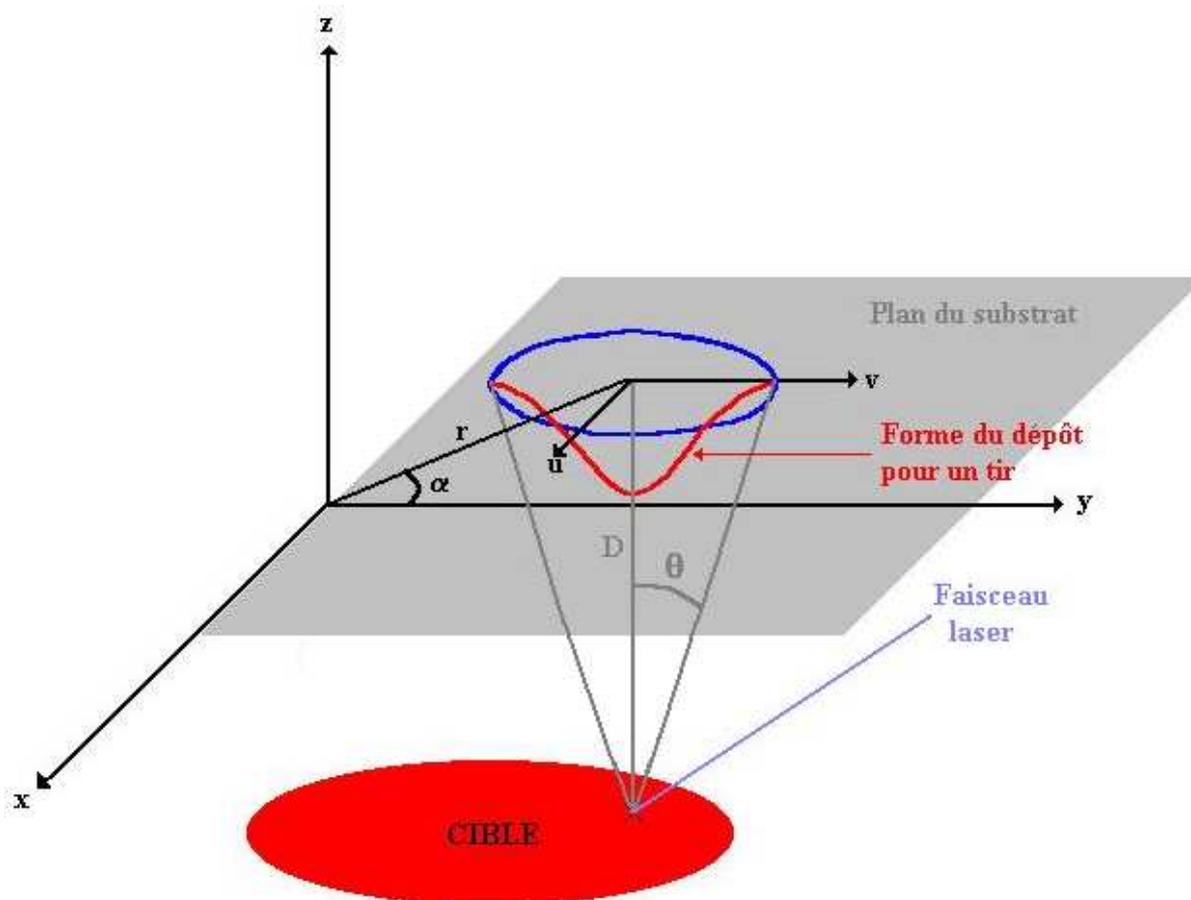
Annexe 2 : Etude grande dimension des dépôts par PLD.

Pour qu'un dépôt de grandes dimensions obtenu par ablation laser ait un intérêt industriel, il est impératif que son épaisseur et son homogénéité soient aussi uniforme que possible.

La distribution en épaisseur T déposée par PLD, lorsque le substrat est immobile, suit une loi qui peut être représentée simplement par une fonction en $\cos^n\theta$ (une Gaussienne) :

$$T = A \cos^n\theta$$

Dans notre étude, du fait de la morphologie du dépôt, la rotation du substrat, décalée par rapport à l'axe d'expansion du panache, est apparue comme étant le mouvement le plus fiable pour obtenir une épaisseur déposée constante.



En tenant compte de la rotation du substrat décalée de t par rapport à l'axe d'expansion, l'épaisseur de la couche sera donc la somme des épaisseurs déposées à chaque tir. La vitesse de déplacement du substrat est supposée assez lente pour considérer que le remplacement de la somme par l'intégrale ne conduit pas à une erreur significative.

$$T(r) = \int_0^{2\pi} T(r, \alpha) \cdot d\alpha$$

$$\tan\theta = \frac{\beta}{D} \Rightarrow T = A \cos^n(\arctan\frac{\beta}{D})$$

$$\text{or } \cos(\arctan X) = \frac{1}{\sqrt{X^2+1}}$$

$$\text{donc } T = \frac{A \cdot D^n}{(\beta^2 + D^2)^{\frac{n}{2}}} = \frac{A \cdot D^n}{(u^2 + v^2 + D^2)^{\frac{n}{2}}}$$

$$\text{avec } \beta^2 = u^2 + v^2.$$

Si l'on décale le substrat de la distance t, l'équation (4) devient :

$$T = \frac{A \cdot D^n}{((u-t)^2 + v^2 + D^2)^{\frac{n}{2}}}$$

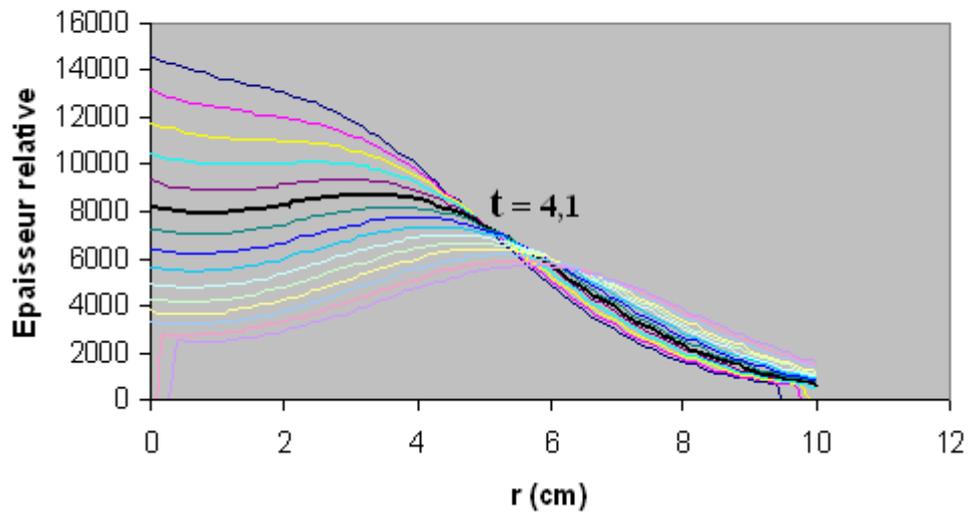
En posant $u = r \cos\alpha$ et $v = r \sin\alpha$, on obtient :

$$T(r, \alpha) = \frac{A \cdot \left(\frac{D}{t}\right)^n}{\left(\left(\frac{r}{t} \cdot \cos\alpha - 1\right)^2 + \left(\frac{r}{t}\right)^2 \cdot \sin^2\alpha + \left(\frac{D}{t}\right)^2\right)^{\frac{n}{2}}}$$

Le calcul permettant de déterminer le décalage a été automatisé dans une feuille Excel qui trace l'allure de l'épaisseur en fonction du rayon pour différentes valeurs de décalage t. Il suffit alors de choisir le profil le plus homogène possible.

Si nous travaillons avec une distance D cible-substrat de 8cm.

Modélisation de l'épaisseur pour différents décalages



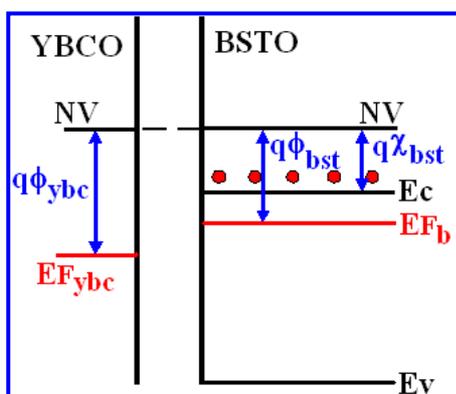
Chaque courbe présentée ci-dessus correspond à l'allure du dépôt pour une valeur différente du décalage substrat-cible. La courbe noire est celle sélectionnée comme étant la plus homogène. On remarque, d'après la modélisation qu'avec un décalage de 4,1cm, le dépôt sera uniforme sur environ 6cm de rayon.

Annexe 3 : Origine des porteurs de charges.

Premièrement, comme pour tous les diélectriques, des charges électroniques libres se trouvent dans le matériau. Ces charges électroniques migrent sous l'impulsion d'un champ électrique en créant une **conduction ohmique** dans le film.

Cette conduction n'est, en général, pas suffisante pour expliquer les pertes plus importantes et surtout non linéaires dans le diélectrique sous l'influence de champs plus élevés ($>$ dizaine de kV/cm). Il existe donc d'autres types de conduction.

Dans le cas du BSTO, le second type de conduction possible est une **émission de type Schottky**. La majorité des pertes diélectriques est liée à des problèmes d'interfaces dans le cas de films minces et il est possible d'expliquer l'augmentation des pertes diélectriques dans notre système Supraconducteur/ferroélectrique/supraconducteur par une émission de type Schottky.



Pour cela, il faut faire l'analogie entre notre jonction et une jonction Métal/semi-conducteur de type n où les électrons libres dans le BSTO sont comme le dopage du semi-conducteur. On peut ainsi considérer notre YBCO et notre BSTO en fonction des diagrammes de bande d'énergie suivants :

Nv : niveau de vide

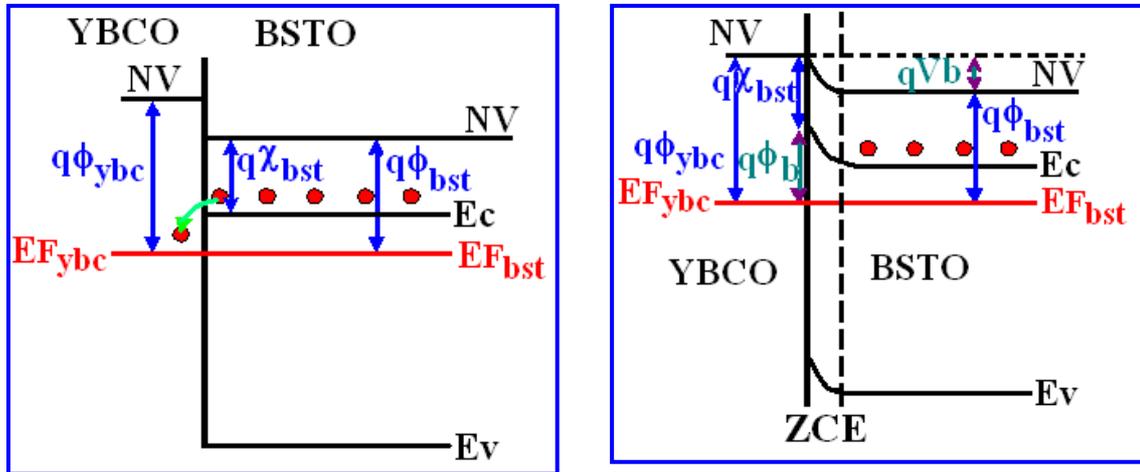
$q\Phi_{ybc}$: travail de sortie du supraconducteur

$q\Phi_{bst}$: travail de sortie du ferroélectrique

χ_{bst} : affinité diélectrique du bst

Les points rouges symbolisent les électrons libres qui sont les porteurs de charges du BSTO. Dans notre cas, **$q\Phi_{ybc} = 4,5-5,2$ eV**, ce qui est équivalent à une électrode métallique en or, **$q\chi_{bst} = q\chi_{srTiO_3} = 4,1$ eV**.

Nous sommes dans le cas où l'on considère $q\Phi_{ybc} > q\Phi_{bst}$. Ceci implique qu'au contact des deux matériaux les électrons libres vont migrer vers l'électrode d'YBCO en laissant derrière eux des charges positives fixes.

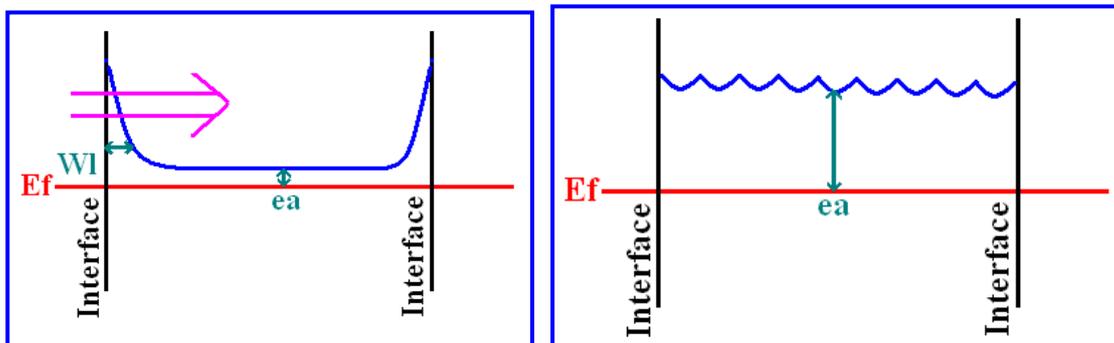


Ce phénomène se fera jusqu'à l'alignement des énergies de fermi des deux systèmes. Il va donc se créer une zone libre de porteurs de charges du côté de l'interface de BSTO. Cette zone est appelée la **zone libre de charges d'espace**. Les charges positives fixes vont créer avec les électrons accumulés sur l'interface du supraconducteur un champ électrique. Ce champ s'opposera au passage du courant électrique quand un potentiel positif sera appliqué sur l'électrode. La hauteur de barrière de potentiel empêchant le passage d'un électron de l'électrode vers le diélectrique est donc :

$$q\Phi_b = q\Phi_{ybc} - q\chi_{bst} \# 1 \text{ eV}$$

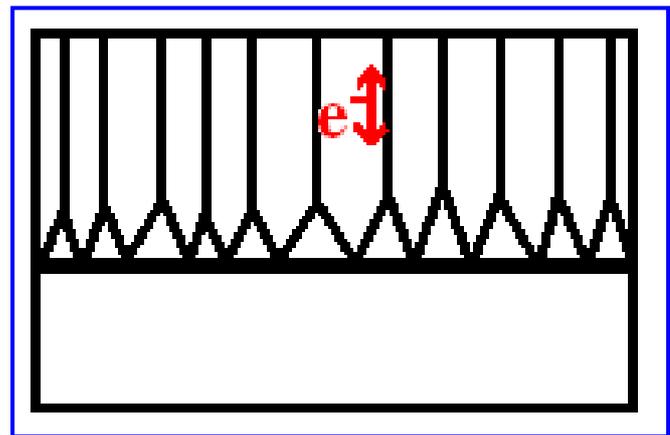
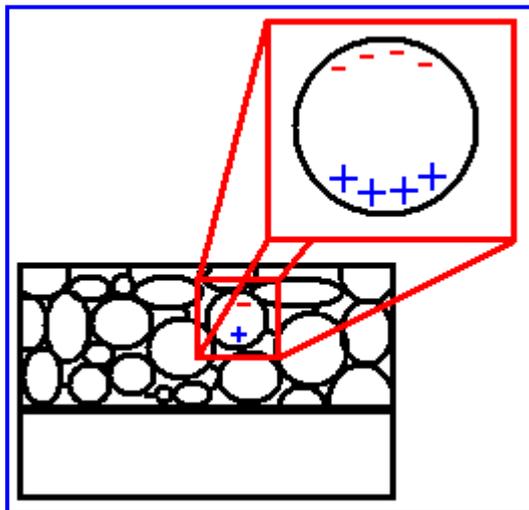
Pour des champs électriques de l'ordre de la dizaine de kilovolts, il est alors possible que certains électrons aient assez d'énergie pour vaincre cette barrière de potentiel.

Suivant le modèle précédent, il se crée à l'interface une zone, de largeur Wl , dépeuplée

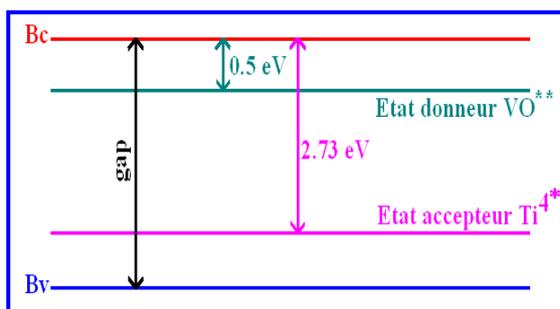


de tous porteurs de charges, c'est la zone de charge d'espace. Mais si notre matériau est très fortement mono-orienté dans le sens de l'épaisseur, les électrons pourront plus aisément

traverser cette zone pour migrer dans le BSTO (sur les joints de grains traversant le film par exemple). C'est ce qu'on appelle la conduction de type **Fowler-Nordheim Tunneling**. L'énergie d'activation e_a de ce système est beaucoup plus faible que celle d'un matériau composé de grains comme le montre le schéma ci-dessus. Les zones de déplétion **WI** de chaque grain se chevauchent et l'émission électronique ne peut se faire que par sauts. L'activation thermique suivant l'émission de Schottky décrite précédemment à l'interface permet le déplacement des porteurs d'un grain à l'autre ce qui nécessite une énergie d'activation plus importante. Ce phénomène est strictement lié à la microstructure du film. Dans le cas d'une structure granulaire les porteurs de charges sont bloqués sur les joints de grains contrairement à une croissance colonnaire où ces charges libres peuvent migrer sur ces défauts (sous l'application d'un champ électrique).



Les problèmes de conduction d'interface présentés ci-dessus sont prépondérants mais



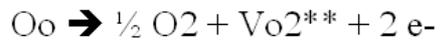
il existe des sources possibles de conduction à l'intérieur du diélectrique. En effet, les défauts à l'intérieur du BSTO créent des états donneurs avec les lacunes d'oxygène VO^{2+} et accepteurs à l'intérieur de la bande interdite du diélectrique.

On appelle ce phénomène l'**émission de type Poole-Frenkel** où les défauts placés en position

interstitielle permettent la création d'états donneurs et accepteurs de porteurs de charges. Le plus important de ces états est celui des lacunes d'oxygène qui est égal à 0,5 eV.

Il est possible que les porteurs de charges, les lacunes d'oxygène et les électrons se forment au cours du temps sous l'influence du passage d'un courant électrique dans la structure. C'est ce qui est appelé l'**oxydation des électrodes** qui suit l'équation de réduction ci-contre. Ce modèle donne une explication sur le phénomène qui pourrait user les électrodes et donc le comportement diélectrique des structures MIM que nous avons réalisées.

Modèle de réduction



Dans notre cas et pour des structures mono-orientées c^\perp trois phénomènes de conduction sont prépondérants. Il s'agit de la conduction ohmique qui a lieu dans n'importe quel diélectrique, de l'émission type Schottky aux interfaces amplifiée par l'effet de FN-Tunneling pour des matériaux fortement mono-orientés.

Ces phénomènes de conduction sont influencés par la température ainsi que les caractéristiques du signal électrique employé (amplitude, fréquence). C'est pourquoi il est possible de distinguer deux zones de conduction différentes suivant le champ appliqué. Pour des champs \mathbf{E} faibles ($<$ à quelques dizaine de kV/cm) il y aurait une conduction typiquement ohmique dans le diélectrique alors que pour des champs plus importants la conduction serait surtout due à des émissions de type Schottky et FN-Tunneling.

Title :

Optimization of three layers YBCO/BSTO/YBCO and BSTO thin films ; growth and interface phenomena, tunable radiofrequency components realization.

Key words :

PLD, RHEED, Multilayers, Ferroelectric BSTO, Superconductor YBCO, microwave devices, MEMS.

Abstract :

This work deals with the study of thin $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BSTO), bilayers BSTO/Y1Ba2Cu3O7-d (YBCO) and trilayers YBCO/BSTO/YBCO films deposited by pulsed laser deposition (PLD) on MgO single crystal substrate. It's divided in four principal parts.

The first chapter recalls the essential concepts about capacitors and ferroelectric materials.

The second chapter describes experimental devices and processes concerning massive target realization, layers elaboration and characterizations are particularly performed by in situ RHEED system.

In the third chapter, the crystallographic and the dielectric properties of the BSTO thin film deposited on MgO single crystal are correlated with deposition parameters (temperature, oxygen pressure, thickness). As example, the control of stress at film/substrate interface leads to 900 nm mono-oriented (001) BSTO layers with dielectric constant of about 2000 at 12.5 GHz.

In the last chapter, we present the insertion of BSTO thin films in radiofrequency microsystems (Multilayers with two BSTO compositions $x = 0.67$ and $x = 0.1$).

YBCO/BSTO/YBCO trilayers are realized in order to work at liquid nitrogen temperature (77 K).

Finally, amorphous BSTO and alumina thin films are used in microwave devices (MEMS MicroElectroMechanical System).

Titre :

Optimisation du dépôt de films minces de BSTO et de tricouches YBCO/BSTO/YBCO ; phénomènes de croissance et d'interfaces, application à la réalisation de composants hyperfréquences accordables.

Mots-clés :

Ablation laser, RHEED, Multicouches, Ferroélectrique BSTO, Supraconducteur YBCO, dispositifs hyperfréquences, MEMS.

Résumé :

Ce travail consiste en l'étude de films minces de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BSTO), de bicouches BSTO/ $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-d}$ (YBCO), de tricouches YBCO/BSTO/YBCO déposés par ablation laser sur substrats monocristallins de MgO. Il se divise en quatre parties principales.

Le premier chapitre rappelle les concepts fondamentaux concernant les condensateurs ainsi que les propriétés des matériaux ferroélectriques utilisés.

Le second chapitre décrit les dispositifs expérimentaux et modes opératoires mis en œuvre, qu'ils concernent la réalisation de cibles massives, l'élaboration des films ou la détermination de leurs propriétés. L'accent est mis sur l'analyse "in situ" RHEED (Reflexion High Energie Electron Diffraction) qui permet l'estimation de la rugosité de surface et de la qualité des interfaces.

Dans le troisième chapitre, nous avons montré la corrélation entre les propriétés cristallographiques et diélectriques des films de BSTO déposés sur substrats monocristallins MgO en fonction des principaux paramètres de dépôt (température, pression d'oxygène, épaisseur). La maîtrise des contraintes à l'interface film/substrat a conduit à l'élaboration de films de BSTO de 900 nm, mono-orientés (001) présentant des constantes diélectriques de 2000 à 12,5 GHz.

Dans le quatrième chapitre nous avons étudié l'insertion de films de BSTO dans des micro-dispositifs radiofréquences (Multicouches pour deux compositions de BSTO $x = 0,67$ et $0,1$).

Pour ceci, des condensateurs tricouches YBCO/BSTO/YBCO, conçus pour un fonctionnement à basse température (77 K), sont caractérisés.

Enfin, nous présentons l'insertion de films de BSTO amorphes et d'alumine dans des dispositifs MEMS (MicroElectroMechanical Systems).