

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

Année : 2003

Thèse N°39-2003

## Thèse

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES**

**Discipline / Spécialité : Electronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique**

présentée et soutenue par

**Stéphanie LIEBUS**

le 4 novembre 2003

<p><b>COUCHES MINCES FERROÉLECTRIQUES APPLIQUÉES AUX DISPOSITIFS MICROONDES ACCORDABLES EN FRÉQUENCE</b></p>
--

Thèse dirigée par Jean-Claude VAREILLE,  
Françoise COSSET et Catherine DIBIN

M. J.P. PARNEIX  
M. J. PERRIERE

Université de Bordeaux 1  
Université de Paris VII

Rapporteur  
Rapporteur

Melle F. COSSET  
M. CROS  
Mme C. DIBIN  
M. R. GUINEBRETIERE  
Mme C. LEBORGNE  
M. J.P. MERCURIO  
M. J.C. VAREILLE

Université de Limoges  
Université de Limoges  
Université de Limoges  
Université de Limoges  
Université d'Orléans  
Université de Limoges  
Université de Limoges

Maître de conférence  
Professeur  
Maître de conférence  
Maître de conférence  
Professeur  
Professeur  
Professeur



## Remerciements

Ce travail a été effectué à la faculté des Sciences de l'Université de Limoges, au sein de l'équipe Composants et Circuits Microélectroniques et Microoptiques (C2M) de l'Institut de Recherche en Communications Optiques et Microondes (I.R.C.O.M.).

Je remercie Monsieur le Professeur J.C. VAREILLE d'avoir bien voulu assurer la direction de cette thèse, pour son soutien et ses précieux conseils, ainsi que Mademoiselle F. COSSET et Madame C. DIBIN, toutes deux Maîtres de conférences, pour avoir encadré mes travaux et pour leur disponibilité. Ces remerciements vont également à Madame A. BESSAUDOU qui a suivi mes travaux de près, et a toujours été de très bons conseils.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur J.P. MERCURIO, Professeur à l'Université de Limoges, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse et pour son aide précieuse durant ces trois années, ainsi qu'à Monsieur J.P. PARNEIX, Professeur à l'Université de Bordeaux 1, et Monsieur J. PERRIERE, Professeur à l'Université de Paris VII, qui ont bien voulu assurer le rôle de rapporteur.

Je tiens à associer à ces remerciements, Monsieur D. CROS, Professeur à l'Université de Limoges, Monsieur R. GUINEBRETIERE, Maître de Conférence à l'Université de Limoges, pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ces travaux, et pour l'aide qu'ils m'ont apporté au cours de mon doctorat, ainsi que Mme C. LEBORGNE, Professeur à l'Université d'Orléans.

Je remercie sincèrement les collègues doctorants avec qui j'ai été amené à collaborer et notamment Monsieur A. BOULLE pour avoir su partager ses connaissances sur la diffraction des rayons X et pour sa grande disponibilité.

Je ne saurais oublier l'ensemble des permanents et doctorants de l'équipe C2M qui ont su installer une joyeuse ambiance (de travail bien évidemment !), avec une pensée particulière pour Monsieur J.P. JABET et Monsieur A. LEBLANC (pour leur disponibilité et leur bonne humeur quotidienne) et Monsieur M. VERITE (mon Aaaaami !!) pour avoir partagé son bureau pendant 4 ans, et son humour de tous les instants !!

Enfin, je tiens à faire une « spéciale dédicace » à mes amis rencontrés au long de mon cursus universitaire pour tous les fabuleux moments passés ensemble et pour tous les nombreux à venir (le calendrier est déjà bien chargé ! !). J'espère n'oublier personne en disant merci (honneur aux filles pour commencer) à la petite Sandrine, Guéno, Gégé, Binôme, Laure, et Valérie (pour nos longues conversations, les midis et soirées filles, les séances de PPG, volley, et tous nos nombreux fous rires ! !). Passons maintenant aux messieurs : je commencerais évidemment par Cyril (« ami » un peu particulier ...pour son soutien quotidien), NRV, Géo, Manu, Poupy, Dyder, Ben, Winnie, Bob, Toto, Vic (pour les nombreux week-ends (au Pollux ! !), les ferias, les repas, ciné, soirées billard ou cartes, ...) ...

# **SOMMAIRE**



SOMMAIRE .....	5
INTRODUCTION GENERALE.....	11
CHAPITRE I : LA FERROELECTRICITE ET SES APPLICATIONS .....	17
I.1. Généralités sur les céramiques.....	19
I.2. Les matériaux ferroélectriques.....	21
I.2.a. La polarisation spontanée ( $P_s$ ) .....	22
I.2.b. Les domaines ferroélectriques et leurs parois .....	24
I.2.c. Le cycle d'hystérésis ferroélectrique .....	25
I.2.d. La température de Curie et la transition de phase paraélectrique - ferroélectrique .....	26
I.3. La ferroélectricité dans les composés de type perovskite.....	26
I.3.a. Généralités.....	26
I.3.b. Le titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ).....	28
I.3.c. Le titanate de strontium ( $SrTiO_3$ ) et sa solution solide avec le titanate de baryum .....	31
I.4. Les couches minces.....	35
I.4.a. Intérêts des couches minces .....	35
I.4.b. Les différentes techniques de dépôt du titanate de baryum et de strontium .....	36
I.4.b.a. Les dépôts par Metal Organic Chemical Vapour Deposition .....	37
I.4.b.b. Les dépôts par voie sol-gel .....	39
I.4.b.c. Les dépôts par pulvérisation cathodique magnétron.....	42
I.4.b.d. Les dépôts par ablation laser.....	45
I.5. Applications microondes des films de BST.....	46
I.5.a. Le condensateur accordable en fréquence.....	46
I.5.b. Les filtres accordables en fréquence .....	48
I.5.b.a. Rappels sur la notion de filtrage.....	48
I.5.b.b. Les filtres à éléments localisés [40].....	48
I.5.b.c. Filtres à résonateurs linéiques [40] .....	49
I.5.b.d. Filtres à résonateurs non linéiques [40] .....	50
I.5.c. Implémentation de différents types de filtres.....	51
I.6. Conclusion .....	55
CHAPITRE I : Références bibliographiques .....	57
CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE TITANATE DE BARYUM ET DE STRONTIUM.....	61
II.1. Dispositif expérimental d'ablation laser.....	63

II.1.a. Le laser.....	63
II.1.b. Evaluation de la fluence .....	65
II.1.c. L'enceinte de dépôt.....	66
II.1.d. Le groupe de pompage .....	67
II.2. Procédures de réalisation .....	68
II.2.a. Fabrication des cibles de BST .....	68
II.2.b. Déroulement des expérimentations .....	71
II.2.b.a. Nettoyage des substrats.....	71
II.2.b.b. Réalisation des dépôts .....	71
II.3. Moyens de caractérisation .....	73
II.3.a. La profilométrie .....	73
II.3.b. La diffraction des rayons X .....	74
II.3.b.a. Le montage Bragg-Brentano $\theta$ , $2\theta$ .....	75
II.3.b.b. Dispositif de mesure de l'orientation cristallographique et de caractérisations microstructurales .....	77
II.3.c. La microscopie électronique à balayage : M.E.B. ....	79
II.3.d. La spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford.....	82
II.3.e. Méthode de caractérisation microonde .....	83
II.4. Conclusion .....	86
CHAPITRE II : Références bibliographiques.....	87
CHAPITRE III : REALISATION, CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES DES COUCHES MINCES DE TITANATE DE BARYUM ET DE STRONTIUM .....	89
<u>PARTIE A</u> : REALISATION DE COUCHES MINCES DE TITANATE DE BARYUM ET DE STRONTIUM PAR ABLATION LASER ET INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT .....	93
III.1. Réalisation des couches minces de titanate de baryum et de strontium.....	95
III.1.a. Etude bibliographique des paramètres de dépôt.....	95
III.1.b. Choix des paramètres de dépôt de notre étude.....	96
III.1.b.a. Choix du substrat .....	96
III.1.b.b. Paramètres de dépôt .....	101
III.2. Etude de l'évolution de diverses caractéristiques des couches de titanate de baryum et de strontium en fonction des paramètres de dépôt .....	102
III.2.a. Influence de la fluence laser (F) .....	102

III.2.a.a. Vitesses de dépôt (V).....	103
III.2.a.b. Etude en composition .....	106
III.2.a.c. Etude cristallographique .....	108
III.2.b. Influence de la température du substrat.....	109
III.2.b.a. Vitesses de dépôt .....	109
III.2.b.b. Etude en composition .....	111
III.2.b.c. Etude cristallographique .....	112
III.2.c. Influence de la pression d'oxygène .....	115
III.2.c.a. Vitesse de dépôt .....	116
III.2.c.b. Etude en composition .....	118
III.2.c.c. Etude cristallographique .....	119
III.3. Conclusion.....	121
<b>PARTIE B : ETUDES STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES DES COUCHES MINCES DE TITANATE DE BARYUM ET DE STRONTIUM .....</b>	<b>123</b>
III.4. Rappels théoriques .....	125
III.4.a. Notions de base.....	125
III.4.a.a. Réseaux direct et réciproque.....	125
III.4.a.b. Condition de diffraction .....	126
III.4.b. Enregistrement de cartes du réseau réciproque .....	127
III.4.c. Orientation cristallographique .....	129
III.4.c.a. Orientation normale .....	129
III.4.c.b. Orientation dans le plan de la couche.....	129
III.4.d. Extraction de l'information contenue dans une carte.....	129
III.4.d.a. Méthode de la largeur .....	130
III.4.d.b. Modélisation microstructurale.....	131
III.5. Analyse microstructurale de deux films de BST en fonction de leur permittivité diélectrique relative .....	132
III.5.a. Orientation cristallographique .....	132
III.5.a.a. Orientation normale .....	132
III.5.a.b. Orientation dans le plan.....	134
III.5.b. Paramètres microstructuraux.....	135
III.5.b.a. Microstructure hors du plan.....	136
III.5.b.b. Microstructure dans le plan .....	139
III.5.c. Conclusion .....	140

III.6. Evolution des paramètres microstructuraux d'une couche de BST avec la durée d'un recuit post-dépôt.....	142
III.6.a. Paramètres microstructuraux .....	143
III.6.a.a. Microstructure hors du plan.....	143
III.6.a.b. Microstructure dans le plan .....	144
III.7. Conclusion.....	146
CHAPITRE III : Références bibliographiques.....	149
CHAPITRE IV : ETUDES DES CARACTERISTIQUES HYPERFREQUENCES DES COUCHES DE TITANATE DE BARYUM ET DE STRONTIUM.....	153
IV.1. Méthodes de caractérisations .....	155
IV.1.a. Rappel sur les différentes méthodes de caractérisation de matériaux .....	155
IV.1.b. Présentation de la méthode .....	156
IV.2. Résultats expérimentaux obtenus au moyen de la première cavité.....	159
IV.2.a. Mesures exploitables et inexploitable.....	159
IV.2.b. Etude des valeurs de permittivité des films de BST .....	164
IV.2.b.a. Etude en fonction de l'épaisseur des films.....	166
IV.2.b.b. Etude en fonction de la composition des films .....	166
IV.3. Résultats expérimentaux obtenus au moyen de la deuxième cavité .....	167
IV.3.a. Etudes des valeurs de permittivités diélectriques relatives des films de BST ...	169
IV.3.b. Etude des valeurs de tangentes de pertes diélectriques des films de BST .....	170
IV.4. Perspectives d'élaboration de dispositifs accordables en fréquence.....	172
IV.4.a. Dépôts de BST .....	172
IV.4.b. Différents dispositifs envisagés .....	173
IV.5. Conclusion .....	176
CHAPITRE IV : Références bibliographiques .....	179
CONCLUSION GÉNÉRALE .....	181

## **INTRODUCTION GENERALE**



Depuis une quarantaine d'années, l'électronique a connu un essor important dans de nombreux domaines, tels que l'informatique, le secteur médical, la domotique ou encore l'automobile. Par exemple, les développements électroniques dans ce dernier domaine ont permis d'augmenter la fiabilité et le confort des véhicules (systèmes de freinage par A.B.S. ou airbags, navigation par satellites, fonctions d'aide à la conduite, ...). Cependant, la principale raison de cet essor est l'explosion des télécommunications (communication par satellites, téléphonie mobile, ...) dans le monde, tant dans le domaine militaire que civil. Face à une demande très forte dans ce dernier secteur, de plus en plus de services sont accessibles à un grand nombre de personnes. Cela a pour conséquence une adaptation perpétuelle des systèmes électroniques à une intégration très forte des composants, et à une montée en fréquence causée, notamment, par l'encombrement croissant des bandes allouées et l'augmentation importante du débit nécessaire. Ces évolutions devant intervenir à moindre coût, des critères de plus en plus sévères sont donc imposés à toutes les fonctions classiques de l'électronique telles que les fonctions de filtrage par exemple.

Ainsi, de nouvelles solutions sont à envisager, et parmi elles, la recherche de nouveaux matériaux est une des plus prometteuses. A la base de toutes les fonctions électroniques, les matériaux offrent un large domaine d'investigations et font naître de nouvelles technologies. Plus particulièrement, les matériaux céramiques permettent de nombreuses applications grâce à leurs propriétés intrinsèques mécaniques, diélectriques ou encore magnétiques.

Parmi eux, les matériaux ferroélectriques, dont la particularité est d'avoir une permittivité diélectrique relative variable sous l'effet d'un champ électrique statique, doivent permettre de réaliser des systèmes accordables en fréquence sans présenter les inconvénients des éléments actifs (problèmes de stabilité, facteur de bruit, ...). L'utilisation des matériaux ferroélectriques, à l'état massif, était cependant limitée, jusqu'à ces dernières années, en raison de nombreux inconvénients tels que de fortes pertes, ou la nécessité de polariser le matériau par de fortes tensions par exemple. Le développement récent des techniques de dépôts en couches minces a entraîné un regain d'intérêt pour ces matériaux. En effet, l'utilisation de films ferroélectriques permet de s'affranchir de nombreux problèmes liés au matériau massif, comme nous le verrons par la suite.

Parmi ces matériaux, le titanate de baryum et de strontium, de formule  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (BST), présente de nombreux avantages dans le cas d'applications dans le domaine des microondes. Il est l'objet de notre étude, et sera largement étudié dans ce mémoire.

Le travail de recherche présenté ici a pour premier objectif de contrôler la croissance, sous forme de films, du titanate de baryum et de strontium au moyen d'une technique de dépôt parfaitement maîtrisée au sein de l'équipe Composants et Circuits Microélectroniques et Microoptiques (C2M) de l'Institut de Recherche en Communications Optiques et Microondes (IRCOM) : l'ablation laser. Possédant des propriétés ferroélectriques permettant d'obtenir une variation de sa permittivité diélectrique sous l'effet d'un champ électrique statique, cette céramique a pour principale application la réalisation de fonctions de filtrage accordable en fréquence. L'ensemble de ce travail se décompose en plusieurs parties que nous allons détailler.

Tout d'abord, des généralités sur les matériaux, les techniques utilisées pour les déposer sous forme de couches minces et leurs applications seront présentées. Partant de la définition des matériaux céramiques, nous détaillerons plus particulièrement les matériaux ferroélectriques dont les propriétés, essentiellement diélectriques, seront données. Parmi eux, un type de cristal particulier, la perovskite, sera présenté et permettra de définir le composé objet de notre étude, le titanate de baryum et de strontium. Depuis quelques années, ce dernier est utilisé sous forme de films : nous verrons l'intérêt de cette utilisation ainsi que les diverses techniques susceptibles de le déposer en couches minces. Enfin, les applications potentielles des films de BST seront présentées avec un intérêt particulier porté aux dispositifs microondes accordables en fréquence.

Le contexte dans lequel s'inscrit cette étude étant fixé, une deuxième partie sera consacrée aux divers dispositifs expérimentaux utilisés pour ces travaux de recherche. Le dispositif d'ablation laser utilisé pour réaliser les films de BST sera détaillé dans un premier temps, puis il en sera de même pour les moyens de caractérisation employés pour déterminer les différentes propriétés des couches. Plus précisément, nous présenterons les dispositifs de mesure par profilométrie, diffraction des rayons X, spectroscopie par dispersion en énergie des rayons X et par rétrodiffusion de Rutherford, et enfin, de mesures microondes en cavité résonnante.

La partie suivante traitera de la réalisation des films de BST ainsi que des analyses de leurs propriétés structurales et microstructurales. Nous verrons comment les paramètres de dépôt influent sur l'orientation cristalline et la composition des couches, ce qui nous permettra de les optimiser pour obtenir des dépôts cristallisés ayant une orientation bien précise. Puis,

nous effectuerons une analyse microstructurale approfondie (recherche de relation d'épitaxie et détermination des paramètres microstructuraux des couches) de plusieurs films de BST. Ces analyses nous conduiront, dans un premier temps, à mettre en évidence une possible corrélation entre les caractéristiques microstructurales des films et leurs propriétés diélectriques ; dans un second temps, seront déterminés les effets d'un recuit post-dépôt sur la microstructure d'une couche de BST.

L'application visée des couches de BST réalisées dans cette étude étant un dispositif accordable en fréquence (capacité ou filtre), il est nécessaire de connaître précisément les propriétés diélectriques des films telles que la permittivité relative et la tangente de pertes diélectriques. Mesurées à haute fréquence, ces dernières feront l'objet du quatrième chapitre. Après une brève présentation de la méthode de caractérisation diélectrique microonde employée, nous étudierons l'influence de certains facteurs (comme la composition de la couche par exemple) sur ces propriétés. Nous envisagerons ensuite plus précisément la réalisation de dispositifs accordables en fréquence et détaillerons toutes les étapes que cela suppose.



**CHAPITRE I :**  
**LA FERROELECTRICITE ET SES APPLICATIONS**

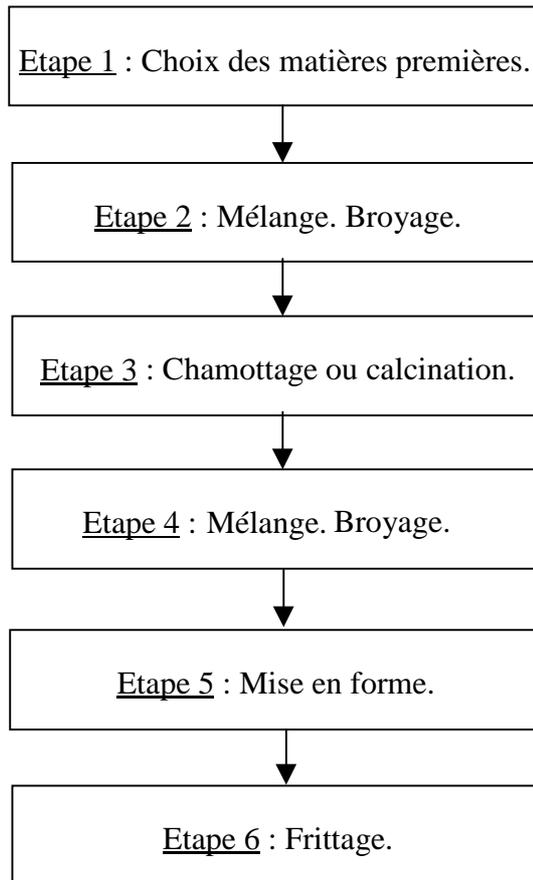


Le terme général de « matériaux céramiques » regroupe des domaines très variés. Parmi eux, les céramiques appliquées aux hyperfréquences prennent depuis quelques années une importance économique grandissante due notamment à leur utilisation en films minces qui présentent des propriétés électroniques ou optiques exceptionnelles comparées à celles offertes par ces mêmes matériaux sous leur forme massive.

Dans ce premier chapitre, le contexte de notre étude va être progressivement défini en partant tout d'abord d'une présentation très générale des matériaux céramiques, puis en entrant un peu plus dans les détails, dans la deuxième partie, sur les caractéristiques d'un certain type de céramiques appelé matériaux ferroélectriques. Parmi ces derniers, un cristal particulier, la perovskite, sera étudié en s'appuyant sur les caractéristiques de composés tels que les titanates de baryum, de strontium et leur solution solide, objet de notre étude, le titanate de baryum et de strontium. Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'intérêt grandissant porté à ces matériaux est lié à leurs propriétés en couches minces, et nous verrons donc dans une quatrième partie, quels sont les avantages de ces films ainsi que les différentes techniques utilisées pour déposer le titanate de baryum et de strontium en couches minces. Enfin, les applications microondes visées par cette étude seront précisées avec un intérêt particulier porté aux dispositifs accordables en fréquence.

## **I.1. Généralités sur les céramiques**

Une définition très générale d'une céramique pourrait être la suivante : « une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présentant une structure complexe de grains et de joints de grains » [1]. Le terme générique de « céramique » recouvre des domaines aussi divers et variés que celui des céramiques traditionnelles (tuiles, briques, carreaux, ...), des céramiques à applications thermomécaniques ou encore à applications électroniques : c'est bien entendu ce dernier domaine qui nous intéresse plus particulièrement. Les diverses propriétés des céramiques tiennent autant de la nature intrinsèque du ou des matériaux qui les composent, que des techniques de mise en forme employées. Quelle que soit l'application visée, le procédé d'élaboration des céramiques reste sensiblement le même, et peut être décrit par l'organigramme général de la **figure I.1**, que je vais expliquer étape par étape.



**Figure I-1 :**  
**Principales étapes de la fabrication d'une céramique.**

La première étape consiste à rassembler les matières premières nécessaires à la fabrication de la céramique. Elles se présentent sous la forme de poudres et sont en général constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, ... .

L'étape suivante a pour but de mélanger les divers composants : matériaux de base mais aussi liants organiques ou ajouts divers. Elle permet aussi de disperser les agglomérats de grains dont sont généralement formées les poudres minérales. Le mélange se fait en milieu humide.

Ensuite, vient le chamottage ou calcination qui consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont réagir et former la phase cristalline recherchée.

Après une nouvelle phase de mélange et de broyage, l'étape de mise en forme permet la formation d'un disque de la céramique étudiée au moyen d'un moule et d'une presse. Le

disque obtenu a quelques millimètres d'épaisseur et un diamètre variable selon le moule utilisé (typiquement quelques centimètres).

La dernière étape, enfin, consiste à fritter la céramique, c'est à dire, à lui faire subir un cycle thermique qui va permettre cette fois-ci d'éliminer les liants organiques d'une part, et de densifier le matériau d'autre part.

Comme cela a été souligné précédemment, la spécificité de chaque céramique provient en partie des propriétés intrinsèques des matériaux la composant. Ces particularités sont aussi diverses que nombreuses, et les plus utilisées sont en général : la rigidité diélectrique de la céramique, la résistivité et la semi-conductivité, les propriétés mécaniques (telles que la résistance à l'usure, aux frottements, la dureté, ...), les caractéristiques magnétiques ou diélectriques. Ce sont ces dernières qui nous intéresseront plus particulièrement. Les propriétés diélectriques dont il sera question tout au long de ce mémoire sont la permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ) et la tangente de pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) ainsi que leur variation en fonction de la température et de la tension électrique appliquée.

Les matériaux employés pour ces propriétés diélectriques sont appelés « ferroélectriques » et font l'objet du paragraphe suivant. Leurs diverses spécificités sont détaillées et analysées de manière générale.

## **I.2. Les matériaux ferroélectriques**

Les matériaux ferroélectriques ont la particularité de présenter des dépendances très fortes de leurs propriétés électriques, mécaniques et optiques avec un champ électrique. Ils offrent des permittivités diélectriques relatives très élevées (pouvant atteindre quelques milliers comme le montre le **tableau I.1**) et sont de ce fait très employés dans les condensateurs [2]. Leurs propriétés sont aussi étroitement dépendantes de la température et la ferroélectricité est en général définie sur un certain intervalle de température.

Nous allons aborder un peu plus en détails certaines notions caractéristiques des matériaux ferroélectriques telles que la polarisation spontanée, les domaines ferroélectriques et les parois de domaine, le cycle d'hystérésis ou encore les transitions de phase et la température de Curie ( $T_C$ ).

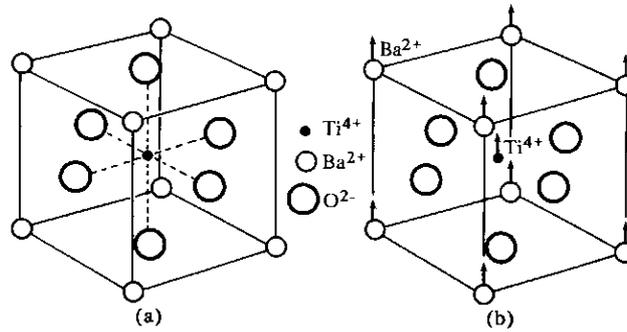
Composés	T <sub>C</sub> (K)	ε <sub>r</sub>
K Ta O <sub>3</sub>	3	250
Sr Ti O <sub>3</sub>	110	400
K H <sub>2</sub> P O <sub>4</sub>	123	45
K D <sub>2</sub> P O <sub>4</sub>	213	100
Sulfate de glycolle (TGS)	322	50
Fluoberyllate de glycolle (TGFB)	348	12
Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	373	400
Ba Ti O <sub>3</sub>	403	160 (// P <sub>r</sub> ) 2000 (⊥ P <sub>r</sub> )
Gd <sub>2</sub> (Mo O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	436	10
Pb (Zr, Ti) O <sub>3</sub> / PZT	423 à 773	500 à 2500
K Nb O <sub>3</sub>	708	130
Ba <sub>2</sub> Na Nb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	833	250
Li Ta O <sub>3</sub>	938	46
Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	948	18
Li Nb O <sub>3</sub>	1480	48

**Tableau I-1 :**  
**Caractéristiques de différents ferroélectriques [2].**

#### I.2.a. La polarisation spontanée (P<sub>S</sub>) [3]

De manière générale, un cristal possédant une polarisation spontanée est composé d'ions positifs et négatifs. Dans un certain intervalle de températures ces ions sont à leur position d'équilibre, c'est à dire celle pour laquelle l'énergie libre du cristal est minimale, et le centre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives (**figure I.2**).

Les matériaux ferroélectriques possèdent une polarisation spontanée qui peut être définie comme étant la valeur du moment dipolaire par unité de volume ou encore la valeur de la charge par unité de surface calculée sur la surface perpendiculaire à l'axe de polarisation spontanée.



**Figure I-2 :**

**Structure cristalline du titanate de baryum. (a) : maille cubique (état paraélectrique) ; (b) : structure tétragonale (état ferroélectrique).**

La mise en équation de cette définition est [4] :

$$\vec{\mu} = q \times \delta \times \vec{u}$$

Avec  $\mu$  : moment dipolaire

$q$  : charge élémentaire de l'électron

$\delta$  : distance entre les centres de charges

$\vec{u}$  : vecteur unitaire dirigé du centre des charges négatives vers le centre des charges positives

La polarisation  $P$  étant directement proportionnelle au moment dipolaire, on a :

$$\vec{P} = N \cdot \vec{\mu}$$

Avec  $\vec{P}$  : vecteur polarisation

$N$  : nombre de molécules par unité de volume

Les propriétés diélectriques dépendent fortement de la structure cristalline du matériau, l'axe de polarisation spontanée est en général l'un des axes cristallographiques du matériau.

Dans un matériau ferroélectrique, il a été montré que la densité de charges sur les surfaces perpendiculaires à l'axe de polarisation varie avec la température et par conséquent, la valeur de  $P$  varie elle aussi avec la température. Cela n'est pas la seule cause possible de variation puisque la polarisation est aussi sensible au champ électrique créé dans le matériau par application d'une tension de polarisation. On a alors l'équation suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \times \chi \times \vec{E}$$

$$\text{et } \chi = \epsilon_r - 1$$

Avec  $\epsilon_0$  : permittivité diélectrique du vide

$\chi$  : susceptibilité diélectrique

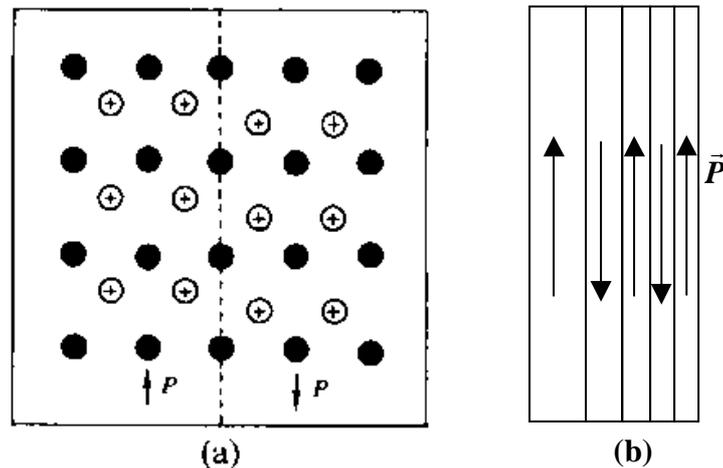
$\vec{E}$  : champ électrique

$\epsilon_r$  : permittivité diélectrique relative du matériau étudié

### I.2.b. Les domaines ferroélectriques et leurs parois [3]

Un cristal ferroélectrique est composé d'un certain nombre de dipôles électriques possédant un alignement selon une direction dans certaines régions, et selon une direction différente dans la zone voisine. Ces régions sont nommées « domaines ferroélectriques » et l'interface entre 2 domaines est appelée « parois de domaines » (**figure I.3**).

Un cristal ferroélectrique possède donc plusieurs domaines de polarisations différentes. Cependant, il peut devenir monodomaine sous l'effet d'un champ  $\vec{E}$ . En effet, un champ assez fort de direction opposée à celle de la polarisation spontanée d'un domaine peut renverser cette dernière. Un nouveau domaine se forme alors dans l'ancien par nucléation et le remplace progressivement par un phénomène d'accroissement. Cette évolution de la polarisation spontanée en fonction du champ  $\vec{E}$  est décrite par le cycle d'hystérésis du matériau ferroélectrique.



**Figure I-3 :**

**(a) : schéma montrant les déplacements atomiques de chaque côté d'une paroi entre deux domaines d'un matériau ferroélectrique, polarisés dans des directions opposées ;**

**(b) : structure montrant des murs de domaine à 180°.**



### I.2.d. La température de Curie et la transition de phase paraélectrique - ferroélectrique

La dernière caractéristique des matériaux ferroélectriques évoquée ici va permettre de mieux comprendre l'étroite relation liant ces matériaux à la température. La ferroélectricité est définie sur un certain intervalle de températures dont la borne supérieure est appelée « température de Curie » ( $T_C$ ). Au dessus de cette température le cristal est dit paraélectrique, en dessous, il est ferroélectrique. En fonction des matériaux choisis, on peut trouver des températures de Curie variant de quelques Kelvins (tantalate de potassium) à 1480 K (niobate de lithium). Les températures de Curie des ferroélectriques les plus utilisés sont répertoriées dans le **tableau I.1** précédent [2].

Le caractère ferroélectrique d'un cristal se traduit au niveau microstructural par une légère distorsion de la structure paraélectrique (aux hautes températures) non polaire de manière à obtenir une phase polaire de plus basse symétrie aux basses températures [3]. La transition de phase s'accompagne donc de changements dans les distances interatomiques et / ou dans les angles entre plans cristallins. Une des conséquences de cette transition de phases est que, aux alentours de la température de Curie, les caractéristiques des cristaux ferroélectriques montrent des anomalies comme par exemple une valeur de permittivité diélectrique relative anormalement très élevée.

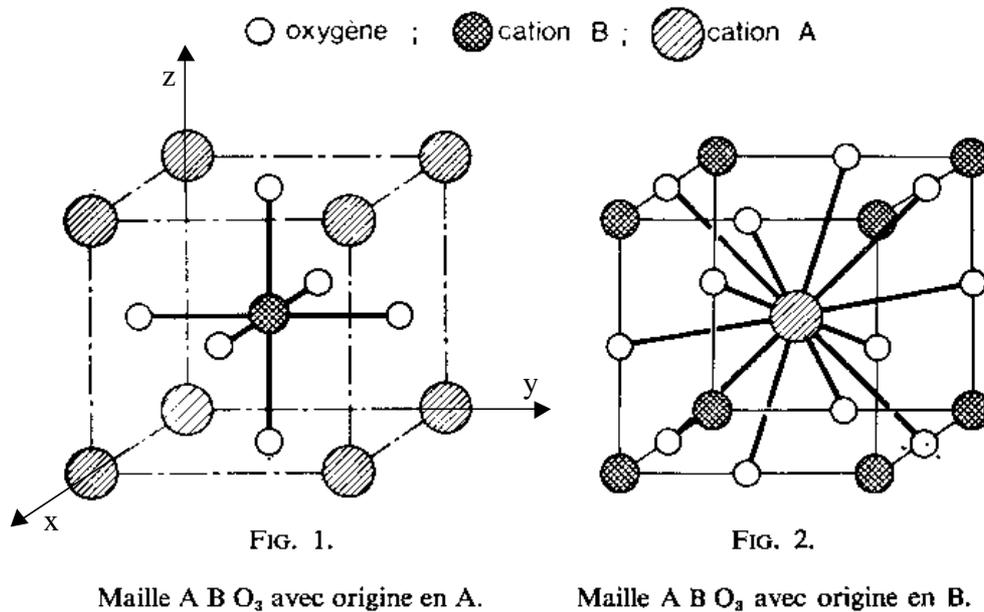
Après avoir décrit quelques propriétés générales caractéristiques des matériaux ferroélectriques, nous allons passer à l'étude un peu plus précise d'un type de cristal particulier : la perovskite, en s'appuyant sur des composés précis : le titanate de baryum, le titanate de strontium et enfin, le titanate de baryum et de strontium.

## **I.3. La ferroélectricité dans les composés de type perovskite**

### I.3.a. Généralités [5]

Comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux ferroélectriques possèdent des caractéristiques diverses. Certaines d'entre elles nous intéressent particulièrement : ce sont les propriétés diélectriques. A ce titre, les composés ferroélectriques du type pérovskite, de formule chimique  $ABO_3$ , offrent des avantages intéressants pour l'application visée (dont nous parlerons plus en détails à la fin de ce chapitre) comme de fortes valeurs de permittivités diélectriques par exemple et semblent favorables à une « suprapolarisabilité ».

Dans les phases non polaires, la pérovskite est cubique et peut se représenter de différentes manières selon le cation que l'on choisit comme origine. Deux types de représentation sont schématisés sur la figure suivante (**figure I.5**). Le cation A possède un grand rayon alors que B est un cation de rayon plus faible ; O est l'ion oxygène.



**Figure I-5 :**  
**Représentation d'une structure perovskite.**

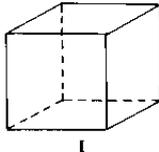
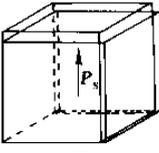
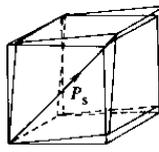
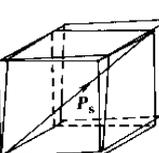
Les autres phases appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse correspondant à des distorsions variées de la structure « pérovskite cubique », entraînant une très faible variation des paramètres cristallins de la phase cubique. Ces déformations conduisent à deux types de structure pérovskite distordue :

- toutes les mailles élémentaires du système d'origine ont subi la même déformation : dans ce cas, la périodicité du réseau reste la même ;
- deux mailles adjacentes subissent des distorsions de directions différentes : la périodicité du nouveau réseau est obtenue en considérant une maille multiple du réseau d'origine.

Nous allons maintenant évoquer les propriétés de composés ferroélectriques cristallisés de type pérovskite : le titanate de baryum, le titanate de strontium et sa solution solide avec le titanate de baryum.

### I.3.b. Le titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>)

Le titanate de baryum a fait l'objet de nombreuses études depuis des dizaines d'années et ses propriétés sont parfaitement connues. Sa structure du type pérovskite est simple et il est ferroélectrique dans une grande gamme de températures comprenant la température ambiante. Ainsi c'est un matériau qui se prête bien aux investigations expérimentales et qui entre dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques [6,7]. Sa formule chimique est BaTiO<sub>3</sub>. Si l'on reprend le schéma de la **figure I.5** représentant la maille élémentaire de la pérovskite, il suffit, pour représenter le titanate de baryum, de remplacer le cation A par Ba et le cation B par Ti. Il existe sous quatre formes cristallines différentes, ce qui implique des paramètres de maille et des directions de polarisation spontanée différents en fonction de la structure considérée. Ces éléments sont regroupés dans le tableau suivant (**tableau I.2**) [8].

Formes cristallines	Températures d'existence (°C)	Paramètres de maille (Å)			Schémas polarisation spontanée [3]
		a	b	c	
Cubique	> 120	3,99	3,99	3,99	 I
Quadratique	0 < T < 120	3,995	3,995	4,034	 II
Orthorhombique	- 90 < T < 0	4,0185	3,968	4,016	 III
Rhomboédrique	T < -90	4,0024	4,0028	4,002	 IV

**Tableau I-2 :**

**Propriétés du titanate de baryum en fonction de la température.**

Le titanate de baryum possède une phase paraélectrique avec une symétrie cubique lorsque la température est supérieure à sa température de Curie (120°C). Sous ses trois autres formes, polaires, le BaTiO<sub>3</sub> est ferroélectrique et l'axe polaire est dirigé suivant la direction de la déformation, soit :

- pour la phase quadratique : la direction de l'axe c de la maille [001];
- pour la phase orthorhombique : une direction joignant le milieu de deux arêtes opposées [110];
- pour la phase rhomboédrique : une direction joignant deux sommets opposés [111].

Des mesures de permittivité ont été réalisées par plusieurs méthodes (ponts, lignes et guides UHF (470 à 855 MHz)) sur des monocristaux ou des céramiques de BaTiO<sub>3</sub>. Il convient de distinguer plusieurs types de permittivité diélectrique :

- la permittivité effective :  $\epsilon_{eff} = \frac{D}{E}$  exprimée en F/m, avec D : déplacement électrique, et E : champ électrique, pour des champs suffisamment élevés pour retourner les moments électriques permanents ;

- la permittivité relative :  $\epsilon_r = \frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_0}$  (sans unité)

- la permittivité différentielle :  $\epsilon_{diff} = \left( \frac{\partial D}{\partial E} \right)_{E_0}$  pour des champs alternatifs de faible amplitude.

Cette dernière provient de deux phénomènes :

- d'une part, de la variation de la polarisation induite due au déplacement élastique des nuages électroniques et des ions autour d'une position d'équilibre ;
- d'autre part, des faibles déplacements des parois de domaines autour d'une position moyenne. Ces déplacements sont probablement responsables de la haute permittivité de BaTiO<sub>3</sub> et de ses composés et des pertes diélectriques élevées de la plupart des matériaux ferroélectriques.

Sur le **figure I.6**, est représentée la variation de la permittivité diélectrique relative d'une céramique de BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la température.

On distingue trois pics correspondant aux trois transitions de phases cristallographiques. On remarque aussi la très forte augmentation de  $\epsilon_r$  à la température de

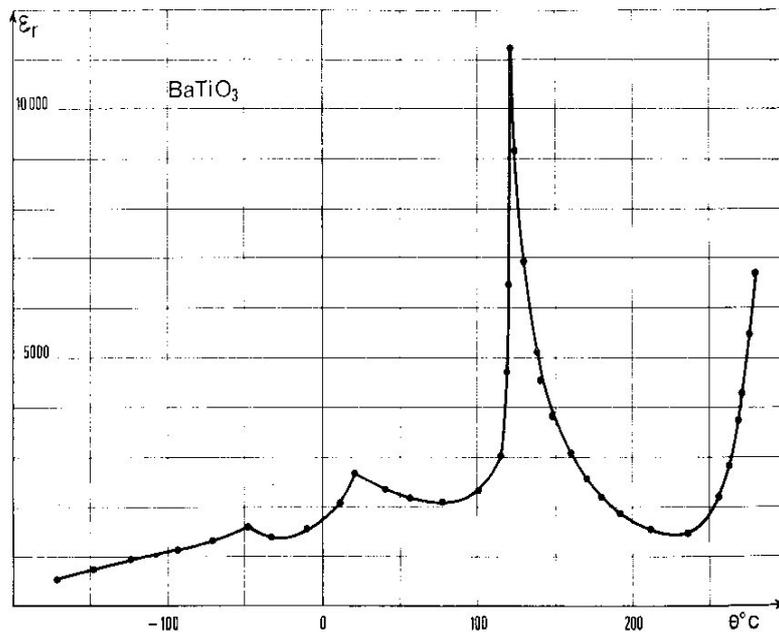
Curie (120 °C pour BaTiO<sub>3</sub>). Au dessus de cette température, dans l'état paraélectrique donc, la permittivité suit une loi de Curie Weiss de la forme :

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_C} + \epsilon_a \quad [5]$$

Avec C : constante de Curie (10<sup>5</sup> K dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>)

T<sub>c</sub> : température de Curie

ε<sub>a</sub> : constante



**Figure I-6 :**

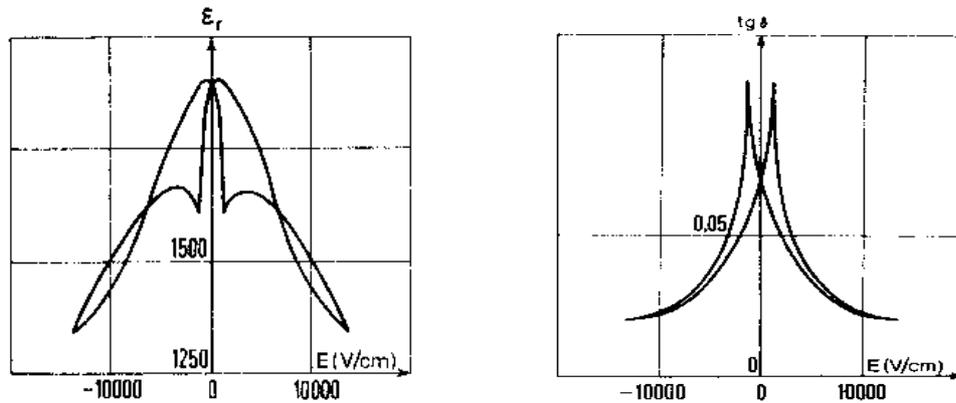
**Variation de la permittivité diélectrique relative de BaTiO<sub>3</sub> polycristallin en fonction de la température [5].**

Les variations de ε<sub>r</sub> et tan δ en fonction du champ électrique (cycle d'hystérésis) sont représentées sur la **figure I.7**.

Deux remarques importantes peuvent être déduites de ces deux courbes :

- d'une part, la valeur du champ sur ces deux cycles est très grande, ce qui implique que des tensions de polarisation de plusieurs milliers de volts sont nécessaires pour polariser des céramiques de quelques millimètres d'épaisseur ;

- d'autre part, lorsque le champ croît, ε<sub>r</sub> et tan δ décroissent. Ce phénomène est dû à un blocage des parois de domaines sous des champs élevés [5].



**Figure I-7 :**

**Variation de la permittivité diélectrique relative et de la tangente de pertes diélectriques avec le champ électrostatique, à température ambiante [5].**

Pour clore ce paragraphe, nous pouvons relever quelques détails concernant les céramiques de titanate de baryum comme leurs valeurs de résistivité :  $10^7 \Omega \cdot m$  et de masse volumique théorique :  $6,05 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

**I.3.c. Le titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ) et sa solution solide avec le titanate de baryum**

Le titanate de strontium est le matériau paraélectrique par excellence. En effet, il a une structure perovskite cubique parfaite et n'est donc pas ferroélectrique à température ambiante. Les travaux menés sur ce sujet sont assez conflictuels sur l'aptitude du  $\text{SrTiO}_3$  d'être ferroélectrique à très basse température. Cependant, certains chercheurs ont montré que la température de Curie du  $\text{SrTiO}_3$  avoisine 110 K. Il présente un paramètre de maille  $a = 0,3904 \text{ nm}$  et une densité  $d = 5,12$ .

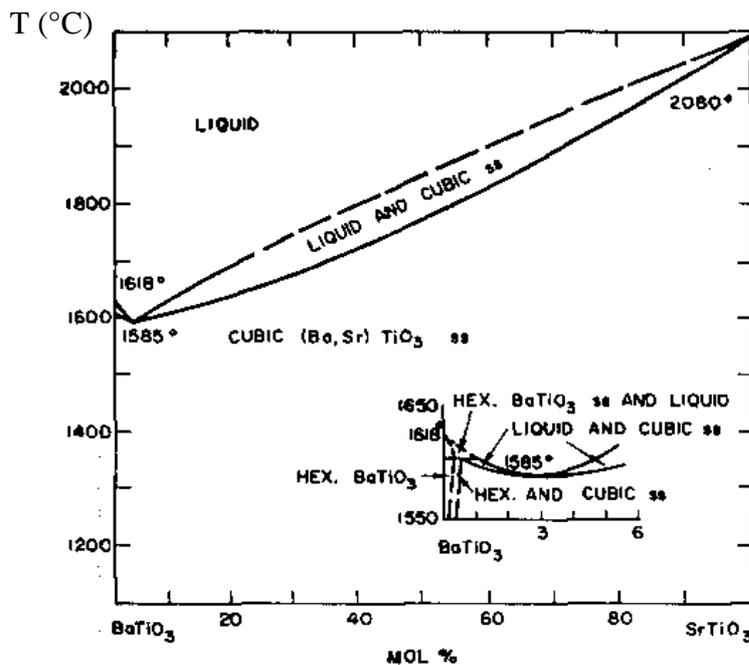
A une température de 4 K et à des fréquences inférieures à quelques centaines de gigahertz, le titanate de strontium possède une permittivité relative supérieure à 20 000 [9]. A cela s'ajoutent des pertes diélectriques faibles à ces fréquences de fonctionnement. Ces caractéristiques en font un candidat attractif pour des applications de type déphasage et circuits accordables en fréquence [9]. Ces performances à très faibles températures lui permettent d'être régulièrement associé à des supraconducteurs de type YBaCuO par exemple

[10]. Cependant, cela pose un évident problème d'encombrement d'utiliser un système cryogénique pour bénéficier des avantages de  $\text{SrTiO}_3$ .

Pour ces raisons, la solution solide des titanates de baryum et de strontium est extrêmement utilisée et donne naissance à un nouveau composé : le titanate de baryum et de strontium, de formule chimique  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , appelé dans la suite de ce mémoire, le BST.

C'est l'une des solutions solides les plus étudiées en massif, d'une part, pour des applications capacitives [11], mais aussi sous forme de couches minces pour intégrer des capacités dans les « Dynamic Random Access Memories » (DRAM), ou encore en tant que diélectrique non linéaire dans des dispositifs microondes [12].

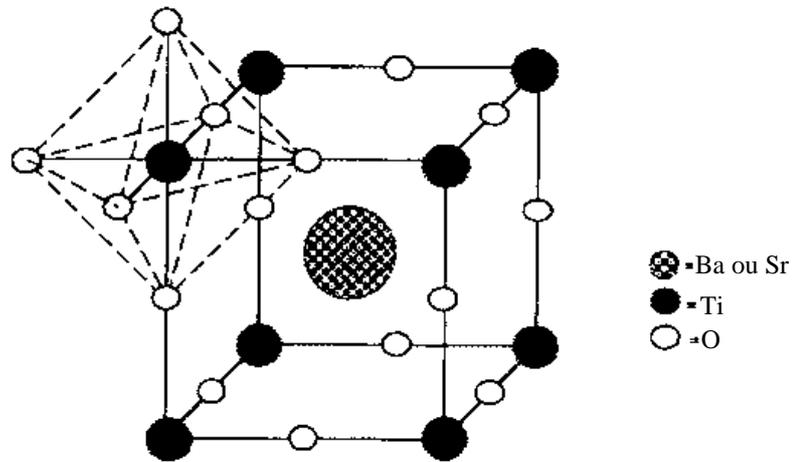
Le BST est une solution solide complète, comme nous pouvons le constater sur la figure suivante (**figure I.8**). En effet, les titanates de baryum et de strontium sont complètement miscibles et aucun point ou équilibre eutectique n'est présent.



**Figure I-8 :**

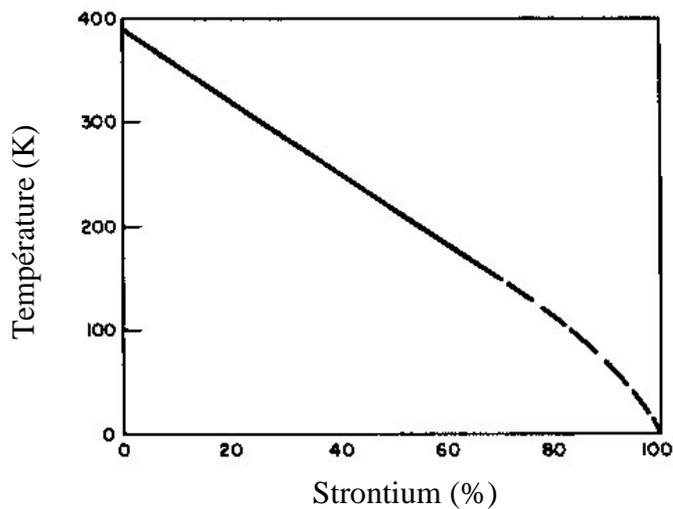
**Diagramme de phase du système  $\text{BaTiO}_3$  –  $\text{SrTiO}_3$ .**

La structure du BST est cubique et le centre du cube est soit représenté par un atome de baryum soit par un atome de strontium (**figure I.9**). Cela implique que le vecteur de polarisation spontanée a le même comportement que dans  $\text{BaTiO}_3$  et suit un des axes du cristal [100], [110] ou [111] [13].



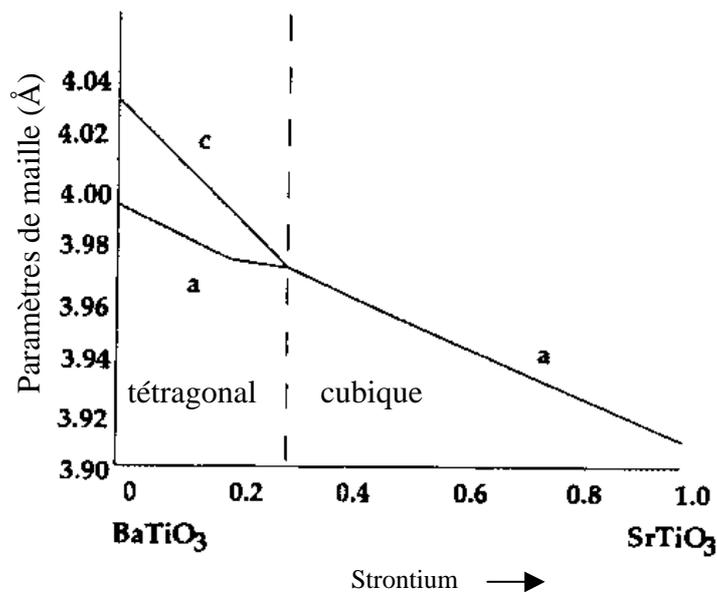
**Figure I-9 :**  
**Représentation de la structure du BST [4].**

En fonction du taux de strontium (représenté par la variable « x » de la formule brute du BST) dans la solution solide, la température de Curie du BST varie (**figure I.10**). Plus la quantité de Sr augmente, plus la température de Curie diminue. L'intervalle de température est borné par la température de Curie de BaTiO<sub>3</sub> (400 K) et celle de SrTiO<sub>3</sub> (110 K) [12].



**Figure I-10 :**  
**Variation de la température de Curie du BST en fonction du taux de strontium [14].**

La possibilité de contrôler facilement cette température de Curie en fixant le taux de Sr (x) permet d'optimiser les propriétés diélectriques ou optiques en fonction de l'application visée [13]. En effet, la température de Curie marquant la transition de phase ferroélectrique / paraélectrique, les propriétés du matériau se verront modifiées par l'ajout de strontium et donc par la variation du paramètre de maille du BST. Par exemple, si on se place à température ambiante, on remarque que la transition de phase s'effectue pour  $x = 0,3$  (**figure I.11**).



**Figure I-11 :**  
**Paramètres de maille (a et c) du BST en fonction du taux de strontium**  
**à température ambiante [4].**

En fonction de l'application visée, il suffira donc de se placer à  $x > 0,3$  si on souhaite utiliser l'état paraélectrique du BST ou à  $x < 0,3$  pour bénéficier des propriétés ferroélectriques. Toujours à température ambiante, la permittivité diélectrique relative augmente avec l'addition de Sr, jusqu'à atteindre un maximum de 8000 pour environ 30% de moles de Sr, puis décroît régulièrement avec l'ajout de Sr [14].

Depuis quelques années, les matériaux ferroélectriques en général, et le BST plus particulièrement, ont connu un regain d'intérêt grâce, notamment, au développement des couches minces qui a permis d'utiliser certaines de leurs propriétés pour des applications récentes telles que les dispositifs microondes accordables en fréquence par exemple. Nous

allons donc poursuivre ce chapitre par la présentation des couches minces : leurs avantages et les techniques de dépôt utilisées pour réaliser des films de BST.

## **I.4. Les couches minces**

Au cours des deux dernières décennies, le développement des matériaux sous forme de films a contribué à une explosion des performances de l'électronique professionnelle et grand public en abaissant notamment le coût des composants par une production de masse. Ainsi, depuis l'invention du transistor en 1947, on a assisté à l'intégration de plusieurs milliers de composants (tels que les composants semi-conducteurs par exemple) permettant de banaliser des appareils comme les calculatrices ou les micro-ordinateurs personnels, avec des capacités de calcul et de mémoire largement supérieures aux premiers ordinateurs.

Les films peuvent être élaborés à partir d'une gamme quasi-infinie de compositions si on considère les éléments de base et leurs alliages tels que les matériaux conducteurs, isolants, réfractaires (oxydes, nitrures, carbures) et les polymères entre autres. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques (électriques, magnétiques, optiques, ...) dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée aux paramètres de dépôt [15].

### I.4.a. Intérêts des couches minces

Plusieurs raisons peuvent être avancées pour décrire l'importance grandissante des couches minces et notamment celles de matériaux ferroélectriques.

La première raison, plutôt générale, est la tendance actuelle à la miniaturisation des composants électroniques qui a conduit au développement de circuits basés sur des films représentant seulement une fraction de volume de ceux comportant des céramiques massives ou des matériaux monocristallins.

Ensuite, comme nous l'avons évoqué précédemment, les films sont beaucoup moins onéreux que les monocristaux et de plus, ils peuvent représenter des motifs différents et être déposés sur des substrats de géométries diverses.

Enfin, les nouvelles technologies, employées pour les systèmes de communication sans fil notamment, nécessitent des matériaux « intelligents » qui possèdent intrinsèquement la ou les propriétés recherchées. Dans ce cas précis, l'emploi de matériaux ferroélectriques semble parfaitement adapté. Cependant, leur intégration à l'état massif est impossible d'une

part à cause des tensions de polarisation énormes (1000 V environ) nécessaires à la création d'un champ suffisant pour faire varier la permittivité relative du matériau ; d'autre part, à cause des pertes importantes générées par ces matériaux massifs empêchant d'avoir un facteur de qualité ( $Q = \frac{1}{\tan \delta}$ ) suffisamment grand pour travailler aux fréquences microondes [16].

L'utilisation de films, de BST par exemple, de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, permet de réduire significativement la tension de polarisation puisque 10 V sont dans ce cas suffisants pour engendrer un champ  $\vec{E}$  du même ordre de grandeur que dans le cas du massif [12].

Il semble cependant clair que les propriétés diélectriques obtenues sur les films de BST soient différentes de celles connues pour le même matériau sous sa forme massive [12]. En effet, plusieurs études montrent que la permittivité diélectrique relative des films est plus faible que celle du matériau massif [12, 17]. Les études des pertes diélectriques, quant à elles, font état de résultats assez variés. La majorité montre que les pertes diélectriques dans les films minces de BST sont légèrement supérieures à celles du BST massif [18, 19]. Cependant, leur évolution en fonction de la fréquence et de la température n'est pas encore bien déterminée et les résultats publiés sont assez contradictoires [19, 20] : nous y reviendrons dans la suite de notre étude. Aux hautes fréquences, la multiplication des circuits utilisant une technologie à base de couches minces tend cependant à démontrer la possibilité de s'affranchir de ce problème dans le cas du BST.

#### I.4.b. Les différentes techniques de dépôt du titanate de baryum et de strontium

Le BST peut être déposé en couches minces au moyen de plusieurs techniques qui ont chacune une influence différente sur la croissance du BST et sur ses propriétés. Une étude bibliographique a montré que le BST est majoritairement déposé par quatre méthodes différentes :

- deux techniques chimiques : une du type « Dépôt Chimique en phase Vapeur » (CVD) appelée la MOCVD, ainsi que la voie sol-gel ;
- et deux méthodes de type « Dépôt Physique en phase Vapeur » (PVD) : la pulvérisation cathodique radio-fréquence magnétron et l'ablation laser.

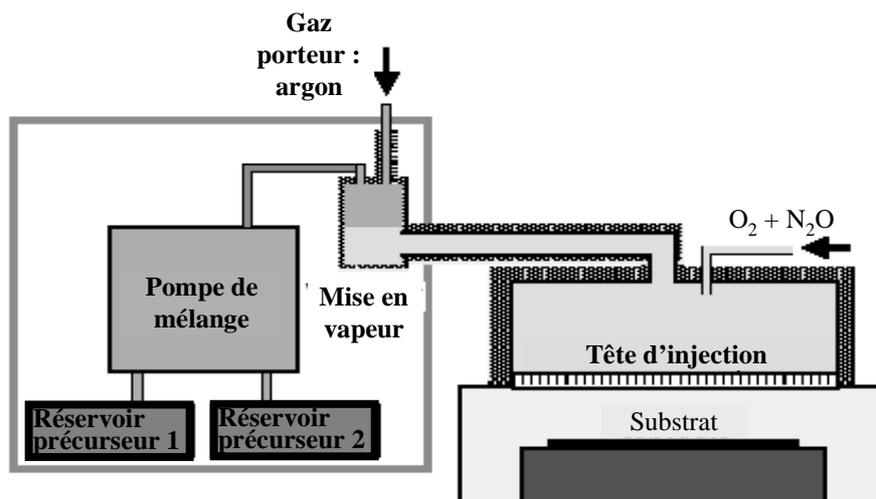
Ces quatre méthodes vont être présentées dans la suite de ce chapitre.

#### I.4.b.a. Les dépôts par Metal Organic Chemical Vapour Deposition

Les techniques de dépôt CVD impliquent, comme leur nom l'indique, la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leur forme gazeuse au moyen d'une énergie d'activation. Un schéma de dispositif expérimental est présenté sur la **figure I.12**.

De manière générale, l'équipement nécessaire à cette technique de dépôt se compose des éléments suivants :

- une ou plusieurs sources solides, liquides ou gazeuses,
- un système de mélange et de distribution des gaz spécifiques du dépôt à réaliser,
- une chambre de réaction où est réalisé le dépôt,
- un système fournissant l'énergie d'activation nécessaire à la réaction et au chauffage des substrats,
- un système permettant d'évacuer les gaz rejetés par la réaction.



**Figure I-12 :**

#### **Dispositif expérimental de dépôt par CVD.**

Plusieurs types de techniques CVD sont distingués selon que le substrat est chauffé à très haute température (High Temperature Chemical Vapour Deposition : HTCVD), à basse température comme la température ambiante par exemple (Low Temperature Chemical Vapour Deposition : LTCVD), selon l'utilisation d'un plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition : PECVD) ou selon l'utilisation de précurseurs organométalliques : on

parle alors de MOCVD [21]. C'est cette dernière variante qui est utilisée dans le cas des films de BST.

Le principe de la méthode est assez simple : les précurseurs organométalliques sont vaporisés puis transportés par un gaz (azote, argon ou hydrogène par exemple) dans la chambre de réaction, où sont réalisées la décomposition des précurseurs et la recombinaison des atomes pour former le dépôt sur le substrat.

Dans les systèmes conventionnels de dépôts par MOCVD, des sources gazeuses sont utilisées pour conserver les précurseurs volatils. Elles sont chauffées et la vapeur obtenue est transportée par un gaz. Ceci implique que les systèmes de stockage et de transport de la vapeur doivent être maintenus à une température suffisamment élevée pour éviter sa condensation. La difficulté dans le cas des matériaux ferroélectriques comme le BST vient du fait qu'ils sont caractérisés par une faible volatilité et une instabilité dans l'air et à haute température. Les précurseurs exacts nécessaires au dépôt ne sont donc pas encore totalement déterminés bien que les études à ce sujet soient nombreuses. L'ajout de liants (triglyme ou tétraglyme) aux précurseurs utilisés permet dans la plupart des cas d'améliorer leur stabilité et donc leur utilisation. Une nouvelle approche consiste à garder à l'état de vapeur uniquement la quantité de précurseurs nécessaire à la réaction, au lieu de les conserver dans leur totalité sous forme de gaz : c'est la technique de « flash évaporation » [22].

Dans le cas précis du BST, les précurseurs utilisés sont [23] :

- baryum et strontium bis (2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionate) tétraglyme ([Ba(thd)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> and [Sr(thd)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>) pour ces deux éléments ;

- bis (isopropoxy) bis (2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionate) titane (Ti(i-OPr)<sub>2</sub>(thd)<sub>2</sub>) pour le titane.

Pour obtenir des films reproductibles, la température et la pression doivent être ajustées de manière extrêmement précise. La pression doit rester stable pendant toute la durée du dépôt ; la température du substrat, du réacteur et de tous les systèmes de transport également.

Ce contrôle minutieux des paramètres de dépôt ainsi que des concentrations des précurseurs pour obtenir des films ayant la stoechiométrie recherchée rendent cette méthode assez complexe. A ces difficultés matérielles, s'ajoute le choix des précurseurs qui doivent être stables en température et suffisamment volatils pour être évaporés. Enfin, des flux importants de gaz extrêmement toxiques et potentiellement explosifs sont générés pendant le dépôt. Il est donc indispensable d'adjoindre à ce dispositif un système d'élimination des gaz toxiques qui garantit qu'ils sont bien en dessous du seuil minimal de toxicité lorsqu'ils sont

rejetés dans l'atmosphère. Cette méthode reste cependant un excellent moyen d'obtenir des films de bonne qualité en termes de morphologie et de propriétés électriques [22, 24].

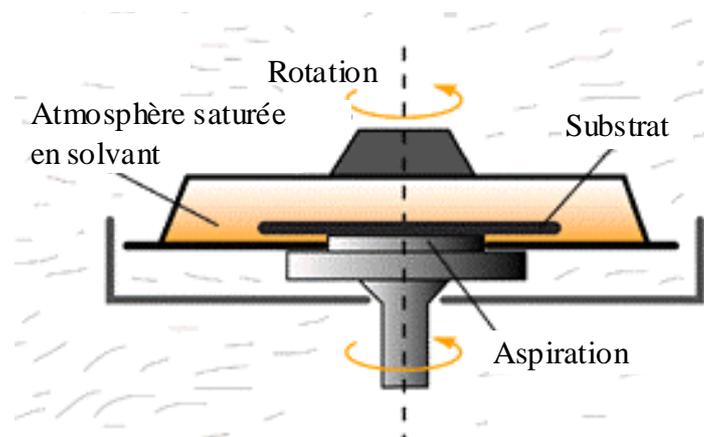
#### I.4.b.b. Les dépôts par voie sol-gel [25]

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces « sols » vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état « GEL ». Ces gels dits « humides » sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- le « spin-coating » ou centrifugation (**figure I.13**) : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.

- le « dip-coating » ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.

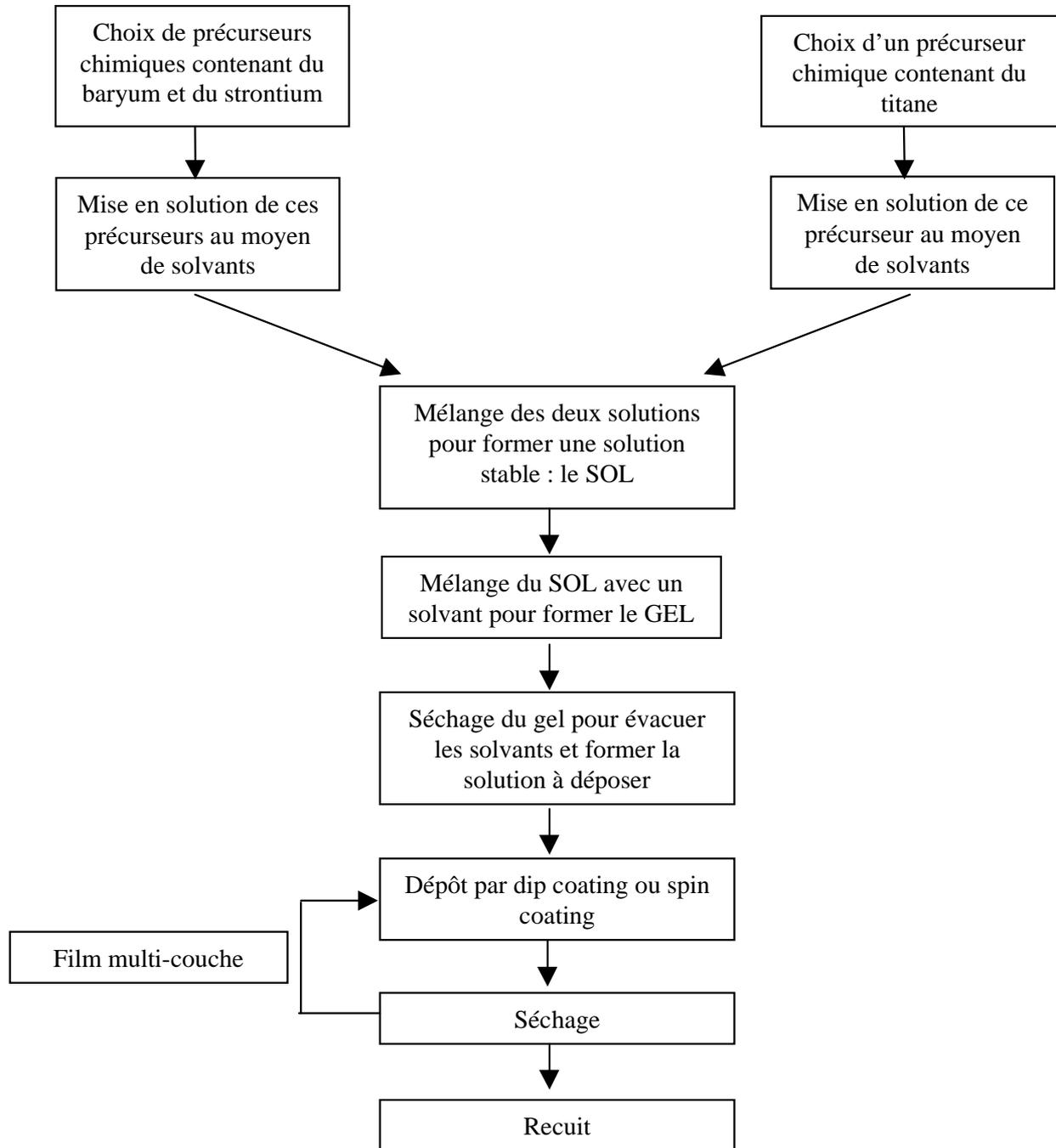
Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.



**Figure I-13 :**

**Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.**

Pour mieux comprendre le processus de formation des couches minces par cette technique, et notamment l'enchaînement des étapes dans le cas de dépôts de BST, un organigramme est présenté sur la **figure I.14**.



**Figure I-14 :**  
**Organigramme présentant les différentes étapes des dépôts par voie sol-gel.**

Le tableau suivant (**tableau I.3**) propose un état de l'art général concernant la synthèse de films de BST par voie sol-gel.

Publi- cations	Matériaux de départ : précurseurs	Solvants	Ajouts divers	Techniques de dépôts	Evaporation des solvants	Recuits
[26]	- Acétate de baryum - Acétate de strontium - Butoxyde de titane	- Acide acétique glacial - 2-méthoxy-éthanol	- Ethylène glycol (ajuster la viscosité de la solution et réduire les fissures)	- Spin coating : 2300 tours / mn - Durée : 60 s	·T = 300°C Durée : 10 mn	·T = 400 à 700°C
[27]	- Carbonate de baryum - Carbonate de strontium - Isopropoxyde de titane	- Acide acétique	- Ethylène glycol	- Spin coating : 4500 tours / mn - Durée : 40 s - Dip coating : 0,76 cm / mn	·T = 150°C Durée : 20 mn	·T = 400°C Durée : 2H ·T = 700°C Durée : 2H
[28]	- Acétate de baryum - Acétate de strontium - Tetrabutoxyde de titane	- Acide acétique glacial - 2-méthoxy-éthanol		- Spin coating : 400 tours / mn - Durée : 30 s	·T = 700°C Durée : 30 mn	·T = 750°C sous air Durée : 1,5H ·T = 1100°C Durée : 2H
[29]	- Acétate de baryum - Acétate de strontium - Isopropoxyde de titane	- Acide acétique glacial - 2-méthoxy-éthanol		- Spin coating : 5000 tours / mn - Durée : 15 s	·T = 300°C Durée : 10 mn	·T = 400 à 800°C Durée : 4H

**Tableau I-3 :**  
**Etat de l'art des dépôts de BST par voie sol-gel.**

L'épaisseur des dépôts obtenue peut être très variable et va de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Pour augmenter l'épaisseur, il suffit de répéter plusieurs fois l'opération de « spin-coating » ou de « dip-coating », et c'est l'un des avantages de cette technique. Nous pouvons en citer d'autres tels que :

- la possibilité d'obtenir des films d'une grande pureté chimique,
- la maîtrise de l'homogénéité chimique des couches grâce à la mise en solution des précurseurs chimiques,
- la possibilité de déposer sur des substrats de grande taille ou de géométrie complexe.

Toutefois, cette méthode comporte quelques inconvénients, notamment :

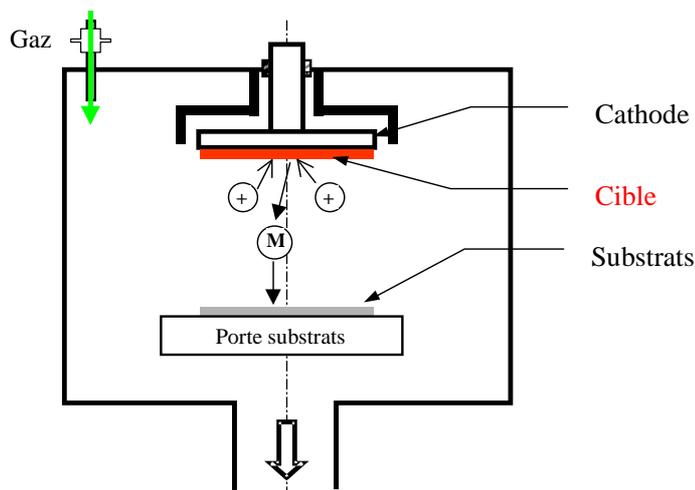
- la difficulté de contrôler la réactivité des espèces en solution qui peut donner lieu à des problèmes d'évolution des caractéristiques physico-chimiques de la solution,
- les dépôts obtenus sont souvent poreux [30].

Nous allons maintenant passer à la description des deux dernières techniques de dépôt utilisées couramment afin d'obtenir des films de BST. Ces méthodes P.V.D. sont : la pulvérisation cathodique magnétron et l'ablation laser.

#### I.4.b.c. Les dépôts par pulvérisation cathodique magnétron [31]

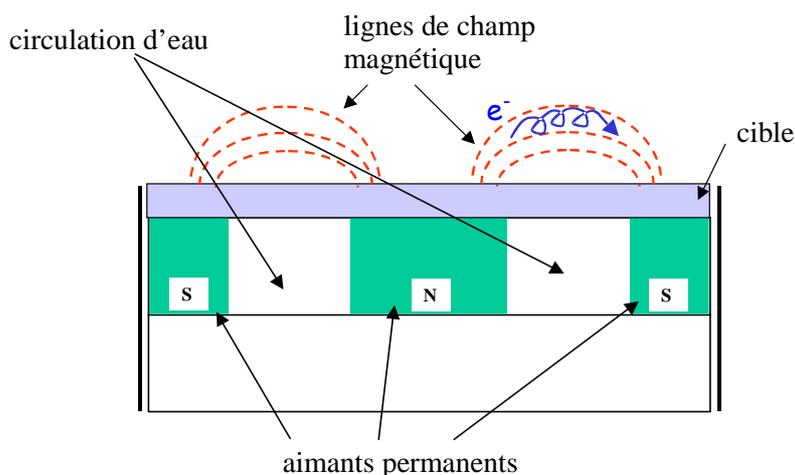
La pulvérisation est un procédé par lequel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface par des particules énergétiques (en général des ions). Son principe de fonctionnement est présenté sur le schéma suivant (**figure I.15**).

Le matériau à déposer, appelé cible, se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixée par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Le gaz neutre ou réactif est introduit dans l'enceinte de dépôt et en appliquant une tension électrique, une décharge se produit, ionisant les atomes de gaz. Les ions sont alors attirés par la cathode et viennent bombarder la cible dont les atomes sont éjectés et viennent se déposer sur un substrat placé en face. Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat.



**Figure I-15 :**  
**Schéma de principe de la pulvérisation.**

Dans le cas du BST, matériau isolant, la méthode utilisée est une variante de la pulvérisation classique : c'est la pulvérisation cathodique radiofréquence (rf) magnétron. Le terme « rf » signifie que l'on utilise une alimentation alternative radiofréquence. Le terme « magnétron » quant à lui, précise que des aimants sont placés derrière la cible (**figure I.16**). Le champ magnétique produit par ces aimants est utilisé pour piéger des électrons dans des configurations de boucles fermées : en effet, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique augmentant considérablement les chances d'ioniser un atome de gaz au voisinage de la cathode. Cela entraîne une vitesse de pulvérisation, et donc de dépôt, beaucoup plus grande.



**Figure I-16 :**  
**Configuration d'une cathode magnétron.**

Dans le cas du BST, les précisions relevées dans la littérature concernant le mode opératoire (**tableau I.4**) font apparaître le fait que les dépôts sont réalisés sous une atmosphère d'argon, majoritairement, et d'oxygène (les proportions varient respectivement de 90 / 10 à 60 / 40) ; la température du substrat varie de 400°C à 700°C. De plus, certains films nécessitent des recuits post-dépôt pour faire apparaître une cristallisation.

<b>Publications</b>	<b>Puissances</b>	<b>Gaz utilisés / Pressions</b>	<b>Températures de dépôt</b>	<b>Recuits</b>
<b>32</b>	Cible BaTiO <sub>3</sub> : 235 W Cible SrTiO <sub>3</sub> : 177 W	Ar / O <sub>2</sub> = 40 / 10 P = 0,7 Pa	T = 600 °C	Non
<b>33</b>	Non fournie	Ar / O <sub>2</sub> = 90 / 10	T = 480 à 550 °C	Non
<b>34</b>	Cible BST : 100 à 300 W	Ar / O <sub>2</sub> = 1 / 1	T = 700 °C	T = 760 °C Durée : 5 mn
<b>35</b>	Non fournie	Ar / O <sub>2</sub> = 75 / 25 P = 10 Pa	T = 550 °C	T = 780 °C Durée : 8 H
<b>36</b>	Non fournie	Ar / O <sub>2</sub> = 1 / 1 P = 10 Pa	T = 600 °C	Non
<b>37</b>	Cible BST : Densité de puissance : 3 W / cm <sup>2</sup>	Ar / O <sub>2</sub> = 90 / 10 P = 1,33 Pa	T = 150 à 500 °C	Non

**Tableau I-4 :**

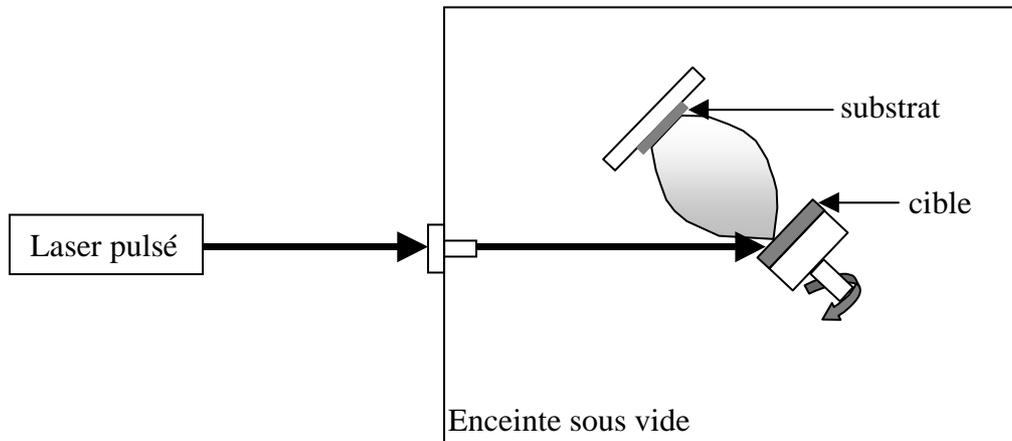
**Etat de l'art des dépôts de BST par pulvérisation cathodique magnétron.**

La caractéristique la plus intéressante de ce procédé de dépôt est son universalité. En effet, comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique, on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques [31]. Sur un plan plus technique, cette méthode est avantageuse puisqu'on peut réaliser des dépôts sans chauffer le matériau à déposer (comme c'est le cas avec la technique MOCVD exposée précédemment).

L'inconvénient de cette technique est lié à l'utilisation de cibles sous forme de plaques, très coûteuses, qui s'usent de manière très localisée (à l'endroit où se trouve l'aimant), ce qui entraîne un « gaspillage » d'une grande partie du matériau cible.

#### I.4.b.d. Les dépôts par ablation laser

Cette technique de dépôt est majoritairement utilisée dans le cas de la réalisation de films de BST. La **figure I.17** propose le schéma d'un dispositif expérimental.



**Figure I-17 :**  
**Dispositif expérimental d'ablation laser.**

Son principe est assez simple : un laser pulsé vient bombarder le matériau cible constitué du matériau à déposer. Lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat chauffé placé en face.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en œuvre, un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas de matériaux complexes (tels que les oxydes par exemple), la possibilité d'utiliser des pressions élevées d'oxygène, la possibilité de réaliser des structures multicouches de matériaux différents en utilisant un carrousel de plusieurs cibles et, enfin, une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts in-situ favorisées par la grande vitesse d'éjection des espèces et une grande mobilité de celles-ci à la surface du substrat.

Le principal inconvénient de cette technique concerne la formation fréquente de gouttelettes de dimension typique de 1  $\mu\text{m}$  nuisant à l'état de surface des films. On peut noter également une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur.

Dans la bibliographie, l'ablation laser est présentée comme étant une des meilleures techniques de dépôts de films minces de BST, et c'est celle que nous avons utilisée dans le cadre de notre étude.

Après cette brève présentation sur les couches minces, leurs avantages et inconvénients, ainsi que les méthodes couramment employées pour déposer le BST, nous allons maintenant nous attacher à définir le contexte particulier dans lequel seront utilisés ces films de BST, à savoir la réalisation de résonateurs et de filtres accordables aux fréquences microondes.

## **I.5. Applications microondes des films de BST**

Dans le cadre de l'évolution incessante des systèmes de télécommunications, le développement des dispositifs microondes passifs joue un rôle important. En effet, un grand nombre de ces éléments sont utilisés pour assurer des fonctions de réception, d'élaboration ou de transmission des signaux dans des domaines allant de la téléphonie mobile aux systèmes embarqués dans des satellites. Cependant, ces composants sont en général encombrants et à l'origine de pertes d'énergie importantes. Pour ces raisons, les concepteurs cherchent depuis quelques années à réduire l'encombrement des dispositifs passifs et, parmi eux, des condensateurs, des résonateurs et des filtres hyperfréquences dont nous allons parler dans la suite de ce chapitre [38].

### I.5.a. Le condensateur accordable en fréquence [39]

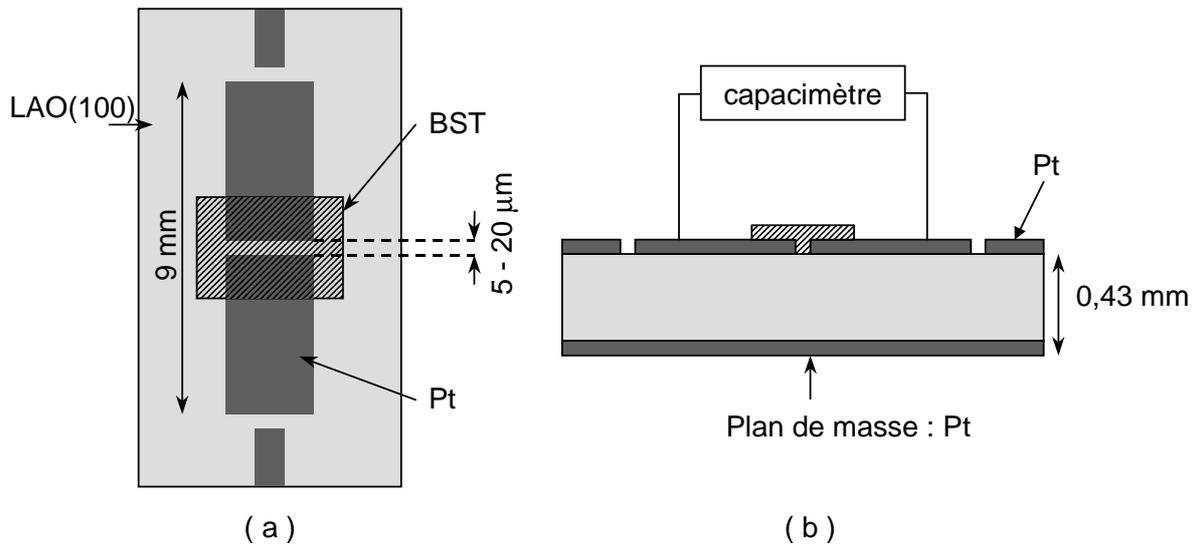
Comme nous l'avons évoqué précédemment, les dispositifs accordables en fréquence utilisant des ferroélectriques sont basés sur la variation de la permittivité diélectrique de ces matériaux en fonction de la tension de polarisation qui leur est appliquée. Le dispositif le plus simple permettant de mettre à profit cette variation est le condensateur. Un schéma d'un tel dispositif en technologie coplanaire est représenté sur la **figure I.18**.

Il est constitué :

- d'un substrat en aluminate de lanthane ( $\text{LaAlO}_3$  noté LAO) recouvert d'une couche de titane,
- d'une couche de platine gravée par photolithographie,

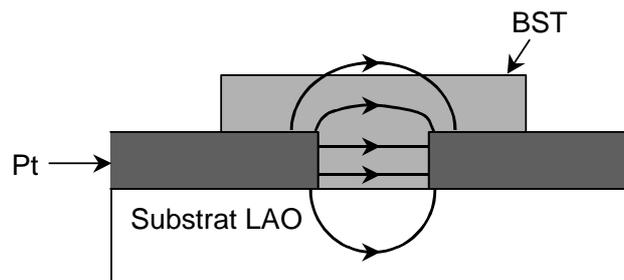
- d'une couche de BST de composition  $\text{Sr}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{TiO}_3$  (notée BST) et d'épaisseur comprise entre 300 et 700 nm.

La polarisation statique du ferroélectrique se fait à travers les deux électrodes en platine ; des lignes de champ électrique se forment autour du gap selon la représentation de la **figure I.19**.



**Figure I-18 :**

**Schéma d'une capacité coplanaire ; (a) vue de dessus ; (b) vue de profil**



**Figure I-19 :**

**Capacité coplanaire : distribution des lignes de champ électrique.**

La variation de la tension de polarisation induit une variation du champ  $\vec{E}$ , ce qui a pour conséquence la variation des propriétés diélectriques du BST et ainsi de la valeur de la capacité mesurée à l'aide d'un capacimètre.

Ce condensateur variable peut ensuite être intégré dans de nombreux dispositifs et parmi eux des filtres dont l'utilité et le principe de fonctionnement vont être rappelés dans le paragraphe suivant. L'implémentation de ce type de dispositifs va être détaillée plus particulièrement.

### I.5.b. Les filtres accordables en fréquence

#### I.5.b.a. Rappels sur la notion de filtrage

Par définition, un filtre microonde idéal est un réseau à deux portes qui laisse traverser sans aucune atténuation les signaux ayant des fréquences comprises dans un intervalle appelé : bande passante. Les signaux ayant des fréquences en dehors de la bande passante sont réfléchis à la porte d'entrée. On peut distinguer les filtres de type passe-bas, passe-haut, passe-bande ou stop-bande.

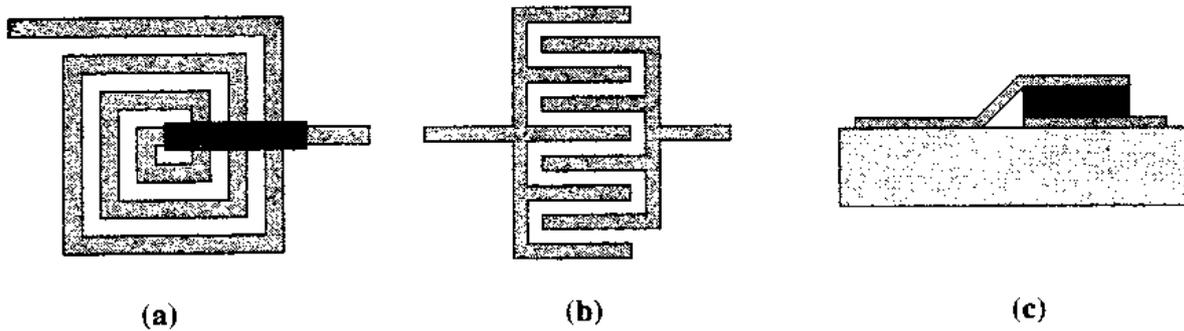
La réalisation physique de ces fonctions de filtrage au sein de circuits est réalisée au moyen de technologies différentes telles que les filtres en guides d'onde, les filtres en cavités résonnantes, à résonateurs diélectriques, en technologie micro-usinée, LTCC (Low Temperature Cofired Ceramic) ou encore en technologie planaire. C'est cette dernière qui nous intéresse particulièrement puisque son coût de production est particulièrement attractif pour de nombreux marchés aussi bien civils que militaires [40]. Elle regroupe les filtres de type microruban ou coplanaire. Ces technologies sont caractérisées par le fait que les dimensions du circuit sont comparables à la longueur d'onde dans deux des trois directions : l'épaisseur des circuits étant négligeable devant la longueur d'onde. Ces filtres sont caractérisés par une grande simplicité de réalisation et un encombrement limité. Cependant, ils présentent des pertes plus élevées que celles obtenues en utilisant des technologies volumiques (citées précédemment) [38].

Les filtres planaires peuvent être classés en trois catégories :

- les filtres à éléments localisés,
- les filtres à résonateurs linéiques,
- les filtres à résonateurs non linéiques.

#### I.5.b.b. Les filtres à éléments localisés [40]

Ils correspondent à la transmission directe d'un modèle équivalent basses fréquences aux fréquences microondes. Par exemple, les inductances peuvent être réalisées sous forme de lignes en spirale, les capacités à l'aide de lignes interdigitées ou de diélectriques séparant des surfaces métalliques (cf. **figure I.20**).



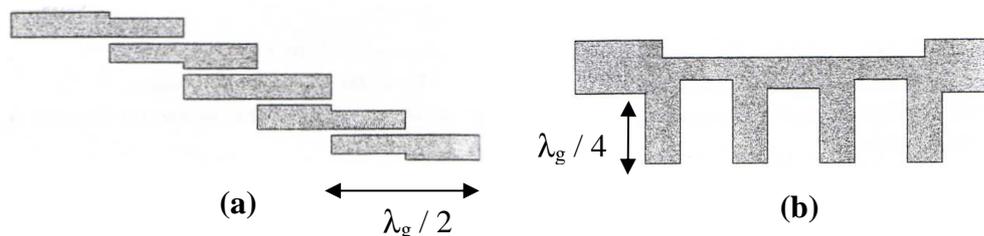
**Figure I-20 :**

**Exemples d'éléments localisés : (a) Inductance en spirale ; (b) Capacité interdigitée ; (c) Capacité overlay.**

Pour réaliser ces filtres, il suffit donc de mettre en série ou en parallèle ces capacités et ces inductances selon le type de filtre voulu. Ils sont caractérisés par une intégration importante mais les pertes élevées, dues aux faibles coefficients de qualité des éléments localisés, imposent l'utilisation d'éléments amplificateurs.

#### I.5.b.c. Filtres à résonateurs linéiques [40]

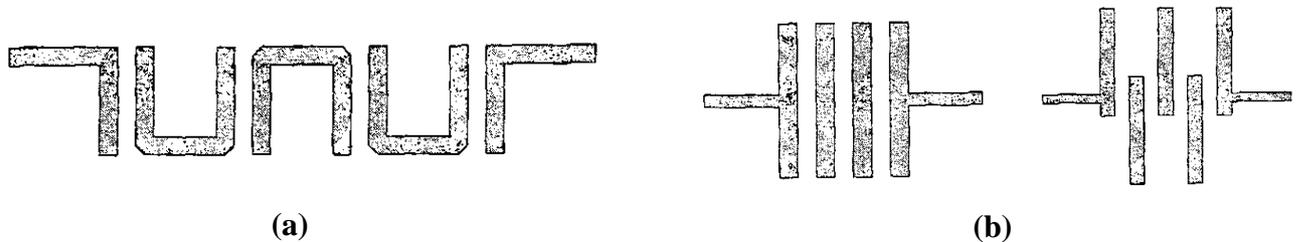
Ce type de filtre utilise des tronçons de ligne dont la longueur est une fraction de la longueur d'onde guidée ( $\lambda_g$ ). On trouve des filtres à stubs (**figure I.21 (b)**) : le tronçon de ligne est alors de  $\lambda_g / 4$  ou des filtres à lignes couplées : les lignes sont de  $\lambda_g / 2$  (**figure I.21 (a)**).



**Figure I-21 :**

**(a) Filtres à lignes couplées trois pôles ; (b) Filtres à stubs quatre pôles.**

Pour obtenir un filtre N pôles, N résonateurs sont nécessaires. Or, pour pouvoir régler de nombreux paramètres tels que la bande passante du filtre, l'ondulation du paramètre de transmission ou le facteur de qualité du filtre par exemple, un nombre croissant de pôles sont nécessaires. Pour éviter un encombrement important de tels filtres, on peut utiliser des structures plus compactes (**figure I.22**).

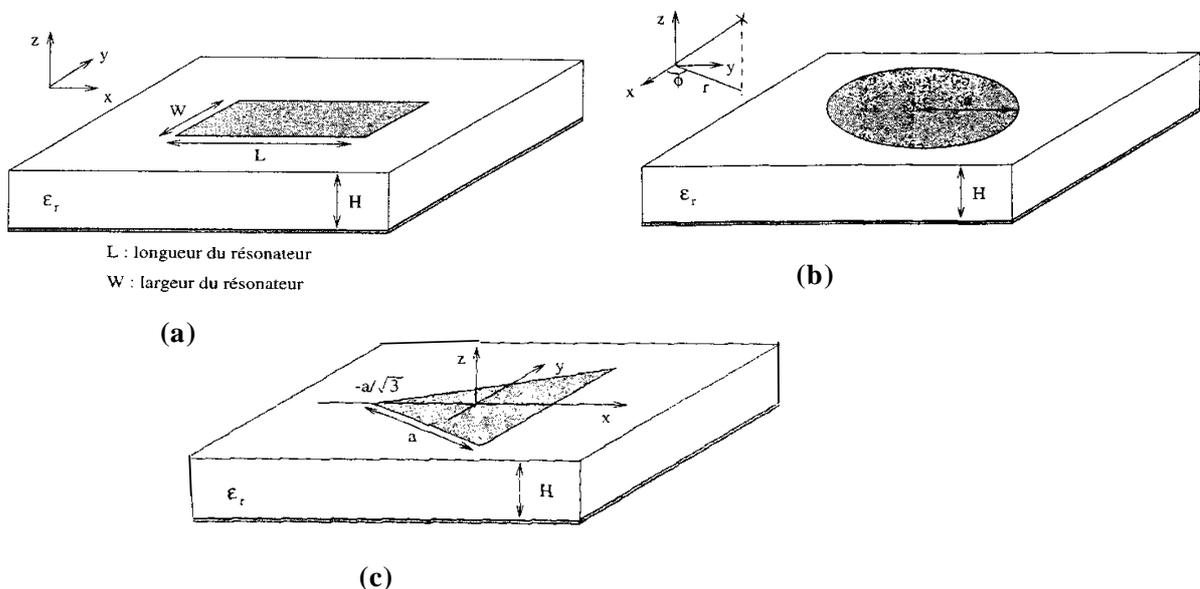


**Figure I-22 :**

**(a) Filtres en épingles trois pôles ; (b) Filtres interdigité quatre et cinq pôles.**

I.5.b.d. Filtres à résonateurs non linéiques [40]

Ils utilisent comme éléments de base des résonateurs surfaciques (patches) à géométrie particulière. Nous en avons présenté quelques exemples sur la **figure I.23**.



**Figure I-23:**

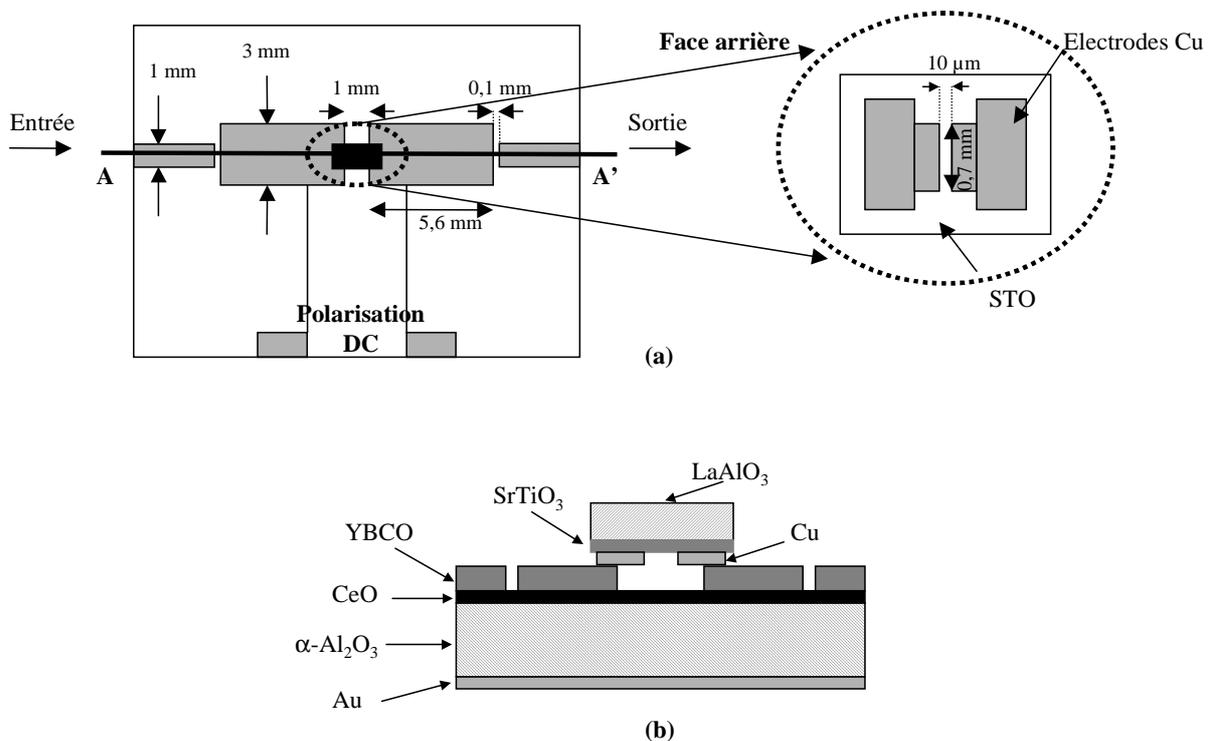
**Différents exemples de résonateurs patchs rectangulaire (a), en anneau (b) ou triangulaire (c).**

Objet de nombreuses investigations dans le domaine des antennes microrubans depuis plus de vingt ans, ces résonateurs intéressent également les concepteurs de filtres, en particulier depuis la découverte de certaines de leurs propriétés, à savoir leur nature bimode, qui permet d'obtenir des filtres  $2 \times N$  pôles avec seulement  $N$  résonateurs (caractéristique intéressante dans le cas d'une intégration maximale).

Le choix de la géométrie va influencer sur les dimensions du résonateur, sa fréquence de résonance, son facteur de qualité à vide (donc ses pertes) et sur la configuration électromagnétique des champs.

### I.5.c. Implémentation de différents types de filtres

Un exemple simple de filtre microonde est représenté sur la **figure I.24** [41].



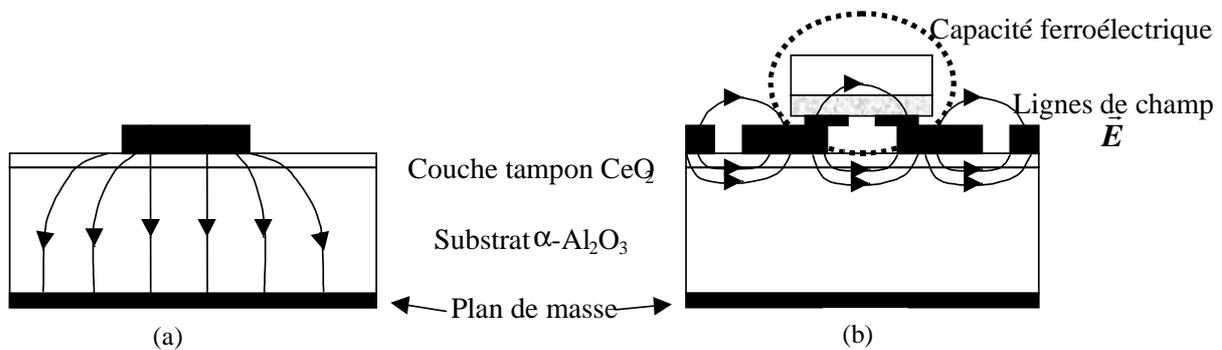
**Figure I-24 :**

**Schéma d'un résonateur en technologie microstrip avec une capacité planaire ferroélectrique : (a) Vue de dessus ; (b) Vue en coupe dans le plan AA'.**

Un condensateur quasiment identique à celui étudié précédemment est facilement reconnaissable sur le schéma vu en coupe (**figure I.24 (b)**). Il est formé de l'empilement d'un

substrat de  $\text{LaAlO}_3$ , d'une couche de  $\text{SrTiO}_3$  (de  $0,3 \mu\text{m}$  d'épaisseur) et d'une métallisation en cuivre de  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Ce condensateur est posé sur un résonateur en technologie microruban composé d'un substrat en saphir ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) limité par un plan de masse inférieur en or et surmonté d'une couche tampon en  $\text{CeO}_2$  et d'une couche supraconductrice.

Les plots aux deux extrémités gauche et droite du dispositif (**figure I.24 (a)**) permettent d'exciter le filtre avec un signal haute fréquence et d'en recueillir la réponse. Les deux parties centrales assurent la fonction de résonance. Les deux plots au bas de la **figure I.24 (a)** assurent la connexion de la tension continue qui vient polariser le ferroélectrique. Le signal haute fréquence quant à lui, est introduit dans le résonateur par un connecteur SMA. Les lignes d'entrée et de sortie sont couplées à la partie centrale au moyen des lignes de champ  $\vec{E}$ , de la même manière que les résonateurs diélectriques entre eux (**figure I.25**).



**Figure I-25:**

**Répartition des champs électriques dans le résonateur diélectrique. (a) Vue de face ; (b) Vue en coupe dans le plan AA'.**

L'étude de ce résonateur est réalisée à l'aide d'un système cryogénique pour les mesures haute fréquence, puis à température ambiante et à une fréquence de  $10 \text{ kHz}$  en ce qui concerne les mesures capacitives.

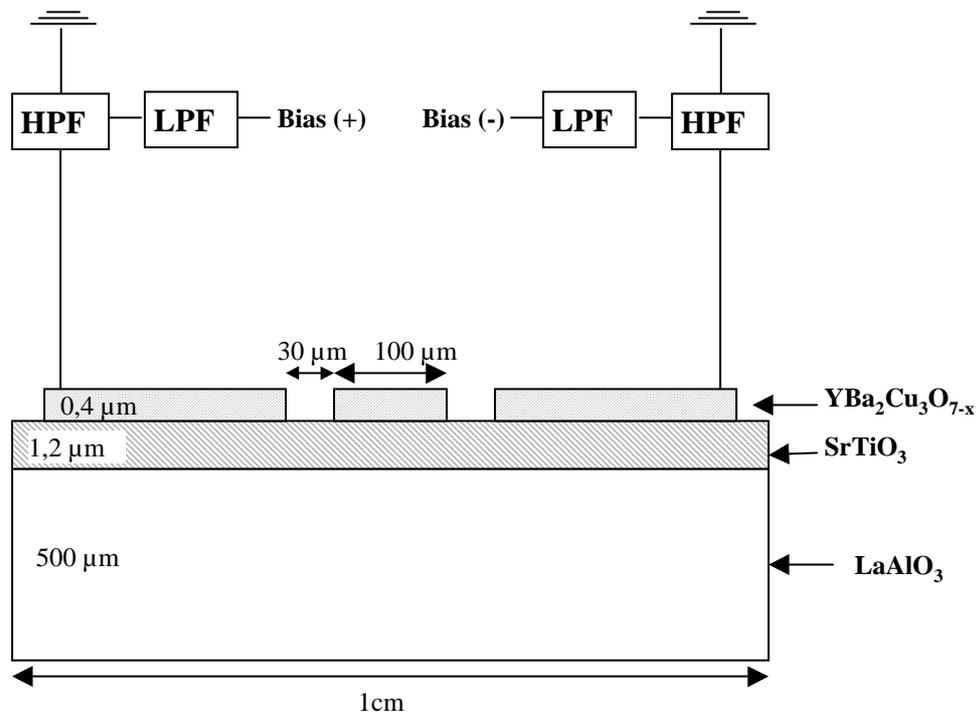
De part sa géométrie le résonateur fonctionne sur deux modes :

- l'un est fixe à  $5,53 \text{ GHz}$ ,
- l'autre dépend de la valeur de la capacité au centre de la ligne microruban et est donc accordable en fonction de la variation de la permittivité du ferroélectrique sous l'effet de la tension appliquée.

Bien évidemment, de nombreuses autres implémentations de ce type de résonateur existent. Une autre possibilité est d'introduire la structure présentée entre deux guides d'ondes. Le couplage entre les différents éléments est alors assuré par des iris de couplage [42].

Enfin, pour augmenter les vitesses d'accordabilité en fréquence, un nouveau type de résonateur est actuellement étudié : il est basé sur l'introduction d'un film de BST (de 80 à 120  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, déposé sur un substrat métallique) dans une cavité métallique résonnant au moyen d'un résonateur diélectrique en forme d'anneau [43].

Un exemple de filtre passe-bande trois pôles en technologie coplanaire est présenté sur la **figure I.26** [44].

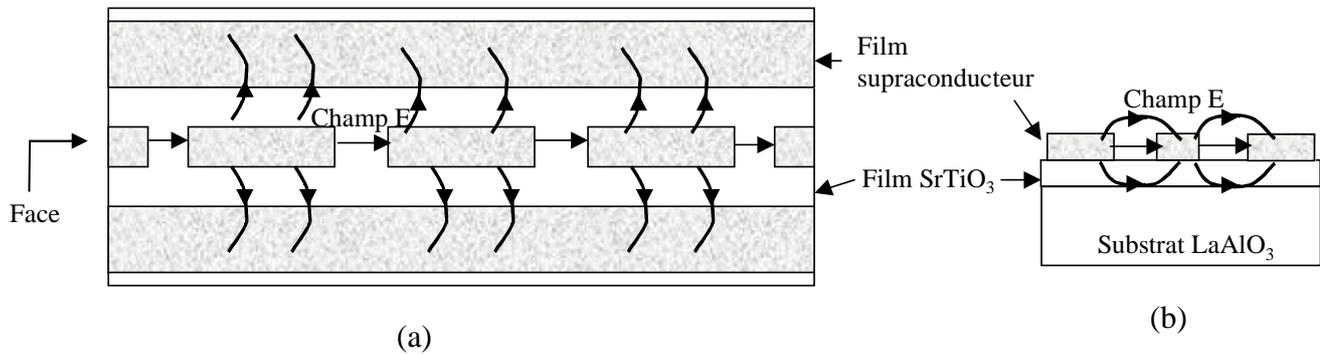


**Figure I-26 :**

**Schéma de la section d'un filtre accordable en technologie coplanaire.**

Il est constitué d'un substrat de  $\text{LaAlO}_3$  surmonté d'un film de  $\text{SrTiO}_3$  de 1,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et d'un second film, supraconducteur, de 0,4  $\mu\text{m}$ . Comme précédemment, ce dernier permet de définir deux lignes d'excitation en entrée et sortie et trois tronçons de ligne dans la partie centrale du filtre correspondant aux trois résonateurs. De part leurs dimensions,

ceux-ci résonnent en  $\lambda / 2$  et sont couplés les uns aux autres de même qu'aux lignes au moyen des lignes de champs  $\vec{E}$  représentées sur la **figure I.27**. Ce filtre est excité au moyen d'un connecteur SMA dont l'âme centrale est directement reliée à la ligne, et l'embase aux plans de masse.



**Figure I-27 :**

**Lignes de champ du filtre trois pôles en technologie coplanaire. (a) Vue de dessus ; (b) Vue de face.**

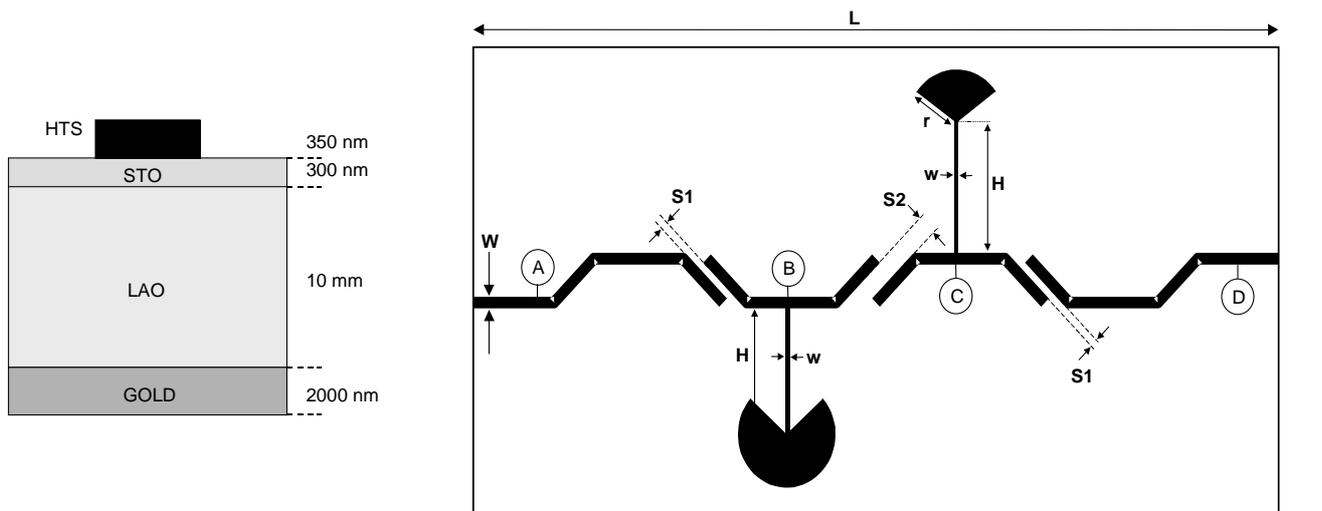
La polarisation du ferroélectrique est assurée par une tension continue appliquée entre les deux lignes latérales, formant des lignes de champ  $\vec{E}$  horizontales. La variation de ce champ a pour conséquence classique un changement de permittivité du SrTiO<sub>3</sub> entraînant un décalage de la fréquence de résonance du filtre.

Les études faites sur ce filtre montrent une réponse en fréquence centrée sur 2,5 GHz à la température de 4 K et sous 125 V de polarisation. Il possède de plus une accordabilité de 15%.

Ce type de filtre peut aussi être réalisé en technologie microruban comme le montre la **figure I.28** [45].

La topologie du filtre obtenu se différencie de la précédente par deux aspects :

- la présence d'un plan de masse inférieur en or,
- la disparition des deux lignes latérales servant de masse en technologie coplanaire.



Les dimensions sont :  $W = 80 \mu\text{m}$  ;  $L = 6,8 \text{ mm}$  ;  $S1 = 100 \mu\text{m}$   
 $w = 12,5 \mu\text{m}$  ;  $H = 1,33 \text{ mm}$  ;  $r = 200 \mu\text{m}$

**Figure I-28 :**

**Schéma d'un filtre accordable en fréquence en technologie microruban.**

Les matériaux utilisés dans cet exemple sont :

- un substrat de LAO de 10 mm d'épaisseur,
- un film de  $\text{SrTiO}_3$  de 300 nm,
- des lignes conductrices ainsi que des résonateurs en YBaCuO de 350 nm.

Le filtre est réalisé à partir de sections de résonateurs quart d'onde orientées à  $45^\circ$  les unes des autres pour diminuer la bande passante du filtre. Cette géométrie originale permet d'appliquer la polarisation continue directement au centre des résonateurs puisque c'est en ce point que le circuit de polarisation perturbera le moins le fonctionnement du résonateur.

**I.6. Conclusion**

Dans ce premier chapitre, une description générale de la ferroélectricité a été dressée en décrivant certaines caractéristiques telles que la polarisation spontanée, les domaines ferroélectriques et leurs parois, le cycle d'hystérésis représentant le comportement non linéaire de la polarisation en fonction du champ électrique, et la définition de la température de Curie. Puis, ces propriétés ont été étudiées particulièrement dans le cas des composés de type pérovskite, tels que le titanate de baryum, le titanate de strontium et enfin, objet de notre

étude, la solution solide de ces deux composés : le titanate de baryum et de strontium (le BST).

Ensuite, une brève étude bibliographique des couches minces a été présentée, pour en dégager leurs intérêts, leurs inconvénients, ainsi que les moyens expérimentaux les plus couramment utilisés pour déposer les films de BST. Cela nous a permis de choisir la technique d'ablation laser pour réaliser les couches minces de BST.

Enfin, dans un dernier paragraphe, diverses applications microondes de ces films minces ont été proposées. Des exemples de condensateurs, résonateurs diélectriques ou encore filtres accordables en fréquence ont été brièvement décrits.

Le contexte de cette étude étant dorénavant fixé, le prochain chapitre sera dédié à la présentation détaillée du dispositif expérimental d'ablation laser, ainsi que de celui des divers moyens de caractérisation des couches utilisés tout au long de cette étude.

## CHAPITRE I : REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **TECHNIQUES DE L'INGENIEUR** – Vol : E 1 – Num : E 1820
- [2] **TECHNIQUES DE L'INGENIEUR** – Vol : E 1 – Num : E 1870
- [3] **XU** – Ferroelectric Materials and Their Applications – Amsterdam : North-Holland 1991
- [4] **B.A. BAUMERT, L-H CHANG, A.T. MATSUDA, et al.** – A study of barium strontium titanate thin films for use in bypass capacitors – *J. Mater. Res.* – Vol : 13 – No : 1 – Jan 1998 – pp 197-204
- [5] **L. EYRAUD** – Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité – Paris : Gauthier-Villars : 1967
- [6] **P.K. SINGH, S. COCHRANE, W.-TU. LIU, et al.** – High-frequency response of capacitors fabricated from fine grain BaTiO<sub>3</sub> thin films – *Appl. Phys. Lett.* 66 – Jun 1995 – pp 3683-3685
- [7] **Y. YONEDA, K. SAKAUE and H. TERAUCHI** – Dielectric investigation of BaTiO<sub>3</sub> thin film capacitor – *Jpn. J. Appl. Phys.* – Vol : 39 – Aug 2000 – pp 4839-4842
- [8] **J.L. REHSPRI NGER** – Préparation de titanate de baryum pour céramiques multicouches - Th. : science : Strasbourg : 1986
- [9] **M.J. DALBERTH, R.E. STAUBER, J.C. PRICE, et al.** – Improved low frequency and microwave dielectric response in strontium titanate thin films grown by pulsed laser ablation – *Appl. Phys. Lett.* 72 – Jan 1998 – pp 507-509
- [10] **A. WALKENHORST, C. DOUGHTY, X.X. XI, et al.** – Dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub> thin films used in high T<sub>C</sub> superconducting field-effect devices – *Appl. Phys. Lett.* 60 – Apr 1992 - pp 1744-1746
- [11] **D. ROY and S.B. KRUPANIDHI** – Excimer laser ablated barium strontium titanate thin films for dynamic random access memory applications – *Appl. Phys. Lett.* 62 – Mar 1993 – pp 1056-1058
- [12] **J.S. HORWITZ, J.M. POND, B. TADAYAN, et al.** – Sr<sub>x</sub>Ba<sub>(1-x)</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for active microwave applications – *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – Vol : 361 – pp 515-520
- [13] **N.J. WU, H. LIN, K. XIE, et al.** – A comparison study of (100) and (110) Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> epitaxial thin films grown on superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin film substrates – *Physica C* 232 – 1994 – pp 151-157
- [14] **GALASSO** – Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds (First edition) – Pergamon Press Inc. : 1969 – Vol. 5
- [15] **A. RICHARDT et A.M. DURAND** – Le vide : les couches minces, les couches dures – Paris : In Fine : 1994
- [16] **R.J. CAVA** – Dielectric materials for applications in microwave communications – *J. Mater. Chem.* 11 – 2001 – pp 54-62
- [17] **T.M. SHAW, Z. SUO, M.HUANG, et al.** – The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films – *Appl. Phys. Lett.* – Vol. 75 – N° 14 – Oct. 1999 – pp 2129-2131
- [18] **A. KOZYREV, A. IVANOV, V. KEIS, et al.** – Ferroelectric films : nonlinear properties and applications in microwave devices – *IEEE – session WEIF* 54 – 1998 – pp 985-988
- [19] **Y.A. BOIKOV, Z.G. IVANOV, A.N. KISELEV, et al.** – Epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.8</sub>/Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> heterostructures on silicon-on-sapphire for tunable microwave components – *J. Appl. Phys.* 78 – Oct. 1995 – pp 4591-4595
- [20] **F. DE FLAVIIS, N. G. ALEXOPOULOS** – Thin ceramic ferroelectric phase shifter for steerable microstrip patch antenna array – 28<sup>th</sup> European Microwave Conference Amsterdam – 1998 – pp 678-683

- [21] **C.E. MOROSANU** – Thin films by Chemical Vapour Deposition – *Amsterdam / Oxford / New York / Tokyo – Elsevier – 1990*
- [22] **M. SCHUMACHER, J. LINDNER, P. STRZYZEWSKI, et al.** – MOCVD Processed Ceramic Thin Film Layers for Future Memory Applications – *Semiconductor fabtech – Edition n° 11 – Jun 1999 – pp 227-230*
- [23] **S.M. BILODEAU, R. CARL, P. VAN BUSKIRK, et al.** – MOCVD BaSrTiO<sub>3</sub> for 1-GBIT DRAMs – *Solide state technol. 7 – Vol : 40 – Jul 1997*
- [24] **S.H. HONG, S.K. RIM, I.M. LEE, et al.** – Decomposition behaviors of bis(*N*-alkoxy-*p*-ketoiminate) titanium complexes in the depositions of titanium oxide and barium strontium titanate films – *Thin Solid Films – Vol. 409 – Apr 2002 – pp 82-87*
- [25] **L.C. KLEIN** – Sol-gel technology for thin film, fiber, preform, electronic and speciality form – Park ridge, New Jersey : Nuyes publications : 1988
- [26] **N.V. GIRIDHARAN, R. JAYAVEL, P. RAMASAMY** – Structural, Morphological and Electrical Studies on Barium Strontium Titanate Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique – *Cryst. Res. Technol. – Vol : 36 – 2001 – pp 65-72*
- [27] **F.M. PONTES, E. LONGO, E.R. LEITE, et al.** – Study of the dielectric and ferroelectric properties of chemical processed Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films – *Thin solid films 386 – 2001 – pp 91-98*
- [28] **W. WU, D. PENG, Y. DING, et al.** – Dielectric tunable properties of (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films on LaAlO<sub>3</sub> substrate – *Materials Science in Semiconductor Processing – Vol : 4 – Issue 6 – Dec 2001 – pp 673-678*
- [29] **F. WANG, A. UUSIMAKI, S. LEPPAVUORI, et al.** – Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric film prepared with the sol-gel process and its dielectric performance in planar capacitor structure – *J. Mater. Res., Vol. 13, No 5 – May 1998 – pp 1243-1248*
- [30] **E. DIEN** – Elaboration par voie chimique et caractérisations physiques de films minces à base de matériaux ferroélectriques du type Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> – *Th : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface : Limoges : 1999*
- [31] **A. RICHARDT et A.M. DURAND** – La pratique du vide et des dépôts de couches minces – *Paris : In Fine : 1995*
- [32] **K. ABE and S. KOMATSU** – Thickness dependence of induced ferroelectricity in epitaxially grown Ba<sub>0.44</sub>Sr<sub>0.56</sub>TiO<sub>3</sub> thin films – *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – Vol : 361 – 1995 – pp 465-469*
- [33] **B. PANDA, G.D. NIGAM and S.K. RAY** – Thickness dependence of dielectric constant in barium strontium titanate thin films – *Indian Journal of Pure and Applied Physics – Vol : 37 – Apr 1999 – pp 318-320*
- [34] **W. ZHANG, Z. XU, C. WANG et al.** – Self-buffered Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> films by sol-gel and RF magnetron sputtering method – *Materials Research Bulletin 38 – 2003 – pp 133-139*
- [35] **E.J. CUKAUSKAS, S.W. KIRCHOEFER, W. CHANG** – Morphology and dielectric properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films on annealed (100) MgO – *Journal of Crystal Growth 236 – 2002 – pp 239-247*
- [36] **C.B. SAMANTARAY, A. DHAR, M.L. MUKHERJEE, et al.** – RF magnetron sputtered high-k barium strontium titanate thin films on magnetoresistive La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> electrode – *Materials Science and Engineering B88 – 2002 – pp 14-17*
- [37] **C.M. WU, T.B. WU** – Low temperature deposition of Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>TiO<sub>3</sub> thin films on LaNiO<sub>3</sub>-buffered electrode by rf magnetron sputtering – *Materials Letters 33 – 1997 – pp 97-100*
- [38] **M. SIMEONI** – Conception, réalisation et test de nouvelles topologies de résonateurs et filtres microondes – *Th : Electroniques des Hautes Fréquences et Optoélectronique : Limoges : 2002*

- [39] **A. OUTZOURHIT, J.U. TREFNY, T. KITO, et al.** – Fabrication and characterization of  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  tunable thin film capacitors – *Thin solid films* 259 – 1995 – pp 218-224
- [40] **D. BOURSE** – Modélisation électromagnétique de structures planaires pour filtrage microonde – *Th : Communications Optiques et Microondes : Limoges : 1997*
- [41] **J. SOK, J.S. LEE and E.H. LEE** – Tunability and loss tangent of ferroelectric  $SrTiO_3$  films in  $YBa_2Cu_3O_y$  superconducting resonator – *Supercond. Sci. Technol.* 11 – 1998 – pp 875-879
- [42] **A. KOZYREV, A. IVANOV, T. SAMOILOVA, et al.** – Nonlinear response and power handling capability of ferroelectric  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  film capacitors and tunable microwave devices – *J. Appl. Phys.* – Vol : 88 – N° 9 – Nov 2000 – pp 5334-5342
- [43] **P.K. PETROV and N.McN. ALFORD** – Tunable dielectric resonator with ferroelectric element – *Electronic letters* – Vol : 37 – N° 17 – Aug 2001 – pp 1066-1067
- [44] **A.T. FINDIKOGLU, Q.X. JIA, X.D. WU, et al.** – Tunable and adaptive bandpass filter using a nonlinear dielectric thin film of  $SrTiO_3$  – *Appl. Phys. Lett.* 68 (12) – Mar 1996 – pp 1651-1653
- [45] **G. SUBRAMANYAM, F.W. VAN KEULS and F.A. MIRANDA** – A K-Band-Frequency Agile Microstrip Bandpass Filter Using a Thin-Film HTS/Ferroelectric/Dielectric Multilayer Configuration – *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* – Vol : 48 – N° 4 – Apr 2000 – pp 525-530



**CHAPITRE II :**  
**DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX D'ELABORATION**  
**ET DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES**  
**DE TITANATE DE BARYUM ET DE STRONTIUM**



Dans la précédente partie, nous avons explicité le choix du titanate de baryum et de strontium, ainsi que les raisons qui nous ont poussés à le déposer en couches minces au moyen de la technique d'ablation laser. Le principe de cette méthode de dépôt a été brièvement rappelé mais nécessite des explications plus précises quant aux différents éléments qui composent le dispositif expérimental et les différentes étapes de la réalisation d'un film. Cela fera l'objet des deux premières parties de ce chapitre, où seront détaillés : le laser utilisé, l'enceinte de dépôt, le groupe de pompage et la technique permettant d'évaluer la fluence laser ; puis le déroulement précis de chaque expérimentation, du nettoyage des substrats à la formation du film de BST.

Ensuite, nous aborderons les divers moyens de caractérisation permettant de déterminer les propriétés des couches, à savoir : leur épaisseur par profilométrie, leur structure cristalline et leur microstructure par diffraction des rayons X, leur morphologie par microscopie électronique à balayage, leur composition par spectroscopie en dispersion en énergie des rayons X et spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford et enfin, leurs propriétés diélectriques par une méthode de mesure en cavité résonnante.

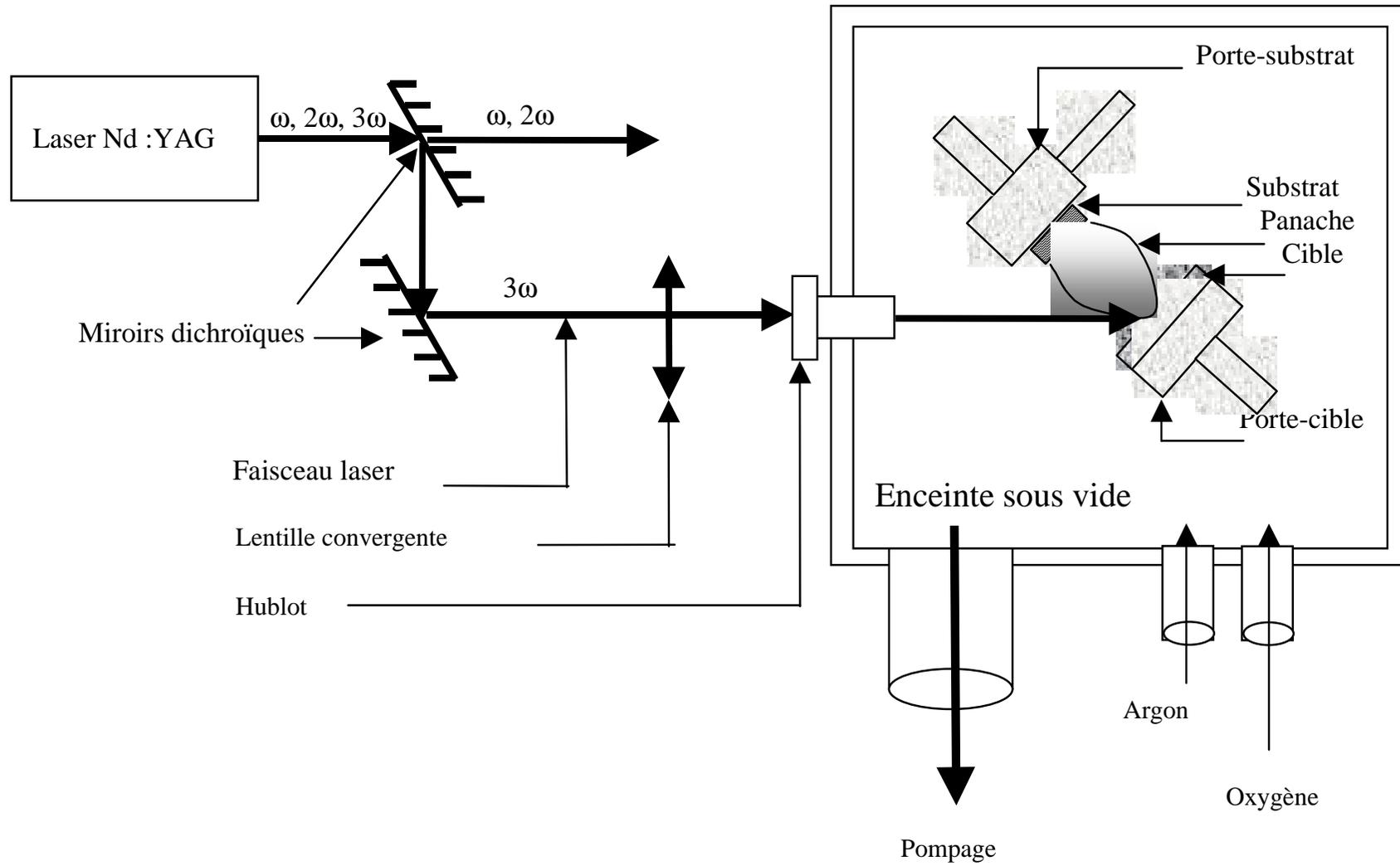
## **II.1. Dispositif expérimental d'ablation laser**

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé sur la **figure II.1**. Il est composé essentiellement d'un laser et d'une enceinte de dépôt sous vide reliée à un groupe de pompage. Chacun de ces éléments va être détaillé dans la suite de ce chapitre.

### II.1.a. Le laser

Le laser utilisé est un laser pulsé Nd : YAG de type YG 481 provenant de la société QUANTEL. L'émission laser se fait à une longueur d'onde de 1064 nm.

L'action du faisceau laser sur la cible doit se traduire par une vaporisation quasi-congruente de ses différents éléments, c'est à dire que la composition chimique du matériau éjecté doit être identique à celle de la cible et donc que le phénomène d'ablation ne doit pas induire de ségrégation. Il est couramment admis dans la littérature que ce phénomène est d'autant plus effectif que la longueur d'onde ( $\lambda$ ) du laser est courte, et donc que l'énergie E des photons est grande [1].



**Figure II-1 :**  
**Dispositif expérimental d'ablation laser.**

Pour cette raison, nous avons ajouté à notre dispositif un doubleur et un tripleur de fréquence qui permettent d'obtenir en sortie les trois longueurs d'onde suivantes : 1064 nm, 532 nm et 355 nm. Les caractéristiques en énergie du laser correspondant à ces trois longueurs d'onde sont données dans le **tableau II.1**.

Longueur d'onde (nm)	1064	532	355
Energie / impulsion (mJ)	850	350	130

**Tableau II-1 :**  
**Caractéristiques en énergie du laser.**

En sortie du tripleur, le faisceau laser est filtré par deux miroirs dichroïques qui permettent de sélectionner la longueur d'onde la plus courte, à savoir 355 nm. A cette longueur d'onde de fonctionnement, l'énergie par impulsion obtenue est voisine de 130 mJ pour une durée d'impulsion de 11 ns et une fréquence de 10 Hz.

Enfin, le faisceau est focalisé par une lentille convergente en silice de 500 mm de focale avant de pénétrer dans l'enceinte de dépôt à travers un hublot et d'irradier la cible avec un angle de 45°. La connaissance de l'énergie par impulsion du laser et de sa surface d'impact sur la cible va nous permettre de déterminer la fluence laser.

#### II.1.b. Evaluation de la fluence

Cette grandeur correspond à l'énergie reçue par unité de surface irradiée et se traduit par la formule :  $F = \frac{E}{S}$

- où F est la fluence exprimée en J / cm<sup>2</sup>,
- E est l'énergie par impulsion du laser après déduction des pertes occasionnées par la traversée des différentes optiques (miroirs, lentille et hublot),
- S est la surface d'impact sur la cible.

La mesure de l'énergie par impulsion du laser est effectuée au moyen d'un calorimètre SCIENTECH de type 373 muni d'un capteur thermique de 40 mm de diamètre.

La surface irradiée est déterminée à partir de l'impact gravé par le faisceau laser dans un film de polyméthylméthacrylate (P.M.M.A.) de quelques dizaines de micromètres

d'épaisseur, déposé à la tournette sur un substrat de silicium. Sous l'action du laser, le polymère est instantanément gravé et la taille de l'impact est représentative de celle du faisceau laser au niveau de la cible. L'incidence du faisceau sur la cible faisant un angle de 45°, la surface irradiée est de forme elliptique. La mesure de cette surface est estimée en mesurant les deux axes de l'ellipse observée à l'aide d'un microscope optique.

Bien que discutable (non prise en compte de la structure modale du faisceau, des effets du plasma et de la distribution énergétique du faisceau), cette méthode permet une approximation rapide de la fluence sur la cible et surtout une comparaison des différentes expériences entre elles.

### II.1.c. L'enceinte de dépôt

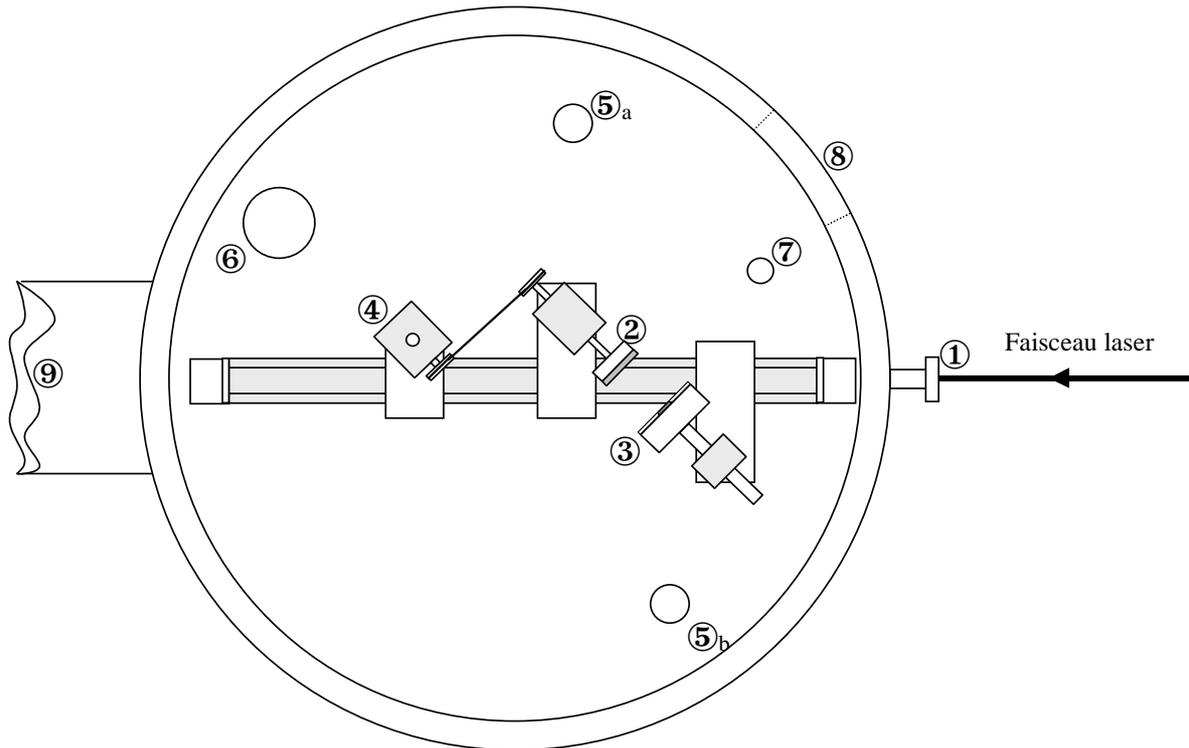
La **figure II.2** offre une vue de dessus générale de l'installation des divers éléments à l'intérieur de l'enceinte. Celle-ci est en fait constituée d'un cylindre en acier inoxydable de 600 mm de diamètre intérieur et de 300 mm de hauteur. Elle est fermée à chaque extrémité par une platine en duralumin. Elle comporte deux hublots (un sur la paroi latérale, l'autre sur la platine supérieure) qui permettent une bonne visualisation de l'intérieur de l'enceinte et en particulier de la zone d'interaction laser / cible. Elle est reliée à un système de pompage qui sera détaillé dans le paragraphe suivant.

A l'intérieur de l'enceinte, est fixé le porte-cible muni d'un système de rotation motorisé permettant de renouveler la surface d'impact de la cible rencontrée par le faisceau laser à chaque impulsion.

En regard du porte-cible, se trouve le porte-substrat offrant un degré de liberté en translation dans le plan horizontal permettant de faire varier la distance cible-substrat. Le porte-substrat est équipé d'un élément chauffant (composé d'un enroulement résistif inséré dans une plaque en acier réfractaire) qui permet d'atteindre une température de 850°C. Un thermocouple de type K, fixé à l'arrière au centre du porte-substrat, donne une indication sur la température.

Plus récemment (dernier trimestre 2002), un système de moteurs permettant des déplacements horizontaux et verticaux du porte-substrat est venu s'ajouter dans l'enceinte, offrant la possibilité de déposer des matériaux uniformément sur de plus grandes surfaces (50 x 50 mm<sup>2</sup> au lieu de 5 x 5 mm<sup>2</sup>).

Enfin, deux arrivées de gaz permettent d'introduire de l'argon et de l'oxygène dans l'enceinte.



- |   |   |
|---|---|
| ① : Hublot d'entrée du faisceau laser         | ⑥ : Orifice de la pompe primaire utilisée en phase de dépôt |
| ② : Porte-cible                               | ⑦ : Accès à la jauge capacitive type 'Baratron'             |
| ③ : Porte-substrat chauffant                  | ⑧ : Hublot de visualisation – paroi latérale                |
| ④ : Moteur d'entraînement de la cible         | ⑨ : Orifice du pompage                                      |
| ⑤a et ⑤b : Arrivées de gaz (argon et oxygène) |   |

**Figure II-2 :**  
**Vue de dessus de l'enceinte et des éléments la composant.**

Nous allons maintenant passer en revue les différents éléments constituant le groupe de pompage.

#### II.1.d. Le groupe de pompage

L'enceinte est mise sous vide au moyen d'un groupe de pompage composé d'une pompe à palettes ALCATEL de type 2033, de débit  $9,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et d'une pompe à diffusion d'huile, ALCATEL, de type 6250 dont la vitesse de pompage est de  $3,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

La pression dans l'enceinte est mesurée à l'aide de deux jauges :

- une jauge PIRANI API 122 qui mesure la pression dans la gamme  $10^2 / 10^{-4}$

Torr ;

- un manomètre PENNING ACF 101 qui permet de contrôler la pression en vide secondaire jusqu'à des pressions de l'ordre de  $10^{-7}$  Torr.

Ce groupe de pompage permet d'obtenir, en utilisation normale, un vide limite de  $2.10^{-6}$  Torr en dix heures environ.

Durant la phase de dépôt une seconde pompe à palettes munie d'une huile spécifique à une utilisation en présence d'oxygène est mise en fonctionnement. Elle est reliée à une jauge capacitive MKS BARATRON 220 B dont la gamme de fonctionnement va de 1 à  $10^{-4}$  Torr.

Etant désormais familiarisés avec le dispositif d'ablation laser et tous les éléments qui le composent, nous allons maintenant nous attacher à décrire les procédures expérimentales concernant la fabrication des cibles utilisées lors des dépôts et le déroulement précis des expérimentations.

## II.2. Procédures de réalisation

### II.2.a. Fabrication des cibles de BST

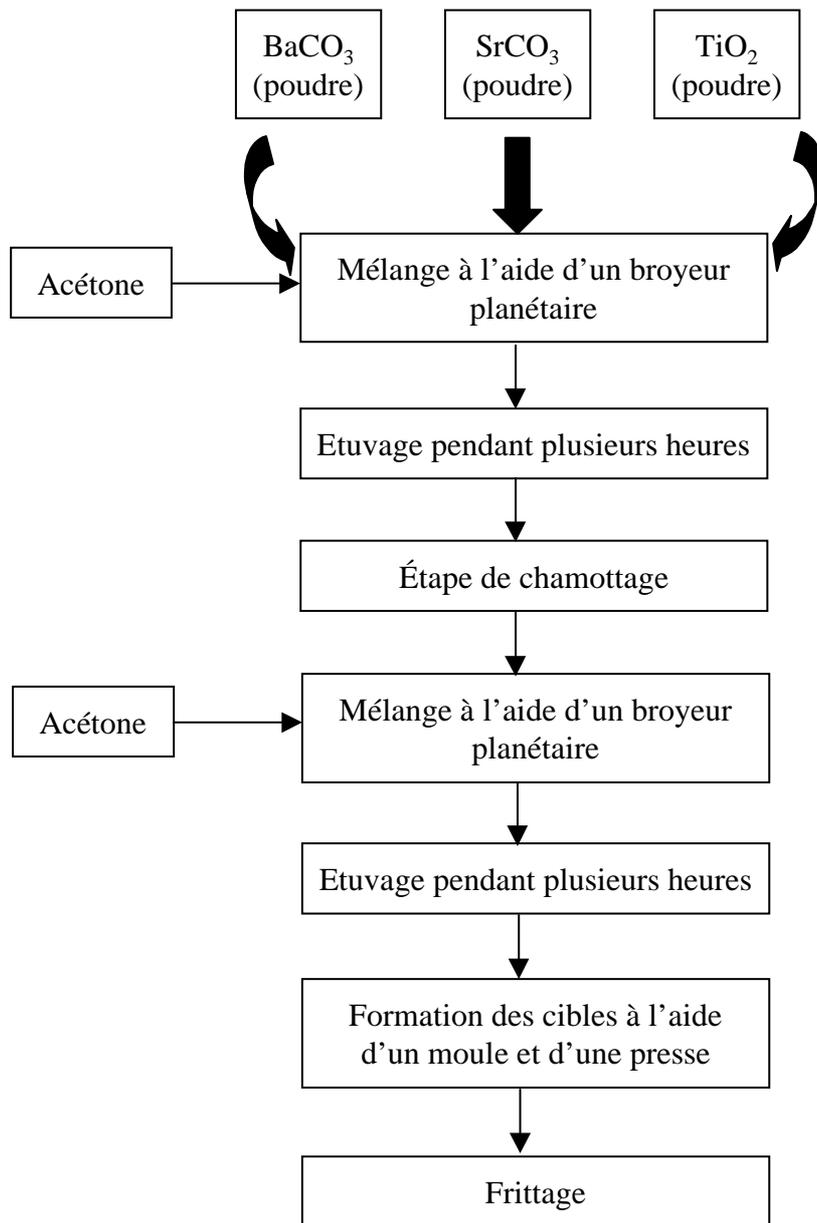
Les cibles de BST sont réalisées au laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (S.P.C.T.S.) de l'Université de Limoges avec l'aide du Professeur J.P. Mercurio. L'organigramme de la **figure II.3** présente les différentes phases de la fabrication des cibles.

Les matériaux de départ entrant dans la constitution des cibles de BST sont :

- le carbonate de baryum :  $BaCO_3$ ,
- le carbonate de strontium :  $SrCO_3$ ,
- l'oxyde de titane :  $TiO_2$ .

Ces trois composés se présentent sous la forme de poudres qui sont mélangées en respectant les proportions précises de chaque élément conduisant à l'obtention de la cible de la composition souhaitée, à savoir : x moles de strontium pour (1 - x) moles de baryum et une mole de titane.

Pour obtenir un mélange homogène, les poudres de départ sont diluées avec un peu d'acétone puis introduites dans un broyeur planétaire pendant quelques dizaines de minutes. Le mélange est ensuite séché dans une étuve pendant plusieurs heures.



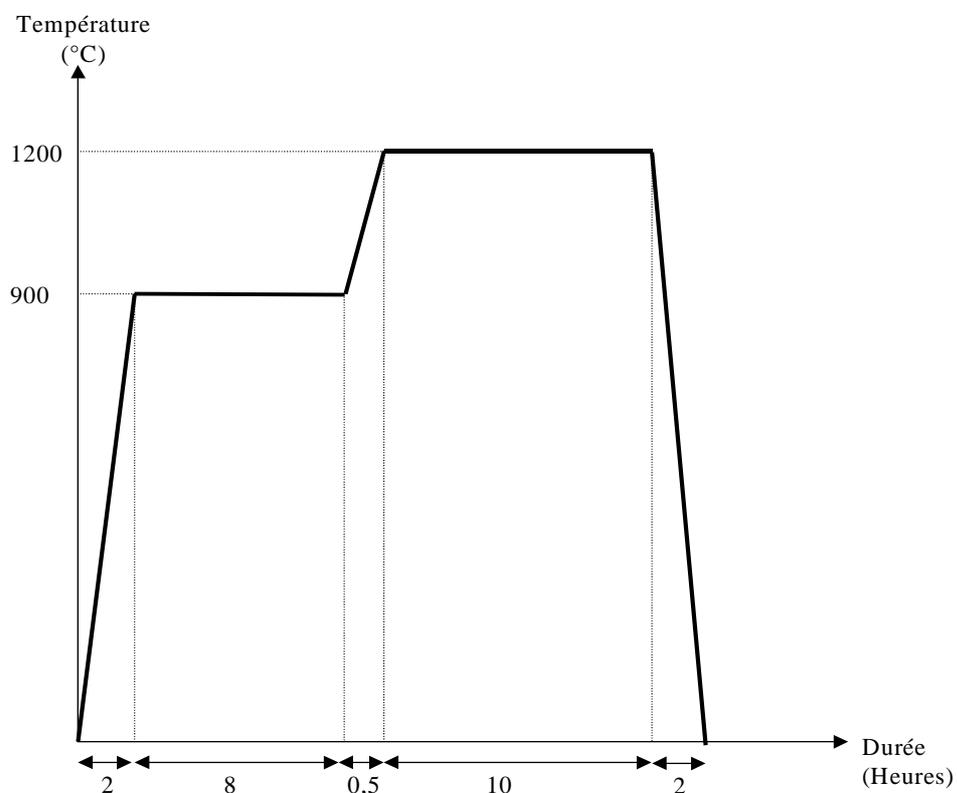
**Figure II-3 :**  
**Étapes de fabrication des cibles de BST.**

Vient ensuite l'étape de chamottage qui va permettre d'éliminer les carbonates présents dans le mélange. Cela consiste à faire subir à ce dernier un cycle thermique d'une vingtaine d'heures avec une montée à haute température (deux paliers sont nécessaires : l'un à 900°C, l'autre à 1200°C).

Une nouvelle phase de broyage et de mélange identique à la précédente suivie d'une période de séchage dans une étuve sont nécessaires pour affiner la poudre.

Le stade suivant correspond à la formation de pastilles de BST au moyen d'un moule en acier, dans lequel est introduite la poudre, et d'une presse. Les pastilles obtenues à la sortie du moule, sont de forme cylindrique, de diamètre 20 mm et de quelques millimètres d'épaisseur.

Enfin, vient l'étape de frittage qui consiste, une fois de plus, à faire subir un cycle thermique aux pastilles de BST. La **figure II.4** montre le cycle thermique utilisé pour fritter nos cibles de BST. A l'issue de cette étape, les pastilles sont légèrement plus petites que précédemment puisque plus denses et aussi beaucoup moins fragiles. Les densités relatives obtenues de manière générale sont de l'ordre de 0,9.



**Figure II-4 :**  
**Cycle thermique de frittage des cibles de BST.**

Les cibles étant désormais réalisées, nous pouvons procéder à la réalisation des films dont le déroulement est le suivant.

## II.2.b. Déroulement des expérimentations

### II.2.b.a. Nettoyage des substrats

Avant introduction dans l'enceinte de dépôt, chaque substrat (quelle que soit sa nature, cf paragraphe III.1.b.a) est nettoyé suivant une procédure établie et invariable qui permet d'éliminer l'essentiel des pollutions de surface (graisses, poussières, etc.), et qui est constituée de trois bains successifs respectivement :

- de trichloroéthylène,
- d'acétone,
- d'alcool.

Les substrats sont ensuite séchés et nettoyés avec du papier optique afin d'éliminer l'essentiel des poussières.

Régulièrement, l'état de surface des substrats est observé au microscope optique afin de vérifier l'absence de pollution. Il est à noter que certains substrats présentent des imperfections de surface dues vraisemblablement à des défauts de polissage.

Le substrat est ensuite positionné sur le porte-substrat où il est maintenu par deux pattes en acier inoxydable dont une est pourvue d'un décrochement permettant d'obtenir une marche sur le dépôt qui nous permettra par la suite d'en mesurer son épaisseur (paragraphe II.3.a).

Le porte-substrat est alors introduit dans l'enceinte et plaqué sur l'élément chauffant. L'ensemble supportant l'élément chauffant permet un ajustement de la distance cible / substrat allant de 2 à 6 cm.

L'enceinte est alors refermée puis mise sous vide jusqu'à une pression de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  Pa.

### II.2.b.b. Réalisation des dépôts

La réalisation d'un dépôt se décompose en plusieurs étapes :

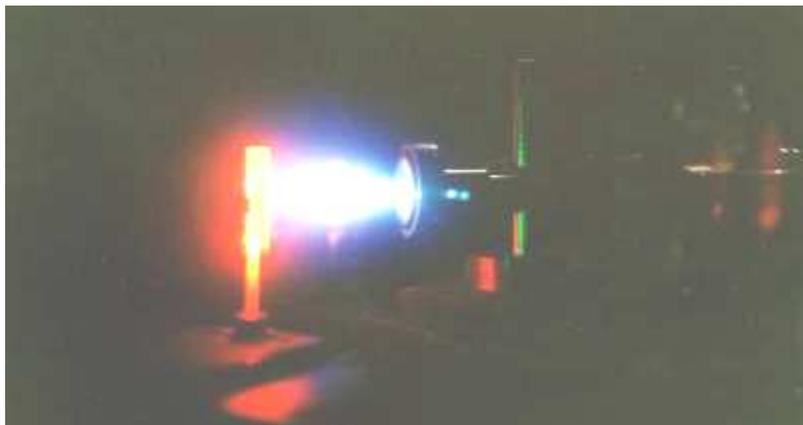
- mise sous tension de l'élément chauffant et du laser,
- introduction de l'oxygène dans l'enceinte de dépôt,
- phase de dépôt,
- refroidissement.

La première étape concerne le chauffage du substrat, assuré par l'élément chauffant décrit précédemment. La montée en température est asservie au moyen d'un régulateur de marque VULCANIC du type 30880. Cette étape nécessite entre une et deux heures selon la température souhaitée. Parallèlement, le laser est mis en route pendant une heure environ (le

faisceau étant bloqué avant son entrée dans l'enceinte) afin de stabiliser son énergie par impulsion.

La deuxième étape consiste à introduire l'oxygène dans l'enceinte de dépôt. Pour cela, le groupe de pompage principal est coupé et la pompe auxiliaire est mise en marche : elle permet un renouvellement du gaz dans l'enceinte. L'introduction de l'oxygène est alors effectuée jusqu'à la pression nécessaire (cf paragraphe IIIA.2.c) par l'intermédiaire d'une vanne. Puis on ajuste le débit d'entrée du gaz afin d'obtenir une pression constante. Cette étape est rapide et nécessite une dizaine de minutes environ.

Une fois la température du substrat et la pression d'oxygène stabilisées, le faisceau laser est envoyé sur la cible avec un taux de répétition de 10 Hz, et le dépôt commence. Le panache créé lors de l'interaction laser / cible mesure 3 à 4 cm de long. Il est constitué d'une tache brillante au niveau de la cible, entourée d'un halo de couleur bleue (**figure II.5**).



**Figure II-5 :**

**Panache créé par l'interaction du faisceau laser et de la cible lors d'un dépôt.**

Ses caractéristiques (forme, couleur, dimensions et intensité) dépendent de la fluence et de la pression régnant dans l'enceinte et de la nature du gaz introduit. Durant cette phase de dépôt, l'énergie du laser est régulièrement vérifiée et réajustée, si besoin est, au moyen du doubleur et du tripleur de fréquence (qui permettent de faire varier la longueur d'onde, et ainsi l'énergie par impulsion selon le **tableau II.1**). Cela implique l'arrêt du processus d'ablation pendant quelques secondes et peut nuire à la qualité du dépôt mais dans des proportions moindres qu'une baisse importante de la fluence : c'est pourquoi cette mesure est effectuée systématiquement et à intervalles réguliers et identiques d'un dépôt à un autre. La durée du

dépôt varie de quelques minutes à quelques heures selon l'épaisseur souhaitée et les paramètres de dépôts choisis.

Enfin, la dernière étape d'une expérimentation concerne le refroidissement sous oxygène des échantillons. A la fin du dépôt, le faisceau laser est stoppé et l'enceinte est isolée de tout pompage. L'oxygène est introduit dans l'enceinte jusqu'à la pression atmosphérique, puis le chauffage du substrat est arrêté. L'échantillon refroidit naturellement jusqu'à la température ambiante en deux heures environ.

Chaque échantillon est caractérisé par différents moyens, à savoir : la profilométrie, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie par dispersion en énergie des rayons X et la spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford pour certains dépôts, et enfin, la mesure en cavité résonnante. Nous allons détailler ces moyens expérimentaux de caractérisation dans les prochains paragraphes.

## **II.3. Moyens de caractérisation**

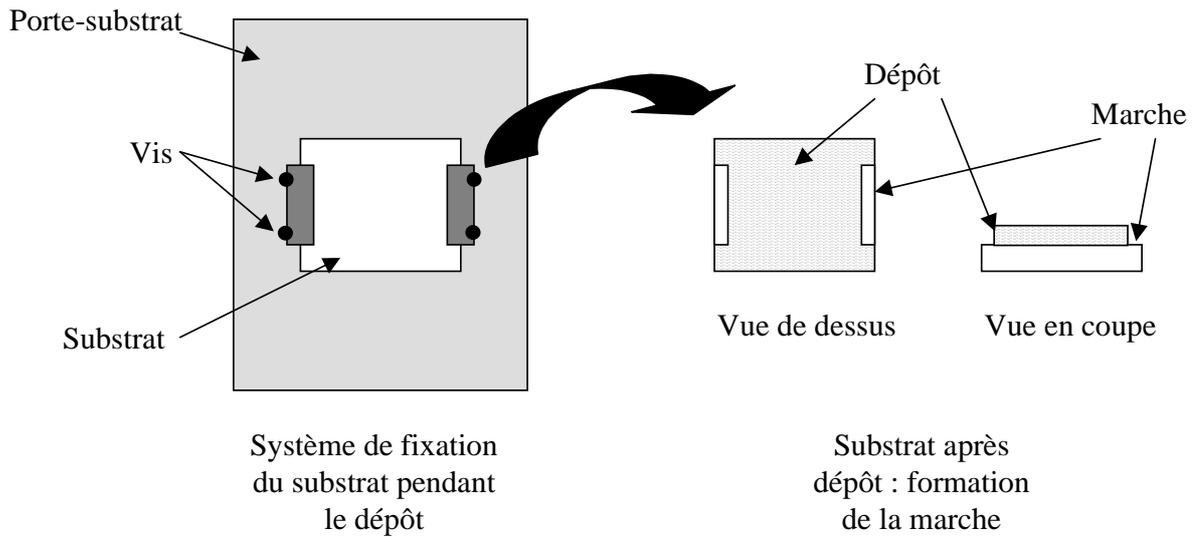
### **II.3.a. La profilométrie**

L'épaisseur des dépôts est mesurée à l'aide d'un profilomètre DEKTAK II A.

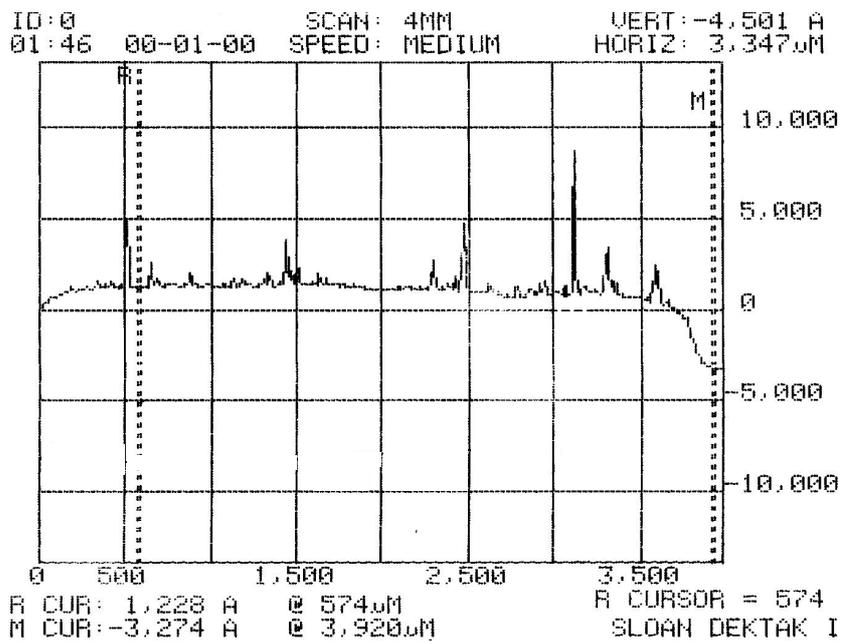
L'échantillon se déplace sous un stylet à pointe diamantée dont les translations verticales traduisant le profil du dépôt sont transformées en tensions électriques à l'aide d'un transformateur différentiel. Un convertisseur analogique / numérique permet de stocker les résultats obtenus sous forme numérique. Les informations enregistrées peuvent être visualisées sur un écran vidéo, traitées, puis, imprimées sur papier thermique. Cet appareil permet de mesurer des hauteurs de relief allant de 0,5 nm à 65  $\mu\text{m}$  avec une résolution verticale de 0,5 nm, pour une longueur de balayage de 50  $\mu\text{m}$  à 30 mm.

La mesure de l'épaisseur des dépôts par cette méthode nécessite la réalisation d'une marche sur l'échantillon pendant la phase de dépôt (**figure II.6**). Celle-ci est réalisée au moyen d'un cache qui permet de protéger une partie du substrat. La mesure de l'épaisseur se fait donc en mesurant la hauteur de la marche obtenue après dépôt. Il est important de noter que cet appareil permet de plus de mesurer la rugosité de surface des films étudiés.

Un exemple de spectre obtenu par profilométrie sur un dépôt de BST réalisé sur un substrat de MgO est donné **figure II.7**.



**Figure II-6:**  
**Réalisation d'une marche pour mesurer l'épaisseur du dépôt.**



**Figure II-7 :**  
**Profil d'un dépôt (d'épaisseur 0,7 μm) par profilométrie.**

### II.3.b. La diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer d'une part la nature et l'organisation des phases

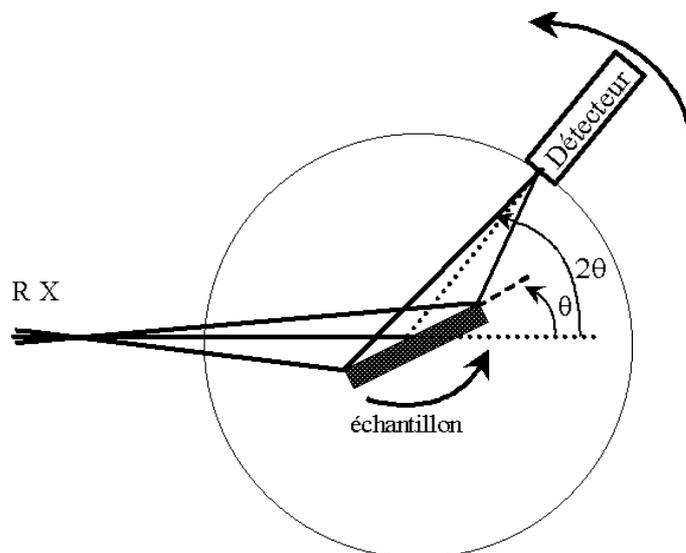
cristallines présentes au sein d'un matériau, d'autre part, d'obtenir des informations sur sa microstructure.

De manière générale, le principe de l'analyse est le suivant : l'échantillon à caractériser est irradié par un faisceau de rayons X. Si l'échantillon est cristallisé, il émet alors des ondes diffractées dont la distribution spatiale d'intensité renseigne sur la structure du matériau étudié [2].

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées au moyen de deux diffractomètres différents. L'un, pour une première approche, permet de mettre en évidence l'orientation cristallographique d'une couche en mode symétrique ; le deuxième, plus adapté à l'étude de films, permet de déterminer les caractéristiques microstructurales du matériau étudié.

#### II.3.b.a. Le montage Bragg-Brentano $\theta, 2\theta$ [2]

Le dispositif utilisé est un diffractomètre SIEMENS D 5000 de géométrie Bragg-Brentano représenté sur la **figure II.8**. Ce montage a servi à réaliser des caractérisations préliminaires de nos couches de BST afin d'observer une éventuelle orientation préférentielle.



**Figure II-8 :**  
**Diffractomètre en configuration de Bragg-Brentano.**

Il est composé d'une source de rayons X utilisant une anticathode de cuivre et émettant un faisceau de rayons X divergent, d'un monochromateur arrière en graphite permettant l'élimination de la radiation  $K\beta$  (de longueur d'onde  $\lambda = 0,13922$  nm) du cuivre

(mais ne permettant pas de séparer la raie  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 0,15406$  nm) de la raie  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 0,15444$  nm)), et d'un détecteur permettant de recueillir les rayons diffractés par l'échantillon. La source et le détecteur sont situés sur un cercle centré sur l'échantillon, appelé cercle goniométrique. La source est fixe, alors que l'échantillon et le détecteur se déplacent aux vitesses angulaires respectives  $\omega$  et  $2\omega$ . Ainsi, le détecteur, placé à un angle  $2\theta$  ( $\theta$  étant l'angle de Bragg), enregistre les raies de diffraction obtenues sous un angle d'incidence égal à  $\theta$ . Pour caractériser nos dépôts, le détecteur effectue une rotation de  $75^\circ$  (entre  $15^\circ$  et  $90^\circ$ ).

Les différentes familles de plans qui diffractent sont repérées par les angles  $\theta$  et elles sont identifiées au moyen des fiches du Joint Committee on Powder Diffraction Standard (J.C.P.D.S.) du BST. Ces fiches donnent les valeurs des angles  $\theta$  en fonction des indices de Miller ( $h, k, l$ ) correspondant à chaque famille de plans, obtenues au moyen de la loi de Bragg :

$$n \times \lambda = 2 \times d_{hkl} \times \sin \theta$$

- où
- $\theta$  est l'angle de diffraction,
  - $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,
  - $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices  $h, k, l$ ,
  - $n$  est un entier.

L'avantage de ce dispositif est que le volume de l'échantillon irradié par le faisceau de rayons X reste constant quel que soit l'angle d'incidence  $\theta$ . Ainsi, les intensités diffractées des différentes raies du diagramme sont directement comparables. Cet appareil est donc tout à fait adapté à l'étude d'échantillons polycristallins.

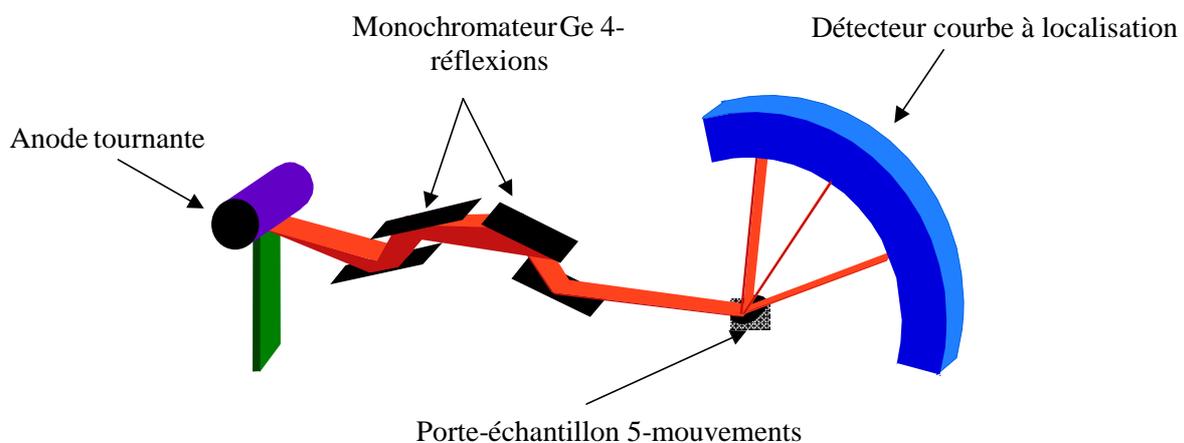
Cependant, ce type de montage présente un inconvénient. Il a été montré que la profondeur d'analyse varie avec l'angle de diffraction. L'échantillon doit donc être parfaitement homogène en épaisseur pour obtenir un diagramme exploitable. De plus, l'utilisation de ce montage n'est pas recommandée lorsque l'échantillon étudié est une couche d'épaisseur suffisamment faible pour être traversée par le faisceau de rayons X ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ).

Le montage de Bragg-Brentano qui vient d'être décrit est couramment utilisé pour l'étude des couches minces polycristallines plus ou moins fortement texturées, même si son utilisation, dans ce cas-là, nécessite des temps d'acquisition importants. Cependant, il est bien moins adapté au cas des couches minces épitaxiées qui nécessite, en plus des temps d'acquisition longs, un système de positionnement très précis de l'échantillon. Pour ces

raisons, nous avons donc utilisé un autre type de diffractomètre présenté dans le paragraphe suivant.

### II.3.b.b. Dispositif de mesure de l'orientation cristallographique et de caractérisations microstructurales [2, 3]

Le dispositif de diffraction des rayons X utilisé est un montage prototype développé au sein du laboratoire de Sciences et Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (S.P.C.T.S.) par Mr R. Guinebretière. La **figure II.9** propose un schéma de ce montage.



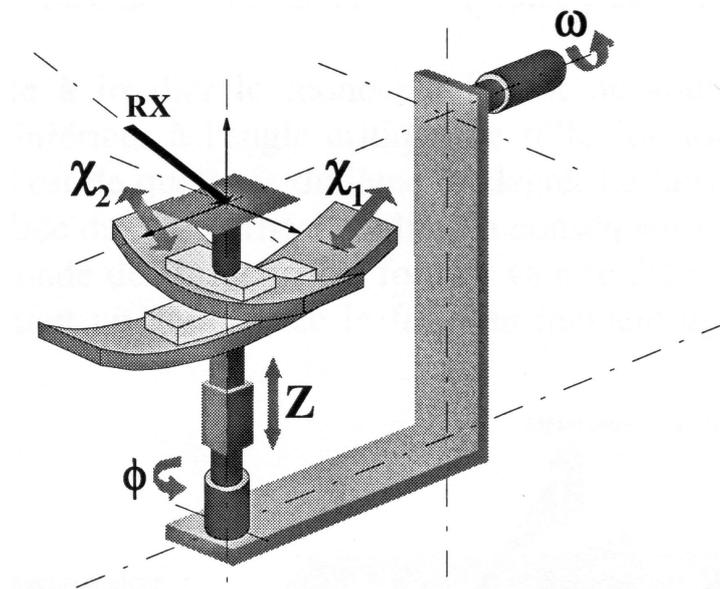
**Figure II-9 :**  
**Montage prototype de diffraction des rayons X.**

La source de rayons X est un générateur à anode tournante utilisant une anticathode de cuivre. Un monochromateur à quatre réflexions sur des monocristaux plans de germanium est placé entre la source et l'échantillon. Il permet de sélectionner la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre et d'obtenir un faisceau parallèle et monochromatique.

Le faisceau irradie l'échantillon placé sur un porte-échantillon de grande précision (millième de degré) comportant cinq axes (**figure II.10**).

Ce porte échantillon est placé sur une équerre équipée d'une rotation  $\omega$  permettant de définir l'angle d'incidence. Une deuxième rotation,  $\phi$ , d'axe perpendiculaire au plan de l'échantillon, lui est superposée ; sur cette dernière, est montée une translation en z permettant d'amener l'échantillon sur l'axe du montage. Enfin, deux berceaux  $\chi_1$  et  $\chi_2$  permettent d'amener n'importe quelle famille de plans perpendiculaire à l'axe  $\phi$  [3, 4]. Ce porte

échantillon est idéal puisqu'il permet de mettre n'importe quelle famille de plans en position de Bragg.



**Figure II-10 :**  
**Schéma du porte-échantillon.**

Lorsque le film à étudier est fixé sur le porte-échantillon, des réglages sont nécessaires pour orienter la normale à la couche parallèlement à l'axe de rotation  $\phi$  (ainsi, lorsqu'une rotation en  $\phi$  est opérée, l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon reste fixe). Le réglage est en général réalisé sur les axes cristallographiques du monocristal utilisé en tant que substrat. Son but est de calculer les valeurs des angles prises par les berceaux  $\chi_1$  et  $\chi_2$  permettant d'orienter correctement l'échantillon. Ces valeurs sont calculées à partir d'une relation liant l'angle de Bragg de la famille de plans choisie, aux angles  $\omega$ ,  $\phi$ ,  $\chi_1$  et  $\chi_2$ . La procédure de positionnement de l'échantillon est la suivante :

- on place l'échantillon sur le porte-échantillon :  $\chi_1$  et  $\chi_2$  ont des valeurs quelconques ;
- on fait tourner pas à pas l'échantillon dans son plan selon la rotation  $\phi$ . A chaque valeur de  $\phi$ , l'angle  $\omega$  est ajusté de façon à ce que la famille de plans choisie du monocristal diffracte avec une intensité maximale ;

- à partir des couples  $(\phi, \omega)$  et de la relation évoquée précédemment, on obtient aisément les valeurs  $\chi_1^0$  et  $\chi_2^0$  (permettant le bon positionnement de l'échantillon) à l'aide d'un affinement des moindres carrés.

Enfin, les faisceaux diffractés sont collectés à l'aide d'un détecteur courbe à localisation spatiale. L'enceinte du détecteur est remplie d'un mélange gazeux d'argon (85%) et d'éthane (15%) sous une pression de 4,9 Pa. Le détecteur est relié à un système informatique pour l'acquisition des données que nous verrons plus en détails dans le chapitre III.

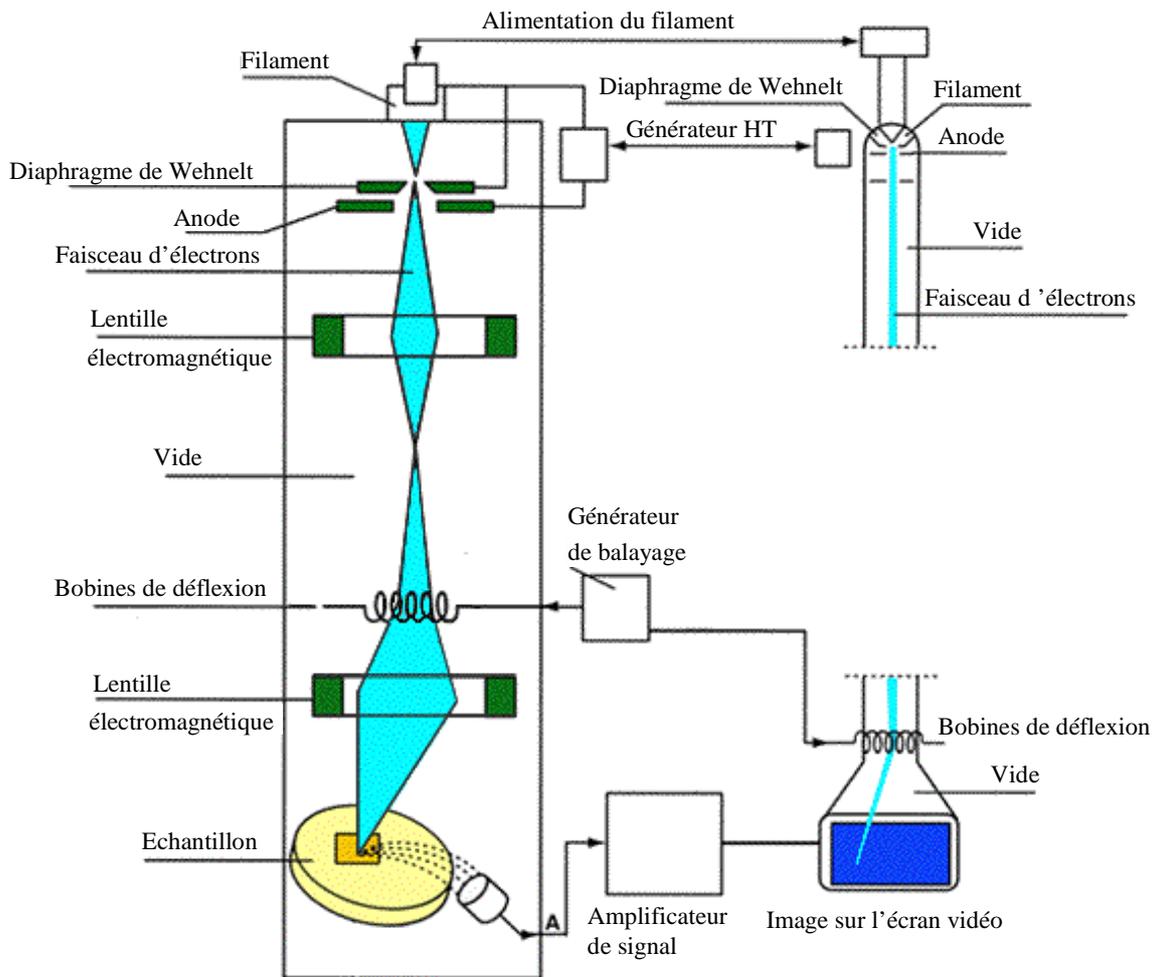
### II.3.c. La microscopie électronique à balayage : M.E.B. [5]

Le microscope électronique à balayage que nous utilisons est un PHILIPS XL 20. Une représentation schématique en est donnée sur la **figure II.11**.

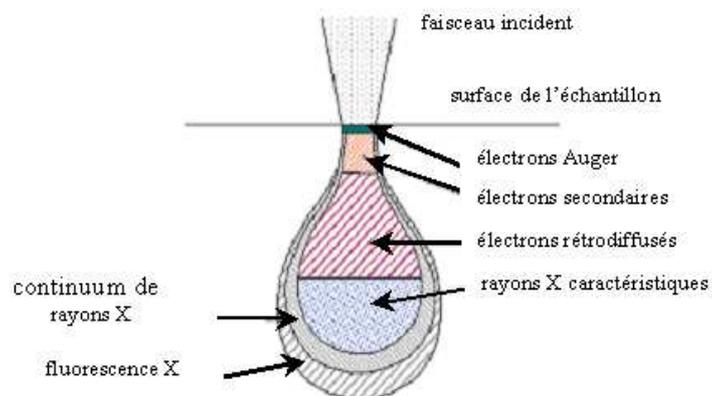
Cet appareil, utilisé uniquement dans le cadre de cette étude pour connaître la composition des films, est équipé d'un système d'analyse en composition par spectroscopie en dispersion en énergie des rayons X (E.D.X.) que nous décrirons ultérieurement.

Le canon à électrons permet, à l'aide d'un filament porté à haute température, d'obtenir un faisceau d'électrons énergétiques. Ce dernier passe à travers un système de lentilles électromagnétiques (condenseurs pour réduire son diamètre et objectif pour le focaliser) et tombe sur l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés. L'interaction électrons / matière donne naissance à divers rayonnements permettant de récolter des informations sur l'objet dont ils sont issus : nous parlerons seulement ici des électrons secondaires, rétrodiffusés, et des rayons X. Une représentation schématique de la poire de diffusion issue de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon analysé est donnée **figure II.12**.

Dans les M.E.B. classiques, la formation d'images est réalisée au moyen des électrons secondaires et rétrodiffusés. La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image.



**Figure II-11 :**  
**Schéma du M.E.B.**

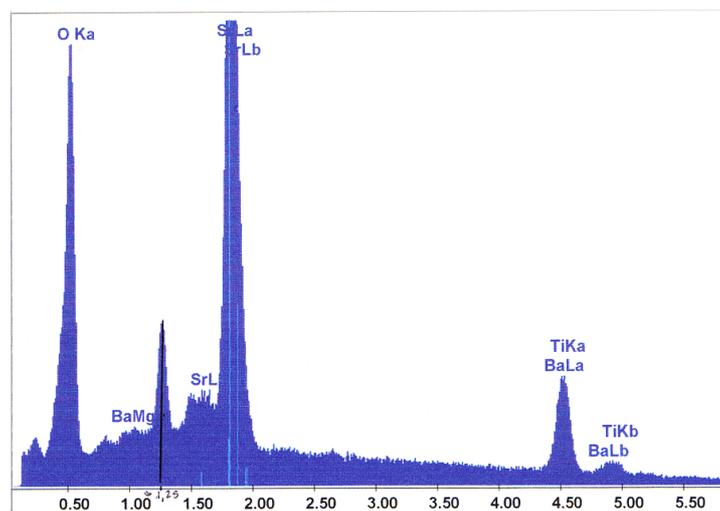


**Figure II-12 :**  
**Poire de diffusion.**

Les électrons secondaires proviennent de l'arrachement d'électrons par ionisation sous l'impact du faisceau direct. Ils sont issus d'une couche superficielle de l'échantillon de quelques nanomètres d'épaisseur et possèdent une énergie faible. Ce type d'image possède la meilleure résolution.

Les électrons rétrodiffusés, dus eux aussi aux électrons accélérés dans la colonne du microscope ayant pénétré dans l'échantillon, suivent un parcours plus ou moins important dans la matière, et sont détectés à la sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne que celle obtenue avec les électrons secondaires.

Suite à l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon, les atomes présents dans le matériau sont excités. Le processus de désexcitation entraîne, entre autres, l'émission de photons X. L'analyse chimique par spectroscopie en Dispersion en Énergie des rayons X (E.D.X.) consiste en une détection de ces photons. Leur énergie est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser des analyses élémentaires et quantitatives. Un exemple de spectre obtenu par analyse par spectroscopie par E.D.X. sur un dépôt de BST réalisé sur un substrat de MgO est présenté **figure II.13**.



**Figure II-13 :**  
**Spectre d'un dépôt de BST obtenu par analyse par E.D.X..**

Cette technique d'analyse en composition présente quelques inconvénients lors du dosage d'éléments légers (comme l'oxygène par exemple dans notre cas) où la précision de

l'analyse devient médiocre. Pour vérifier l'exactitude de nos mesures, nous avons donc fait appel à une seconde technique : la spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S.).

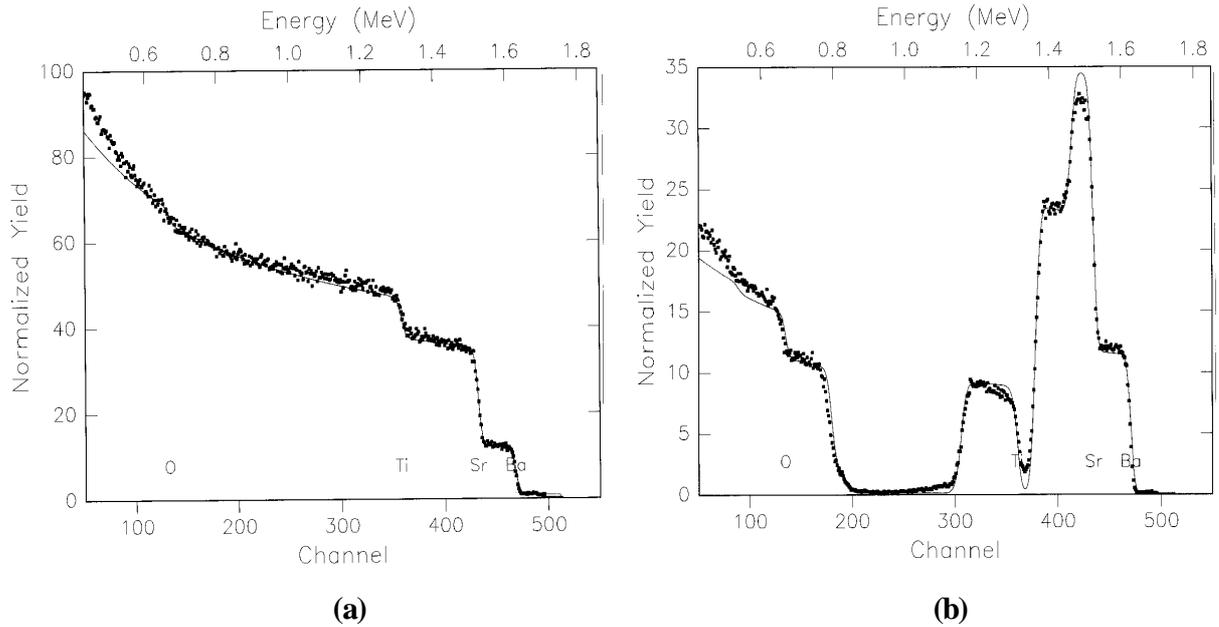
#### II.3.d. La spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford [5, 6]

L'analyse par spectroscopie par R.B.S. est une méthode non destructive qui permet de doser les différents éléments chimiques présents dans un échantillon et de déterminer l'évolution de leur concentration en profondeur (la profondeur d'analyse étant de quelques micromètres).

Elle repose sur le principe simple qui est celui de la collision élastique entre deux particules. L'échantillon est soumis à un faisceau d'ions monocinétiques ( $\text{He}^+$ ) qui interagissent avec le champ coulombien des atomes. Les ions rétrodiffusés sont collectés et analysés selon leur énergie après collision avec l'échantillon. Cette énergie dépend de la masse des atomes diffusant et de leur position. En se basant sur les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, on peut, pour une énergie initiale donnée et connaissant l'énergie des ions rétrodiffusés, remonter à l'élément atomique diffusant.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie par R.B.S. se présentent sous la forme de spectres en énergie des particules rétrodiffusées. Pour obtenir les informations quantitatives, il est nécessaire de décomposer ces spectres à l'aide du logiciel informatique R.U.M.P. (Rutherford Universal Manipulation Program). Deux exemples de spectres, obtenus pour une cible de BST (de composition théorique  $x = 0,8$ ), et pour un film de BST déposé sur MgO sont présentés **figure II.14 a** et **b** respectivement.

Une des limites de cette analyse est la nécessité pour le traitement des données, de construire un modèle de l'échantillon étudié : il faut faire différentes hypothèses sur la répartition des éléments en profondeur de manière à simuler le spectre expérimental. Par modifications successives des paramètres introduits pour la simulation (concentration des éléments à la surface, lois de variation avec la profondeur, ...), on tente d'adapter le mieux possible le modèle à l'expérience. Plus la masse de l'élément dosé est forte, meilleure sera la précision sur sa quantification. Ainsi, dans le cas des couches de BST, la proportion de l'élément O ( $Z = 16$ ) sera moins précise que celle du baryum ( $Z = 56$ ).



**Figure II-14 :**  
**Spectres R.B.S. (a) d'une cible de BST ; (b) d'un film de BST.**

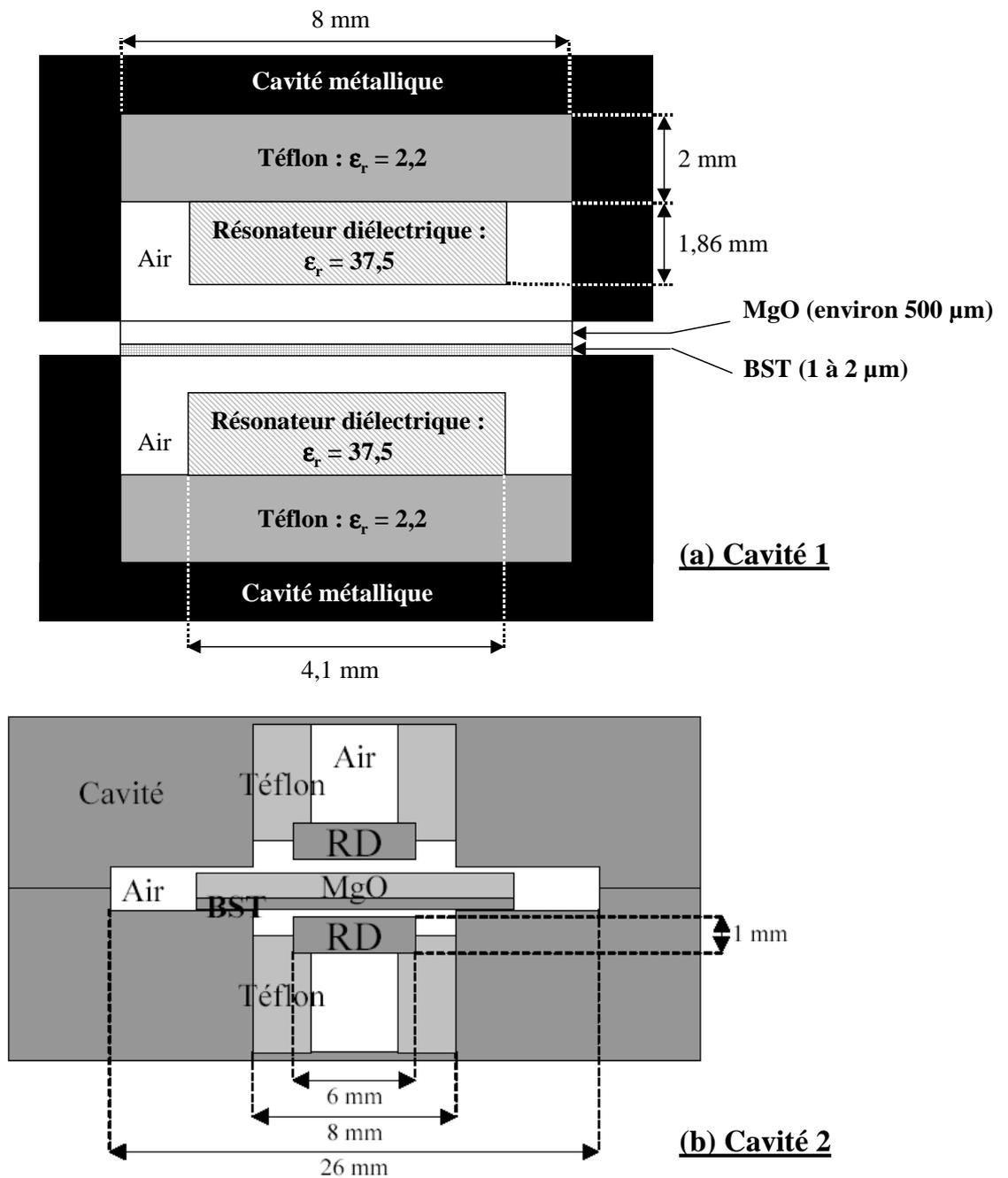
Afin de déterminer les propriétés diélectriques des films de BST, une méthode spécifique a été développée par l'équipe Circuits et Dispositifs Microondes (C.D.M.) de l'IRCOM. Le prochain paragraphe est dédié à la description de la structure résonnante utilisée.

### II.3.e. Méthode de caractérisation microonde [7, 8]

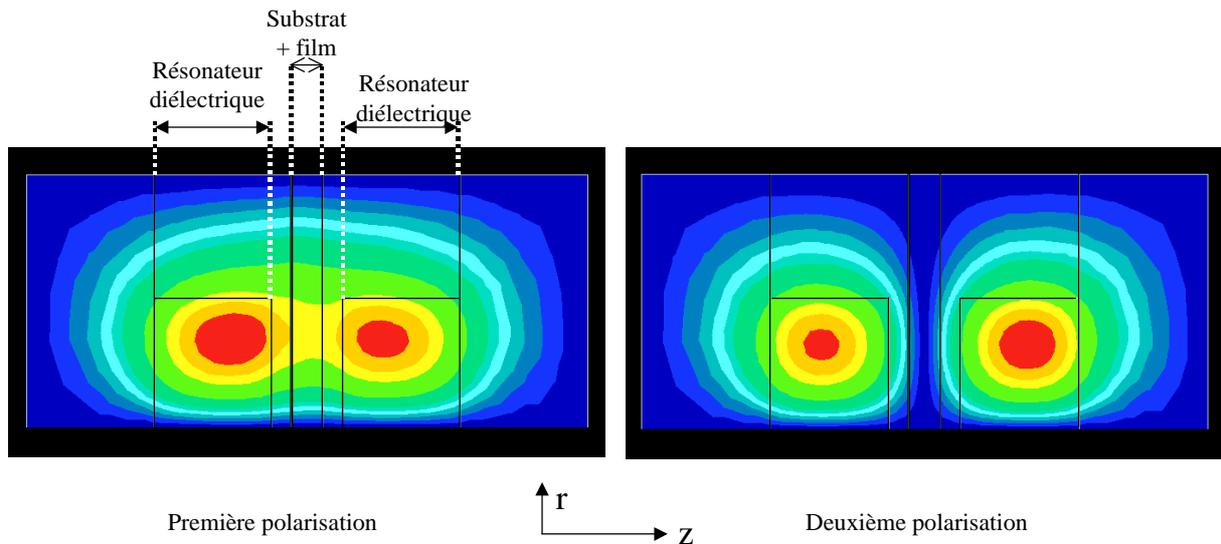
Deux structures résonnantes, schématisées sur la **figure II.15**, ont été utilisées pour caractériser les propriétés diélectriques des films de BST.

Elles sont réalisées selon le même principe. Elles sont composées de deux résonateurs diélectriques (RD) collés sur des substrats en téflon. L'ensemble est placé à l'intérieur d'une cavité métallique cylindrique. Les deux résonateurs sont couplés sur le mode  $TE_{0,1,\delta}$ , possédant deux polarisations. La répartition du champ  $\vec{E}$ , calculée au moyen du logiciel E.M.X.D. développé à l'I.R.C.O.M., est montrée sur la **figure II.16** : en tenant compte de la symétrie de révolution de la structure, on obtient une représentation en deux dimensions. On remarque que le champ  $\vec{E}$  est majoritairement concentré au centre de la cavité : l'échantillon à caractériser sera donc positionné à cet endroit-là. L'introduction d'un

échantillon entre les deux résonateurs va perturber significativement la fréquence de la première polarisation du mode considéré.



**Figure II-15 :**  
**Dispositifs de caractérisation hyperfréquence.**



**Figure II-16 :**  
**Répartition du champ électrique dans la cavité [9].**

Les mesures se déroulent en trois étapes :

- premièrement, les fréquences de résonance des deux polarisations de la cavité à vide ( $f_{10}$  et  $f_{20}$ ) sont relevées, ainsi que les facteurs de qualité ( $Q_{10}$  et  $Q_{20}$ ) ;
- un substrat nu est introduit dans la cavité : les grandeurs précédentes sont mesurées à nouveau et notées :  $f_{1sub}$ ,  $f_{2sub}$ ,  $Q_{1sub}$ ,  $Q_{2sub}$  ;
- ensuite, le même substrat recouvert d'un dépôt de BST est introduit dans la cavité et les nouvelles mesures sont appelées :  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $Q_1$  et  $Q_2$ .

Dans le cas de la première cavité, seuls les écarts en fréquence ainsi obtenus sont utilisés et permettent, à l'aide de logiciels de simulation électromagnétique (basés sur la méthode des éléments finis et la méthode des lignes), de déterminer la permittivité du substrat d'une part et de la couche ferroélectrique d'autre part. Lors de l'utilisation de la deuxième cavité, toutes les grandeurs mesurées sont introduites dans un programme permettant de remonter aux valeurs de permittivités relatives et de tangentes de pertes diélectriques.

La principale différence entre les deux structures de mesures se situe au niveau de leurs dimensions. En effet, pour accroître la sensibilité de la cavité et améliorer ainsi la précision expérimentale, quelques remaniements au niveau de la géométrie des résonateurs, des substrats en téflon et de l'enveloppe métallique de la deuxième cavité ont été opérés dans l'objectif de concentrer au maximum le champ électrique au niveau de l'échantillon testé. Le mode d'introduction de l'échantillon au sein de la cavité est lui aussi légèrement différent

d'une structure à l'autre. Dans le cas de la première cavité, une ouverture complète du dispositif est nécessaire : la structure est alors scindée en deux parties, et l'échantillon est posé sur le résonateur inférieur. Cette opération entraîne de nombreuses variations au niveau du positionnement de l'échantillon et de la cavité elle-même. Dans la seconde cavité, le film est inséré au moyen d'une languette permettant de le faire glisser au centre de la structure sans l'ouvrir.

Ces mesures ont été faites en collaboration avec Jean-François SEAUX, actuellement en thèse à l' I.R.C.O.M. dans l'équipe C.D.M., qui a réalisé le développement de la méthode de caractérisation électromagnétique ainsi que les calculs associés.

## **II.4. Conclusion**

Dans ce chapitre, les différents dispositifs expérimentaux utilisés tout au long de l'étude des couches minces de titanate de baryum et de strontium ont été décrits. Une première partie concernant la réalisation des films a permis de détailler le dispositif expérimental d'ablation laser. Ensuite, l'étape de fabrication des cibles, matériau de départ, a été abordée ainsi que le déroulement de chaque expérimentation. Enfin, dans un troisième paragraphe, nous avons présenté chaque méthode de caractérisation des couches ainsi que les outils nécessaires, à savoir, le profilomètre pour la mesure des épaisseurs des couches de BST, deux montages de diffraction des rayons X permettant l'étude de la structure et de la microstructure des films, le microscope électronique à balayage et la sonde E.D.X. pour déterminer la composition des films, la spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford et enfin, la cavité résonnante permettant les mesures de permittivités diélectriques .

Le contexte de cette étude étant fixé et les différents moyens expérimentaux présentés, nous allons aborder les différentes parties concernant les résultats expérimentaux. Le prochain chapitre sera donc dédié à l'étude structurale et microstructurale de couches minces de titanate de baryum et de strontium.

## CHAPITRE II : REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **R. SRINIVASAN** – J. Vac. Sci. Technol. B1 (4) – 923 – 1983
- [2] **R. GUINEBRETIERE** – Diffraction des rayons X sur échantillons polycrystallins – Paris : Lavoisier : 2002
- [3] **A. BOULLE** – Diffraction des rayons X sur couches d'oxydes épitaxiées. Elaboration et analyse microstructurale – Th : Sciences des Matériaux Céramiques : Limoges : 2002
- [4] **A. BOULLE, O. MASSON, R. GUINEBRETIERE, et al.** – Miscut angles measurement and precise sample positioning with a four circle diffractometer – Applied Surface Science 180 – 2001 – pp 322-327
- [5] **JP EBERHART** – Analyse structurale et chimique des matériaux – Paris : Dunod : 1997
- [6] **AL. THOMAS** – Etude du procédé de synthèse de composé en surface de cibles solides par plasma induit par laser. Application à la synthèse de nitrure de titane – Th : Orléans : 1995
- [7] **J.F. SEAUX, D. CROS, V. MADRANGEAS, et al.** – Méthodes de caractérisation microondes de couches minces ferroélectriques – 7<sup>o</sup> Journées de caractérisation Microondes et Matériaux – 2002 – pp 207-210
- [8] **J.F. SEAUX, D. CROS, V. MADRANGEAS, et al.** – Développement d'une méthode pour mesurer la permittivité de couches minces ferroélectriques – 13<sup>o</sup> Journées Nationales Microondes, 4C1 – Mai 2003
- [9] **J.F. SEAUX** – Etude de matériaux ferroélectriques et supraconducteurs pour des applications microondes – Rapport de stage de D.E.A. : Télécommunications Hautes-Fréquences et Optiques : Limoges : 2001



**CHAPITRE III :**

**REALISATION, CARACTERISATIONS**

**STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES DES**

**COUCHES MINCES DE TITANATE DE BARYUM ET**

**DE STRONTIUM**



Le chapitre II nous a permis de présenter les différents dispositifs utilisés au cours de cette étude pour réaliser les films de BST dans un premier temps, puis, par la suite, pour caractériser leurs diverses propriétés.

Le chapitre III est une étude des propriétés structurales et microstructurales des films de BST. Il est scindé en deux parties.

La première (partie A) traite de la réalisation des films de BST et s'attache plus particulièrement à dégager l'influence des différents paramètres de dépôt sur les propriétés des couches : leur orientation cristalline sera déterminée par diffraction des rayons X au moyen du dispositif de géométrie Bragg-Brentano. Leur composition sera analysée par spectroscopie par E.D.X. et R.B.S. L'influence de ces paramètres sur la vitesse de dépôt des films et leur rugosité sera également présentée.

Une deuxième partie (partie B) est consacrée plus particulièrement à l'étude microstructurale des couches au moyen du second montage de diffraction des rayons X présenté dans le chapitre II. Ce montage va nous permettre d'étudier les éventuelles relations d'épitaxie entre le film de BST et le substrat de MgO. De plus, les tailles de grains dans le plan de la couche ainsi que dans le plan perpendiculaire, les microdéformations et la mosaïcité seront déterminées au moyen d'un traitement numérique approfondi.



**PARTIE A :**  
**REALISATION DE COUCHES MINCES DE**  
**TITANATE DE BARYUM ET DE STRONTIUM PAR**  
**ABLATION LASER ET INFLUENCE DES**  
**PARAMETRES DE DEPOT**



### III.1. Réalisation des couches minces de titanate de baryum et de strontium

L'objectif de cette étude est d'obtenir des films minces de BST possédant les caractéristiques suivantes :

- une composition identique à celle de la cible ; le BST étant une céramique oxyde, l'ablation de la cible dans des proportions stœchiométriques n'est pas triviale, et nécessite une attention particulière ;

- une forte orientation (voire une épitaxie) sur substrat de MgO ; en effet, il est généralement admis que les dépôts fortement orientés permettent l'obtention de meilleures performances de la part des circuits dans lesquels ils sont intégrés, que les films polycristallins [1]. Les couches orientées permettent l'obtention d'une polarisation mono-directionnelle, améliorant ainsi ses propriétés diélectriques (permittivité diélectrique,  $\epsilon_r$ , et tangente de perte,  $\tan \delta$ ) [2]. Les grains désorientés favorisent la fatigue et le vieillissement du film, ainsi que de fortes valeurs de courant de fuite [1].

Dans un premier temps, une étude bibliographique des paramètres de dépôt relatifs à la réalisation de couches de BST par ablation laser sera proposée. Ensuite, nous établirons le rôle de chacun d'eux sur la croissance des films.

#### III.1.a. Etude bibliographique des paramètres de dépôt [3]

Les différents paramètres susceptibles de varier lors de la réalisation d'un dépôt par ablation laser sont les suivants :

- laser : taux de répétition et fluence,
- cible : composition, structure et densité,
- gaz ambiant : nature et pression,
- nature et température du substrat,
- distance cible - substrat.

Optimiser les différents paramètres de dépôt est une étape très importante. En effet, ils influencent autant la composition de la couche que sa structure cristalline (phase et orientation) ou sa microstructure, et par conséquent ses propriétés physiques. Comprendre comment ces conditions expérimentales affectent la croissance de la couche est un vaste sujet d'étude ; notre but sera d'apporter des explications concernant les effets de ces paramètres sur

les propriétés cristallographiques des films de BST et de les optimiser de façon à obtenir des dépôts orientés ayant la composition souhaitée.

Une étude bibliographique a été menée dans le but de répertorier les valeurs couramment affectées aux paramètres expérimentaux lors des dépôts de BST, de titanate de strontium (STO) et de titanate de baryum (BTO) par ablation laser. Le **tableau III.1** présente une synthèse de cette étude regroupant les informations suivantes : nature et composition de la cible, nature du substrat, type de laser et longueur d'onde utilisés, valeurs de fluence, pression d'oxygène et température du substrat, et enfin nécessité d'un recuit post-dépôt. La cristallisation et l'épaisseur des dépôts sont également répertoriées.

Il est important de noter que la nature exacte du matériau déposé (BST, BTO ou STO) a peu d'influence sur les caractéristiques structurales des couches étant données les valeurs très proches des paramètres de maille de ces trois composés. Les substrats utilisés pour ces dépôts sont assez variés et dépendent généralement du domaine d'applications visé. Nous remarquons également que les lasers YAG sont très peu utilisés au profit de lasers à excimères, de longueur d'onde plus courte.

Nous allons revenir en détail sur ces paramètres ainsi que sur la fluence laser, la température du substrat et la pression d'oxygène dans le paragraphe suivant, à l'issue duquel un choix des paramètres de dépôts sera fait pour la réalisation des futurs films.

### III.1.b. Choix des paramètres de dépôt de notre étude

Le but de cette partie est de détailler les différents paramètres de dépôt qui entrent en compte dans la réalisation de films de BST, puis de déterminer les intervalles d'étude ainsi que les raisons qui ont motivé ce choix.

#### III.1.b.a. Choix du substrat

D'après l'étude bibliographique menée précédemment, les substrats les plus couramment utilisés pour déposer des films de BST sont :

- l'oxyde de magnésium : MgO,
- l'aluminate de lanthane : LaAlO<sub>3</sub>,
- des structures multicouches réalisées sur silicium tels que Si / SiO<sub>2</sub> / Ti / Pt par exemple.

Le choix du substrat est gouverné par plusieurs critères. Dans un premier temps, il dépend de l'orientation cristalline recherchée pour le dépôt. En effet, le substrat est un des paramètres les plus influents sur l'orientation de la couche. Afin de favoriser une texture ou une épitaxie entre le film et le substrat, il est nécessaire d'utiliser des substrats monocristallins offrant une rugosité de surface minimale. De plus, le plan cristallin parallèle à la surface du substrat doit présenter des similitudes avec ceux du film, et les dimensions inter-atomiques des deux matériaux doivent correspondre. A ce sujet, on peut noter également l'importance des coefficients de dilatation de la couche et du substrat qui doivent être assez proches à la température de dépôt. En effet, une trop grande différence entre eux entraînerait des contraintes au sein de la couche qui pourraient avoir des conséquences néfastes telles que l'apparition de fissures ou un élargissement (ou une contraction) de la maille cristalline du matériau déposé. Cela entraîne en général des modifications des propriétés physiques du film considéré [15]. D'autre part, le substrat choisi doit présenter des propriétés physiques en accord avec l'application visée. Dans notre cas, les propriétés requises sont : une permittivité diélectrique peu élevée pour que le champ reste concentré au maximum dans la couche de BST, ainsi qu'une tangente de perte la plus faible possible.

D'après l'étude menée dans le **tableau III.1**, les paramètres de maille, coefficients de dilatation et propriétés diélectriques du BST et des différents substrats utilisés pour le déposer, sont répertoriés dans le **tableau III.2**.

Substrats	Paramètres de maille (nm) [16]	Coefficients de dilatation thermique : $\alpha$ (/ °C)	Permittivités diélectriques relatives : $\epsilon_r$ [16]	Tangentes de pertes diélectriques : $\tan \delta$
MgO (100)	0,421	$13,5 \cdot 10^{-6}$ [17]	9,8	0,009
LaAlO <sub>3</sub> (LAO)	0,379	$10 \cdot 10^{-6}$ [17]	24,5	$6 \cdot 10^{-4}$ (à 10 GHz et 300 K)
Si (100)	0,543	$3,6 \cdot 10^{-6}$	11,8	Non fournie
BST (x = 0,5)	0,396	$10,3 \cdot 10^{-6}$ [17]	1300 - 300	0,008 – 0,02 (à bas champs)

**Tableau III-1 :**  
**Principales caractéristiques des substrats et du BST massif.**

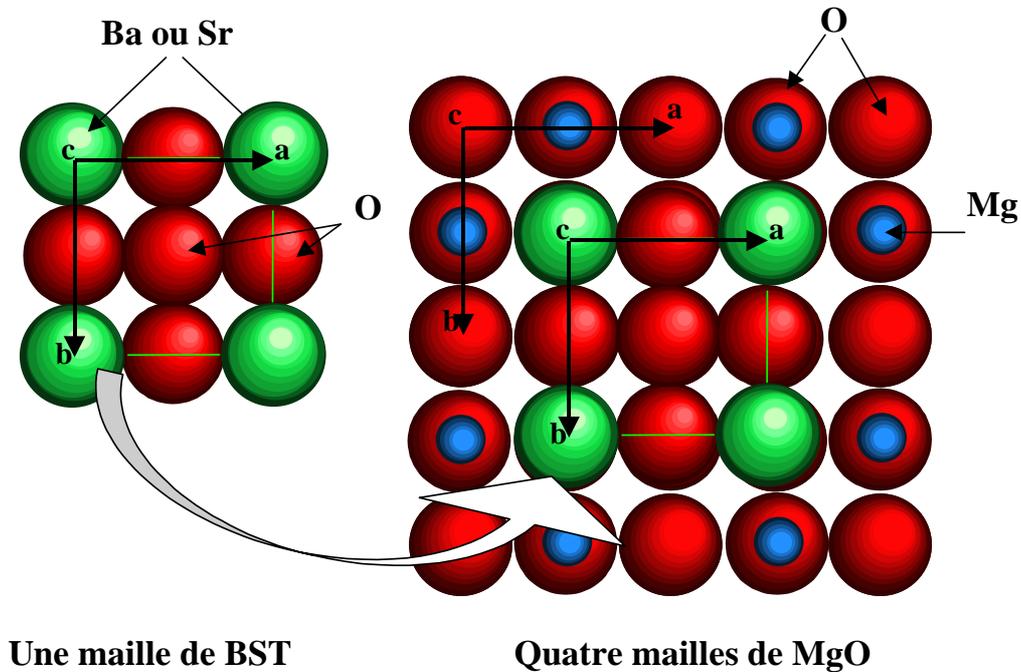
Publications	Composition cibles	Nature des substrats	Lasers	Fluences (J/cm <sup>2</sup> )	Températures du substrat (°C)	Pressions d'oxygène (mTorr)	Caractéristiques cristallines des couches	Epaisseurs (nm)	Recuits
[4]	STO	Pt (111) / MgO (100)	ArF ( $\lambda = 193$ nm)		660	30	Epitaxie (101)	250 - 350	non
[5]	BST x = 0,5	YBaCuO / STO ou YBaCuO / LaAlO <sub>3</sub> (LAO)	KrF ( $\lambda = 248$ nm)	2	550 - 620	50 - 300	Texture (100)	1000	non
					550 - 590		Texture (110)		
[6]	STO	LAO	KrF	1,6	760 - 875	50 - 600	Texture (100)	1000	non
[7]	BST x = 0,5	Si	KrF	2	450 - 600	250	Polycristalline	Non fournie	non
[8]	BST x = 0,5	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	KrF	3	Ambiante - 450	50 - 150	Polycristalline	500 - 700	oui T = 600 °C

[9]	BST $x = 0,5$	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	KrF	2	Ambiante	10	Polycristalline	400 - 1000	oui
					> 575				non
[10]	BST $x = 0,4$	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	Nd : YAG	2	750	300	Polycristalline	400	oui T = 750°C $P_{O_2} = 1$ Torr
[11]	BST $x = 0,9$	LAO et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KrF	1 - 2	650 - 780	10 - 200	Non fournie	1000	non
[12]	BST $x = 0,5$	MgO, STO, LAO	KrF	1,7 - 2,5	750 - 850	350	Texture (100)	Non fournie	non
[13]	BTO	YBCO, LAO	XeCl ( $\lambda = 308$ nm)	2	750	50	Epitaxie	10	oui
[14]	BST $x = 0,2 - 0,8$	MgO, LAO	KrF	1 - 2	750 - 850	350	Epitaxie sur MgO	3000 - 5000	non

**Tableau III-2:**

**Etude bibliographique des paramètres de dépôt pour la réalisation de couches de BST, BTO et STO.**

L'ensemble de ces considérations nous a conduits à choisir le MgO comme support des couches de BST. L'écart entre les paramètres de maille du BST et du MgO est de 6 %, ce qui est acceptable pour une croissance orientée ou épitaxiée des couches. Une représentation de l'interface entre plusieurs mailles de MgO et une de BST est faite sur la **figure III.1**.



**Figure III-1 :**  
**Superposition d'une maille de BST sur plusieurs mailles de MgO.**

De plus, MgO est un substrat couramment employé pour déposer des oxydes en vue d'applications micro-ondes : il possède des propriétés hyperfréquences adéquates et est relativement bon marché [18] en comparaison avec certains monocristaux couramment employés en électronique.

Après avoir déterminé le substrat utilisé pour notre étude, nous allons maintenant expliciter le choix des paramètres de dépôt, à savoir, les caractéristiques du laser, des cibles de BST, la pression d'oxygène, la température du substrat et la distance cible - substrat.

### III.1.b.b. Paramètres de dépôt

L'analyse bibliographique préliminaire et l'expérience acquise lors des dépôts d'autres matériaux de type oxyde au sein du laboratoire [19] ont guidé le choix de plusieurs paramètres de dépôt.

Les cibles utilisées sont frittées selon le protocole décrit au chapitre II. Leur composition est fonction du taux de strontium Sr représenté par la variable  $x$  dans la formule :  $Sr_xBa_{1-x}TiO_3$ . Des cibles de différentes compositions ont été réalisées, avec les taux de strontium suivants :  $x = 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5$  et  $0,8$ .

Ces différentes compositions permettront par la suite de déterminer l'influence de  $x$  sur les propriétés hyperfréquences des films de BST (voir chapitre IV).

La distance cible - substrat est fixée à 4 cm. Cette valeur a été précédemment optimisée, au sein du laboratoire, au cours d'une thèse portant sur la réalisation et la caractérisation de dépôts de niobate de lithium par ablation laser [19].

Enfin, l'influence de la fluence laser, de la température du substrat et de la pression d'oxygène sur la structure cristalline des couches a été étudiée au moyen d'un diffractomètre de rayons X de géométrie Bragg-Brentano présenté précédemment (chapitre II.3.b.a.).

Les résultats du **tableau III.1** montrent que les valeurs couramment prises par la fluence laser se situent entre  $1,6$  et  $3 \text{ J/cm}^2$ . Compte tenu de notre dispositif, il est difficile de travailler à des fluences inférieures à  $2,5 \text{ J/cm}^2$ . Lors de l'étude de l'influence de ce paramètre sur les propriétés des couches de BST, l'intervalle exploré sera  $[2,5 ; 5 \text{ J/cm}^2]$ .

D'après ces mêmes données, les températures de substrat atteintes lors de la réalisation des dépôts de BST s'échelonnent entre la température ambiante et  $875^\circ\text{C}$ , une majorité de films étant déposés aux hautes températures. Notre intervalle d'investigations se situera donc entre  $400^\circ\text{C}$  et  $850^\circ\text{C}$  (température maximale pouvant être atteinte avec l'élément chauffant utilisé).

Enfin, la gamme de variation de la pression d'oxygène est fixée pour notre étude de 7 à 40 Pa.

Le **tableau III.3** résume toutes les informations qui viennent d'être détaillées, à savoir les valeurs prises par les différents paramètres de dépôt pour les études de l'influence de la fluence laser ( $F$ ), la température du substrat ( $T_{\text{substrat}}$ ) et la pression d'oxygène ( $P_{O_2}$ ) sur les

propriétés des couches de BST, qui vont faire l'objet des paragraphes suivants. Les valeurs du taux de répétition du laser ( $TR_{\text{laser}}$ ), et de son énergie sont également rappelées ( $E_{\text{imp laser}}$ ).

$TR_{\text{laser}}$	$E_{\text{imp laser}}$	$D_{\text{cible-substrat}}$	F	$T_{\text{substrat}}$	$P_{O_2}$
10 Hz	100 mJ	4 cm	2,5 – 5 J/cm <sup>2</sup>	400 – 850 °C	7 à 40 Pa

**Tableau III-3 :**  
**Paramètres de dépôt.**

### **III.2. Etude de l'évolution de diverses caractéristiques des couches de titanate de baryum et de strontium en fonction des paramètres de dépôt**

Les différentes études conduites dans cette partie vont permettre de montrer puis d'expliquer les effets de la fluence, de la température du substrat et de la pression d'oxygène sur la vitesse de dépôt des films, leur composition et leur structure cristalline.

#### **III.2.a. Influence de la fluence laser (F)**

Pour cette première étude, nous nous sommes intéressés à l'influence de la densité d'énergie du laser sur les caractéristiques des films de BST. La variation de la fluence s'obtient en modifiant le diamètre d'impact du laser sur la cible, en focalisant plus ou moins le faisceau laser au moyen de la lentille, tout en maintenant l'énergie du laser constante. Cette étude revient donc à analyser l'influence de la surface d'impact du faisceau laser sur les propriétés des films de BST.

L'étude de ce paramètre est réalisée au moyen de quatre points particuliers :  $F = 2,5 ; 3 ; 4$  et  $5 \text{ J/cm}^2$ . Les autres valeurs des paramètres de dépôt sont présentées dans le **tableau III.4**. La composition de la cible utilisée pour cette étude est fixée à  $x = 0,8$  soit une cible de formule brute  $Sr_{0,8}Ba_{0,2}TiO_3$ .

Pour les raisons évoquées précédemment, les dépôts de BST doivent être réalisés sur des substrats de MgO. Cependant, pour cette première série de dépôt, nous avons préféré utiliser des substrats de silicium orientés (100) de  $25 \text{ mm}^2$  de surface, moins onéreux que les monocristaux de MgO et dont nous disposons au laboratoire.

TR <sub>laser</sub>	E <sub>imp laser</sub>	D <sub>cible-substrat</sub>	F	T <sub>substrat</sub>	P <sub>O<sub>2</sub></sub>	Substrat	Durée	x
10 Hz	100 mJ	4 cm	2,5 – 5 J/cm <sup>2</sup>	700 °C	0,1 Torr	Silicium (100) 25 mm <sup>2</sup>	15 mn	0,8

**Tableau III-4 :**

**Paramètres de dépôt pour l'étude de l'influence de la densité d'énergie du laser sur les caractéristiques des films de BST.**

La première étude présentée ici va porter sur l'analyse des vitesses de dépôt et de la rugosité des films de BST.

#### III.2.a.a. Vitesses de dépôt (V)

Le but de cette partie est de quantifier la vitesse de dépôt en mesurant l'épaisseur des couches par profilométrie. Une mesure de la rugosité des films sera également donnée.

Les épaisseurs (Ep) et rugosités (Ra) mesurées pour chaque dépôt sont données dans le **tableau III.5.**

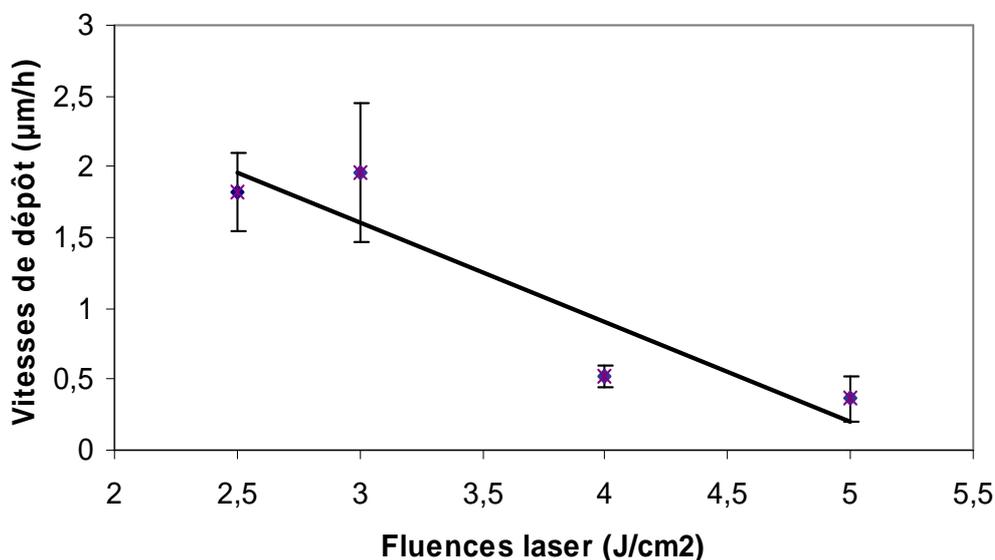
F (J/cm <sup>2</sup> )	Ep (nm)	σ <sub>Ep</sub> (nm)	Ra (nm)	σ <sub>Ra</sub> (nm)	V (μm/h)	σ <sub>V</sub> (μm/h)	$\frac{Ra}{Ep}$ (%)	$\frac{\sigma_{Ra}}{Ep}$ (%)
2,5	<b>455</b>	70	<b>55</b>	20	<b>1,82</b>	0,28	12	6
3	<b>490</b>	124	<b>35</b>	26	<b>1,96</b>	0,49	7	7
4	<b>130</b>	18	<b>20</b>	5	<b>0,52</b>	0,07	15	6
5	<b>90</b>	40	<b>25</b>	12	<b>0,36</b>	0,16	28	25

**Tableau III-5 :**

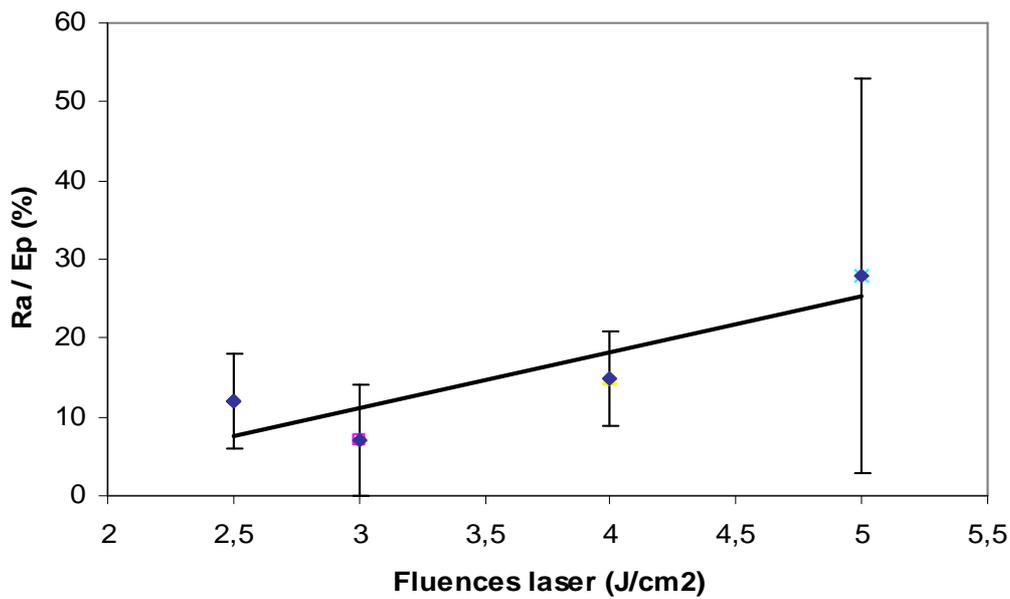
**Épaisseurs et rugosités des films de BST en fonction de la fluence.**

Plusieurs mesures ont été réalisées sur chaque échantillon et ont permis d’obtenir des moyennes ( $E_p$  et  $R_a$ ) et des écarts types ( $\sigma_{E_p}$  et  $\sigma_{R_a}$ ) pour chaque dépôt (également donnés dans le même tableau). Les valeurs de la vitesse de dépôt ( $V$ ) ainsi que des incertitudes correspondantes ( $\sigma_V$ ) sont calculées à partir de ces mesures. De plus, il nous a semblé intéressant d’étudier l’évolution du rapport  $\frac{R_a}{E_p}$  exprimé en pourcentage. Celui-ci permet d’avoir une information sur la proportion que représente la rugosité par rapport à l’épaisseur de la couche, et correspond en quelque sorte à une rugosité relative.

Ce tableau montre des valeurs d’épaisseurs et de rugosités très différentes en fonction de la fluence laser. L’influence de ce paramètre est beaucoup plus marquée sur l’épaisseur des films (rapport de 5 entre les épaisseurs des quatre dépôts) que sur leur rugosité (rapport de 2). Les évolutions de la vitesse de dépôt et du rapport  $\frac{R_a}{E_p}$  en fonction de la fluence, représentées respectivement sur les **figures III.2** et **III.3**, montrent une diminution de la vitesse de dépôt quand la fluence augmente, et une augmentation du rapport  $\frac{R_a}{E_p}$ .



**Figure III-2 :**  
**Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la fluence laser.**



**Figure III-3 :**

**Evolution du rapport  $\frac{Ra}{Ep}$  des films en fonction de la fluence laser.**

Lorsque la fluence varie de 2,5 à 5 J/cm<sup>2</sup>, la surface irradiée diminue de 3,2 mm<sup>2</sup> à 1,6 mm<sup>2</sup> respectivement. Des études antérieures [3] ont montré que pour cette gamme de surfaces ablatées, la vitesse de dépôt diminue avec l'augmentation de la fluence : évolution observée sur la courbe présentée **figure III.2**. Une hypothèse pourrait être que lorsque la surface irradiée diminue, le faisceau laser pénètre plus profondément dans la cible et creuse un sillon plus profond dans celle-ci. Les espèces ablatées ne sont alors plus éjectées perpendiculairement à la cible, et certaines d'entre elles vont se « re-déposer » sur les parois du sillon au lieu d'atteindre le substrat. Ceci pourrait expliquer la vitesse de dépôt plus faible aux plus fortes fluences.

L'augmentation légère du rapport  $\frac{Ra}{Ep}$  entre 3 et 5 J/cm<sup>2</sup> peut s'expliquer par le fait que lorsque la fluence augmente, le nombre d'espèces présentes dans la panache augmente également, et notamment la densité des ions [20] qui pourraient être à l'origine d'un phénomène de « re-pulvérisation », entraînant une augmentation du rapport  $\frac{Ra}{Ep}$ .

### III.2.a.b. Etude en composition

Lors de l'analyse par spectroscopie par E.D.X., la profondeur de pénétration des électrons dans le matériau peut être calculée en fonction de la tension d'accélération des électrons et de la densité du matériau étudié. Dans le cas des dépôts de BST, cette profondeur de pénétration est évaluée à environ 2 µm. Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, les dépôts de BST réalisés dans cette étude ont des épaisseurs bien inférieures à 2 µm : cela entraîne que la poire de diffusion créée dans l'échantillon par le bombardement des électrons s'étale sur toute l'épaisseur de la couche mais aussi sur une grande partie du substrat.

Lors de cette étude, les rapports Ba/Ti, Sr/Ti et Ba/Sr vont nous intéresser particulièrement ; mesurés en plusieurs points de la cible et des films, ils seront ensuite comparés entre eux. Le **tableau III.6** présente les résultats en composition et comprend : les valeurs théoriques des trois rapports, les valeurs moyennes relevées sur la cible et sur les films

$(\frac{Sr}{Ti}, \frac{Ba}{Ti}, \frac{Ba}{Sr})$  ainsi que les écarts types associés  $(\sigma_{\frac{Sr}{Ti}}, \sigma_{\frac{Ba}{Ti}}, \sigma_{\frac{Ba}{Sr}})$ .

	$\frac{Sr}{Ti}$	$\sigma_{\frac{Sr}{Ti}}$	$\frac{Ba}{Ti}$	$\sigma_{\frac{Ba}{Ti}}$	$\frac{Ba}{Sr}$	$\sigma_{\frac{Ba}{Sr}}$
Théorique	<b>0,8</b>	0	<b>0,2</b>	0	<b>0,25</b>	0
Cible	<b>0,63</b>	0,04	<b>0,18</b>	0,03	<b>0,28</b>	0,03
Film F = 2,5 J/cm <sup>2</sup>	<b>0,89</b>	0	<b>0,13</b>	0,01	<b>0,14</b>	0,005
Film F = 3 J/cm <sup>2</sup>	<b>0,76</b>	0,03	<b>0,17</b>	0,06	<b>0,22</b>	0,08
Film F = 4 J/cm <sup>2</sup>	<b>0,86</b>	0,22	<b>0,11</b>	0,07	<b>0,14</b>	0,11
Film F = 5 J/cm <sup>2</sup>	<b>2,41</b>	3,3	<b>0,14</b>	0,09	<b>0,06</b>	0,04

**Tableau III-6 :**

**Rapports atomiques mesurés par E.D.X. sur la cible et les films en fonction de la fluence laser.**

Ces résultats montrent que la cible utilisée n'est pas uniforme en composition. Elle présente des déficits en strontium et baryum d'environ 24 et 10% respectivement, par rapport aux valeurs théoriques. Ces écarts peuvent être réduits à 18 et 0% à certains endroits de la cible (en tenant compte des incertitudes).

Concernant les rapports atomiques mesurés sur les dépôts, une valeur en particulier est frappante : celle concernant le rapport  $\frac{Sr}{Ti}$  du film réalisé à  $F = 5 \text{ J/cm}^2$ . Ce dernier a une épaisseur beaucoup plus faible que les autres échantillons (90 nm). Par conséquent, lors de l'analyse de ce film, une plus grande partie du substrat est prise en compte et l'élément silicium est estimé en très grande quantité (aux alentours de 80%), ne permettant pas une mesure correcte des proportions des autres éléments. Ce rapport est donc peu fiable et nous n'en tiendrons pas compte.

Analysons les rapports atomiques mesurés pour les autres fluences. Des écarts entre les rapports  $\frac{Ba}{Ti}$  et  $\frac{Sr}{Ti}$  de la cible et des films sont observés, à savoir :

- pour les rapports  $\frac{Ba}{Sr}$  : de 24 à 67 % pour  $F = 3$  et 2,5 (ou 5)  $\text{J/cm}^2$

respectivement,

- pour les rapports  $\frac{Ba}{Ti}$  : de 6 à 48 % pour  $F = 3$  et 5  $\text{J/cm}^2$  respectivement,

- pour les rapports  $\frac{Sr}{Ti}$  : de 19 à 34 % pour  $F = 3$  et 2,5  $\text{J/cm}^2$  respectivement.

Les écarts sur les rapports  $\frac{Ba}{Sr}$  permettent de déduire que les dépôts sont déficitaires en baryum, puisqu'ils sont tous inférieurs à celui de la cible. Les rapports  $\frac{Ba}{Ti}$  sont, quant à eux, très proches de celui de la cible, mais si on part de l'hypothèse que les films sont déficitaires en baryum, ils manquent également de titane. Enfin, les rapports  $\frac{Sr}{Ti}$  des dépôts sont supérieurs à celui de la cible, ce qui confirme que les dépôts sont déficitaires en titane.

Analysons maintenant les écarts types associés à chacun des rapports atomiques étudiés. On observe que tous les écarts types augmentent en même temps que la fluence (augmentation très marquée pour  $\sigma_{\frac{Sr}{Ti} \text{ film}}$  à  $F = 4 \text{ J/cm}^2$ ). Le phénomène de « re-pulvérisation » pressenti comme étant à l'origine d'une augmentation de la rugosité

(paragraphe précédent) à partir de  $4 \text{ J/cm}^2$ , pourrait fournir une explication à l'augmentation des incertitudes.

Une autre explication pourrait être une hétérogénéité non détectée par E.D.X. au niveau de la cible. En effet, la profondeur de cible ablatée lors d'un dépôt de 15 mn est d'environ  $40 \mu\text{m}$  [20]. La profondeur d'analyse par E.D.X. étant de quelques micromètres seulement, il est possible que la cible soit hétérogène en profondeur et que cette caractéristique n'ait pas été remarquée lors des analyses en composition.

### III.2.a.c. Etude cristallographique

Les diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts réalisés aux quatre fluences ne montrant aucune orientation, ils ne sont pas présentés ici. Cette étude n'apporte donc pas de résultats supplémentaires concernant le choix de la fluence laser. Ce résultat confirme les données de la littérature qui montrent que la fluence a, en général, un effet plus marqué sur la composition des dépôts que sur leur orientation cristallographique [3].

Cette première étude a porté sur l'évaluation des effets de la fluence laser sur certaines propriétés des dépôts de BST. Plusieurs conclusions peuvent être déduites de ces premiers résultats.

Nous avons pu observer qu'en fonction de la fluence les couches présentent des épaisseurs, des rugosités et des compositions différentes. Ces observations nous ont permis de constater qu'une fluence de  $3 \text{ J/cm}^2$  semble permettre d'obtenir un dépôt présentant une composition proche de celle de la cible (le désaccord entre les rapports  $\frac{Sr}{Ti}$  et  $\frac{Ba}{Ti}$  mesurés sur la cible et sur le film est minimum à cette fluence), d'épaisseur et de rugosité acceptables dans le cadre de notre étude : c'est donc cette valeur qui sera utilisée désormais. Ce choix est conforté par certaines études montrant qu'à une fluence de  $3 \text{ J/cm}^2$ , la composition en oxygène est conservée, ce qui n'est plus le cas aux autres valeurs de fluence [20].

L'étude cristallographique ne montrant aucune orientation des films, il est probable que ces derniers soient réalisés selon une mauvaise combinaison des facteurs : température du substrat et pression d'oxygène. L'étude des caractéristiques des dépôts de BST va se poursuivre, dans le prochain paragraphe, par l'analyse de l'influence de la température du substrat pendant les expérimentations.

### III.2.b. Influence de la température du substrat

Des études [5, 8, 20] ont montré que le couple température du substrat / pression d'oxygène au cours du dépôt joue un rôle primordial au niveau de la cristallisation et de l'orientation du matériau déposé. Une étude sur l'influence de la température du substrat va donc être conduite dans cette partie. Les recherches bibliographiques effectuées sur ce thème ont permis de définir un intervalle de variation de température (cf **tableau III.1**), dont les bornes sont 400 et 850 °C, conduisant a priori à des dépôts texturés, voire épitaxiés sur des substrats de MgO ou LAO. En plus de ces deux valeurs, des dépôts supplémentaires ont été réalisés à 500, 600, 700 et 800 °C.

Les paramètres de dépôts sont présentés dans le **tableau III.7**.

$TR_{\text{laser}}$	$E_{\text{imp laser}}$	$D_{\text{cible-substrat}}$	F	$T_{\text{substrat}}$	$P_{O_2}$	Substrat	Durée	x
10 Hz	100 mJ	4 cm	3 J/cm <sup>2</sup>	400 - 850 °C	13 Pa	MgO (100) 25 mm <sup>2</sup>	15 mn	0,8

**Tableau III-7 :**

**Paramètres de dépôts pour l'étude de l'influence de la température du substrat sur les caractéristiques des films de BST.**

Afin d'optimiser au mieux la cristallisation des couches de BST, des substrats de MgO orientés (100) seront utilisés pour les raisons évoquées au chapitre IIIA.1.b.a. (bon accord de paramètres de maille, orientation favorable).

### III.2.b.a. Vitesses de dépôt

L'influence de la température du substrat sur l'épaisseur et la rugosité des films est présentée dans le **tableau III.8**. Comme précédemment, sont présentées les moyennes de ces grandeurs et leur écart type ( $E_p$ ,  $R_a$ ,  $\sigma_{E_p}$  et  $\sigma_{R_a}$ ) ainsi que les vitesses de dépôt ( $V$ ), les rapports  $\frac{R_a}{E_p}$  et les incertitudes correspondantes ( $\sigma_V$  et  $\sigma_{\frac{R_a}{E_p}}$ ).

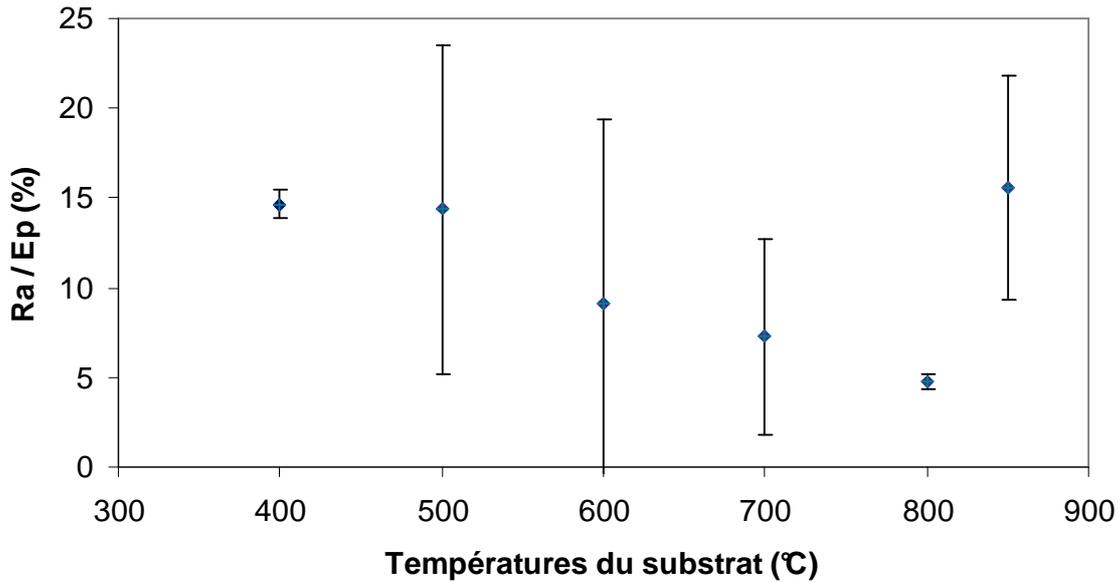
T <sub>substrat</sub> (°C)	Ep (nm)	σ <sub>Ep</sub>	Ra (nm)	σ <sub>Ra</sub>	V (μm/h)	σ <sub>V</sub>	$\frac{Ra}{Ep}$ (%)	$\sigma_{\frac{Ra}{Ep}}$ (%)
400	<b>488</b>	25	<b>71</b>	0,21	<b>1,95</b>	0,1	<b>14,6</b>	0,8
500	<b>422</b>	39	<b>61</b>	33	<b>1,69</b>	0,16	<b>14,4</b>	9,1
600	<b>443</b>	123	<b>40</b>	34	<b>1,77</b>	0,49	<b>9,1</b>	10,2
700	<b>450</b>	126	<b>33</b>	15	<b>1,8</b>	0,5	<b>7,3</b>	5,5
800	<b>522</b>	44	<b>25</b>	0,14	<b>2,09</b>	0,18	<b>4,7</b>	0,4
850	<b>584</b>	92	<b>91</b>	22	<b>2,33</b>	0,37	<b>15,6</b>	6,2

**Tableau III-8 :**

**Épaisseurs et rugosités des films de BST en fonction de la température du substrat.**

Les valeurs des épaisseurs sont voisines et oscillent entre 422 et 584 nm. La moyenne de ces épaisseurs (500 nm) est voisine de l'épaisseur de 490 nm mesurée dans le paragraphe précédent pour le dépôt réalisé sur silicium à  $F = 3 \text{ J/cm}^2$ . Cela confirme que la nature du substrat n'a que peu d'influence sur la vitesse de dépôt des films. Les écarts types correspondant aux dépôts faits à 600 et 700°C sont très grands (aux alentours de 40%), et se démarquent des autres valeurs. Aucune explication précise n'est apportée à ce problème. Une hypothèse pourrait être un mauvais positionnement du substrat, à l'intérieur de l'enceinte de dépôt, qui ne serait pas parfaitement centré dans le panache laser, ce qui aurait pour conséquence une mauvaise uniformité de l'épaisseur de la couche. Les autres valeurs des écarts types (entre 4 et 20 %) laissent à penser que les films sont homogènes en épaisseur.

Les rapports  $\frac{Ra}{Ep}$  ont relativement le même ordre de grandeur : autour de 10%, avec des écarts types faibles, excepté pour les deux dépôts réalisés à 600 et 700°C qui, là encore, présentent des valeurs d'incertitudes importantes venant corroborer l'hypothèse précédente. Ces rapports sont représentés en fonction de la température du substrat **figure III.4**.



**Figure III-4 :**

**Evolution du rapport  $\frac{Ra}{Ep}$  en fonction de la température du substrat.**

Comme le montre la droite de régression, le rapport  $\frac{Ra}{Ep}$  diminue très légèrement.

Cette évolution peut s'expliquer par la mobilité croissante des atomes lorsque la température augmente, qui permet une meilleure organisation des espèces sur le substrat, et ainsi une diminution de la rugosité [21].

### III.2.b.b. Etude en composition

Pour les raisons données précédemment, les analyses EDX ne permettent pas d'évaluer de manière suffisamment fiable les rapports atomiques  $\frac{Ba}{Ti}$  et  $\frac{Sr}{Ti}$  pour les dépôts de BST, étant donnée leur faible épaisseur. La caractérisation des films en composition présentée dans la suite de ce paragraphe, a donc été effectuée par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S). Ces mesures ont été réalisées par Mr J. Perrière dans le groupe de Physique des Solides de l'Université de Paris VII,. Ces analyses ont été conduites sur le dépôt réalisé à 850°C présentant l'épaisseur la plus forte, ainsi que sur la cible utilisée pour cette série d'expérimentations. Cette technique permettant d'évaluer la composition en fonction de la profondeur, les rapports atomiques concernant le film seront donnés à

l'interface film / substrat et en surface (**tableau III.9**). Les incertitudes liées à ces valeurs sont également données ( $\Delta \frac{Sr}{Ti}$  et  $\Delta \frac{Ba}{Ti}$ ).

Rapports atomiques	$\frac{Sr}{Ti}$	$\Delta \frac{Sr}{Ti}$	$\frac{Ba}{Ti}$	$\Delta \frac{Ba}{Ti}$
Théoriques	<b>0,8</b>		<b>0,2</b>	
Cible	<b>0,82</b>	0,1	<b>0,19</b>	0,01
Analyse du film en surface	<b>0,9</b>	0,12	<b>0,23</b>	0,02
Analyse du film à l'interface film / substrat	<b>0,88</b>	0,11	<b>0,205</b>	0,016

**Tableau III-9 :**

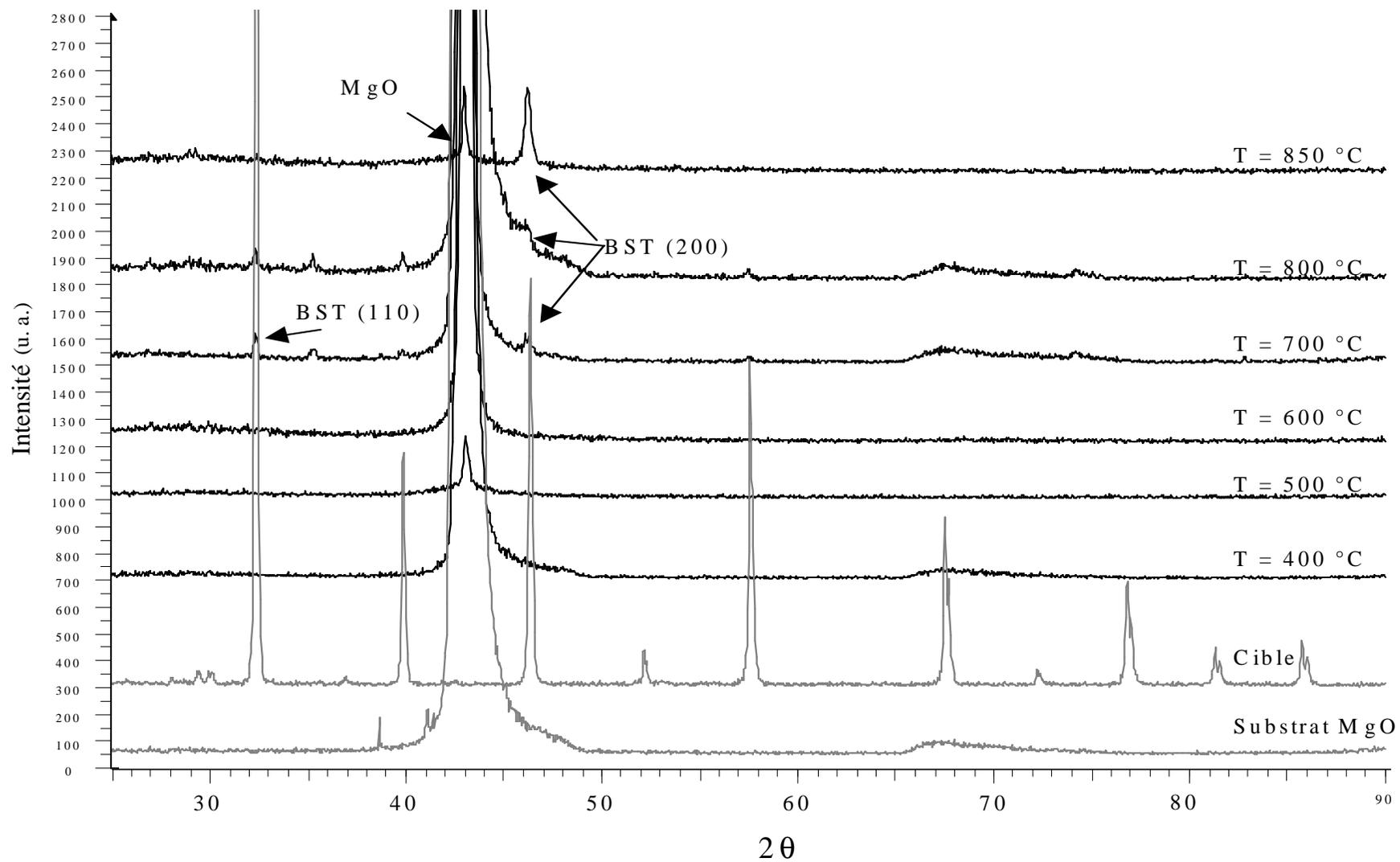
**Rapports atomiques mesurés par R.B.S. sur une cible et sur un dépôt de BST.**

Compte tenu des incertitudes de mesures, les rapports atomiques obtenus sur la cible et le dépôt ont des valeurs égales et de plus très proches des valeurs théoriques. L'ablation de la cible permet donc un transfert stœchiométrique des espèces métalliques vers le substrat et la croissance de films ayant la composition souhaitée. Les différentes études menées à ce sujet montrent que la température du substrat n'a pas d'influence sur la composition du dépôt [8].

III.2.b.c. Etude cristallographique

Les différents diagrammes de diffraction présentés **figure III.5** correspondent aux dépôts réalisés à cinq températures différentes ainsi que ceux de la cible et du substrat.

Les dépôts réalisés aux températures inférieures à 700°C ne sont pas orientés puisque seul le pic du substrat de MgO est visible à l'angle  $2\theta = 43^\circ$  environ. A partir de 700 °C, en plus du pic correspondant au substrat, les orientations (100), (110) et (200) du BST apparaissent. Enfin, le diagramme du dépôt réalisé à 850°C est typique d'une couche texturée (h00) puisque seules les orientations (100) et (200) du BST sont présentes.



**Figure III-5 :**

**Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X des dépôts réalisés avec la température du substrat.**

L'obtention de l'orientation (110) dans une certaine gamme de températures est courante dans la littérature, tout comme sa disparition au-delà d'une certaine valeur. En général, cette phase est présente lorsque les dépôts sont réalisés à des températures voisines de 600°C [5, 21], puis disparaît ensuite au profit de l'orientation (100).

Ces résultats sont tout à fait caractéristiques des dépôts de BST par ablation laser. Bien que les paramètres mentionnés dans la littérature ne soient pas identiques aux nôtres (les lasers ne possèdent pas la même longueur d'onde que celui utilisé pour notre étude, les pressions d'oxygène ne sont pas rigoureusement les mêmes) la comparaison entre les températures de substrat, auxquelles cristallisent les films nous a tout de même semblé significative. D'après l'étude bibliographique présentée dans le **tableau III.1**, les dépôts de BST déposés en dessous de 550°C et non recuits, sont polycristallins [5, 7, 8]. Entre 550 et 750°C, certains films sont texturés (100) ou (110) sur des matériaux tels que YBaCuO (déposé sur STO ou LAO [5]), ou Pt / MgO [4], mais restent polycristallins sur les structures multicouches réalisées sur silicium [7, 8, 9, 10]. Cela prouve une fois encore l'importance du matériau choisi en tant que substrat pour l'obtention de couches texturées. Enfin, si le film est déposé directement sur MgO ou LAO, les températures de substrat sont nécessairement supérieures à 760°C [12, 14] et peuvent atteindre 875°C [6] : température voisine de celle qui nous a permis d'obtenir un dépôt texturé dans cette étude.

L'importance de la température du substrat pour la cristallisation des films est bien connue. L'énergie thermique atteinte par les espèces sur la surface du substrat favorise leur mobilité, et ainsi leur réarrangement dans une structure bien ordonnée, ce qui permet au film de croître selon des directions privilégiées [3].

Cette étude a permis de mettre en évidence le rôle important joué par la température du substrat pour l'obtention de dépôts orientés préférentiellement. Ainsi une température de 850°C est nécessaire pour avoir des dépôts de BST orientés (h00). La vitesse de dépôt, indépendante de la température du substrat, est correcte et la rugosité acceptable (autour de 10%). De plus, cette étude a permis de confirmer que les films présentent la même composition que la cible utilisée.

Les expérimentations suivantes ont pour but de mettre en évidence le rôle de la pression d'oxygène sur les caractéristiques des films de BST.

### III.2.c. Influence de la pression d'oxygène

L'utilité de l'oxygène en tant que gaz ambiant pendant les dépôts de BST mérite d'être rappelée. Le rôle principal d'un gaz ambiant lors d'un dépôt par ablation laser est de compenser la perte d'un constituant lors de l'ablation de la cible et du transport des espèces de la cible vers le substrat. Dans le cas des céramiques oxydes, l'ablation s'effectue avec une perte importante d'oxygène lorsqu'elle est réalisée sous vide ou sous atmosphère d'un gaz neutre. Ainsi, pour pallier ce handicap, une atmosphère d'oxygène est alors nécessaire [3].

Des études antérieures [22, 23] ont montré que le domaine de variation de cette pression est limité par deux valeurs :

- une inférieure, nécessaire à une oxygénation suffisante du film pendant sa croissance,
- une supérieure, au-delà de laquelle, le film ne croît plus sur un substrat distant de 4 cm de la cible.

Nous avons donc fait varier cette grandeur de 7 à 40 Pa, avec deux points intermédiaires : 10 et 13 Pa.

Au regard des résultats des précédentes études, la fluence est fixée à  $3 \text{ J/cm}^2$  et la température du substrat à  $850 \text{ °C}$ . La durée du dépôt est augmentée pour étudier l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps d'expérimentations. De plus, en fonction des épaisseurs obtenues, de nouveaux essais de caractérisation en composition par E.D.X. pourront être faits. Tous les paramètres de dépôts sont précisés dans le **tableau III.10**.

$TR_{\text{laser}}$	$E_{\text{imp laser}}$	$D_{\text{cible-substrat}}$	F	$T_{\text{substrat}}$	$P_{O_2}$	Substrat	Durée	x
10 Hz	100 mJ	4 cm	$3 \text{ J/cm}^2$	$850 \text{ °C}$	7 à 40 Pa	MgO (100) $25 \text{ mm}^2$	30 mn	0,8

**Tableau III-10 :**

**Paramètres de dépôt pour l'étude de l'influence de la pression d'oxygène.**

### III.2.c.a. Vitesse de dépôt

Les épaisseurs, rugosités, écarts types associés à ces grandeurs, ainsi que les vitesses de dépôt et les rapports  $\frac{Ra}{Ep}$  correspondant à chaque couche sont donnés dans le **tableau**

#### III.11.

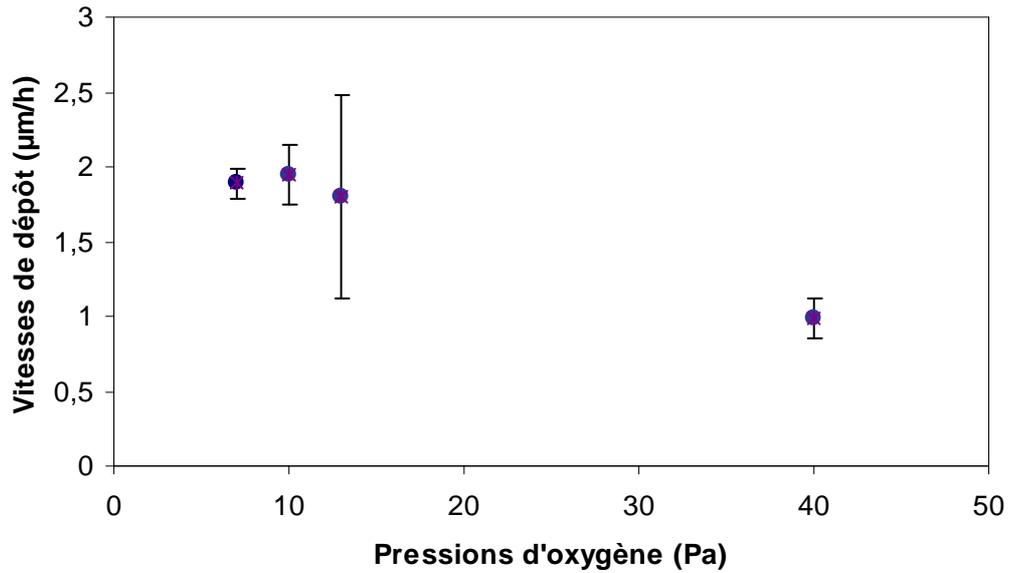
$P_{O_2}$ (Pa)	Ep (nm)	$\sigma_{Ep}$ (nm)	Ra (nm)	$\sigma_{Ra}$ (nm)	V ( $\mu\text{m/h}$ )	$\sigma_v$ ( $\mu\text{m/h}$ )	$\frac{Ra}{Ep}$ (%)	$\sigma_{\frac{Ra}{Ep}}$ (%)
7	<b>944</b>	48	<b>55</b>	17	<b>1,89</b>	0,09	<b>5,8</b>	2,1
10	<b>971</b>	101	<b>49</b>	16	<b>1,94</b>	0,2	<b>5</b>	2,1
13	<b>898</b>	341	<b>30</b>	14	<b>1,79</b>	0,68	<b>3,4</b>	2,8
40	<b>495</b>	65	<b>51</b>	21	<b>0,99</b>	1,29	<b>10,3</b>	5,7

**Tableau III-11 :**

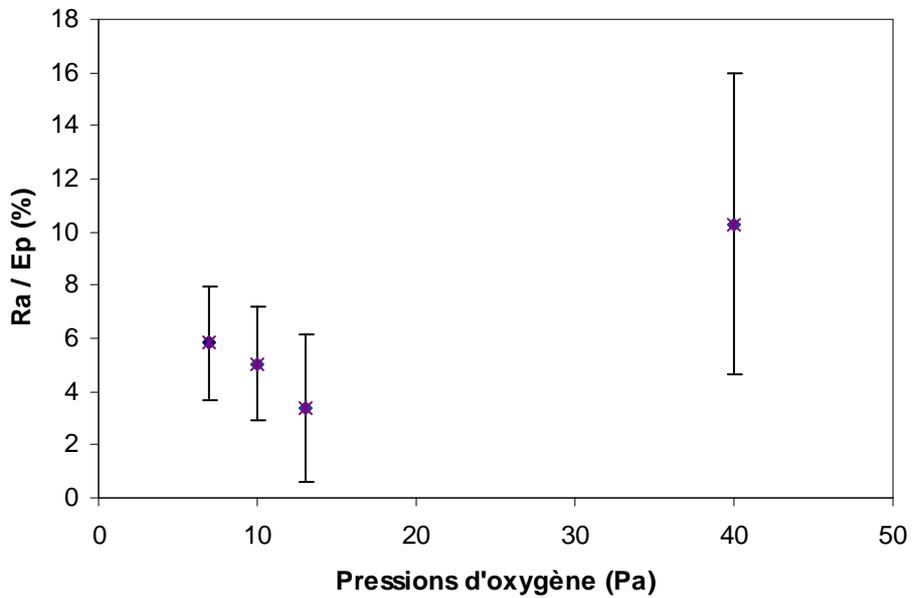
**Épaisseurs et rugosités des films de BST en fonction de la pression d'oxygène.**

Les vitesses de dépôt calculées sur 30 mn pour les trois premières pressions sont voisines de celles des films étudiés précédemment et déposées pendant 15 mn : en effet, lors de l'étude en fluence, une vitesse de 1,96  $\mu\text{m/h}$  a été relevée pour  $F = 3 \text{ J/cm}^2$  ; pour l'étude en température, la vitesse moyenne obtenue était de 1,94  $\mu\text{m/h}$ . Dans la présente étude, les valeurs oscillent entre 1,79 et 1,94  $\mu\text{m/h}$ . Ceci prouve que la vitesse de dépôt est constante. Les valeurs de rugosité sont voisines des précédentes, ce qui démontre une bonne reproductibilité de ces grandeurs.

Les évolutions de la vitesse de dépôt et du rapport  $\frac{Ra}{Ep}$  en fonction de la pression d'oxygène sont décrites par les courbes **figures III.6 et III.7.**



**Figure III-6 :**  
Evolution de la vitesse de dépôt des films en fonction de la pression d'oxygène.



**Figure III-7 :**  
Evolution du rapport  $\frac{Ra}{Ep}$  en fonction de la pression d'oxygène.

La courbe **III.6** montre que la vitesse de dépôt est constante pour les trois premières valeurs puis diminue lorsque la pression atteint 40 Pa. Cela s'explique par le fait que plus on

introduit d'oxygène dans l'enceinte, plus il y a de collisions entre les molécules d'oxygène et les espèces provenant de la cible et formant le panache. Il s'ensuit une modification de la géométrie du panache [21] ainsi qu'une recondensation des espèces éjectées, vers la cible ou les parois de l'enceinte du fait des collisions [3]. Le rapport  $\frac{Ra}{Ep}$  évolue de façon inverse : il est constant au départ, puis augmente à  $P = 40$  Pa (cf **figure III.7**) à cause de la mobilité réduite des atomes sur le substrat, qui ont plus de mal à s'organiser entre eux, malgré la haute température du substrat (qui permet de compenser en partie cette perte d'énergie, mais pas totalement).

L'étude suivante concerne l'analyse en composition des dépôts. Les films ayant une épaisseur voisine de 1 micromètre, ils sont encore trop fins pour donner des résultats fiables par analyse par spectroscopie par E.D.X.. L'analyse de leur composition sera une nouvelle fois conduite par spectroscopie par R.B.S.

### III.2.c.b. Etude en composition

Trois dépôts ont été analysés par spectroscopie par R.B.S. : l'un réalisé sous 7 Pa d'oxygène, le second à 10 Pa et le troisième à 13 Pa. Ces trois dépôts ont été réalisés à partir de cibles différentes de composition théorique :  $Sr_{0,8}Ba_{0,2}TiO_3$ . Les résultats obtenus (moyennes et incertitudes) sont présentés dans le **tableau III.12**.

Rapports	$\frac{Sr}{Ti}$	$\Delta \frac{Sr}{Ti}$	$\frac{Ba}{Ti}$	$\Delta \frac{Ba}{Ti}$
Théoriques	<b>0,8</b>		<b>0,2</b>	
Dépôt à $P = 7$ Pa	<b>0,89</b>	0,12	<b>0,22</b>	0,02
Dépôt à $P = 10$ Pa	<b>0,85</b>	0,11	<b>0,22</b>	0,02
Dépôt à $P = 13$ Pa	<b>0,9</b>	0,13	<b>0,23</b>	0,02

**Tableau III-12 :**  
**Rapports atomiques mesurés par R.B.S. de dépôts de BST réalisés à des pressions d'oxygène différentes.**

Les rapports  $\frac{Ba}{Ti}$  et  $\frac{Sr}{Ti}$  mesurés sont très proches des rapports théoriques avec une erreur d'environ 10%. Ces différentes mesures permettent de nous assurer de la stœchiométrie correcte des films vis à vis de la cible, mais ils ne mettent pas en évidence une quelconque influence de la pression d'oxygène sur la composition des couches dans la gamme explorée.

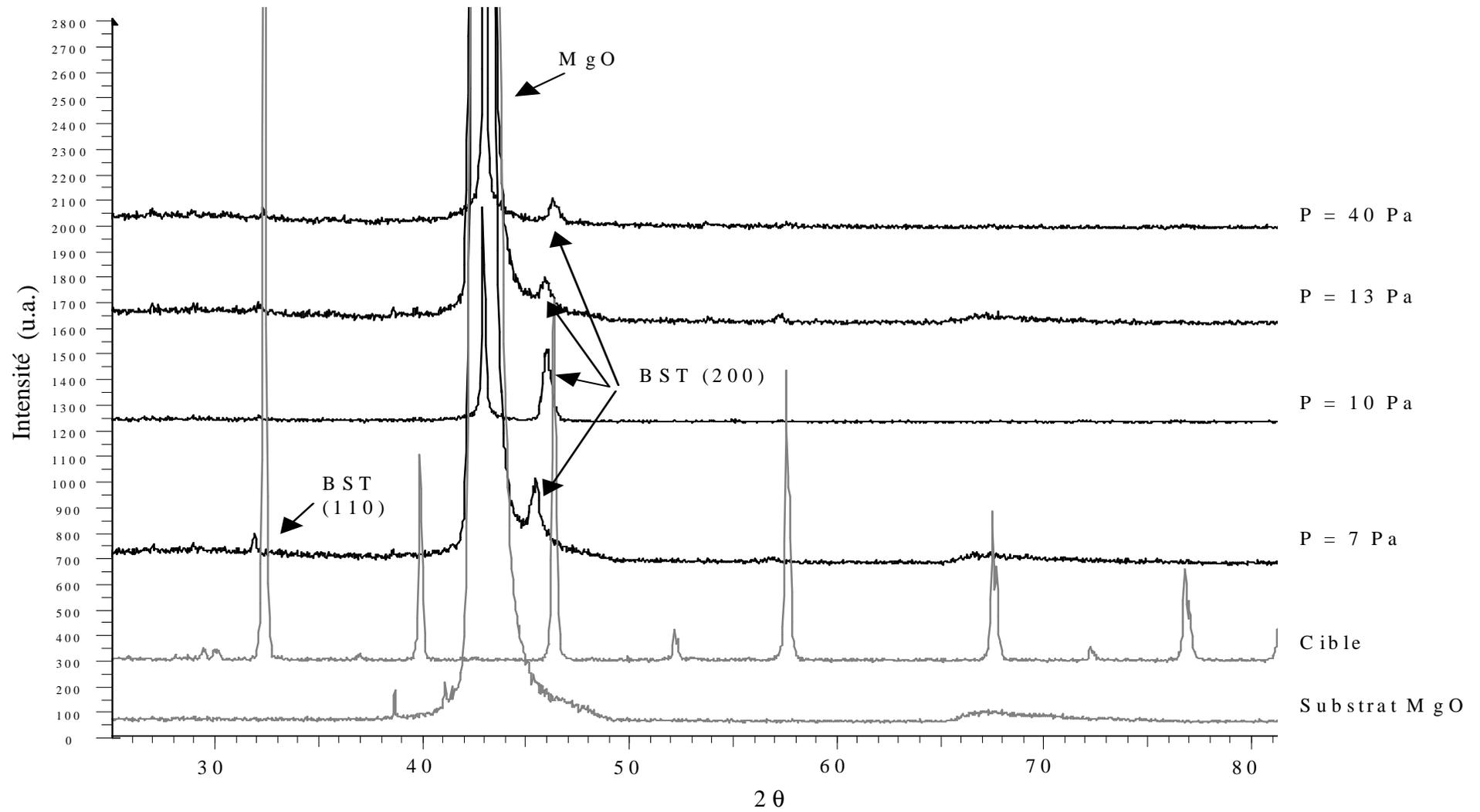
Théoriquement, la pression d'oxygène a une influence sur la quantité d'oxygène présente dans le film [24], mais nous ne pouvons pas la quantifier par R.B.S..

### III.2.c.c. Etude cristallographique

La **figure III.8** propose les diagrammes de diffraction du substrat de MgO, de la cible et des dépôts réalisés sous les différentes pressions d'oxygène évoquées précédemment.

Les quatre films présentent tous l'orientation (h00) du BST. Cependant, sur les diagrammes correspondant au dépôt réalisé à 7 Pa, l'orientation (110) est également présente et empêche l'obtention d'un dépôt parfaitement texturé. Cette orientation apparaît couramment au voisinage de 7 Pa, et résulte du fait que les atomes d'oxygène provenant de la dissociation des molécules d'oxygène O<sub>2</sub> sont plus actifs aux basses pressions. Généralement, elle disparaît au delà de 10 Pa [25]. A partir de 13 Pa, l'orientation (200) est moins importante : une pression de 10 Pa semble donc être un bon compromis pour l'obtention de couches texturées (h00).

Cette étude nous a permis de conclure quant à la valeur de pression à choisir pour l'obtention de couches parfaitement texturées (100). La valeur de 10 Pa paraît être un bon compromis au niveau cristallographique : le diagramme de rayons X correspondant présente l'orientation (h00) uniquement, ainsi que des raies fines et intenses. Cette pression d'oxygène permet d'obtenir une vitesse de dépôt d'environ 2 μm/h, et un rapport  $\frac{Ra}{Ep}$  acceptable (5%) ; de plus, les analyses en composition ont montré une bonne stœchiométrie de ce film.



**Figure III-8 :**

**Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts avec la pression d'oxygène.**

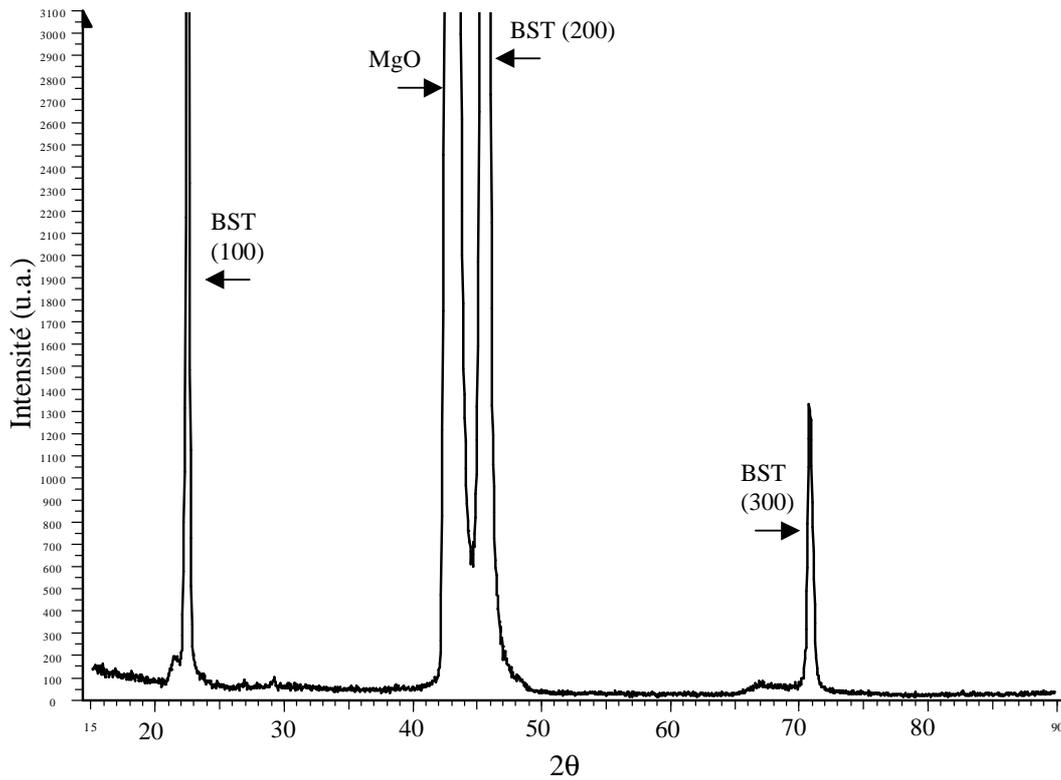
### III.3. Conclusion

A l'issue de ces études, les valeurs des principaux paramètres de dépôt ont pu être optimisées en vue d'obtenir des films de BST texturés (h00). Le **tableau III.13** résume les valeurs à affecter à chacun des paramètres de dépôt. De nombreux films ont été effectués dans ces conditions pour éprouver la reproductibilité des expériences. Le diagramme de diffraction obtenu régulièrement est celui présenté **figure III.9**.

TR <sub>laser</sub>	E <sub>imp laser</sub>	D <sub>cible-substrat</sub>	F <sub>laser</sub>	T <sub>substrat</sub>	P <sub>O2</sub>	Substrat
10 Hz	100 mJ	4 cm	3 J/cm <sup>2</sup>	850 °C	10 Pa	MgO (100) 25 mm <sup>2</sup>

**Tableau III-13 :**

**Paramètres de dépôt entraînant la réalisation d'un film de BST texturé (h00).**



**Figure III-9 :**

**Diagramme de rayons X d'un dépôt réalisé avec les paramètres de dépôt optimisés.**

Les diverses analyses en composition effectuées sur les films de BST tendent à montrer que la stœchiométrie de la couche est proche de celle de la cible utilisée.

Ces résultats, tout à fait encourageants, nous ont incités à poursuivre l'analyse des films de BST. En effet, si les caractérisations par diffraction des rayons X en configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) permettent d'obtenir rapidement des indications sur la texture et les phases présentes au sein des films, elles sont insuffisantes pour établir les relations d'épitaxie susceptibles d'exister entre la couche et le substrat et pour effectuer une analyse microstructurale des films.

Ces informations peuvent être obtenues à partir d'un autre type d'étude, conduit au moyen du second montage de diffraction des rayons X présenté au chapitre II.3.b.b., sous la direction de R. Guinebrière et A. Boule du laboratoire des Sciences et Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (S.P.C.T.S.). Cet appareil, associé à un important traitement numérique, permet, d'une part, de mettre en évidence les éventuelles relations d'épitaxie existant entre le film de BST et le substrat de MgO, mais aussi d'avoir accès à un grand nombre de données concernant les paramètres microstructuraux des films.

Ces différents aspects font l'objet de la partie suivante dans laquelle quelques notions théoriques concernant l'enregistrement de cartes du réseau réciproque seront rappelées dans une première partie ; viendront ensuite les études structurale et microstructurale de plusieurs couches de BST réalisées dans les conditions à présent optimisées.

**PARTIE B :**  
**ETUDES STRUCTURALES ET**  
**MICROSTRUCTURALES DES COUCHES MINCES DE**  
**TITANATE DE BARYUM ET DE STRONTIUM**



Dans cette partie, une méthode de détermination des paramètres microstructuraux de films de BST va être présentée. Elle est fondée sur l'étude de cartographies du réseau réciproque [29], enregistrées à l'aide du montage de diffraction présenté au paragraphe II.3.b.b. La méthode d'analyse des films sera expliquée, puis appliquée à plusieurs échantillons.

La première étude concerne la mise en évidence de la corrélation entre les propriétés diélectriques de deux films de BST et leur microstructure. De plus, les caractéristiques microstructurales des couches étant susceptibles de jouer un rôle fondamental sur les performances des composants réalisés, il est nécessaire de les étudier de façon approfondie.

Dans un second temps, nous évaluerons les effets d'un recuit post-dépôt sur les paramètres microstructuraux d'un film de BST, afin de savoir si celui-ci fait apparaître une évolution au niveau de la densité de défauts et de la taille des grains.

### III.4. Rappels théoriques

En préambule, certaines notions indispensables à la compréhension de cette étude par diffraction de rayons X vont être rappelées. Dans un premier paragraphe, les réseaux direct et réciproque seront définis, ainsi que la condition de diffraction d'un cristal quelconque. Ensuite, nous exposerons la méthode d'enregistrement de cartes du réseau réciproque ainsi que la manière dont en sont extraites les diverses informations.

#### III.4.a. Notions de base [30]

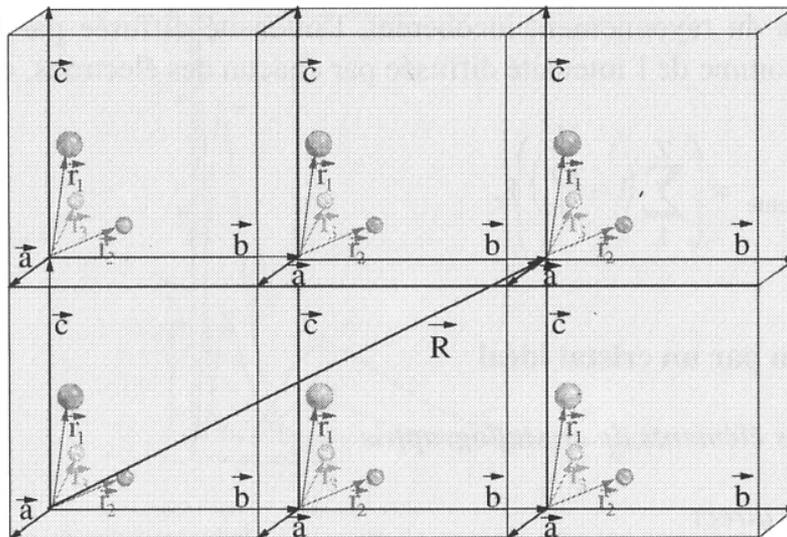
##### III.4.a.a. Réseaux direct et réciproque

Un cristal (**figure III.10**) est une répétition tridimensionnelle d'un motif atomique donné. A l'intérieur de ce cristal, on définit la maille élémentaire, qui constitue une base du réseau cristallin direct, représentée par les trois vecteurs :  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . A l'intérieur de cette maille, chaque atome du motif cristallin est représenté par un vecteur. La maille, répétée  $n$  fois à l'intérieur du cristal, est repérée au moyen du vecteur  $\vec{R}$  défini selon la relation :

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

La position de cette maille constitue un nœud du réseau cristallin, représenté par le triplet  $(u, v, w)$ . Ces nœuds peuvent être groupés en rangées atomiques, notées  $[u, v, w]$ , ou en

plans parallèles équidistants, notés (h, k, l) (h, k et l étant des nombres entiers appelés indices de Miller).



**Figure III-10 :**  
**Représentation d'un cristal quelconque dans le réseau direct.**

Le réseau réciproque, très utilisé en diffraction des rayons X, permet d'associer à chaque famille de plans sa normale. Considérant que le triplet  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$  constitue une base de cet espace, on montre que n'importe quel vecteur du réseau réciproque, noté  $\vec{r}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ , est normal au plan (h, k, l) correspondant du réseau direct.

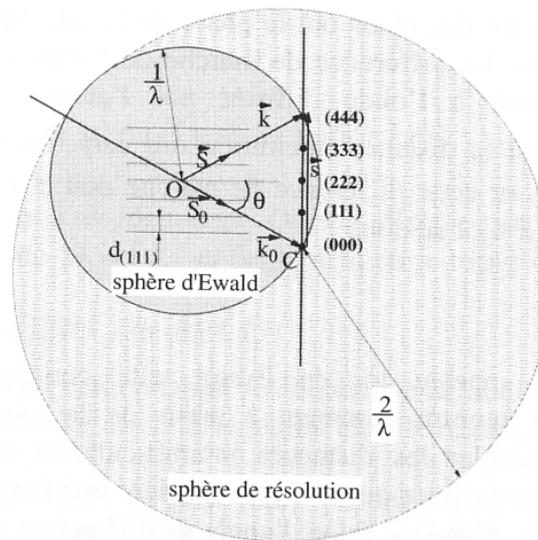
#### III.4.a.b. Condition de diffraction

La condition de diffraction des rayons X par un cristal est que la différence de marche entre les ondes diffusées par chacun des nœuds du réseau soit un multiple de la longueur d'onde. Cette condition permet de donner naissance à la loi de Bragg constituant la base de la radiocristallographie, illustrée par la relation :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

- où
- n est un entier,
  - $\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayons X,
  - $d_{hkl}$  : la distance inter réticulaire entre deux plans atomiques,
  - $\theta$  : l'angle de Bragg.

Ce résultat peut aussi être établi dans le réseau réciproque. On définit alors la sphère d'Ewald, **figure III.11**, comme une sphère centrée en O, origine des vecteurs d'ondes incidente ( $\vec{S}_0$ ) et diffractée ( $\vec{S}$ ), et de rayon  $1/\lambda$ . La condition de diffraction s'exprime alors de la manière suivante : pour qu'une famille de plans donnée puisse diffracter, il faut que le nœud du réseau réciproque correspondant se trouve sur la sphère d'Ewald.



**Figure III-11 :**  
**Sphère d'Ewald.**

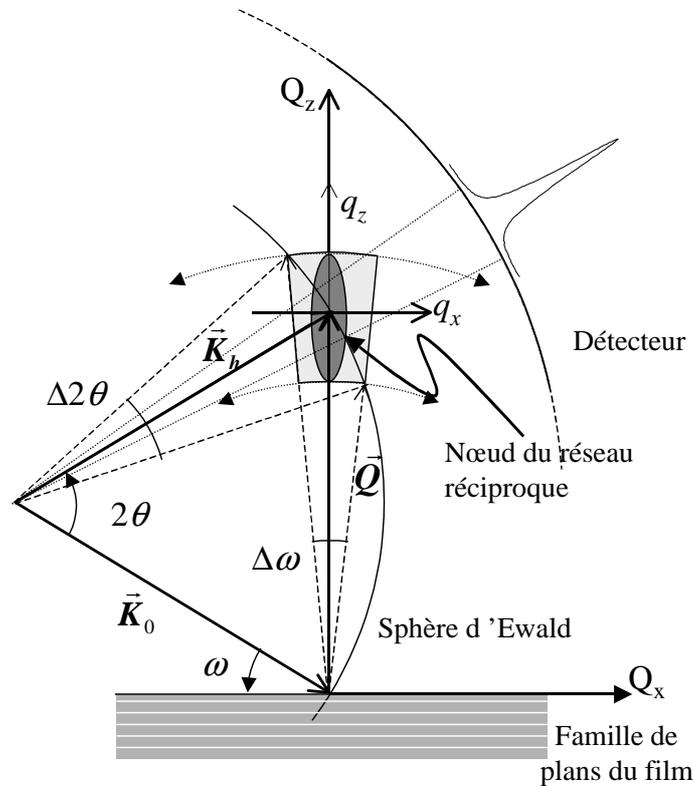
#### III.4.b. Enregistrement de cartes du réseau réciproque

La mesure de cartographies du réseau réciproque consiste, pour une famille de plans donnée, à mesurer l'ensemble de la distribution d'intensité au sein du nœud du réseau réciproque associé à cette famille de plans [30]. Pour cela, il suffit d'irradier la famille de plans en question sous des angles d'incidence ( $\omega$ ) proches de son angle de Bragg. La plage angulaire (allant de  $\omega_{\min}$  à  $\omega_{\max}$ ) est centrée sur l'angle de Bragg de la famille de plans à étudier et est choisie assez large pour contenir la totalité de l'intensité diffractée.

L'intérêt du détecteur courbe utilisé dans ce montage (cf paragraphe II.3.b.b.) est qu'il permet, pour chaque angle  $\omega$ , de collecter simultanément tous les faisceaux diffractés sur une plage angulaire de  $120^\circ$  (correspondant aux angles  $2\theta$ ).

Le principe de cette mesure est illustrée par la **figure III.12** où sont représentés : la famille de plans analysée ainsi que le nœud du réseau réciproque associé, les faisceaux

incident et diffracté de rayons X (symbolisés respectivement par les vecteurs  $\vec{K}_0$  et  $\vec{K}_h$ ), la sphère d'Ewald et le détecteur permettant l'enregistrement des distributions d'intensité.



**Figure III-12 :**  
**Principe de la mesure d'une cartographie du réseau réciproque.**

Faire varier l'angle d'incidence de  $\omega_{\min}$  à  $\omega_{\max}$  revient à déplacer le nœud du réseau réciproque et à lui faire traverser la sphère d'Ewald dans sa totalité. Ainsi, pour chaque angle  $\omega$ , la distribution d'intensité correspondant à la trace du nœud sur la sphère d'Ewald est enregistrée et représentée sur une carte  $I = f(\omega, 2\theta)$ . Il ne reste plus qu'à convertir la carte en unités du réseau réciproque en traçant les distributions d'intensité selon les axes  $Q_z$  et  $Q_x$  correspondant respectivement aux composantes normale et dans le plan du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ .

Cette mesure donne accès, sur une seule carte, à la totalité des renseignements concernant la couche étudiée. Les diverses informations quantitatives sur la microstructure dans le sens de l'épaisseur et dans le plan de la couche sont obtenues au moyen de sections parallèles aux axes  $q_x$  ou  $q_z$ , qui permettant d'obtenir des distributions unidimensionnelles  $I = f(\omega)$  et  $I = f(2\theta)$  respectivement. Nous détaillerons ces analyses par la suite.

#### III.4.c. Orientation cristallographique [30, 32]

L'étude de l'orientation d'une couche se divise en deux étapes : tout d'abord, l'orientation normale est déterminée, puis l'orientation dans le plan de la couche.

##### III.4.c.a. Orientation normale

Cette orientation est généralement déjà déterminée dans le cas de couches texturées et connaissant l'orientation du substrat. Cependant, il reste à connaître le degré de désorientation pour conclure quant aux relations d'épitaxie entre le film et le substrat. Cela s'obtient en faisant diffracter la famille de plans parallèle à la surface du film, c'est à dire en égalisant l'angle d'incidence et l'angle de Bragg de la famille de plans en question. Le diagramme  $I = f(\omega)$  obtenu, appelé rocking curve, est constitué uniquement de la raie correspondant à cette famille de plans. La mesure à mi-hauteur de la raie permet d'évaluer la qualité de l'orientation du film.

##### III.4.c.b. Orientation dans le plan de la couche

La détermination de cette orientation est communément effectuée en mesurant l'intensité diffractée par une famille de plans inclinée par rapport à la normale de la couche. Pratiquement, il suffit de faire diffracter cette famille de plans (en égalisant l'angle d'incidence et son angle de Bragg), puis de faire tourner l'échantillon dans son plan à l'aide de la rotation  $\phi$  (cf schéma du porte échantillon paragraphe II.3.b.b.). Cette expérimentation est appelée  $\phi$ -scan. Son interprétation se fait en traçant l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de  $\phi$ . Si la couche est orientée ou épitaxiée, un signal sera observé uniquement pour des valeurs de  $\phi$  précises qui dépendent de la symétrie cristalline du matériau déposé. Dans le cas d'une couche polycristalline, plusieurs pics, symboles d'orientations multiples, seront présents ; dans le cas d'une couche orientée de manière aléatoire, l'intensité sera constante quel que soit l'angle  $\phi$ .

##### III.4.d. Extraction de l'information contenue dans une carte

En premier lieu, il est important de noter que la forme de la distribution d'intensité correspond au matériau étudié et à l'instrumentation. En effet, chaque élément du montage (source, monochromateur, détecteur, ...) introduit des aberrations sur le profil de raie. Chacune de ces contributions doit être calculée précisément et représentée par une fonction élémentaire. Ces fonctions sont convoluées pour donner la fonction d'appareil utilisée pour

séparer les effets des éléments du montage de ceux dus à l'échantillon analysé sur les profils de raie [30, 32, 33].

L' avantage de ce montage est que l'enregistrement d'une seule carte permet d'extraire différents types de distributions unidimensionnelles de l'intensité diffractée. En effet, si on observe l'évolution de l'intensité diffractée à  $2\theta$  lorsque l'angle d'incidence  $\omega$  varie, cela revient, d'après la **figure III.12**, à déplacer le nœud du réseau réciproque selon  $q_x$  (c'est à dire parallèlement à cet axe). Ce tracé porte le nom de :  $\omega$ -scan. D'autre part, en reportant, pour chaque angle  $\omega = \theta$ , l'intensité diffractée en  $2\theta$ , on obtient un  $\theta$ - $2\theta$  scan. D'après la **figure III.12**, le nœud du réseau réciproque se déplace alors selon la direction  $q_z$  [33].

Ces différentes coupes permettent l'obtention de courbes donnant la distribution d'intensité en fonction de  $\omega$  ( $\omega$ -scan) ou de  $2\theta$  ( $2\theta$ -scan). L'analyse de ces profils permet d'évaluer les paramètres microstructuraux de la couche aussi bien dans le sens de son épaisseur ( $2\theta$ -scan) que dans son plan ( $\omega$ -scan). Elle peut être conduite de différentes manières. Dans les paragraphes suivants, nous étudierons plus particulièrement la méthode de la largeur et la modélisation.

#### III.4.d.a. Méthode de la largeur [34]

La méthode que nous avons utilisée est tirée des travaux de Langford sur les échantillons polycristallins, et adaptée à l'étude de couches épitaxiées par A. BOULLE et R. GUINEBRETIERE [31, 33, 35].

La largeur du profil obtenu résulte de deux contributions : un effet de taille (dû à la taille finie des cristaux) et un effet relatif aux microdéformations présentes dans les cristaux. Connaître précisément cette largeur permet de remonter aux informations microstructurales.

En général, le profil obtenu à partir des différentes coupes de la carte du réseau réciproque est modélisé par une fonction de Voigt (convolution de plusieurs fonctions Lorentziennes et Gaussiennes), de formule :

$$I(q_a) = \Re\left[\frac{A}{\beta_G} \omega\left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} q_a + i \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi}\beta_G}\right)\right] \quad (\text{avec } a : x \text{ ou } z)$$

dont les paramètres sont :

- la surface du pic : A
- la largeur de la Gaussienne :  $\beta_G$
- la largeur de la Lorentzienne :  $\beta_L$
- une fonction d'erreur complexe :  $\omega$

La largeur de cette fonction de Voigt se décompose donc en une largeur Gaussienne et une Lorentzienne. Ces deux largeurs,  $\beta_G$  et  $\beta_L$ , sont alors analysées séparément en fonction de la longueur du vecteur de diffusion  $\bar{Q}$ , selon les formules suivantes :

$$\beta_L = \beta_{LS} + \beta_{LD}Q$$

$$\beta_G^2 = \beta_{GS}^2 + \beta_{GD}^2 Q^2$$

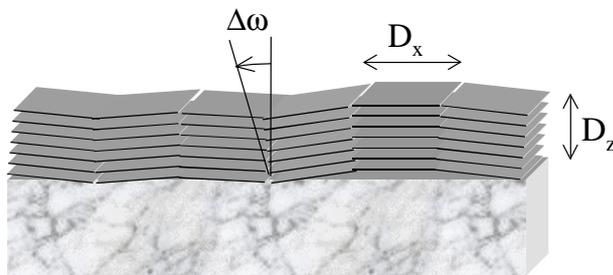
$$\text{avec } \beta_{LS} = \beta_{GS} = \frac{2\pi}{D} \quad \text{et} \quad \beta_{LD} = \beta_{GD} = \frac{\varepsilon}{(2\pi)^{1/2}}$$

où D représente la taille des cristaux,

et  $\varepsilon$  : les microdéformations ( $\langle e_{zz}^2 \rangle^{1/2}$ ) ou la mosaïcité ( $\Delta\omega$ ).

Les tracés  $\beta_L$  et  $\beta_G^2$  en fonction respectivement des composantes Q et  $Q^2$  du vecteur de diffusion portent le nom de « diagrammes de Williamson et Hall ».

Les paramètres microstructuraux normaux (taille des grains dans le sens de l'épaisseur de la couche et taux de microdéformations) et dans le plan de la couche (taille des grains dans le plan de la couche et mosaïcité) sont alors déduits de l'analyse de ces tracés. Ces paramètres sont représentés sur la **figure III.13**.



$D_x$  : taille des grains dans le plan de la couche

$D_z$  : taille des grains dans le sens de l'épaisseur de la couche

$\Delta\omega$  : mosaïcité

**Figure III-13 :**

**Schéma représentant les paramètres microstructuraux d'une couche.**

III.4.d.b. Modélisation microstructurale [36, 37]

Cette autre méthode consiste à échafauder un modèle complet de l'échantillon analysé à partir d'hypothèses sur sa microstructure (la forme des grains, leur taille et leur distribution en taille par exemple), jusqu'à faire correspondre ce modèle au profil expérimental. Cette méthode est en quelque sorte l'inverse de la précédente qui s'emploie à faire des hypothèses sur la forme des profils de diffraction directement.

Dans le cadre de l'étude de couches de BST, les deux méthodes ont été employées. Cependant, la modélisation microstructurale donne de moins bons résultats que la méthode de la largeur à cause de la complexité du signal mesuré (due à des défauts complexes). Ainsi, seuls les résultats obtenus au moyen de la méthode de la largeur seront détaillés dans les paragraphes suivants.

### **III.5. Analyse microstructurale de deux films de BST en fonction de leur permittivité diélectrique relative**

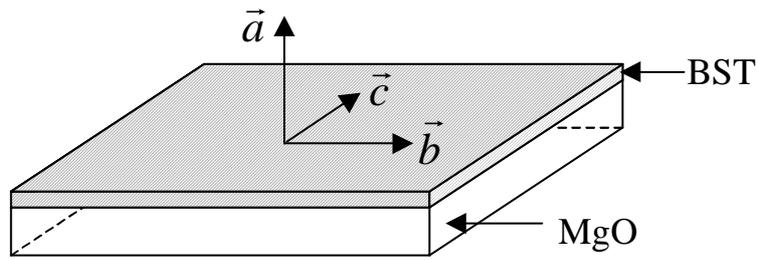
Dans cette partie nous allons comparer les microstructures de deux films de BST d'épaisseurs voisines, de composition  $\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{TiO}_3$ , réalisés selon les conditions expérimentales optimisées précédemment (cf tableau IIIA.13). Cette étude devrait nous permettre de mettre en évidence d'éventuelles corrélations entre les permittivités diélectriques des films et leurs paramètres microstructuraux.

Le premier, nommé BST1, de 580 nm d'épaisseur (mesurée par profilométrie), possède une permittivité diélectrique relative de 500 comme nous le verrons au chapitre IV. Le second, BST2, a une épaisseur de 480 nm et une permittivité diélectrique relative trop faible pour être mesurée précisément par la cavité microonde. Compte tenu des limites de sensibilité de la cavité, on peut néanmoins estimer la permittivité du second échantillon comme étant inférieure à 400.

#### III.5.a. Orientation cristallographique

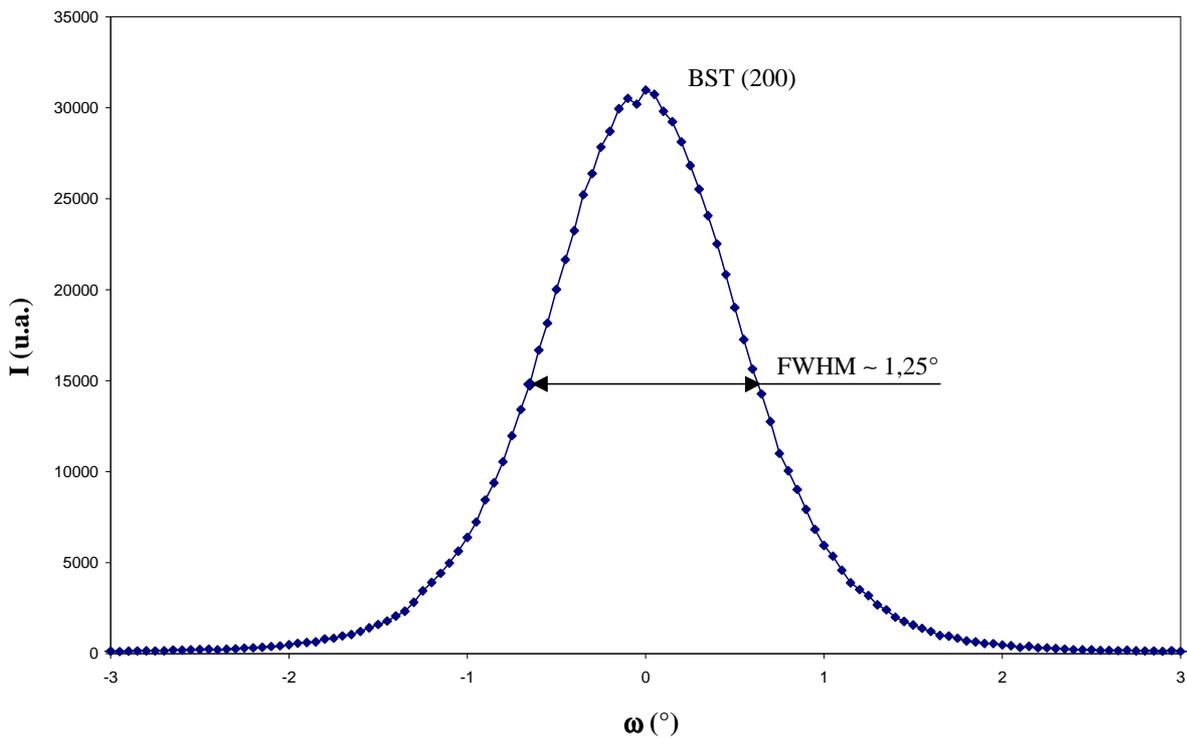
##### III.5.a.a. Orientation normale

Les études présentées dans la partie précédente (partie A), ont permis de mettre en évidence l'orientation normale des films de BST, à savoir l'orientation (200). Nous avons donc fait diffracter la famille de plans (200) du BST, dont l'angle de Bragg est  $\theta = 22,842^\circ$ . Les axes cristallographique sont choisis selon la représentation de la **figure III.14**, en considérant que les plans diffractants (100) du film de BST et du substrat de MgO sont parallèles à la surface de l'échantillon.



**Figure III-14 :**  
**Représentation des axes cristallographiques.**

Le diagramme  $I = f(\omega)$  obtenu est représenté **figure III.15**.



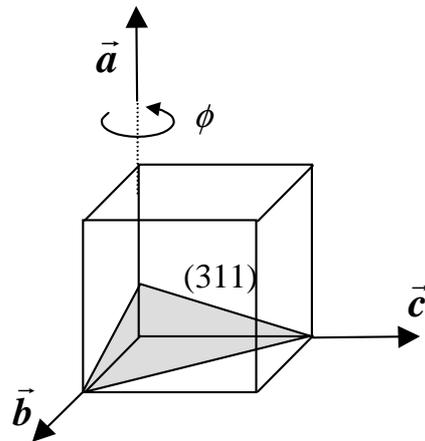
**Figure III-15 :**  
**Rocking curve sur la famille de plans (200) du BST.**

La mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM) permet d'évaluer la valeur de la désorientation relative des cristaux à 1,25° environ.

Sachant que le film de BST et le substrat de MgO sont orientés (100), et que la désorientation de la couche n'excède pas  $1,25^\circ$ , nous pouvons écrire la relation d'épitaxie suivante, valable pour les deux couches :  $(100)_{\text{BST}} // (100)_{\text{MgO}}$ .

### III.5.a.b. Orientation dans le plan

La détermination de l'orientation dans le plan a été réalisée en mesurant l'intensité diffractée par la famille de plans (311) du film de BST (**figure III.16**).



**Figure III-16:**  
**Représentation du plan (311) au sein d'une maille de BST.**

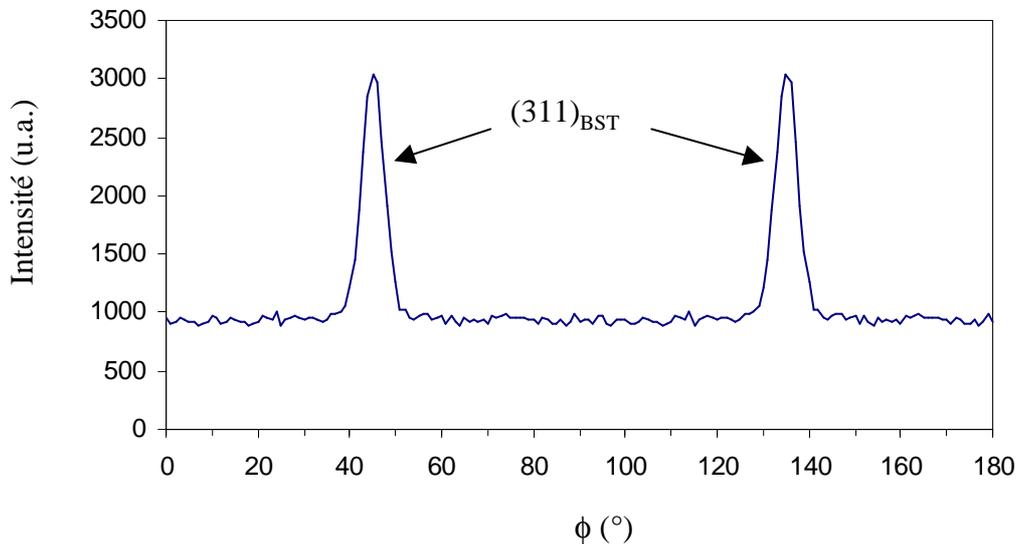
Le tracé de l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de rotation  $\phi$  est présenté **figure III.17** pour l'échantillon BST1 uniquement (le tracé étant le même pour BST2, il nous a semblé inutile de le montrer une seconde fois). Ce tracé est configuré de manière à ce que l'angle  $\phi = 45^\circ$  corresponde à la direction [001] du substrat.

Deux raies à  $\phi = 45^\circ$  et  $\phi = 135^\circ$  sont présentes sur ce tracé. Cela prouve que toutes les mailles sont orientées selon une période de  $90^\circ$  correspondant à un plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  carré et qu'aucune autre orientation n'est présente dans le plan.

Cette étude permet de mettre en évidence la seconde relation d'épitaxie :  $[001]_{\text{BST}} // [001]_{\text{MgO}}$ .

Ces résultats sont en accord avec différentes études relevées dans la littérature concernant des films de BST [11] ou BaTiO<sub>3</sub> [13] déposés sur des substrats de LaAlO<sub>3</sub> ou YBaCuO respectivement (la comparaison est possible puisque ces matériaux ont une structure identique à celle de MgO et ont des paramètres de maille voisins). Les  $\phi$ -scans présentés

montrent une périodicité des plans (211) et (103) du BST de  $90^\circ$  ; de la même manière l'orientation normale confirme les résultats dégagés dans notre étude.



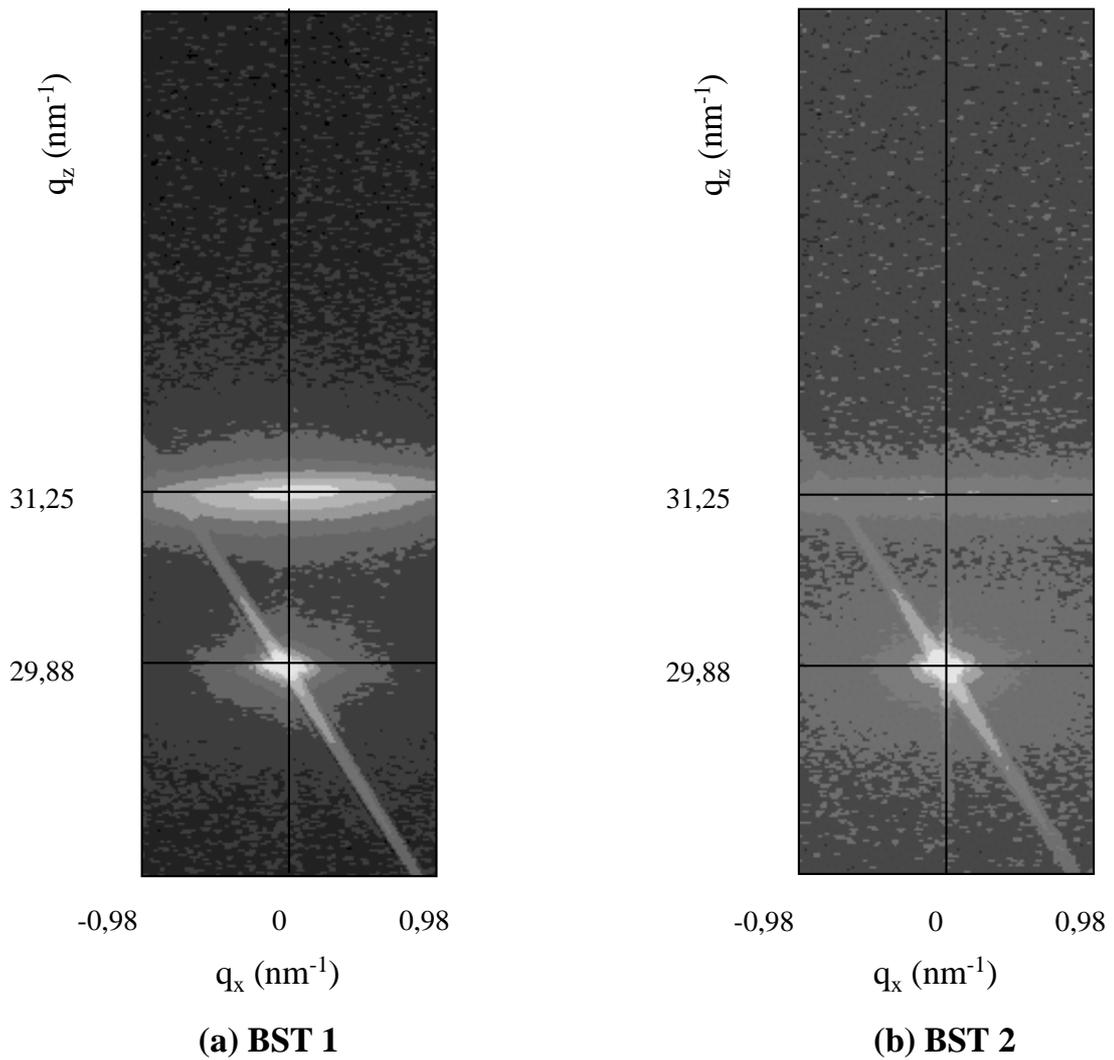
**Figure III-17 :**  
 **$\phi$ -scan sur la famille de plans (311) du BST1.**

### III.5.b. Paramètres microstructuraux

Un balayage au voisinage des positions de Bragg des familles de plans (200) des deux films de BST et du substrat de MgO a été réalisé. Les cartographies du réseau réciproque centrées sur la réflexion (200) des substrats de MgO sont données **figure III.18**.

L'axe  $q_z$  des deux cartographies est parallèle à la direction  $\vec{a}$  représentée sur la **figure III.16**, et l'axe  $q_x$  est parallèle à la direction  $\vec{b}$ . Les nœuds à  $q_z = 29,88 \text{ nm}^{-1}$  correspondent à la réflexion (200) du substrat de MgO ; ceux à  $q_z = 31,25 \text{ nm}^{-1}$ , à celle de la couche de BST.

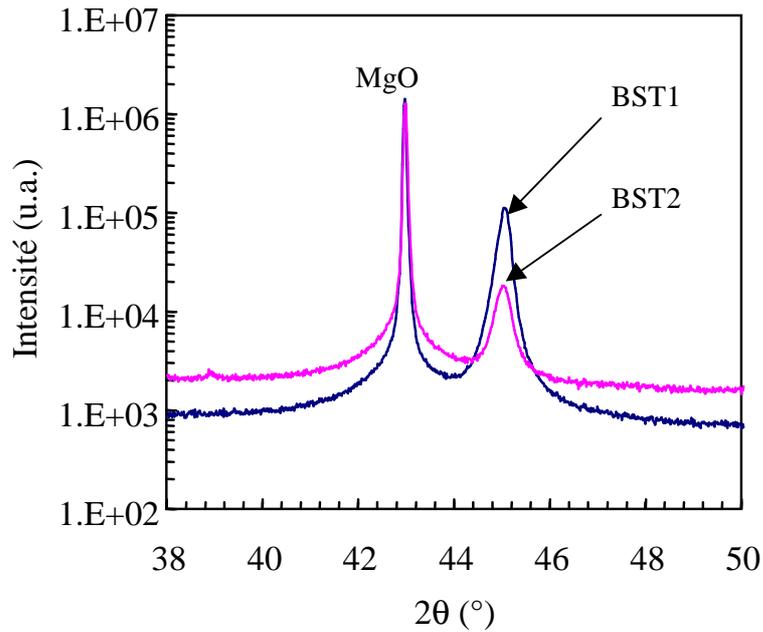
Sur ces deux cartographies, on observe un allongement du nœud (200) du BST selon les deux directions  $q_x$  et  $q_z$ . Ces déformations peuvent être dues à une mosaïcité (c'est à dire la désorientation relative des cristaux) élevée dans le plan de la couche et à la présence de microdéformations dans le sens de son épaisseur. Le nœud (200) correspondant au BST2 étant plus diffus, il est possible que ces défauts soient plus importants dans ce cas-là et c'est ce que nous allons étudier dans cette partie.



**Figure III-18 :**  
**Cartographies du réseau réciproque.**

### III.5.b.a. Microstructure hors du plan

Pour chaque échantillon, l'étude de la microstructure dans le sens de l'épaisseur du film a été faite en réalisant une coupe selon l'axe  $q_z$ , à  $q_x = 0 \text{ nm}^{-1}$  (au centre du nœud) et en examinant la distribution d'intensité le long de cet axe. Cette dernière est présentée dans le réseau direct **figure III.19**.



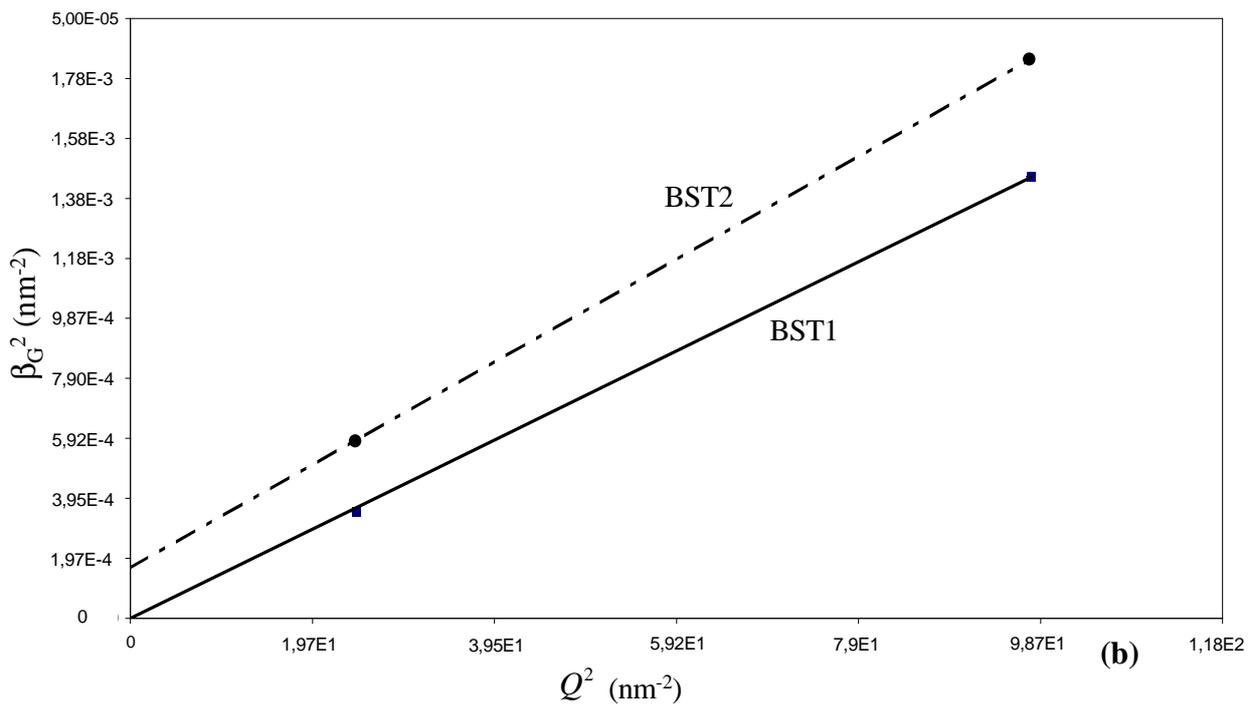
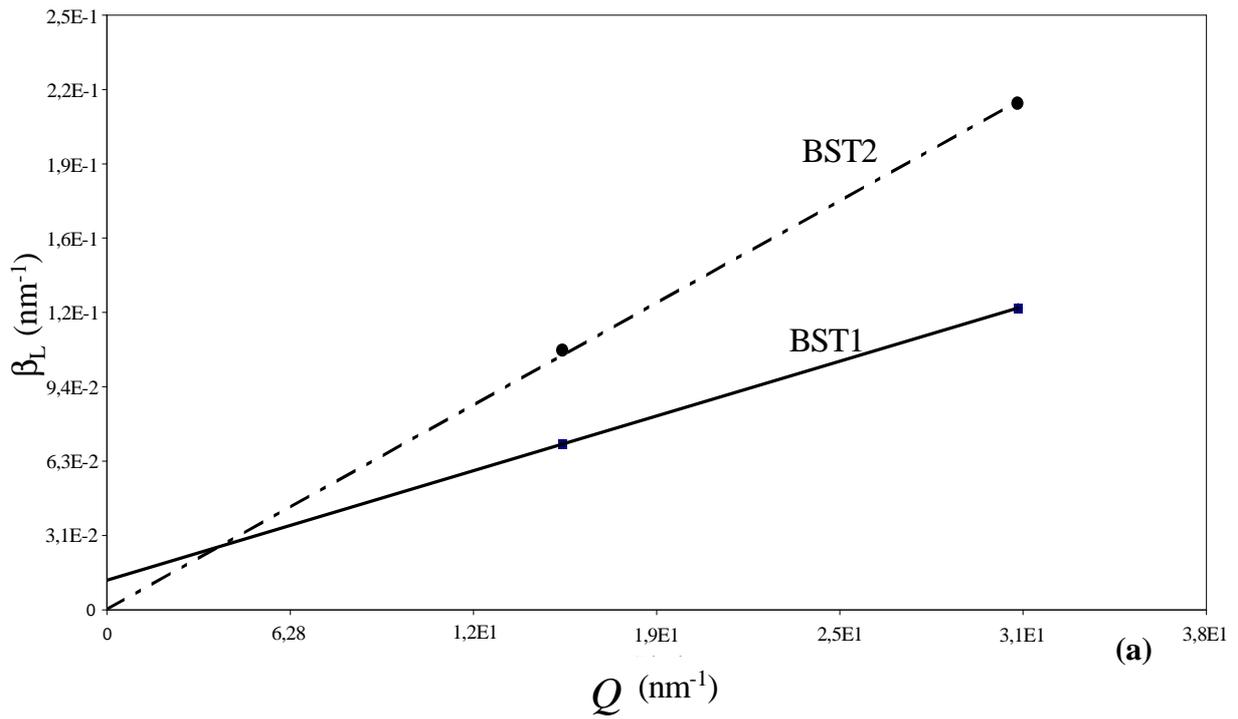
**Figure III-19 :**  
**Coupe longitudinale des nœuds (200) des couches BST1 et BST2.**

Les deux raies présentes à  $2\theta = 42,9^\circ$  et  $2\theta = 45,7^\circ$  sur chaque diagramme correspondent respectivement aux réflexions (200) du substrat et de la couche. Le but maintenant est de modéliser chacun des deux diagrammes au moyen d'une fonction de Voigt et de tracer ses composantes  $\beta_G^2$  et  $\beta_L$  en fonction respectivement de  $Q^2$  et  $Q$ . Ces tracés sont représentés **figure III.20**.

La pente de chacune des droites renseigne sur les microdéformations de la couche ( $\langle e_{zz}^2 \rangle^{1/2}$ ) et leur ordonnée à l'origine, sur la taille des cristaux ( $D_z$ ). Les valeurs de ces paramètres pour chaque échantillon sont répertoriées dans le **tableau III.14**.

Echantillons	BST1	BST2
$D_z$ (nm)	505	143
$\langle e_{zz}^2 \rangle^{1/2}$ (%)	0,26	0,37

**Tableau III-14 :**  
**Paramètres microstructuraux hors du plan.**

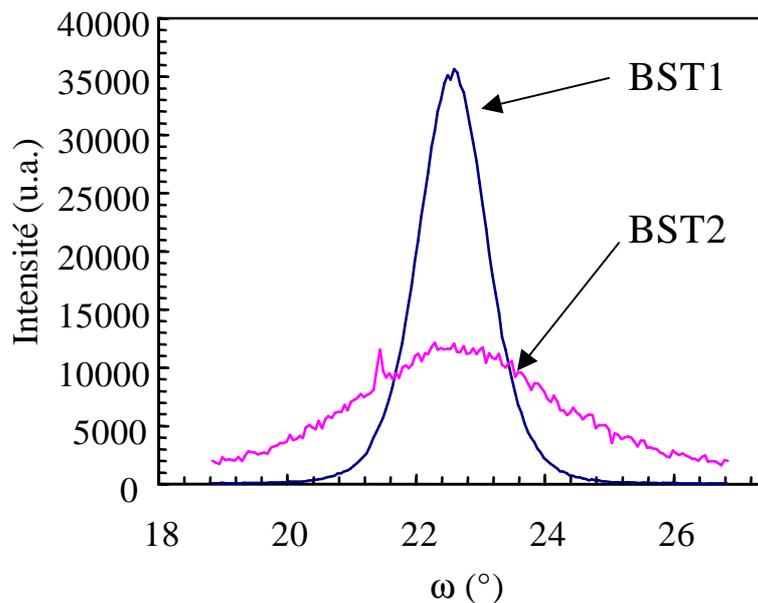


**Figure III-20 :**  
**Diagrammes de Williamson et Hall : (a) : contribution Lorentzienne ;**  
**(b) : contribution Gaussienne.**

Dans le cas de l'échantillon BST1, la taille des cristaux dans le sens de l'épaisseur du film est de 505 nm ; cette valeur est assez proche de son épaisseur mesurée par profilométrie qui est de 580 nm. Par contre, la taille des cristaux de l'échantillon BST2 est très différente (rapport de 3), ce qui démontre l'existence de plusieurs grains dans l'épaisseur du film.

### III.5.b.b. Microstructure dans le plan

Une section à  $q_z = 31,25 \text{ nm}^{-1}$  des nœuds présentés **figure III.18** est représentée **figure III.21**.



**Figure III-21 :**

### Coupe transverse des nœuds (200) des couches BST 1 et BST 2.

Les deux pics observés correspondent aux nœuds (200) des deux couches de BST. Le pic attribué au BST2 est beaucoup plus large que celui correspondant au BST1.

L'analyse des diagrammes de Williamson et Hall (pente et ordonnée à l'origine) permet de déterminer la taille des cristaux dans le plan du film ( $D_x$ ) ainsi que la mosaïcité des couches ( $\Delta\omega$ ). Les valeurs de ces paramètres sont données dans le **tableau III.15**.

Echantillons	BST1	BST2
$D_x$ (nm)	26	12
$\Delta\omega$ (°)	1,3	5

**Tableau III-15 :**  
**Paramètres microstructuraux dans le plan de la couche.**

La couche BST2 possède une mosaïcité plus importante que BST1, comme la courbe de la **figure III.21** le laissait supposer. Cependant, cette valeur étant très forte, il semble que le signal analysé pour le film BST2 ne soit pas d'assez bonne qualité pour permettre des calculs précis ; par conséquent, la mesure de  $D_x$  ne paraît pas fiable. La comparaison des tailles de cristaux dans le plan ne pourra donc être faite entre les deux couches.

### III.5.c. Conclusion

D'après les tailles des cristaux, on peut en déduire que les grains sont de forme colonnaire. Cet aspect est récurrent dans les films de BST [17, 37, 38].

Peu d'études concernant la microstructure hors du plan ont été réalisées. En général, la valeur de la taille des grains dans le sens perpendiculaire à l'interface film – substrat, est très proche de l'épaisseur du film [35, 36]. Souvent seules les valeurs des largeurs des raies à mi-hauteur sont données, mais la séparation entre la taille des grains et les microdéformations n'est pas effectuée. Une étude concernant la microstructure de films de BST déposés sur Pt ou SrRuO<sub>3</sub> montre des valeurs de microdéformations comprises entre 0,3 et 1,8 % respectivement [36], ce qui correspond à l'ordre de grandeur des valeurs dégagées dans notre étude.

Calculer la taille des grains dans le plan de la couche à partir d'analyses par diffraction des rayons X est une démarche rarement conduite dans le cas des films de BST. Les quelques études menées à ce sujet font état de diamètres de grains de quelques dizaines de nanomètres [37, 41]. Au niveau des valeurs de mosaïcité, une grande diversité apparaît dans la littérature puisque  $\Delta\omega$  varie de 0,02° [12, 14] à 0,9° [13]. Ces valeurs restent cependant inférieures aux nôtres. Ces différences pourraient être dues à la qualité des substrats de MgO utilisés pour déposer le BST. Ces derniers, sensés être monocristallins, ont fait l'objet d'analyses par diffraction des rayons X et ont montré des défauts microstructuraux importants.

Lorsque la corrélation est faite entre la microstructure de la couche (et notamment la taille des grains) et ses propriétés diélectriques ( $\epsilon_r$  et  $\tan \delta$ ), il est très courant de constater que plus les grains sont petits, plus la permittivité diélectrique relative est faible [6, 9, 37, 43]. Plusieurs études ont montré des écarts de  $\epsilon_r$ , assez conséquents pour certains d'entre eux, comme, par exemple, une augmentation de 2000 à 5000 pour des films dont les tailles de grains dans le plan sont de  $D_x < 50$  nm et  $D_x = 120$  nm respectivement [6], ou encore un passage de  $\epsilon_r$  de 330 à 350 pour un écart de  $D_x$  de 10 nm seulement (de 25 à 35 nm) [9]. Cette même étude montre une influence moindre des tailles de grains sur la tangente de perte. Cette dépendance étroite des propriétés avec la taille des grains peut s'expliquer par la relation entre cette grandeur et la polarisation des grains. Plus les grains sont petits, plus leur polarisation est faible et ainsi plus la permittivité est petite [43]. Par conséquent, il paraît clair que la différence entre les deux valeurs de  $\epsilon_r$  de BST1 et BST2, respectivement égale à 500 et inférieure à 400, provient, en partie, des tailles de grains différentes entre ces deux couches.

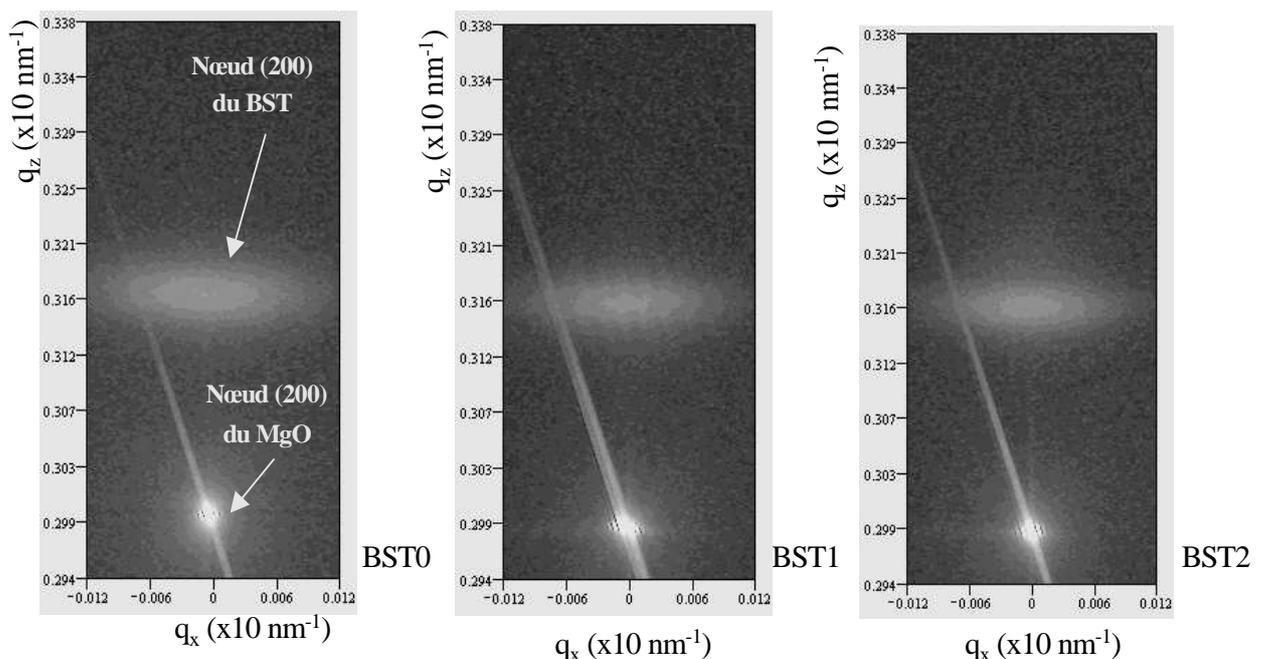
En résumé, la couche BST2 présente des désorientations dans le plan et dans le sens de l'épaisseur très fortes, ainsi que des grains de petite taille. Ces défauts pourraient expliquer la plus faible permittivité diélectrique relative mesurée sur cet échantillon. Au contraire, le film BST1 présente une mosaïcité et un taux de microdéformations bien inférieures, couplées à des grains de plus grande taille : caractéristique visiblement liée à une permittivité diélectrique relative plus forte.

Le recuit post-dépôt est généralement réalisé dans le but de diminuer les densités de défauts structuraux de la couche étudiée. Nous avons donc voulu étudier l'influence d'un recuit sur la microstructure d'une couche de BST. Les diverses analyses exposées précédemment ont donc été conduites sur une couche déposée dans les conditions expérimentales optimisées dans la partie précédente, puis recuite pendant des durées différentes.

### III.6. Evolution des paramètres microstructuraux d'une couche de BST avec la durée d'un recuit post-dépôt

La désorientation d'un film peut avoir de multiples origines. L'une d'elles est la perte de « l'effet mémoire » des paramètres du substrat entraînant une désorientation de la couche à mesure que son épaisseur augmente. Pour s'affranchir de ce problème, la couche étudiée ici a une épaisseur très fine de 40 nm mesurée par réflectométrie X par Mr André Lecomte, au laboratoire Sciences et Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (S.P.C.T.S.). Les recuits effectués sur cette couche ont été conduits à la température de 850°C pendant les durées suivantes : 1h, 2h, et 64h. Les échantillons sont notés BST0 pour le film non recuit, puis BST1 à BST3 pour les trois recuits.

La **figure III.22** présente les cartographies du réseau réciproque associées aux nœuds (200) du film et du substrat, concernant la couche non recuite et recuite.



**Figure III-22 :**

**Cartographies du réseau réciproque de la couche BST0 et des différents recuits.**

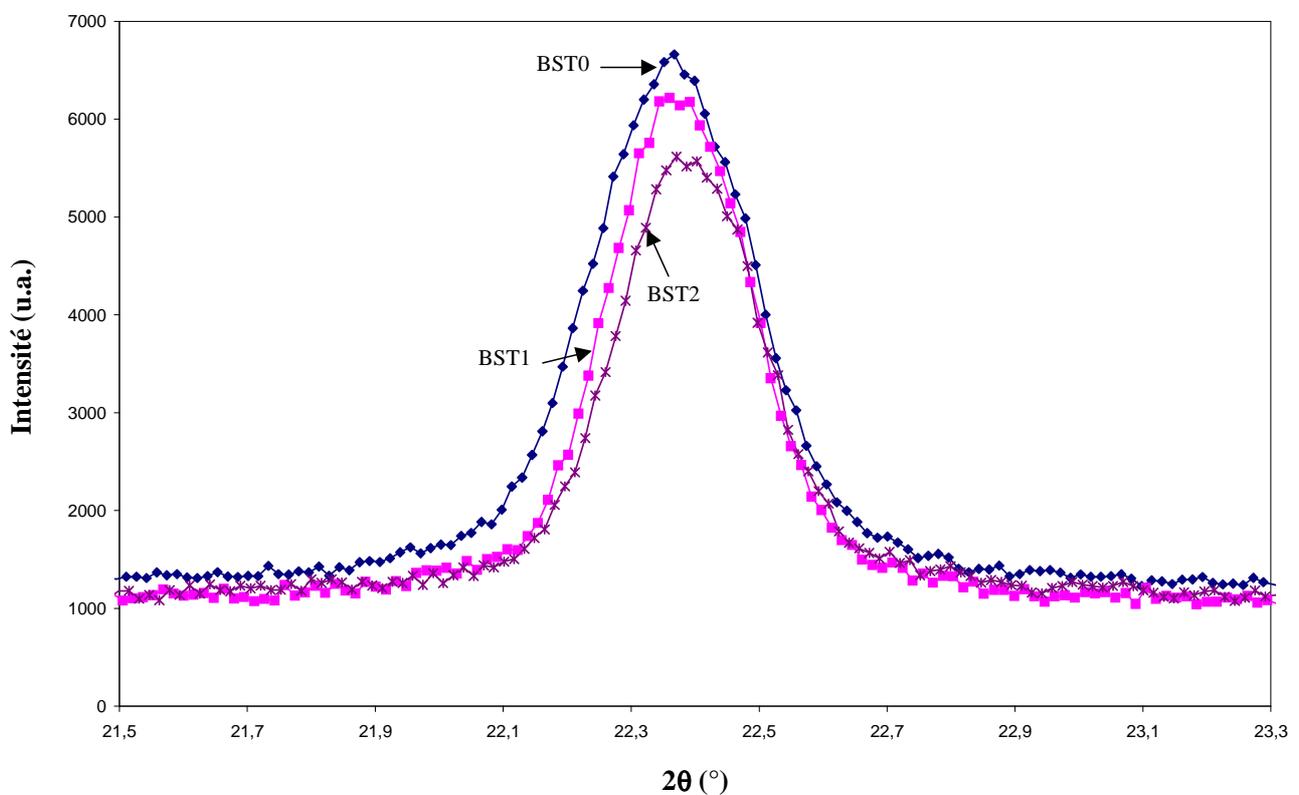
Elles ne présentent pas de différences significatives au niveau de la forme des nœuds. Comme dans l'étude précédente, le nœud (200) du BST est allongé dans les deux directions  $q_x$  et  $q_z$ , ce qui laisse présager de la présence de défauts autant dans le plan de la couche que selon l'axe normal à l'interface.

L'étude de l'orientation cristallographique de ce film ne sera pas présentée puisque les résultats sont identiques à ceux obtenus sur les deux précédents échantillons et ce, quelle que soit la durée du recuit.

### III.6.a. Paramètres microstructuraux

#### III.6.a.a. Microstructure hors du plan

Les coupes effectuées selon les axes  $q_z$  de chaque cartographie sont présentées **figure III.23**.



**Figure III-23 :**

**Effet de la durée du recuit sur la coupe longitudinale du nœud (200) du BST.**

Les courbes obtenues présentent une légère évolution de la largeur des raies, qui semblent diminuer avec l'augmentation de la durée du recuit. Ce phénomène est cependant peu marqué et confirme le peu de différences observées sur les cartes de la **figure III.23**.

Les paramètres microstructuraux déduits de ces courbes par la méthode exposée précédemment sont répertoriés dans le **tableau III.16**, ainsi que les écarts types associés à ces valeurs.

Echantillons	Durées de recuit (h)	$D_z$ (nm)	Écarts types (nm)	$\langle e_{zz}^2 \rangle^{1/2}$ (%)	Écarts types (%)
BST0	0	45	2	0,43	0,01
BST1	1	46	2	0,33	0,01
BST2	64	46,6	2	0,32	0,01

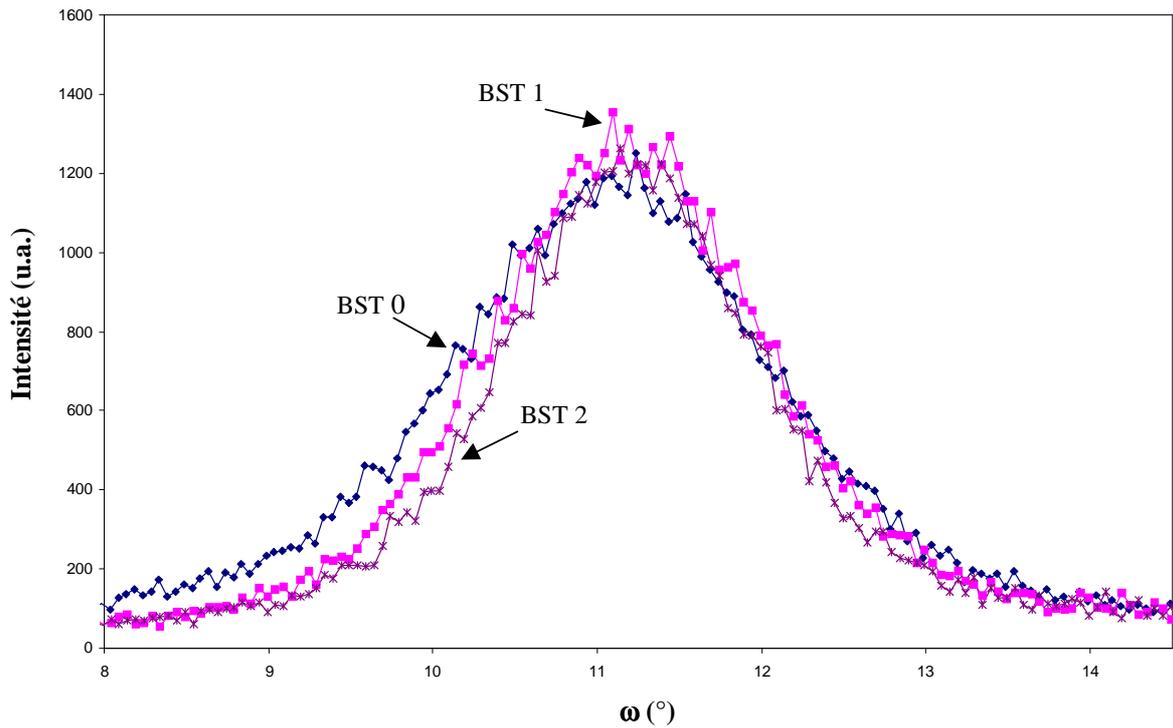
**Tableau III-16 :**  
**Paramètres microstructuraux hors du plan.**

La taille des grains est d'environ 45 nm avec une précision de  $\pm 2$  nm. Cette valeur tend à augmenter avec le recuit mais la variation reste très faible. En prenant en compte les erreurs expérimentales, la taille des grains s'avère être égale à l'épaisseur de la couche, cela tendant à montrer qu'un seul grain est présent dans le sens perpendiculaire à l'interface film – substrat. Cela rejoint les conclusions faites au paragraphe III.2.b.a. concernant l'échantillon à forte permittivité.

Une évolution beaucoup plus nette est visible au niveau des valeurs des microdéformations. En effet, ces dernières sont plus faibles après recuit que pour la couche de départ. Cette évolution est marquée dès une heure de recuit, mais n'est pas accentuée au-delà. Cela tend à montrer une légère influence du recuit même au bout d'une faible durée. Ces valeurs restent cependant plus élevées que dans l'étude précédente.

#### III.6.a.b. Microstructure dans le plan

La **figure III.24** expose les coupes réalisées selon les axes  $q_x$  des différentes cartographies. Cette fois-ci encore, les courbes semblent présenter une légère évolution puisque leur largeur varie en fonction de la durée du recuit. Les paramètres microstructuraux qui en découlent sont présentés dans le **tableau III.17**, ainsi que les erreurs correspondantes.



**Figure III-24:**

**Effet du recuit sur la coupe transversale du nœud (200) du BST.**

Echantillons	$D_x$ (nm)	Et (nm)	$\Delta\omega$ (°)	Et (°)
BST0	26,6	0,2	2,2	0,005
BST1	32	0,75	2	0,003
BST2	42,7	2	1,9	0,003

**Tableau III-17 :**

**Paramètres microstructuraux dans le plan.**

Excepté pour le dernier recuit, la taille des grains et la mosaïcité restent sensiblement identiques aux valeurs trouvées dans l'étude précédente pour le BST à forte permittivité. Les valeurs de  $D_x$  augmentent nettement en fonction de la durée de recuit. Contrairement à la taille des grains dans le sens perpendiculaire, cette évolution est régulière et s'observe au bout d'une heure, mais également au bout de 64h. Cela est en accord avec certaines études

montrant que le recuit permet d'augmenter la taille des grains des films de BST [28]. Cependant, d'autres résultats contradictoires ont été démontrés, à savoir que le recuit n'a pas d'influence sur les films de BST déposés sur des substrats ayant des paramètres de maille supérieurs à ceux du BST (cas du MgO) [17].

La mosaïcité, quant à elle, décroît légèrement, montrant un effet bénéfique du recuit.

Dans notre étude de l'influence du recuit sur les paramètres microstructuraux des films de BST, de légères variations sont à noter. En particulier, nous avons remarqué que les grains grossissent de façon régulière dans le plan de la couche (augmentation de  $D_x$ ) avec l'augmentation de la durée de recuit, mais reste à peu près constant dans le sens de l'épaisseur. Les microdéformations, quant à elles, tendent à diminuer de façon plus significative que la mosaïcité, et ce, dès une heure de recuit.

### III.7. Conclusion

Une méthode particulière de détermination des paramètres microstructuraux par diffraction des rayons X, développée par R. Guinebrière et A. Boule au laboratoire S.P.C.T.S., a été présentée dans cette partie. Elle s'appuie sur l'enregistrement de cartographies du réseau réciproque au moyen d'un diffractomètre original présenté au paragraphe II.3.b.b.. Le principe consiste ensuite à extraire les informations souhaitées de ces cartes, en se basant sur la méthode dite de « la largeur intégrale ».

Cette méthode a été appliquée à plusieurs films de BST réalisés selon les conditions optimisées dans la section A de ce chapitre. L'étude de leur orientation normale et dans le plan a permis de mettre en évidence la croissance épitaxiale des films de BST sur les substrats de MgO. Ces relations sont les suivantes :

$$(100)_{\text{BST}} // (100)_{\text{MgO}}$$

$$[001]_{\text{BST}} // [001]_{\text{MgO}}$$

Leurs paramètres microstructuraux perpendiculaires (taille des grains et microdéformations) et dans le plan de la couche (taille des grains et mosaïcité) ont été déterminés.

Ces données nous ont permis de comparer les microstructures des deux premiers échantillons, possédant des permittivités diélectriques relatives ( $\epsilon_r$ ) différentes. Les valeurs obtenues pour les deux échantillons sont répertoriées dans le **tableau III.18**.

Ces analyses ont permis de constater qu'une forte valeur de permittivité diélectrique relative d'un film semble corrélée :

- d'une part, avec la taille de ses grains dans le plan et dans la direction perpendiculaire à l'interface film / substrat qu'il faut maximiser,
- d'autre part, avec les valeurs de mosaïcité et de microdéformations à minimiser.

Echantillons	BST1	BST2
$D_z$ (nm)	505	143
$\langle e_{zz}^2 \rangle^{1/2}$ (%)	0,26	0,37
$D_x$ (nm)	26	12
$\Delta\omega$ (°)	1,3	5

**Tableau III-18 :**

**Paramètres microstructuraux des couches BST1 et BST2.**

Le recuit étant en général perçu comme un facteur permettant de diminuer les densités de défauts structuraux d'une couche, nous avons souhaité étudier son effet sur les paramètres microstructuraux d'un film très mince (40 nm), qui a donc été recuit pendant des durées différentes, puis analysé de la même manière que précédemment.

L'étude de sa microstructure a permis de mettre en évidence une influence significative du recuit sur la taille des grains dans le plan de la couche mais pas dans le sens de son épaisseur. En effet, les grains semblent grossir régulièrement dans le plan du film avec la température du recuit. De plus, nous avons pu constater une diminution nette des valeurs de microdéformations après une heure de recuit seulement. Les valeurs de mosaïcité, quant à elles, varient très peu.



## CHAPITRE III : REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.B LEE, M. KAWASAKI, M. YOSHIMOTO, *et al.* – Heteroepitaxial growth of BaTiO<sub>3</sub> films on Si by pulsed laser deposition – *Appl. Phys. Lett.* 66 – Mar. 1995 – pp 1331-1333
- [2] F. WANG, S.F. KARMANENKO, V.I. SAKHAROV, *et al.* – Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric film prepared with the sol-gel process and its dielectric performance in planar capacitor structure – *J. Mater. Res.*, Vol. 13, No 5 – May 1998 – 1243-1248
- [3] D.B. CHRISEY, G.K. HUBLER – Pulsed laser deposition of thin films – *New York : John Wiley & sons, inc.* : 1994
- [4] T. HIRANO, M. TAGA AND T. KOBAYASHI – Effect of nonstoichiometry on dielectric properties of strontium titanate thin films grown by ArF excimer laser ablation – *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32 – Dec. 1993 – pp 1760-1763
- [5] N.J. WU, H. LIN, K. XIE, *et al.* – A comparison study of (100) and (110) Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> epitaxial thin films grown on superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin film substrate – *Physica C* 232 – 1994 – pp 151-157
- [6] M.J. DALBERT, R.E. STAUBER, J.C. PRICE, *et al.* – Improved low frequency and microwave dielectric response in strontium titanate thin films grown by pulsed laser ablation – *Appl. Phys. Lett.* 72 – Jan. 1998 – pp 507-509
- [7] V. CRACIUN, A. SRIVASTAVA, J.M. HOWARD – Characteristics of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films grown by ultraviolet-assisted pulsed laser deposition – *Appl. Phys. A* 69 – Dec. 1999 – pp S787-S789
- [8] S. SAHA, S.B. KRUPANIDHI – Study of the electrical properties of pulsed laser ablated (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films – *Materials Science and Engineering B57* – 1999 – pp 135-146
- [9] D. ROY and S.B. KRUPANIDHI – Excimer laser ablated barium strontium titanate thin films for dynamic random access memory applications - *Appl. Phys. Lett.* 62 – Mar. 1993 – pp 1056-1058
- [10] S.G. KIM, S.B. MAH, N.W. JANG, *et al.* – Post-annealing in oxygen ambient for Ba,SrTiO thin films prepared by pulsed laser deposition – *Materials Letter* 43 – May 2000 – pp 254-258
- [11] E.H. LEE, J. SOK, S.J. PARK, *et al.* – Fabrication and characterization of electrically tunable high-Tc superconducting barium strontium titanate as a tuning material – *Semicond. Sci. Technol.* 12 – 1999 – pp 981-984
- [12] S.B. QADRI, J.S. HORWITZ, D.B. CHRISEY, *et al.* – X-ray characterization of extremely high quality (Sr, Ba)TiO<sub>3</sub> films grown by pulsed laser deposition - *Appl. Phys. Lett.* 66 – Mar. 1995 – pp 1605-1607
- [13] J. ZHANG, Z. CHEN, D. CUI, *et al.* – Heteroepitaxial growth of c-axis oriented BaTiO<sub>3</sub>/Yba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-s</sub> bilayer structure by pulsed laser ablation – *Appl. Phys. Lett.* 66 – Apr. 1995 – pp 2069-2071
- [14] J.S. HORWITZ, J.M.POND, B.TADAYAN, *et al.* – Sr<sub>x</sub>Ba<sub>(1-x)</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for active microwave applications – *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 361 – 1995 – pp 515-520
- [15] Y. GIM, T. HUDSON, Y. FAN, *et al.* - Microstructure and dielectric properties of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> films grown on LaAlO<sub>3</sub> substrates – *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, N° 8 – Aug. 2000 – pp 1200-1202
- [16] Site internet – <http://www.matweb.com/index.asp?ckck=1>
- [17] Z.G. BAN and S.P. ALPAY – Phase diagrams and dielectric response of epitaxial barium strontium titanate thin films : A theoretical analysis – *Journal of applied Physics*, Vol. 91, N° 11 – Jun. 2002 – pp 9288-9296
- [18] L. GOUX, M. GERVAIS, F. GERVAIS, *et al.* – Pulsed laser deposition of ferroelectric BST thin films on perovskite substrates : an infrared characterization – *International Journal of Inorganic Materials* 3 – 2001 – pp 839-842

- [19] **L. CANALE** – Caractérisations structurales et optiques de couches minces de niobate de lithium élaborées par ablation laser - *Th : Electronique des hautes fréquences et optoélectronique : Limoges : 2002*
- [20] **C. CHAMPEAUX** – Réalisation de films supraconducteurs YBaCuO par photoablation par laser à excimères : corrélations entre conditions d'élaborations et propriétés – *Th : Electronique : Limoges : 1992*
- [21] **M.H. YEH, K.S. LIU and I.N. LIN** – Structure and dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub> films prepared by pulsed laser deposition technique – *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34 – 1995 – pp 2247-2452*
- [22] **M.R.S. BULLETIN** – *Vol. XVII – Fev. 1992*
- [23] **R. BORMANN, J. NOLTING** – *Physica C 81 – 1989 – pp 162-164*
- [24] **T. ZHAO, Z.H. CHEN, F. CHEN, et al.** – Electrical and optical properties of strongly reduced epitaxial BaTiO<sub>3-x</sub> thin films – *Appl. Phys. Lett., Vol. 77, N° 26 – Dec. 2000 – pp 4338-4340*
- [25] **H. XU, H. ZHU, K. HASHIMOTO, et al.** – Preparation of BST ferroelectric thin film by pulsed laser ablation for dielectric bolometers – *Vacuum 59 – 2000 – pp 628-634*
- [26] **O. ROBACH, G. RENAUD, A. BARBIER** – Very-high-quality MgO (001) surfaces : roughness, rumpling and relaxation – *Surface Science 401 – 1998 – pp 227-235*
- [27] **G. RENAUD, P. GUENARD, and A. BARBIER** – Misfit dislocation network at the Ag/MgO (001) interface : a grazing-incidence x-ray study – *Physical review B, Vol. 58, N° 11 – Sep. 1998 – pp 7310-7318*
- [28] **B. SU, T.W. BUTTON** – Interactions between barium strontium titanate (BST) thick films and alumina substrates – *Journal of the European Ceramic Society 21 – 2001 – pp 2777-2781*
- [29] **P.F. FEWSTER** – X-ray diffraction from low-dimensional structures – *Semicond. Sci. Technol. 8 – 1993 – pp 1915-1934*
- [30] **R. GUINEBRETIERE** – Diffraction des rayons X sur échantillons polycrystallins – *Paris : Lavoisier : 2002*
- [31] **A. BOULLE, C. LEGRAND, R. GUINEBRETIERE, et al.** – Planar faults in Aurivillius compounds : an X-ray diffraction study – *Philosophical Magazine A – 2001 – pp 1-17*
- [32] **A. BOULLE** – Diffraction des rayons X sur couches d'oxydes épitaxiées. Elaboration et analyse microstructurale – *Th : Sciences des Matériaux Céramiques : Limoges : 2002*
- [33] **A. BOULLE, O. MASSON, R. GUINEBRETIERE, et al.** – A high-resolution X-ray diffractometer for the study of imperfect materials – *J. Appl. Cryst. – 2002 – pp 606-614*
- [34] **J.I. LANGFORD** – The use of the Voigt function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition – *Nat. Inst. Stand. Tech. Conf. Accuracy in powder diffraction II, 110 – 1992*
- [35] **A. BOULLE, L. CANALE, R. GUINEBRETIERE, et al.** – Defect structure of pulsed laser deposited LiNbO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers determined by X-ray diffraction reciprocal space mapping – *Thin Solid Films 429 – 2003 – pp 55-62*
- [36] **V. HOLY, T. BAUMBACH, U. PIETSCH** – High resolution X-ray scattering from thin films and multilayers – *Springer-Verlag : 1999*
- [37] **A. BOULLE, O. MASSON, R. GUINEBRETIERE, et al.** – X-ray diffraction from sol-gel derived epitaxial layers – *Thin Solid Films 434 – 2003 – pp 1-6*
- [35] **Z. SUO** – Stress and strain in ferroelectrics – *Current Opinion in Solid State & Materials Science – 1998 – pp 486-489*

- [36] K. ABE, N. YANASE, K. SANO, *et al.* – Uniformity of misfit strain in heteroepitaxial (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> films on SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> – *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 574 – 1999 – pp 3-10
- [37] W.Y. HSU, J.D. LUTTMER, R. TSU, *et al.* – Direct current conduction properties of sputtered Pt/(Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films capacitors – *Appl. Phys. Lett.* 66 – May 1995 – pp 2975-2977
- [38] J.G. CHENG, X.J. MENG, J. TANG, *et al.* – Fabrication and electrical properties of sol-gel-derived Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric films from a 0.05-M spin-on solution – *Appl. Phys. A70* – 2000 – pp 411-414
- [39] H.B. SHARMA, H.N.K. SARMA, and A. MANSINGH – Fatigue in sol-gel derived barium titanate films – *J. Appl. Phys.*, Vol.85, N° 1 – Jan. 1999 – pp 341-346
- [40] M. JAIN, S.B. MAJUMDER, R.S. KATIYAR, *et al.* – Novel barium strontium titanate Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>/MgO thin film composites for tunable microwave devices – *Materials Letters* 4506 – 2003 – pp 1-5
- [41] S.H. YANG, D. MO, H.Y. TIAN, W.G LUO, *et al.* – Spectroscopic Ellipsometry of Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by the Sol–Gel Method – *phys. stat. sol.*, 191, No. 2 – 2002 – pp 605–612
- [42] H.Z. JIN, J. ZHU, P. EHRHART, *et al.* – An interfacial defect layer observed at (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt interface – *Thin Solid Films* 429 – 2003 – pp 282-285
- [43] A. SRIVASTAVA, V. CRACIUN, J.M. HOWARD, *et al.* – Enhanced electrical properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films grown by ultraviolet-assisted pulsed laser deposition – *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, N° 19 – Nov. 1999 – pp 3002-3004
- [44] H. LI, A.L. ROYTBURD, S.P. ALPAY, *et al.* – Dependence of dielectric properties on internal stresses in epitaxial barium strontium titanate thin films – *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, N° 16 – Apr. 2001 – pp 2354-2356
- [45] D. RAFAJA, J. KUB, D. SIMEK, *et al.* – Microstructure of Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films grown on sapphire substrates - *Thin Solid Films* 422 – 2002 – pp 8-13



**CHAPITRE IV :**  
**ETUDES DES CARACTERISTIQUES**  
**HYPERFREQUENCES DES COUCHES DE TITANATE**  
**DE BARYUM ET DE STRONTIUM**



Le développement d'activités nouvelles dans le domaine de l'électronique hyperfréquence entraîne de nombreuses recherches concernant les matériaux. Leur utilisation nécessitant une parfaite connaissance de leurs propriétés, de nouveaux besoins en méthodes de caractérisations sont donc nécessaires pour déterminer, entre autres, les propriétés diélectriques de ces matériaux, à savoir : leur permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ) et leur tangente de pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ).

Cette dernière partie va permettre tout d'abord de faire un bilan des méthodes employées pour caractériser les propriétés diélectriques des matériaux sous forme massive puis de présenter la méthode mise au point pour l'étude des films de BST. Les deux cavités utilisées pour réaliser ces mesures faisant l'objet d'une présentation dans le chapitre II, elles ne seront pas détaillées à nouveau dans cette partie. Dans un deuxième temps, les résultats issus de l'utilisation de la première cavité diélectrique seront analysés et l'influence de certains paramètres sur les valeurs de permittivités diélectriques relatives des couches sera dégagée. Nous poursuivrons par l'étude des résultats obtenus au moyen du second dispositif expérimental permettant d'avoir accès aux valeurs de tangentes de pertes diélectriques. Enfin, nous présenterons les réalisations envisagées pour l'étude de différents dispositifs accordables en fréquence et les différentes étapes qu'elles supposent.

## **IV.1. Méthodes de caractérisations**

### IV.1.a. Rappel sur les différentes méthodes de caractérisation de matériaux

Deux grands types de caractérisation permettent l'étude de matériaux sous forme massive.

Le premier comprend les méthodes dites « résonnantes » pouvant être définies selon les modes expérimentaux suivants :

- insertion du matériau au sein d'une cavité résonnante [1],
- utilisation de résonateurs diélectriques : l'échantillon peut être soit inséré entre deux résonateurs, soit posé sur la face d'un seul résonateur [2],
- utilisation de résonateurs en lignes microrubans : le matériau à caractériser est posé sur le résonateur [3].

Pour toutes ces méthodes, la détermination des grandeurs diélectriques du matériau se fait à partir des propriétés intrinsèques de la cavité (fréquence de résonance et facteur de qualité du mode considéré) qui sont modifiées par l'insertion du matériau ferroélectrique.

Le second ensemble regroupe les méthodes dites « en transmission / réflexion » :

- utilisation de lignes ou guides coaxiaux : l'échantillon est disposé en sortie de ligne ou inséré à l'intérieur d'un guide [4, 5],
- utilisation de lignes microrubans : le matériau à caractériser est directement posé sur la ligne [6],
- mesure en espace libre focalisé : l'échantillon est positionné entre deux antennes [7].

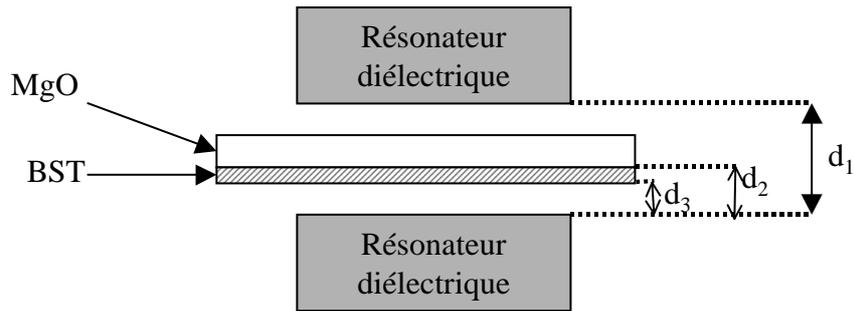
Le principe de ces méthodes repose sur la mesure des coefficients de transmission et de réflexion du dispositif en présence ou non du matériau. Leur variation permet le calcul des propriétés électromagnétiques de celui-ci.

Certaines de ces méthodes sont applicables aux couches minces, d'autres non. Les principaux problèmes dans l'adaptation de certaines de ces méthodes à la mesure des couches minces résident dans la difficulté d'usiner les échantillons de façon précise et dans le manque de sensibilité des dispositifs, du fait des petites dimensions de l'échantillon. Par exemple, dans le cas de l'utilisation de résonateurs diélectriques, les champs électromagnétiques ne sont pas assez concentrés au niveau du film pour obtenir une quelconque variation.

La méthode de caractérisation utilisée, pour déterminer les propriétés diélectriques de nos couches de BST, s'inspire des méthodes de mesures en cavité et de celles utilisant les résonateurs diélectriques. Les deux dispositifs utilisés dans le cadre de ces mesures, ainsi que le déroulement des mesures, ont été présentés au chapitre II. Seule la méthode de caractérisation sera évoquée dans le paragraphe suivant.

#### IV.1.b. Présentation de la méthode [8, 9, 10]

La méthode que nous avons employée a été mise au point par l'équipe Circuits et Dispositifs Microondes (C.D.M.) de l'I.R.C.O.M.. Elle se divise en plusieurs étapes qui vont permettre de déterminer les permittivités relatives et les tangentes de pertes diélectriques des résonateurs, du substrat de MgO et du film de BST. Un schéma simplifié des deux structures présentées au paragraphe II.3.e., est donné **figure IV.1.**



**Figure IV-1 :**  
**Schéma simplifié de la cavité microonde [9].**

La première étape consiste à caractériser la structure à vide. Cette phase de calibration va permettre de déterminer les valeurs pratiques de :

- la distance  $d_1$  entre les deux résonateurs et leur permittivité relative au moyen de la mesure des fréquences de résonance ;
- la tangente de pertes des résonateurs ainsi que la conductivité du cuivre composant la cavité, à l'aide de la mesure des facteurs de qualité.

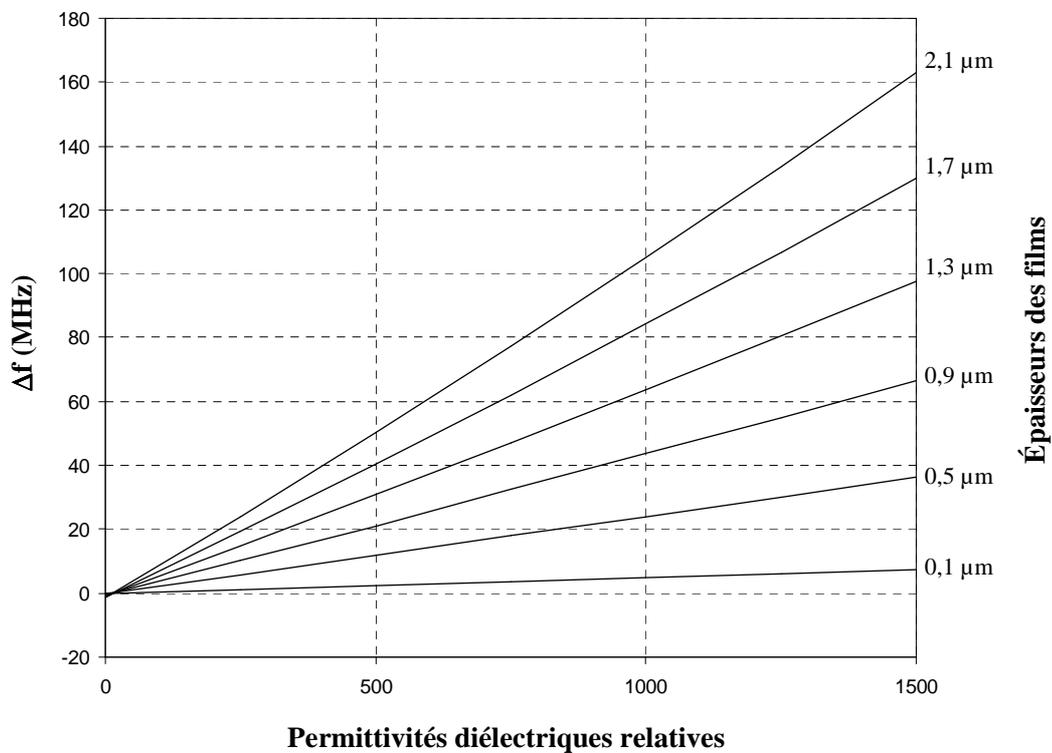
Dans une deuxième étape, le substrat de MgO est caractérisé. Le principe de cette mesure est identique au précédent, le but étant :

- de déterminer la permittivité du substrat de MgO, et la distance  $d_2$  entre le résonateur inférieur et le substrat, par la mesure des fréquences de résonance,
- de remonter aux valeurs de la tangente de pertes diélectriques du MgO à partir de la mesure des facteurs de qualité.

La dernière étape consiste à évaluer d'une part, la permittivité diélectrique du film de BST ainsi que la distance  $d_3$  entre le résonateur inférieur et le film ; d'autre part, à calculer sa tangente de pertes diélectriques de la même manière que précédemment. Les détails des calculs permettant d'établir ces valeurs feront l'objet de la thèse de Jean-François SEAUX (I.R.C.O.M., équipe C.D.M.).

Cette méthode de détermination a été appliquée aux mesures réalisées au moyen des deux cavités. Elle a permis, dans le cas de la première cavité, d'établir des abaques reliant les valeurs de permittivités relatives des échantillons et les variations de fréquence, pour certaines

gamme d'épaisseurs de films de BST (**figure IV.2**) [11]. Ainsi, seules les variations des fréquences de résonance ont été mesurées.



**Figure IV-2 :**  
**Variations de la fréquence de résonance en fonction**  
**de la permittivité et de l'épaisseur des films [11].**

Connaissant les variations de fréquence expérimentales pour chaque échantillon, il suffit de se reporter à ces abaques, constituant un modèle global, pour connaître la permittivité relative correspondante. Les mesures effectuées au moyen de cette première cavité ont permis d'éprouver la méthode de caractérisation et de donner un ordre de grandeur des valeurs de permittivités diélectriques relatives des films étudiés.

Dans le cas de la seconde cavité, la démarche est légèrement différente puisque la méthode de détermination des propriétés diélectriques est appliquée à chaque variation de fréquence mesurée pour chaque échantillon. Cela nécessite des temps de mesures et de calculs plus longs, mais permet d'obtenir des valeurs de permittivités plus précises.

Le principe de détermination de la permittivité diélectrique des films de BST venant d'être exposé, les résultats des différentes mesures vont être présentés. Dans un premier

temps, nous exposerons les résultats obtenus au moyen de la première cavité. Ils permettront d'établir l'influence de certains paramètres, comme l'épaisseur ou la composition des couches, sur la permittivité des films. Les résultats des mesures expérimentales effectuées au moyen de la seconde cavité seront présentés dans un deuxième temps.

## **IV.2. Résultats expérimentaux obtenus au moyen de la première cavité**

Les expériences, dont le déroulement a été présenté dans le chapitre II, ont été pratiquées sur 36 dépôts. Les échantillons mesurés sont d'épaisseur et de composition différentes :

- les épaisseurs varient entre 0,04 et 2,2  $\mu\text{m}$ ,
- les compositions théoriques sont :  $x = 0,3$  ;  $x = 0,5$  ;  $x = 0,8$  (rappelons que la

variable  $x$  correspond au taux de strontium dans la formule  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ).

Dans un premier temps, nous allons étudier les variations expérimentales des fréquences de résonance en fonction de l'épaisseur des films, et de leur composition. Ceci nous permettra de faire un tri entre toutes les mesures et d'en dégager les variations de fréquences exploitables. A partir de ces dernières, les valeurs de permittivités diélectriques relatives seront calculées et présentées et nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence de l'épaisseur et de la composition des couches sur les résultats expérimentaux.

### IV.2.a. Mesures exploitables et inexploitable

Cette première série de mesures s'est déroulée en deux étapes :

- la première a permis de caractériser tous les substrats de  $\text{MgO}$ ,
- la deuxième avait pour but de mesurer la permittivité des films déposés sur

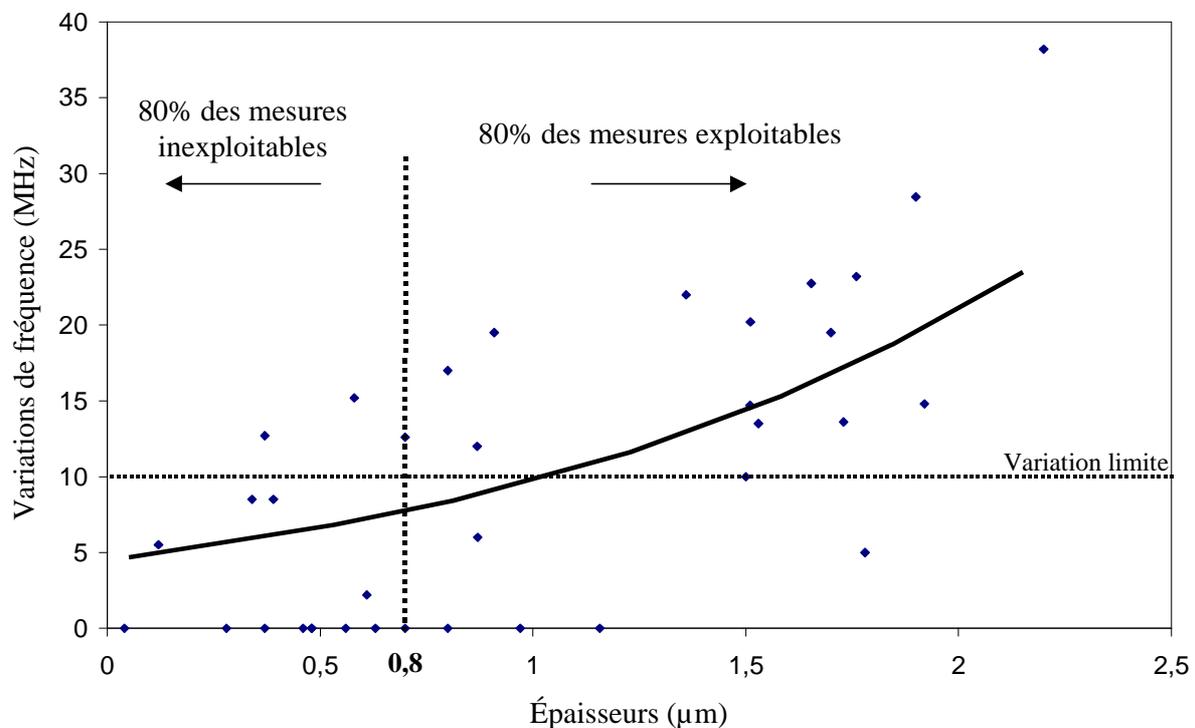
ces mêmes substrats.

Une seule calibration de la cavité a été réalisée avant chaque étape. Pour pallier les légers décalages en fréquence induits par divers phénomènes (échauffement de la cavité au fil des mesures, positionnement aléatoire de l'échantillon entraînant des ouvertures répétées de la cavité), et pour tenir compte de la sensibilité de la cavité, une valeur seuil de variation de fréquence est définie. Compte tenu de l'expérience de l'équipe C.D.M. dans ce domaine, cette valeur est fixée à 10 MHz. Si la variation de fréquence de la cavité, avec et sans le film de BST, est supérieure à cette valeur, nous considérons que la valeur de  $\epsilon_r$  résultant des mesures est fiable. Au contraire, une variation de fréquence inférieure à 10 MHz ne sera pas

considérée comme suffisamment précise pour évaluer la permittivité du film de BST considéré. Dans ce cas-là, aucune information n'est disponible sur la valeur de  $\epsilon_r$ .

Le **tableau IV.1** présente les résultats expérimentaux obtenus sur ces échantillons (variations de fréquence ( $\Delta f$ ) et permittivités diélectriques relatives correspondantes ( $\epsilon_r$ )), ainsi que les caractéristiques des films (compositions ( $x$ ), épaisseurs et orientations cristallographiques). Cette première étude va nous permettre de faire une sélection entre les films conduisant à des résultats exploitables (présentés en gras dans le **tableau IV.1**) et ceux entraînant de trop faibles variations de fréquence.

La **figure IV.3** présente un tracé de l'évolution de la variation de fréquence obtenue sur tous les films de BST (toutes compositions confondues) en fonction de leur épaisseur.



**Figure IV-3 :**  
Evolution de la variation de fréquence mesurée sur les films  
en fonction de leur épaisseur.

Echantillons	x	Epaisseurs ( $\mu\text{m}$ )	Orientations cristallographiques	$\Delta f$ (MHz)	$\epsilon_r$
1	<b>0,3</b>	1,92	Polycristallin	<b>14,8</b>	158
2		1,9	Epitaxié	<b>28,5</b>	299
3		1,78	Polycristallin	5	-
4		1,76	Polycristallin	<b>23,2</b>	265
5		1,73	Polycristallin	<b>13,6</b>	161
6		1,7	Polycristallin	<b>19,5</b>	238
7		1,53	Polycristallin	<b>13,5</b>	174
8		1,51	Polycristallin	<b>14,7</b>	198
9		0,87	Epitaxié	<b>12</b>	287
10		0,7	Epitaxié	<b>12,6</b>	372
11		0,58	Epitaxié	<b>15,2</b>	545
12		0,56	Polycristallin	-	-
13		0,48	Epitaxié	-	-
14		0,48	Epitaxié	-	-
15		0,39	Epitaxié	8,5	-
16		0,37	Epitaxié	<b>12,7</b>	710
17		0,34	Epitaxié	8,5	-
18		0,12	Epitaxié	5,5	-
19		0,04	Epitaxié	-	-
20	<b>0,5</b>	2,2	Polycristallin	<b>38,2</b>	342
21		1,51	Polycristallin	<b>20,2</b>	270
22		1,16	Polycristallin	-	-
23		0,97	Polycristallin	-	-
24		0,8	Polycristallin	-	-
25		0,7	Epitaxié	-	-
26		0,63	Epitaxié	-	-
27		0,37	Epitaxié	-	-
28		0,28	Epitaxié	-	-
29	<b>0,8</b>	1,65	Epitaxié	<b>22,8</b>	278
30		1,5	Polycristallin	10	-
31		1,36	Epitaxié	<b>22</b>	330
32		0,91	Epitaxié	<b>19,5</b>	442
33		0,87	Epitaxié	6	-
34		0,8	Epitaxié	<b>17</b>	438
35		0,61	Polycristallin	2,2	-
36		0,46	Epitaxié	-	-

**Tableau IV-1 :**  
**Variations de fréquence et permittivités diélectriques relatives**  
**mesurées sur des échantillons de BST.**

La **figure IV.3** montre que les variations de fréquence ont tendance à augmenter avec l'épaisseur des films, ce qui laisse à penser que plus nos films seront épais, plus leur caractérisation sera fiable. Sur les 36 films mesurés, seulement la moitié d'entre eux peut permettre de calculer précisément des valeurs de permittivité diélectrique. D'après cette même courbe, il paraît clair qu'une épaisseur critique sépare les films offrant une variation de fréquence exploitable, de ceux qui ne permettent pas de remonter à la valeur de  $\epsilon_r$ . En effet, 80% des  $\Delta f$  inexploitable (c'est à dire inférieures à 10 MHz) sont obtenues pour des films d'épaisseur inférieure à 0,8  $\mu\text{m}$  (représentée sur la figure IV.3) ; au-dessus de cette valeur, 80% des films possèdent des  $\Delta f$  fiables. Ce résultat s'explique par le seuil de sensibilité de la cavité. En effet, plus le film mesuré est épais, plus les champs sont concentrés à l'intérieur du ferroélectrique, et plus la variation de fréquence sera significative.

Poursuivons cette étude en traçant les évolutions des  $\Delta f$  en fonction de l'épaisseur des films pour chacune des trois compositions : ces tracés sont présentés **figure IV.4**.

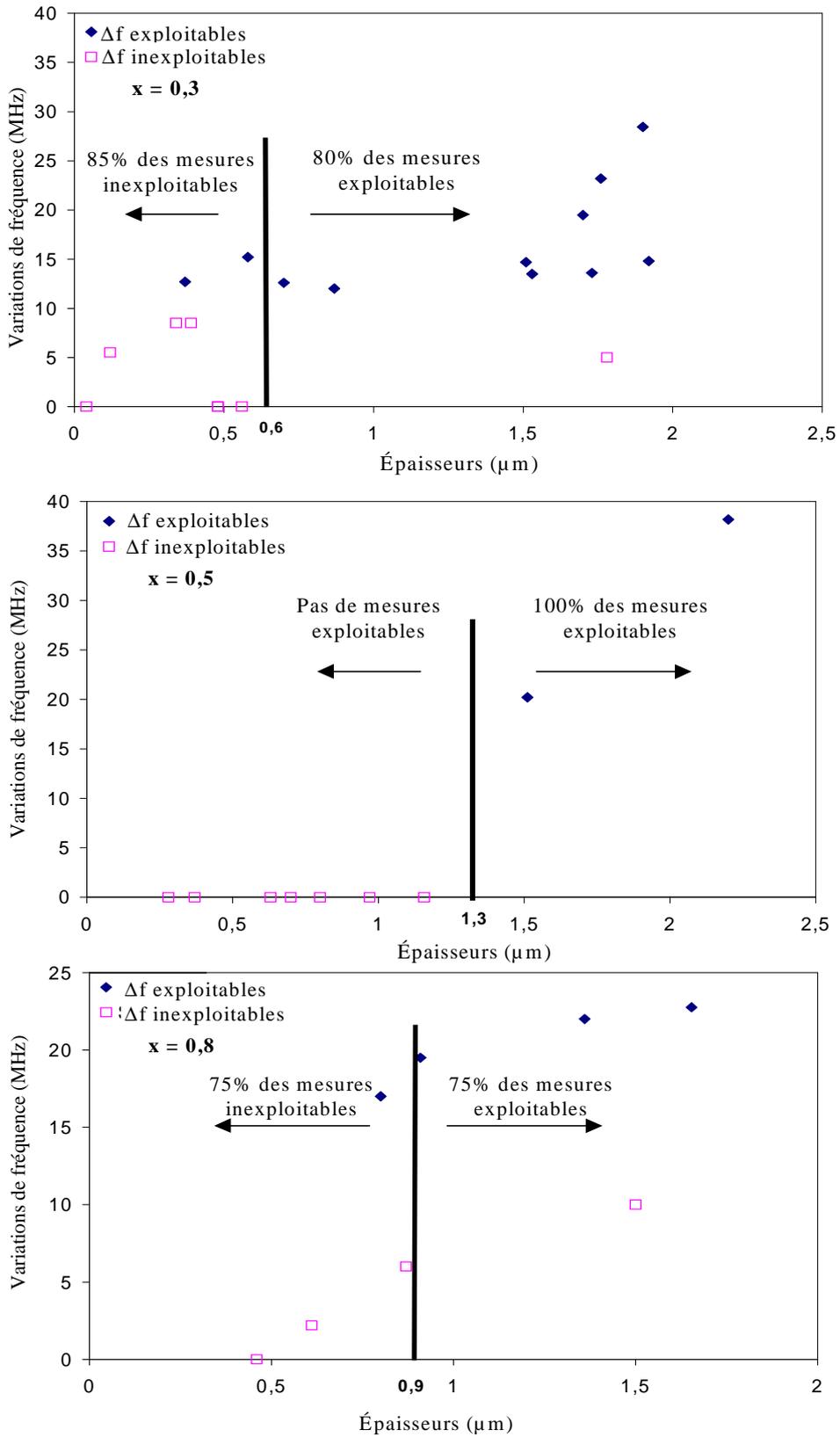
Le plus grand nombre de résultats fiables est obtenu pour la composition  $x = 0,3$ , puisque 65% des échantillons analysés fournissent des variations de fréquence supérieures à 10 MHz, contre 20% et 50% pour les compositions  $x = 0,5$  et  $x = 0,8$  respectivement.

La notion d'épaisseur limite, en dessous de laquelle se situe la majorité des mesures inexploitable, est une fois encore remarquable. La valeur de cette épaisseur varie en fonction de la composition du film étudié : aux alentours de 0,6  $\mu\text{m}$  pour  $x = 0,3$ , elle se rapproche de 1,3  $\mu\text{m}$  et 0,9  $\mu\text{m}$  pour  $x = 0,5$  et  $x = 0,8$  respectivement. Cela montre qu'en fonction de leur composition, des épaisseurs différentes de films entraînent des variations de fréquence exploitables.

Ces résultats trouvent une explication en comparant la température à laquelle sont faites les mesures (température ambiante) à la température de Curie de la composition du BST considérée. En effet, rappelons que la permittivité diélectrique est maximale au voisinage de la température de Curie. Or, cette dernière, pour du BST massif, prend les valeurs suivantes :

- $T = 295 \text{ K}$  pour  $x = 0,3$ ,
- $T = 210 \text{ K}$  pour  $x = 0,5$ ,
- $T = 110 \text{ K}$  pour  $x = 0,8$ .

La température de Curie du  $\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{TiO}_3$  étant très proche de la température de mesure, il paraît logique que, pour une même épaisseur, la cavité soit plus sensible aux films ayant cette composition, et que plus de résultats exploitables soient obtenus dans ce cas-là, même pour des films de faible épaisseur.



**Figure IV-4 :**

**Evolution de la variation de fréquence de résonance des films en fonction de leur épaisseur pour chaque composition ( $x = 0,3$  ;  $x = 0,5$  ;  $x = 0,8$ ).**

D'après les températures de Curie correspondant aux deux autres compositions, on pourrait s'attendre à obtenir plus de variations exploitables pour  $x = 0,5$  que pour  $x = 0,8$ . Cependant, les diagrammes de diffraction des rayons X de chacun des dépôts ayant ces deux compositions révèlent que les films de composition  $x = 0,5$  sont souvent polycristallins alors que ceux de composition  $x = 0,8$  sont en général texturés (h00). Ces dépôts ayant été réalisés dans les mêmes conditions, ces différences peuvent provenir des cibles utilisées ou de fluctuations d'énergie du laser. Ces considérations prouvent que de nombreux paramètres influent sur les propriétés diélectriques des films et d'autres facteurs (tels que les propriétés microstructurales des couches par exemple) ont certainement une influence sur les mesures et mériteraient une analyse approfondie.

En conclusion, ces premières mesures nous ont permis de constater qu'en dessous d'une certaine épaisseur de film, la cavité utilisée n'est pas assez sensible aux variations de fréquence induites par la présence du ferroélectrique et ne permet donc pas de déterminer la permittivité des films en question. Cette épaisseur limite, permettant d'obtenir une variation de fréquence supérieure à 10 MHz, peut être abaissée si la valeur de permittivité du film est forte. Pour cette raison, la composition des couches doit être optimisée. On remarque qu'un nombre important de mesures exploitables est obtenu pour la composition  $\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{TiO}_3$ , dû certainement à sa température de Curie proche de la température de mesure, et prouvant que la composition joue un rôle essentiel sur les propriétés diélectriques hyperfréquences des couches de BST. La suite de ce chapitre est dédiée à l'analyse approfondie des mesures exploitables. Nous étudierons plus en détails les valeurs des permittivités des films en fonction de leur épaisseur et de leur composition.

#### IV.2.b. Etude des valeurs de permittivité des films de BST

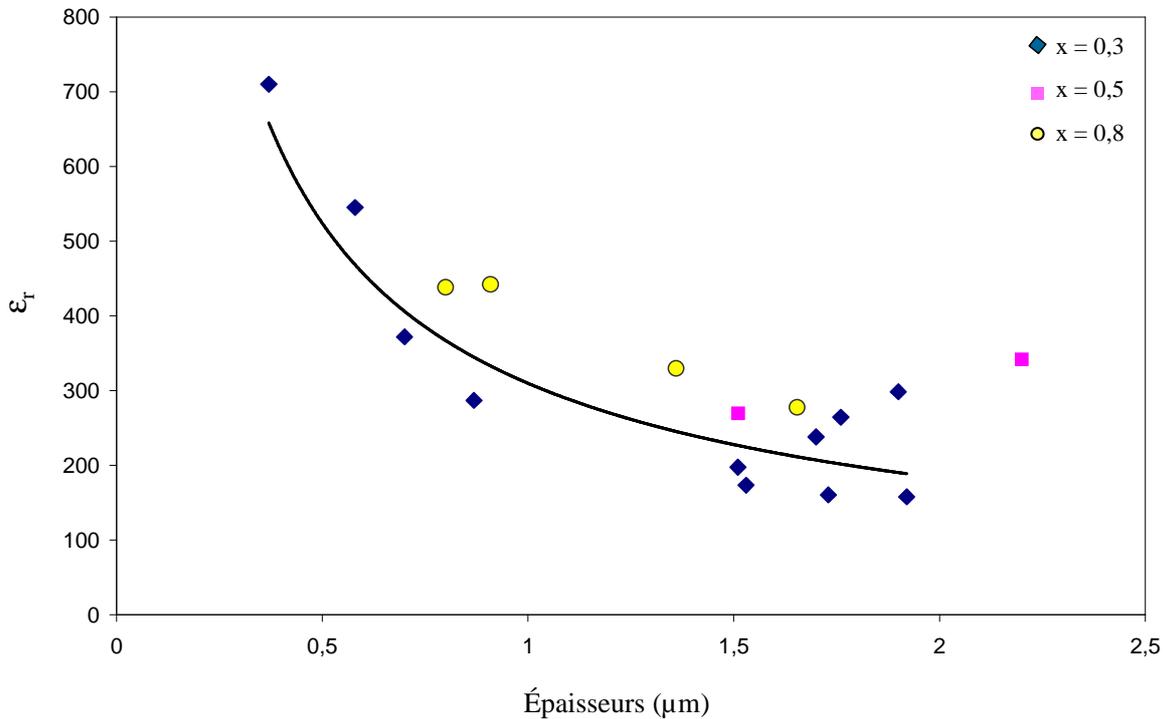
La **figure IV.5** donne l'évolution de la permittivité diélectrique relative des films de BST en fonction de leur épaisseur et de leur composition.

Les valeurs des permittivités sont obtenues dans les conditions de mesure suivantes :

- tension de polarisation du ferroélectrique nulle,
- fréquence de mesure de 12 GHz,
- température ambiante.

Ces valeurs s'échelonnent de 155 à 710 (cf **tableau IV.1**). L'erreur commise sur ces mesures n'a pas pu être évaluée, mais est certainement assez élevée compte tenu du mode

d'introduction des échantillons qui induit des erreurs importantes de positionnement à l'intérieur de la cavité.



**Figure IV-5 :**  
**Evolution de la permittivité diélectrique relative des films de BST**  
**en fonction de leur épaisseur.**

La comparaison avec les données trouvées dans la littérature est délicate puisque très peu de mesures sont conduites dans cette gamme de fréquence et de température ; de plus, les films ne possèdent pas forcément les mêmes épaisseurs et ne sont pas déposés sur les mêmes substrats. En général, les méthodes de mesures consistent à mesurer la capacité de condensateurs à base de films de BST. La permittivité diélectrique relative du ferroélectrique est alors calculée à partir des caractéristiques  $C = f(V)$  où  $C$  est la capacité du condensateur et  $V$ , la tension à ses bornes. Pour des fréquences inférieures à 1 MHz, les valeurs de  $\epsilon_r$  sont très variées et vont de quelques centaines [12, 13] à quelques milliers [14, 15] (la majorité d'entre elles est concentrée autour de 400 [16, 17, 18]). Quelques études récentes de films de BST déposés sur MgO, montrent des valeurs de permittivité allant de 300 à 950 pour des fréquences voisines de 10 GHz [19, 20].

Les valeurs mesurées sur nos films de BST sont donc du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature.

#### IV.2.b.a. Etude en fonction de l'épaisseur des films

Une diminution de la permittivité est observée sur la **figure IV.5** lorsque l'épaisseur des films augmente. Les propriétés diélectriques des films étant très souvent liées aux caractéristiques structurales et microstructurales (cf chapitre III, partie B), une étude approfondie des diagrammes de diffraction de chaque dépôt a été faite et a montré qu'au dessus d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ , les films perdent, pour la plupart, leur texture (h00). En effet, plusieurs orientations cristallographiques apparaissent ((110), (111), (211), (210), (310)) et les films deviennent polycristallins. Cela peut s'expliquer par le fait que lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, l'orientation initiée par le substrat s'efface à cause de l'introduction de défauts lors de la croissance de la couche (perte de « l'effet mémoire » du substrat). Cela a pour conséquence l'apparition d'orientations multiples, et également de polarisations diverses au niveau des grains, ce qui peut fournir une explication concernant la diminution de la permittivité des films.

Déposer des films de faible épaisseur pourrait donc être la solution pour obtenir des couches ayant une forte valeur de permittivité. Cependant, une épaisseur trop faible entraînant une imprécision de mesure avec ce dispositif (en référence à l'épaisseur limite présentée au paragraphe IV.2.a.), nous attendrons d'analyser les films de BST au moyen de la seconde cavité avant de conclure sur ce point.

#### IV.2.b.b. Etude en fonction de la composition des films

La poursuite de l'analyse de la **figure IV.5** montre, sur l'ensemble des résultats, que les plus fortes valeurs de permittivité diélectrique sont obtenues pour la composition  $x = 0,3$ . Pour la gamme d'épaisseurs comprises entre 0,5 et 1  $\mu\text{m}$ , les permittivités des films de composition  $x = 0,8$  paraissent légèrement plus élevées que celles obtenues pour la composition  $x = 0,3$  (440 contre 330 en moyenne pour  $x = 0,3$ ) mais en tenant compte des incertitudes de mesures, nous pouvons penser que ces valeurs sont en fait assez proches. Entre 1,5 et 2  $\mu\text{m}$ , les valeurs de  $\epsilon_r$  obtenues pour les trois compositions sont sensiblement les mêmes.

Le fait d'obtenir de plus fortes valeurs de  $\epsilon_r$  pour  $\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{TiO}_3$  s'explique par la valeur de la température de Curie (à laquelle la permittivité maximale est atteinte) qui est proche de la température ambiante (température à laquelle sont faites les mesures) pour cette composition [16, 17 ou 21].

Ces différentes études ont mis en évidence l'influence de l'épaisseur et de la composition des films sur leur permittivité diélectrique relative. Ainsi une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  semble être nécessaire pour évaluer précisément la permittivité des films au moyen de cette première cavité ; elle semble également permettre l'obtention de couches texturées, présentant des valeurs de  $\epsilon_r$  relativement élevées. Cette première cavité ayant permis de montrer la faisabilité des caractérisations des propriétés diélectriques des films de BST, une seconde, de géométrie plus affinée (voir chapitre II) a été utilisée. Elle va permettre, non seulement d'étudier à nouveau les valeurs de permittivité diélectrique relative des films, mais également leur tangente de pertes diélectriques. Cette dernière étant l'un des facteurs les plus importants (et certainement le facteur limitatif) si l'on considère l'intégration de nos films dans un dispositif microonde, il est nécessaire de la déterminer précisément. Ainsi, ce chapitre va se poursuivre avec la présentation des diverses mesures effectuées au moyen de ce deuxième dispositif.

### **IV.3. Résultats expérimentaux obtenus au moyen de la deuxième cavité**

Compte tenu des contraintes techniques et du calendrier des opérations, les analyses, dont le déroulement est présenté au chapitre II, ont été conduites sur des films précédemment réalisés. Ainsi, les substrats de MgO sur lesquels ces films ont été réalisés n'ont pu être caractérisés au préalable comme le prévoit la méthode décrite au début de ce chapitre. La phase de caractérisation du substrat a donc été effectuée sur un seul monocristal de MgO vierge, en considérant que tous les substrats utilisés pour déposer le BST sont identiques. Cependant, au fil des mesures, nous nous sommes aperçus que cette hypothèse était fautive, et que tous les substrats de MgO n'entraînaient pas les mêmes variations de fréquences de résonance et de facteurs de qualité de la cavité. Ainsi, bien que tous les échantillons entraînent des variations exploitables des propriétés intrinsèques de la cavité (montrant que ce dispositif permet des mesures plus précises que le précédent), les valeurs obtenues n'offriront pas la précision escomptée. Cependant, nous avons remarqué que les différences entre les substrats de MgO influent plus sur la détermination de la permittivité du ferroélectrique que sur la valeur de sa tangente de pertes diélectriques. Ainsi, nous pourrions considérer que l'erreur, due à une détermination non systématique des substrats de MgO, est moindre sur cette grandeur-là.

Compte tenu des précédentes conclusions, seuls les résultats sur des échantillons d'épaisseurs variables et de composition  $\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{TiO}_3$  seront présentés. Les valeurs des permittivités relatives et de tangentes de pertes diélectriques sont données dans le **tableau IV.2**, et vont être étudiées dans les paragraphes suivants. Les valeurs présentées en gras correspondent à des dépôts déjà mesurés par la première cavité. Parmi elles, certaines proviennent de films qui n'ont pas donné de résultat avec le dispositif précédent, d'autres montrent des écarts de permittivités inférieurs à 30 %.

Dépôts	Epaisseurs ( $\mu\text{m}$ )	Orientations cristallographiques	Permittivités diélectriques relatives	Tangentes de pertes diélectriques
<b>1</b>	<b>1,92</b>	Polycristallin	<b>128</b>	<b><math>3,39.10^{-2}</math></b>
<b>2</b>	<b>1,9</b>	Epitaxié	<b>213</b>	<b><math>7.10^{-2}</math></b>
3	1,82	Epitaxié	211	$2,26.10^{-2}$
<b>4</b>	<b>1,78</b>	Polycristallin	<b>73</b>	<b><math>2,87.10^{-2}</math></b>
<b>5</b>	<b>1,73</b>	Polycristallin	<b>193</b>	<b><math>3,09.10^{-2}</math></b>
<b>6</b>	<b>1,7</b>	Polycristallin	<b>162</b>	<b><math>2,73.10^{-2}</math></b>
7	1,65	Epitaxié	182	$2,14.10^{-2}$
8	1,61	Epitaxié	180	$1,35.10^{-2}$
<b>9</b>	<b>1,53</b>	Polycristallin	<b>191</b>	<b><math>3,22.10^{-2}</math></b>
<b>10</b>	<b>1,51</b>	Polycristallin	<b>174</b>	<b><math>3.10^{-2}</math></b>
11	1,3	Epitaxié	182	$3,97.10^{-2}$
12	1,26	Epitaxié	229	$1,99.10^{-2}$
13	0,8	Epitaxié	355	$7,79.10^{-3}$
<b>14</b>	<b>0,7</b>	Epitaxié	<b>357</b>	<b><math>4,28.10^{-2}</math></b>
<b>15</b>	<b>0,48</b>	Epitaxié	<b>339</b>	<b><math>1,63.10^{-2}</math></b>

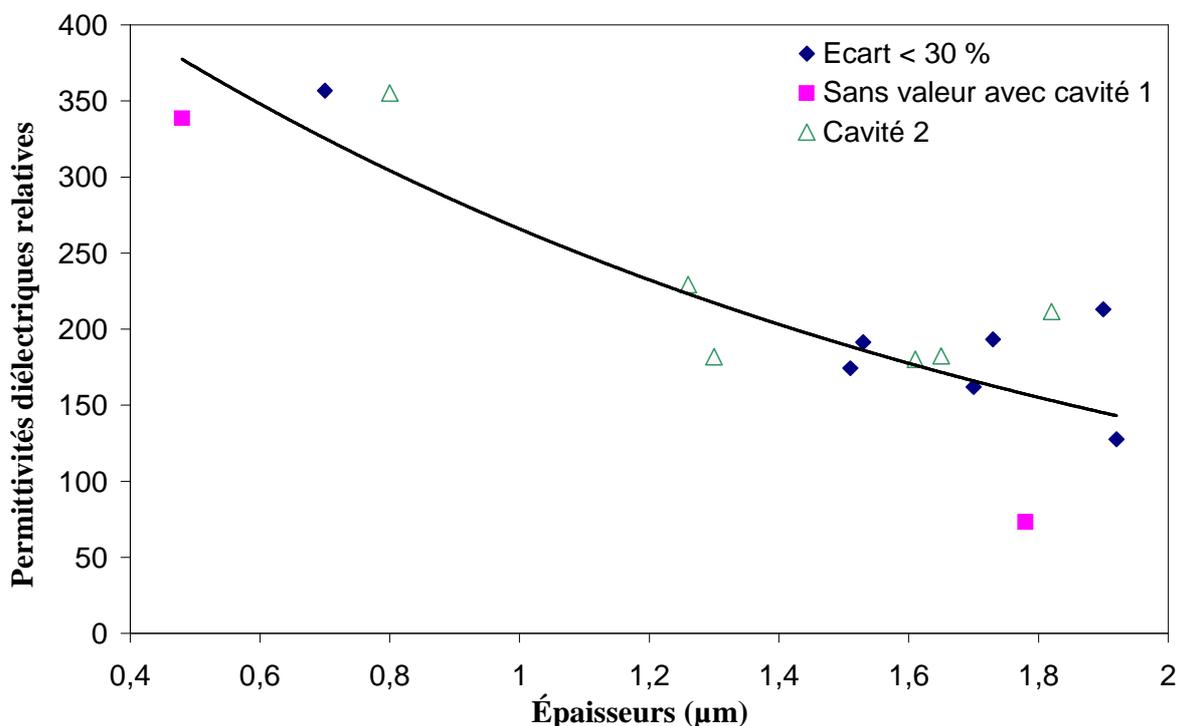
**Tableau IV-2 :**  
**Permittivités diélectriques relatives et tangentes de pertes diélectriques**  
**mesurées sur des échantillons de  $\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{TiO}_3$ .**

#### IV.3.a. Etudes des valeurs de permittivités diélectriques relatives des films de BST

Les valeurs de permittivités diélectriques relatives des films testés varient entre 73 et 357. Compte tenu des erreurs de mesure, ces valeurs se situent dans la même gamme que les résultats présentés précédemment pour la composition  $x = 0,3$ , mais sont, pour la plupart, légèrement inférieures. On remarque que certains films, qui n'avaient pas entraîné de variations de fréquence exploitables avec la cavité précédente, ont pu être caractérisés cette fois-ci. Cependant, le manque de précision de ces expériences ne nous permet pas de conclure quant aux valeurs correctes.

L'évolution des permittivités en fonction de l'épaisseur des films est représentée **figure IV.6**. Les films mesurés se divisent en trois :

- ceux dont les résultats, obtenus avec les deux cavités, diffèrent de moins de 30 % ;
- ceux ne donnant pas de résultats avec la première cavité mais caractérisés avec le deuxième dispositif ;
- ceux uniquement mesurés au moyen de la deuxième cavité.



**Figure IV-6 :**

**Evolution de la permittivité diélectrique relative des films de BST**  
**en fonction de leur épaisseur.**

La tendance des valeurs de  $\epsilon_r$  à décroître lorsque l'épaisseur des couches augmente est à nouveau vérifiée avec cette nouvelle série de mesures, confirmant les résultats obtenus au moyen de la première cavité.

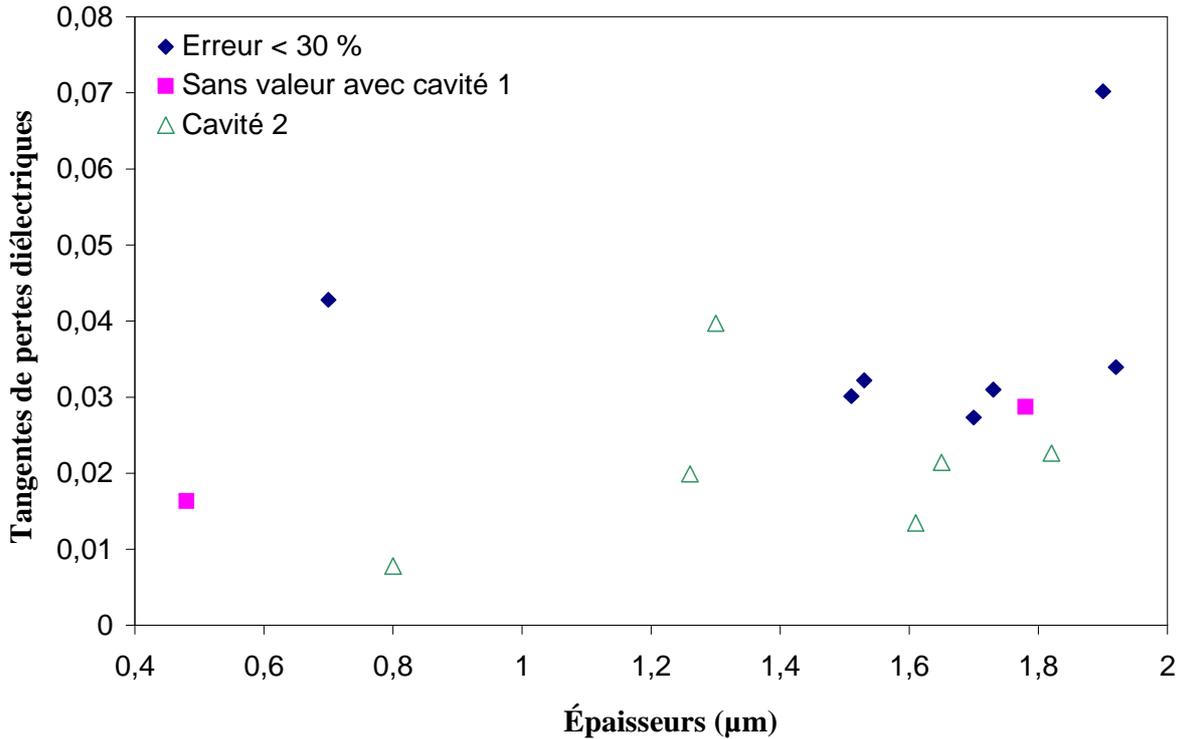
Le paragraphe suivant va être consacré à la présentation des valeurs de tangentes de pertes diélectriques des films de BST.

#### IV.3.b. Etude des valeurs de tangentes de pertes diélectriques des films de BST

Les mesures effectuées sur les films de BST ont permis d'obtenir des valeurs de tangentes de pertes diélectriques allant de  $0,78 \cdot 10^{-2}$  à  $7 \cdot 10^{-2}$ , avec une majorité autour de  $3 \cdot 10^{-2}$ . Ces résultats sont en accord avec ceux parus à ce sujet dans la littérature, même si des différences liées à l'épaisseur des films et aux fréquences de mesure subsistent. En effet, pour des films de BST de même composition que ceux de cette étude (à savoir  $\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{TiO}_3$ ), les valeurs de tangentes de pertes diélectriques sont comprises entre  $1,5 \cdot 10^{-2}$  et  $9 \cdot 10^{-2}$  pour des mesures réalisées à température ambiante, sans tension de polarisation et à des fréquences allant de 100 kHz à 10 GHz [19, 22, 23, 24, 25].

L'évolution de cette grandeur en fonction de l'épaisseur des films est présentée sur la **figure IV.7**. Les tangentes de pertes diélectriques tendent à augmenter légèrement avec l'épaisseur des films.

De manière générale, la tangente de pertes diélectriques symbolise la capacité d'un matériau à transformer une partie de l'énergie électromagnétique en chaleur. En effet, lorsque les moments dipolaires sont soumis à un champ électrique, ils ont tendance à s'aligner avec le champ. Ce mouvement a pour conséquence un transfert d'énergie entre le champ électrique et le matériau qui la dissipe en chaleur. Nous avons vu précédemment que lorsque l'épaisseur d'un film augmente, sa texture (h00) disparaît au profit de grains d'orientations multiples. Le matériau, ainsi constitué de grains de polarisations variées, nécessite donc un apport d'énergie supplémentaire pour s'orienter dans le champ électrique, ce qui a pour conséquence une augmentation des valeurs de tangentes de pertes diélectriques.



**Figure IV-7 :**  
**Evolution de la tangente de pertes diélectriques des films de BST**  
**en fonction de leur épaisseur.**

Les différentes mesures réalisées au moyen de la deuxième cavité n'ont pas permis d'obtenir des valeurs précises de permittivités relatives et de tangentes de pertes diélectriques à cause d'une utilisation non rigoureuse de cette dernière.

Ces mesures ont toutefois permis de confirmer les résultats de permittivités diélectriques relatives obtenus au moyen du premier dispositif. Ces valeurs se situent entre 73 et 357 (pour des épaisseurs allant de 1,92 à 0,48 μm), pour des films de composition  $\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{TiO}_3$ . Elles diminuent lorsque l'épaisseur des films augmente, entraînant des modifications structurales des couches.

Les tangentes de pertes diélectriques de ces dépôts ont également pu être déterminées. Ces valeurs, proches de 0,03, semblent augmenter avec l'épaisseur des couches, montrant donc une évolution inverse de celle de  $\epsilon_r$ .

Ces différents résultats montrent qu'un film d'épaisseur comprise entre 0,5 et 0,8 μm paraît être une solution satisfaisante qui offre une permittivité relative d'environ 350 et une

tangente de pertes diélectriques proche de 0,02. Cette valeur reste cependant relativement élevée compte tenu de l'application visée.

Une solution à ce problème réside peut-être dans le fait de polariser ces films à l'aide d'une tension continue, ce qui aurait pour conséquence une diminution des propriétés diélectriques des films [17, 26, 27]. Cette baisse, bénéfique au niveau de la tangente de pertes diélectriques, ne paraît pas être un problème concernant la permittivité diélectrique relative des dépôts. En effet, dans le cadre d'une intégration de ces films dans un dispositif microonde, l'objectif n'est pas d'avoir une forte permittivité diélectrique mais plutôt une grande variation de celle-ci sous l'effet d'un champ électrique appliqué.

La suite de ce chapitre est consacrée aux différentes étapes concernant l'élaboration de dispositifs accordables en fréquence.

#### **IV.4. Perspectives d'élaboration de dispositifs accordables en fréquence**

Ce dernier paragraphe va permettre de faire un bilan de nos travaux en cours, concernant la réalisation de dispositifs accordables en fréquence et, également, d'ouvrir quelques perspectives concernant la suite de ces travaux. La prochaine étape va consister à caractériser les propriétés diélectriques de nos films de BST en leur appliquant une tension de polarisation. Pour cela, dans un avenir très proche, des structures diverses, dont nous détaillons les différentes étapes d'élaboration, vont être étudiées : de la réalisation de films de BST sur de grandes surfaces, à leur métallisation à l'aide de masques permettant de définir ces différentes structures.

##### IV.4.a. Dépôts de BST

La réalisation et l'étude de structures polarisées à base de film de BST nécessitent des dépôts sur des substrats de plus grande surface que ceux utilisés jusqu'à présent dans cette étude pour caractériser les propriétés diélectriques des films sans polarisation. Ainsi, de nouvelles couches de BST ont été déposées, toujours par ablation laser selon les conditions précédemment optimisées, sur des substrats de 25x25 mm<sup>2</sup>, l'objectif étant de pouvoir réaliser plusieurs structures sur un même film.

Notre technique de dépôt ne permettant pas de réaliser des films homogènes en épaisseur sur de telles surfaces, des moteurs permettant des translations horizontales et verticales ont été ajoutés au porte-substrat, de manière à pouvoir déplacer ce dernier pendant

la phase de dépôt. Un programme informatique pilote le système et permet de contrôler différents paramètres tels que la vitesse de déplacement des moteurs, l'écart entre deux passages horizontaux et la marge autour du substrat. Nous avons réalisé de nombreux essais pour optimiser ces paramètres de façon à obtenir des couches d'environ  $0,8 \mu\text{m}$  d'épaisseur, en accord avec les conclusions du précédent paragraphe, sur toute la surface du substrat.

La prochaine étape va consister à déposer, sur les films de BST, une couche de métallisation qui sera ensuite gravée à l'aide de masques, qui permettront de définir les structures souhaitées. Les schémas de ces dernières sont présentées dans le paragraphe suivant, avec quelques explications sur leur futur fonctionnement.

#### IV.4.b. Différents dispositifs envisagés

La réalisation et l'étude des structures présentées dans la suite de ce paragraphe constitue les perspectives à court terme de mes travaux de thèse.

Pour pouvoir polariser nos couches et étudier ainsi leur « accordabilité », c'est à dire la variation de leur permittivité diélectrique relative en fonction de la tension appliquée, différentes structures coplanaires ont été envisagées :

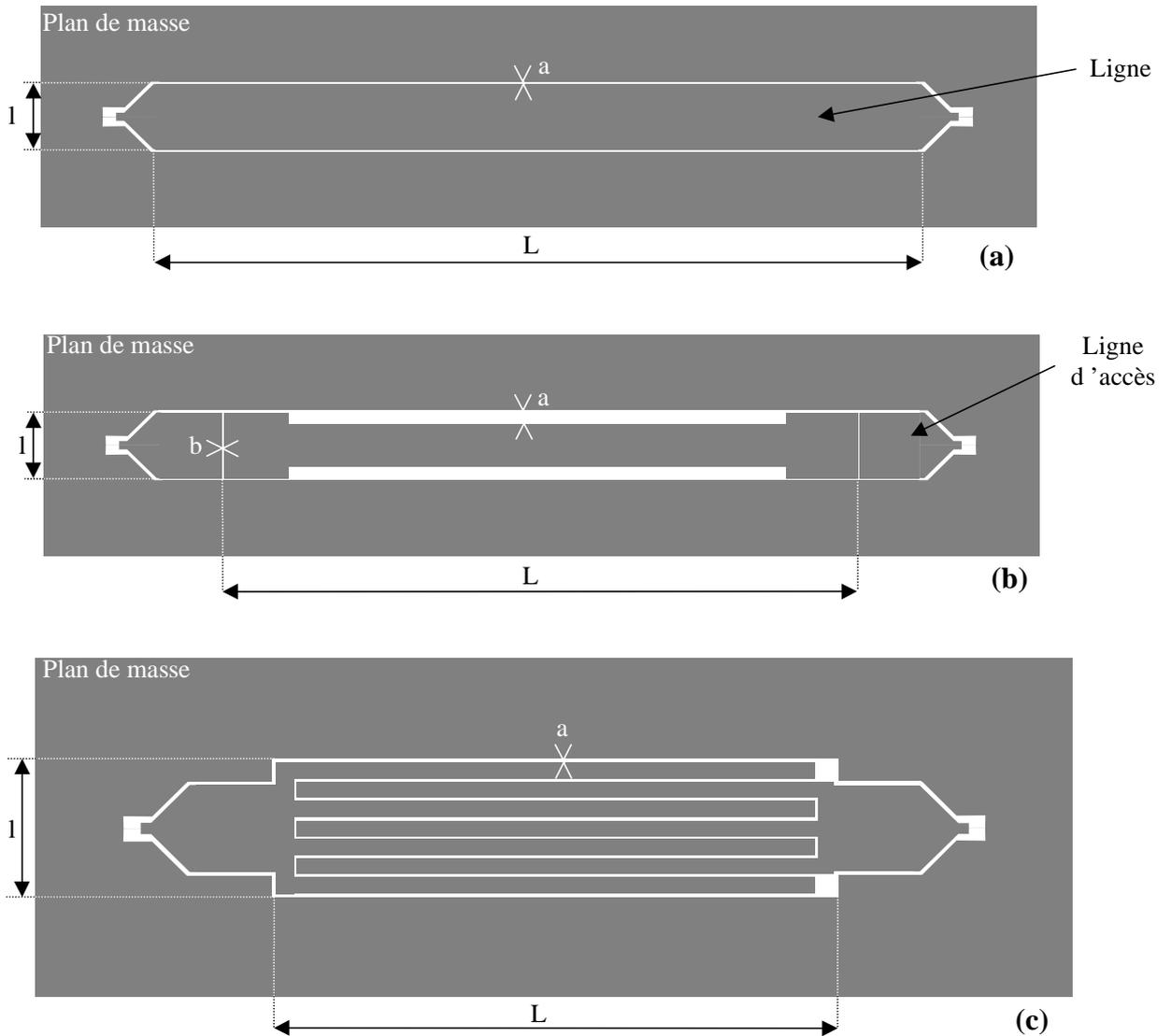
- une ligne de transmission,
- un résonateur,
- un condensateur interdigité.

Chacun de ces éléments a été décliné avec des dimensions différentes, de manière à réaliser des études précises, chaque substrat pouvant supporter plusieurs motifs. Des masques, représentant ces différentes structures, ont donc été optimisés par l'équipe C.D.M. de l'I.R.C.O.M. puis réalisés. Les motifs de base sont représentés sur la **figure IV.8**. Les parties grises correspondent à la métallisation déposée sur le film de BST puis gravée et les parties blanches au film de BST. Toutes les dimensions représentées sur ces schémas ont des valeurs variables.

Pour la ligne (**figure IV.8 (a)**), deux longueurs ont été réalisées :  $L = 6 \text{ mm}$  et  $L = 8 \text{ mm}$  pour une largeur  $l = 500 \mu\text{m}$ . Pour chacune de ces longueurs, le gap entre la ligne et le plan de masse,  $a$ , prend les valeurs  $15$  et  $25 \mu\text{m}$ . Quatre masques correspondent donc à cette structure.

Les deux longueurs ( $6$  et  $8 \text{ mm}$ ) ont été choisies également pour le masque correspondant au résonateur (**figure IV.8 (b)**) de largeur  $l = 500 \mu\text{m}$ . A chaque longueur, sont associées différentes tailles de gap entre le résonateur et le plan de masse ( $a = 5, 10$  et  $15 \mu\text{m}$ ),

et à chaque gap, différentes distances entre la ligne d'accès et le résonateur ( $b = 5, 10$  et  $15 \mu\text{m}$ ). Ainsi, dix huit masques correspondent à cet élément.



**Figure IV-8 :**  
**Structures de test : (a) ligne de transmission, (b) résonateur,**  
**(c) condensateur interdigité .**

Enfin, les dimensions de la capacité interdigitée (**figure IV.8 (c)**) sont :  $L = 3 \text{ mm}$  et  $l = 760 \mu\text{m}$ . Le gap entre le condensateur et le plan de masse,  $a$ , prend les valeurs  $10, 15$  et  $20 \mu\text{m}$ , soit trois dessins différents correspondant à cette structure.

Les métallisations seront constituées d'une couche de titane surmontée d'une couche d'or, et seront déposées par évaporation. Leur épaisseur n'est pas encore fixée, mais ne dépassera pas quelques micromètres au total. Pour réaliser les trois structures dont nous venons de parler, un procédé de gravure par lithographie sera utilisé. Le principe est classique :

- une résine, dont le rôle est de protéger la métallisation lors de l'étape de gravure, sera déposée sur celle-ci,
- en fonction du motif représenté sur le masque, certains endroits de la résine seront irradiés par un rayonnement UV,
- viendra alors l'étape de gravure, qui permettra d'enlever la métallisation aux endroits irradiés. Il ne restera plus qu'à enlever la résine restante pour obtenir le dispositif voulu.

Pour les tests de fonctionnement, les tensions de polarisation seront appliquées en différents points selon le dispositif considéré. Pour la ligne et le condensateur, la tension sera appliquée entre le plan de masse et une extrémité de l'élément. Pour le résonateur, elle sera appliquée au centre de celui-ci. Les signaux en hautes fréquences, quant à eux, seront introduits de part et d'autre des dispositifs, à l'aide de sondes. En modifiant la permittivité des éléments présentés, les tensions de polarisation devraient permettre de faire varier la constante de propagation de la ligne, la fréquence de résonance du résonateur et la capacité du condensateur.

A l'heure actuelle, ces dispositifs ne sont pas encore réalisés et aucune mesure de propriétés diélectriques des films de BST polarisés ne peut être présentée. Ces mesures constituent donc la principale perspective de mes travaux. L'optimisation des tensions de polarisation, l'accordabilité des films, l'étude de la stabilité des dispositifs en fonction de la température sont autant de paramètres qu'il convient d'étudier. Une fois ces étapes maîtrisées, la réalisation de circuits accordables en fréquence, tels qu'un filtre, un déphaseur, ou même une antenne, pourra alors être envisagée.

## IV.5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons exposé brièvement la méthode de caractérisation des propriétés diélectriques des films de BST que nous avons employée. A l'aide de simulations électromagnétiques, et des différentes mesures de fréquences de résonance et de facteurs de qualité de la cavité à vide, avec un substrat de MgO nu et avec le même substrat recouvert d'un dépôt de BST, nous pouvons déterminer les valeurs de la permittivité diélectrique relative et de la tangente de pertes diélectriques du film de BST considéré.

Cette méthode a été appliquée aux mesures réalisées au moyen des deux cavités précédemment décrites (chapitre II). Dans le cas de la première cavité, des valeurs de permittivités diélectriques relatives, comprises entre 155 et 713, ont pu être déterminées, démontrant la faisabilité de telles caractérisations. L'étude des valeurs de  $\epsilon_r$ , en fonction de la composition des couches, a permis de conclure que la composition offrant les plus fortes valeurs de  $\epsilon_r$  est :  $\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{TiO}_3$ . La deuxième cavité permettant des caractérisations beaucoup plus précises, a alors été utilisée, mais pas dans des conditions optimales compte tenu des contraintes technologiques et de calendrier.

Les valeurs de permittivités diélectriques relatives déterminées à partir des mesures effectuées au moyen de la deuxième cavité, sont comprises entre 73 et 357. Elles ont été étudiées en fonction de l'épaisseur des films. Nous avons ainsi pu mettre en évidence une diminution des valeurs de  $\epsilon_r$  lorsque l'épaisseur des films augmente. Cette caractéristique a pu être corrélée à une perte d'orientation cristallographique des films pouvant être à l'origine d'une dégradation de leur permittivité.

D'autre part, ces mesures ont permis de déterminer les valeurs de tangentes de pertes diélectriques. Elles s'échelonnent entre  $0,78 \cdot 10^{-2}$  et  $7 \cdot 10^{-2}$  et augmentent avec l'épaisseur des films. Les mêmes conclusions relatives à la désorientation des films lorsque leur épaisseur augmente, et à son influence sur les valeurs de  $\tan \delta$ , ont été avancées.

Ainsi déposer des films d'épaisseur voisine de  $0,8 \mu\text{m}$  paraît être une solution permettant d'obtenir les plus fortes valeurs de permittivités diélectriques relatives (environ 350) associées aux plus faibles tangentes de pertes diélectriques (autour de  $2 \cdot 10^{-2}$ ).

Enfin, nous avons présenté les différentes étapes qui vont conduire à la réalisation des dispositifs accordables en fréquence. Cette dernière partie ne présente aucun résultat puisque les dispositifs envisagés ne sont pas encore réalisés, mais expose les perspectives ouvertes par les travaux de thèse présentés dans ce mémoire. Les dispositifs en question nous permettront, dans un avenir proche, de polariser le film de BST et d'en connaître le comportement :

évolution de la permittivité et de la tangente de pertes en fonction du champ électrique appliqué, évaluation de l'accordabilité du ferroélectrique, stabilité en température, ... La connaissance de ces différents paramètres permettra de confirmer l'intérêt des matériaux ferroélectriques sous forme de films et d'appréhender leur intégration dans des circuits microondes accordables en fréquence.



## CHAPITRE IV : REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **A. PARKASH, J.U. VAID, A. MANSINGH** – Measurement of dielectric parameters at microwave frequency by cavity perturbation technique – IEEE Transactions on MTT, Vol. 27, n° 9 – Sep. 1979 – pp 791-795
- [2] **D. DERRAY** – Capteur hyperfréquence pour le contrôle non destructif de matériaux – *Th : : Limoges : 1994*
- [3] **A. REYNET, O. TANTOT, D. CROS, et al.** – Caractérisation de couches minces sur substrats libres par résonateurs en technologie planaire – 12° Journées Nationales Microondes, Poitiers – Mai 2001 – 5C6
- [4] **O. TANTOT, M. CHATARD-MOULIN, P. GUILLON** – Caractérisation microonde de milieux diélectriques multicouches – 4° journées de caractérisation microonde et matériaux, Chambéry – Avr. 1996 – pp 21-24
- [5] **T. LASRI, D.GLAY, A. BENLARBI-D et al.** – Capteur faible coût pour la mesure de permittivité de matériaux en nappes – 4° journées de caractérisation microonde et matériaux, Chambéry – Avr. 1996 – pp 147-150
- [6] **P. QUEFFELEC, P. GELIN, J. GIERALTOWSKI, et al.** – Méthode de caractérisation en réflexion transmission sur ligne microruban. Influence des modes supérieurs – 3° journées de caractérisation microonde et matériaux, Brest – Oct. 1994 – pp SI 03-SI 06
- [7] **D. LEMAIRE, D. CROS, H. JALLAGEAS, et al.** – Caractérisation de matériaux de -160°C à 800°C. Mesures de 6GHz à 110 GHz – 4° journées de caractérisation microonde et matériaux, Chambéry – Avr. 1996 – pp 49-51
- [8] **J.F. SEAUX, D. CROS, V. MADRANGEAS, et al.** – Méthodes de caractérisation microondes de couches minces ferroélectriques – 7° Journées de caractérisation Microondes et Matériaux – 2002 – pp 207-210
- [9] **J.F. SEAUX, D. CROS, V. MADRANGEAS, et al.** – Développement d'une méthode pour mesurer la permittivité de couches minces ferroélectriques – 13° Journées Nationales Microondes, 4C1 – Mai 2003
- [10] **J.F. SEAUX, D. CROS, V. MADRANGEAS, et al.** – Méthodes de caractérisation pour des couches minces ferroélectriques – Journées Couches Ferroélectriques 2003
- [11] **J.F. SEAUX** – Etude de matériaux ferroélectriques et supraconducteurs pour des applications microondes – Rapport de stage de D.E.A. : Télécommunications Hautes-Fréquences et Optiques : Limoges : 2001
- [12] **N.J. WU, H. LIN, K. XIE, et al.** – A comparison study of (100) and (110) Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> epitaxial thin films grown on superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin film substrate – Physica C 232 – 1994 – pp 151-157
- [13] **V. CRACIUN and R.K. SINGH** – Characteristics of the surface layer of barium strontium titanate thin films deposited by laser ablation – Appl. Phys. Lett., Vol. 76, N° 14 – Apr. 2000 – pp 1932-1934
- [14] **W. WU, D. PENG, Y. DING, et al.** – Dielectric tunable properties of (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films on LaAlO<sub>3</sub> substrate – Materials Science in Semiconductor Processing – Vol : 4 – Issue 6 – Dec 2001 – pp 673-678
- [15] **M. JAIN, S.B. MAJUMDER, R.S. KATIYAR, et al.** – Novel barium strontium titanate Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>/MgO thin film composites for tunable microwave devices – Materials Letters 4506 – 2003 – pp 1-5
- [16] **Y.A. BOIKOV, Z.G. IVANOV, A.N. KISELEV, et al.** – Epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.8</sub>/Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> heterostructures on silicon-on-sapphire for tunable microwave components – J. Appl. Phys. 78 – Oct. 1995 – pp 4591-4595
- [17] **C. WEIL, P.WANG, H. DOWNAR, et al.** – Thick films ferroelectric ceramics for microwave phase shifters – Institut für Hochfrequenztechnik – pp 76-80

- [18] **S.U. ADIKARY, H.L.W. CHAN** - Compositionally graded  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  thin films for tunable microwave applications – *Materials Chemistry and Physics* 79 – 2003 – pp 157-160
- [19] **J.S. HORWITZ, J.M.POND, B.TADAYAN, et al.** –  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  thin films for active microwave applications – *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 361* – 1995 – pp 515-520
- [20] **E.J. CUKAUSKAS, S.W. KIRCHOEFER, W. CHANG** – Morphology and dielectric properties of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films on annealed (100) MgO – *Journal of Crystal Growth* 236 – 2002 – pp 239-247
- [21] **B. SU, T.W. BUTTON** – Interactions between barium strontium titanate (BST) thick films and alumina substrates – *Journal of the European Ceramic Society* 21 – 2001 – pp 2777-2781
- [22] **D. ROY and S.B. KRUPANIDHI** – Excimer laser ablated barium strontium titanate thin films for dynamic random access memory applications – *Appl. Phys. Lett.* 62 – Mar 1993 – pp 1056-1058
- [23] **S. SAHA, S.B. KRUPANIDHI** – Study of the electrical properties of pulsed laser ablated  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin films – *Materials Science and Engineering B57* – 1999 – pp 135-146
- [24] **J.G. CHENG, X.J. MENG, J. TANG, et al.** – Fabrication and electrical properties of sol-gel-derived  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  ferroelectric films from a 0.05-M spin-on solution – *Appl. Phys. A70* – 2000 – pp 411-414
- [25] **A. KOZYREV, A. IVANOV, V.KEIS, et al.** – Ferroelectric films : nonlinear properties and applications in microwave devices – *Internal Microwave Symposium – WEIF 54* – 1998 – pp 985-988
- [26] **E.H. LEE, J. SOK, S.J. PARK, et al.** – Fabrication and characterization of electrically tunable high-Tc superconducting barium strontium titanate as a tuning material – *Semicond. Sci. Technol.* 12 – 1999 – pp 981-984
- [27] **E.G. ERKER, A.S. NAGRA, Y. LIU, et al.** - Monolithic Ka-Band Phase Shifter Using Voltage Tunable BaSrTiO3 Parallel Plate Capacitors - IEEE Microwave and guided wave letters, Vol. 10, N°. 1 – Jan. 2000 – pp 10-12

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**



L'évolution incessante des télécommunications dans le monde a pour conséquence une intégration de plus en plus forte des composants dans les circuits électroniques. La recherche dans le domaine des matériaux appliqués à l'électronique peut permettre d'envisager de nouvelles solutions technologiques. Les travaux présentés dans ce mémoire ont été consacrés à l'étude de couches minces de titanate de baryum et de strontium, leurs réalisations, caractérisations et applications. Ce manuscrit s'articule autour de quatre parties dont le contenu va être rappelé.

Dans le premier chapitre, nous avons situé cette étude en rappelant quelques généralités sur les matériaux ferroélectriques. Cela nous a permis de définir les caractéristiques du titanate de baryum et de strontium (BST). L'utilisation des matériaux sous forme de couches minces étant désormais courante en électronique, ce chapitre s'est poursuivi par la présentation des avantages des films vis à vis des matériaux sous forme massive, ainsi que des techniques généralement employées pour déposer le BST. Enfin, nous avons clôturé cette première partie par une étude bibliographique des diverses applications microondes des films de BST avec un intérêt particulier porté aux dispositifs accordables en fréquence.

Le cadre de notre étude ayant été fixé, nous avons présenté, dans un deuxième chapitre, les divers dispositifs expérimentaux utilisés tout au long de ces travaux. Tout d'abord, le montage d'ablation laser employé pour déposer le BST sous forme de films a été décrit précisément. Ces couches ont nécessité diverses caractérisations : en épaisseur, en composition, structurales et microstructurales, diélectriques. Les moyens et méthodes employés ont donc été décrits dans la suite de ce chapitre.

Le chapitre suivant, divisé en deux sections, a porté sur la réalisation des films de BST et l'optimisation de différents paramètres de dépôts pour une première partie (partie A) ; puis sur leurs caractérisations structurale et microstructurale dans une deuxième (partie B).

Plus précisément, l'influence des différents paramètres de dépôt a été mise en évidence dans la partie A. Des études sur l'orientation cristalline des couches et sur leur composition en fonction de la fluence laser ( $F$ ), la température du substrat ( $T_{\text{substrat}}$ ) et la pression d'oxygène ( $P_{O_2}$ ) ont été conduites ; elles ont permis d'optimiser ces différents paramètres pour obtenir des couches texturées (h00), à savoir :

- $F = 3 \text{ J/cm}^2$ ,

- $T_{\text{substrat}} = 850^{\circ}\text{C}$ ,
- $P_{O_2} = 10 \text{ Pa}$ .

La partie B a été consacrée à l'étude microstructurale des films de BST. Les relations d'épitaxie suivantes entre la couche et le substrat ont été démontrées :

- $(100)_{\text{BST}} // (100)_{\text{MgO}}$ ,
- $[001]_{\text{BST}} // [001]_{\text{MgO}}$ .

Puis, nous avons calculé, par une méthode basée sur l'enregistrement de cartes du réseau réciproque, les paramètres microstructuraux de plusieurs couches de BST. Cela nous a permis dans un premier temps, de faire une corrélation entre la microstructure des films et leur permittivité diélectrique relative : en effet, nous avons pu conclure quant à l'importance d'avoir des films composés de grains de grande taille et avec une mosaïcité et un taux de microdéformations les plus faibles possibles, pour obtenir des valeurs maximales de permittivités diélectriques relatives. Une autre étude a porté sur l'évaluation des effets d'un recuit post-dépôt sur les paramètres microstructuraux d'un film. Les résultats de cette deuxième étude ont permis de conclure qu'un recuit n'est pas nécessaire pour améliorer la qualité des films.

Enfin, des caractérisations diélectriques microondes des couches de BST ont fait l'objet du dernier chapitre. La méthode de mesures en cavité résonnante a été décrite, puis les résultats obtenus au moyen des deux dispositifs expérimentaux ont été présentés.

Les mesures effectuées avec la première cavité ont permis de déterminer des permittivités diélectriques relatives allant de 150 à 710 et de mettre en évidence l'influence de l'épaisseur et de la composition des films sur cette propriété. En effet, nous avons montré une dégradation de cette grandeur lorsque l'épaisseur des films augmente, entraînant une désorientation progressive et la perte de la texture (h00). D'autres analyses ont permis de conclure que les plus fortes valeurs de permittivité diélectrique relative étaient obtenues pour la composition :  $\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{TiO}_3$ .

Pour différentes raisons, la deuxième cavité n'a pas été utilisée dans des conditions optimales puisque, les dépôts étant déjà réalisés, les substrats de MgO seuls n'ont pas pu être caractérisés de façon systématique. Elle n'a alors pas permis de déterminer plus précisément les propriétés diélectriques de nos films de BST. Les tangentes de pertes diélectriques ont toutefois été mesurées, et les valeurs obtenues sont comprises entre  $0,78 \cdot 10^{-2}$  et  $7 \cdot 10^{-2}$ . De la même manière que pour la permittivité diélectrique relative, cette propriété est dégradée

lorsque l'épaisseur des films augmente, ce qui nous a conduit aux mêmes conclusions concernant l'influence de la désorientation des films induite par l'augmentation de leur épaisseur.

Dans une dernière partie, nous ouvrons les perspectives, dans un futur proche, de réalisation des dispositifs qui nous permettront de polariser le film de BST et d'en connaître son comportement en fonction d'un champ électrique statique, variable sous l'effet de la tension appliquée. La connaissance de différents paramètres tels que l'évolution de la permittivité et de la tangente de pertes diélectriques avec la tension de polarisation ou l'évaluation de la plage d'accordabilité du ferroélectrique entre autres, nous permettra de concevoir l'intégration des films ferroélectriques dans des dispositifs microondes accordables en fréquence. Ces études programmées devraient concrétiser une grande partie des objectifs qui sous-tendent ce travail de thèse.

