

N° d'ordre : 2858

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Vincent REYMOND**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de
BaTiO₃ : optimisation des propriétés diélectriques.**

Soutenue le **19 octobre 2004**

Après avis de : M. G. POUILLAIN, Professeur , ISMRA-CRISMAT, Caen Rapporteur
M. D. REMIENS, Professeur, IEMN-OAE, Valenciennes Rapporteur

Devant la Commission d'examen formée de :

M. C. DELMAS, Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux I	Président
M. J.P. PARNEIX, Professeur, PIOM-ENSCP, Bordeaux I	Rapporteur de soutenance
M. G. POUILLAIN, Professeur, ISMRA-CRISMAT, Caen	Rapporteur
M. D. REMIENS, Professeur, IEMN-OAE, Valenciennes	Rapporteur
M. P. BELLEVILLE, Ingénieur CEA, Le Ripault	Examineur
M. F. WEISS, Directeur de Recherche, LMGP, INPG, Grenoble	Invité
M. M. MAGLIONE, Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux I	Directeur de thèse

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), grâce au soutien financier du CNRS et du Conseil Régional d'Aquitaine.

Je remercie vivement Monsieur J. Etourneau et Monsieur C. Delmas, directeurs successifs de l'ICMCB, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire. M. C. Delmas m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse, et je l'en remercie particulièrement. Mes sincères remerciements vont à messieurs G. Poullain et D. Remiens pour avoir accepté de juger ce travail. Messieurs P. Belleville, J.P. Parneix et F. Weiss ont eu la gentillesse de participer à ce jury et je les en remercie.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur M. Maglione, qui a dirigé ce travail avec un enthousiasme, une disponibilité et une gentillesse hors du commun.

Je souhaite également remercier tous les membres de l'équipe des matériaux diélectriques et ferroélectriques pour leur aide quotidienne : M. O. Bidault, Mme C. Elissalde, Mlle V. Hornebecq, M. D. Michau, Mlle S. Payan, Mme A. Simon et M. R. Von der Mühl. C'est grâce à vous que ce travail a pu se dérouler dans d'excellentes conditions, nos nombreuses discussions ayant été enrichissantes à tous points de vue.

J'adresse un grand merci à M. J.-P. Manaud pour m'avoir fait découvrir la "pulvé" et fait profiter de son expérience dans de nombreux domaines.

Mes remerciements vont également à messieurs P. Moretto, P. Aguer et L. Serani du Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG) pour leur aide lors des mesures de rétrodiffusion d'ions. Je remercie vivement M. P. Mounaix, du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH), pour les mesures de spectroscopie THz, ainsi que M. J.-L. Miane du laboratoire de Physique des Interactions Ondes-Matière (PIOM) pour les essais de mesures hautes fréquences et M. M. Couzi du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM) pour les mesures de spectroscopie Raman.

Différents services et centres de ressources de l'Institut ont également contribué à l'avancement de ce travail : je souhaite remercier en particulier M. M. Lahaie (microsonde) ainsi que M. E. Lebraud et M. S. Pechev (diffraction X).

Comment ne pas associer Christophe Huber, mon ex-comparse de bureau et illustre prédécesseur, à ces quelques années passées à Bordeaux. Merci pour tout Xto !

Merci aussi à tous les amis rencontrés dans le cadre de cette thèse et qui ont contribué à l'ambiance chaleureuse au cours de ces trois années : Agnès, Cécile, Christine, Damien, Dave, Eli, Guigui, Ln, Lolo, Lydia, Maya, Niko, Titi, l'(les) équipe(s) de l'ADOC, et tous les autres...

Merci enfin à mes parents et ma famille pour leur soutien affectif et à Laurence pour sa présence à mes côtés et dans mes pensées.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	7
I. GENERALITES	11
I.A. Les matériaux ferroélectriques:.....	11
I.A.1. Classification cristalline et propriétés :.....	11
I.A.2. Permittivité et pertes diélectriques :.....	12
I.A.2.a. Définitions :.....	12
I.A.2.b. Comportements en fréquence :	13
I.A.3. La ferroélectricité dans $BaTiO_3$:.....	14
I.A.3.a. Structure perovskite :	14
I.A.3.b. Transitions de phase :.....	14
I.A.4. Non linéarité et accordabilité :	16
I.A.5. Les solutions solides dérivées de $BaTiO_3$:.....	17
I.A.5.a. Le titanate de baryum et strontium (BST) :.....	17
I.A.5.b. Le comportement relaxeur dans le titanozirconate de baryum (BTZ) :.....	18
I.B. Les couches minces ferroélectriques :.....	19
I.B.1. Les différentes techniques de dépôt:.....	20
I.B.1.a. Les techniques de PVD :	20
I.B.1.b. Les techniques de CVD :.....	21
I.B.1.c. Méthodes par voie liquide :	22
I.B.1.d. Comparaison et choix de la technique utilisée:.....	22
I.B.2. Propriétés des couches minces ferroélectriques :.....	23
I.B.2.a. Différents ordres structuraux :.....	23
I.B.2.b. Importance du substrat :	24
I.B.2.c. Dépendance des propriétés diélectriques avec la température :	25
I.B.3. Applications des couches minces ferroélectriques :.....	28
I.C. Abaissement des pertes diélectriques en couches minces :.....	29
I.C.1. Les pertes par conduction:.....	30
I.C.2. Les pertes à hautes fréquences:	33
I.D. Stratégie envisagée au cours de cette étude :	33
I.E. Références bibliographiques :	37
II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	41
II.A. Dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique :	41
II.A.1. La pulvérisation cathodique :.....	41
II.A.1.a. Historique et applications:	41
II.A.1.b. Principe de la pulvérisation cathodique :.....	41
II.A.1.b.i. Création et description du plasma :	42
II.A.1.b.ii. Mécanisme de la pulvérisation:.....	43
II.A.1.b.iii. Transfert et condensation des particules:	45
II.A.1.b.iv. Fonctionnement en mode diode continu:.....	46
II.A.1.c. La pulvérisation magnétron radio-fréquence en mode réactif :.....	47
II.A.2. Les substrats : choix et préparation	48
II.A.3. Les cibles céramiques :	48

II.A.4. Les enceintes de pulvérisation utilisées :	50
II.A.5. Les paramètres du dépôt:	51
II.B. Caractérisations physico-chimiques :	51
II.B.1. Diffraction des rayons X sur les couches minces :	51
II.B.2. La rétrodiffusion d'ions Hélium (RBS):	52
II.B.2.a. Principe :	52
II.B.2.b. Mise en œuvre, appareillage et simulation :	54
II.B.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et Microsonde de Castaing :	56
II.B.4. Microscopie à Force Atomique :	58
II.C. Mesures diélectriques :	59
II.C.1. Généralités sur les mesures diélectriques :	59
II.C.1.a. Définitions :	59
II.C.1.b. L'électrode supérieure :	59
II.C.1.c. Méthodes de mesures en fréquence :	60
II.C.2. Mesures diélectriques à température ambiante :	61
II.C.3. Mesures en fonction de la température :	63
II.C.3.a. Mise en oeuvre :	63
II.C.3.a.i. La cellule :	63
II.C.3.a.ii. Les contacts :	64
II.C.3.a.iii. L'appareillage :	65
II.C.3.b. Mesures pyroélectriques :	65
II.D. Références bibliographiques :	67
III. COUCHES MINCES de $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$.....	69
III.A. Caractérisations structurales:	69
III.A.1. Cible et couches :	69
III.A.2. Paramètres liés au substrat :	71
III.A.2.a. Nature du substrat :	71
III.A.2.b. Température du substrat :	72
III.A.3. Influence du mélange gazeux de pulvérisation :	73
III.A.3.a. Pression totale :	73
III.A.3.b. Teneur en oxygène :	74
III.A.4. Influence de l'épaisseur :	75
III.A.5. Bilan sur la cristallinité des couches :	76
III.B. Analyses de composition et d'épaisseur :	76
III.B.1. Influence du mélange gazeux :	76
III.B.1.a. Effet sur la composition :	76
III.B.1.b. Effet sur la vitesse de dépôt :	79
III.B.2. Influence de la température du substrat :	79
III.B.3. Conclusion sur la stoechiométrie des films minces :	80
III.C. Propriétés diélectriques :	81
III.C.1. Mesures en fonction de la fréquence :	81
III.C.1.a. Stoechiométrie et propriétés électriques :	81
III.C.1.b. Température de dépôt et propriétés électriques :	82
III.C.2. Mesures sous champ électrique :	83
III.C.3. Effet de l'épaisseur :	85
III.C.4. Effet d'un recuit :	86
III.C.5. Spectroscopie terahertz :	88
III.C.6. Mesures en fonction de la température :	89
III.C.6.a. Evolution de la permittivité :	89
III.C.6.b. Evolution de la résistivité:	92

III.C.6.c. Effet d'un champ électrique :	93
III.C.6.d. Mesures pyroélectriques :	94
III.C.7. Bilan des mesures électriques sur couches minces de BST :	95
III.D. Conclusion :	95
III.E. Références bibliographiques :	97
IV. COUCHES MINCES de BaTi_{1-x}Zr_xO₃	99
IV.A. Synthèse des couches par pulvérisation :	99
IV.A.1. Dépôts à partir d'une cible de BaTi _{0,65} Zr _{0,35} O ₃ :	99
IV.A.1.a. Analyses structurales:	99
IV.A.1.b. Composition et épaisseur des films minces :	100
IV.A.1.c. Propriétés diélectriques à température ambiante :	102
IV.A.2. Etude d'autres compositions :	103
IV.A.2.a. Diffraction des rayons X:	104
IV.A.2.b. Spectroscopie Raman :	106
IV.A.2.c. Composition et épaisseur des films minces :	107
IV.A.2.d. Propriétés diélectriques à température ambiante :	111
IV.A.3. Récapitulatif des synthèses et caractérisations :	114
IV.B. Comportement relaxeur en couches minces:	115
IV.B.1. Mesures capacitives en température et en fréquence :	115
IV.B.2. Mesures capacitives en température et sous champ électrique :	119
IV.C. Synthèses par copulvérisation:	121
IV.C.1. Introduction sur la copulvérisation :	121
IV.C.2. Structure et composition des dépôts :	123
IV.C.3. Caractérisations diélectriques :	126
IV.C.4. Bilan des résultats obtenus:	128
IV.D. Conclusions sur les dépôts de BTZ:	129
IV.E. Références bibliographiques :	131
V. NOUVELLES VOIES D'ABAISSEMENT DES PERTES DIELECTRIQUES	133
V.A. Couches minces de BST partiellement substituées à l'étain :	133
V.A.1. Introduction :	133
V.A.2. Caractérisations structurales :	134
V.A.3. Composition et épaisseur des dépôts :	136
V.A.4. Mesures diélectriques:	138
V.A.4.a. A température ambiante :	138
V.A.4.b. En fonction de la température :	140
V.A.5. Bilan et comparaison avec les couches de BST :	142
V.B. Multicouches BST / SiO ₂ :	143
V.B.1. Introduction:	143
V.B.2. Dépôts préliminaires de silice :	143
V.B.3. Dépôts et caractérisations structurales des empilements:	145
V.B.4. Composition et épaisseur des empilements :	147
V.B.5. Mesures diélectriques sur les multicouches :	148
V.B.5.a. Permittivité et pertes diélectriques:	148
V.B.5.b. Dépendance sous champ électrique :	150
V.B.5.c. Dépendance en température :	151
V.B.6. Bilan et perspectives :	152
V.C. Références bibliographiques :	155
CONCLUSION	157
ANNEXE	161

INTRODUCTION

Les matériaux ferroélectriques, en particulier les dérivés du titanate de baryum BaTiO_3 , sont utilisés dans l'industrie de la microélectronique depuis plus de 50 ans sous la forme de céramiques massives ou de monocristaux. Une permittivité diélectrique très élevée, ainsi que des propriétés piezo- et pyroélectriques remarquables ont en effet permis leur développement en tant que matériaux pour condensateurs, actionneurs et capteurs. La course à la miniaturisation des composants électroniques a ensuite naturellement conduit à l'essor des techniques de synthèse des matériaux ferroélectriques en couches minces de quelques nm à quelques μm d'épaisseur, essor qui s'est nettement accéléré depuis le début des années 1990 [Taylor2000].

La possibilité d'intégrer ces structures aux circuits basés sur la technologie des semi-conducteurs a alors engendré l'apparition d'une multitude de nouvelles applications potentielles. Parmi celles-ci, les mémoires non-volatiles ferroélectriques couplant un tel film mince à un transistor, sont déjà commercialisées, principalement dans des cartes à puces dites "intelligentes" [ramtron]. Les mémoires dynamiques (DRAM pour Dynamic Random Access Memory), qui font aujourd'hui appel à des condensateurs à base d'oxy-nitride de silicium ou d'oxyde de tantale, sont une autre voie d'application très prometteuse pour les couches minces de matériaux ferroélectriques. Leur forte permittivité permettrait en effet d'obtenir des valeurs de capacités surfaciques élevées tout en conservant une taille réduite et une épaisseur suffisante pour éviter les problèmes de courants de fuite [Scott1998], [Yoon2002]. Les micromachines (ou MEMS pour Micro Electro Mechanical Systems), qui combinent des fonctions mécaniques et électriques dans des dispositifs de très petite taille, requièrent également souvent l'utilisation de couches minces ferroélectriques [Muralt2000]. Enfin, l'aptitude (appelée accordabilité) de certains matériaux ferroélectriques comme le titanate de baryum et strontium (BST) à voir leur permittivité diélectrique modifiée de façon réversible par un champ électrique leur confère un grand intérêt dans le développement de composants agiles pour des utilisations à hautes fréquences.

Toutes ces applications bénéficient de la très faible épaisseur des films minces, qui permet d'atteindre des champs électriques suffisant pour observer leur réponse par l'application des faibles tensions utilisées en microélectronique (quelques V).

Pour remplir à bien leur fonction, ces couches minces de matériaux ferroélectriques doivent posséder une composition stoechiométrique, une microstructure dense et cristallisée et une bonne uniformité. De plus, certaines contraintes en terme de caractéristiques diélectriques doivent être respectées. Pourtant, les propriétés des films minces sont souvent très différentes de celles du matériau massif dont elles sont issues. Le substrat sur lequel ils sont déposés a en effet un fort impact sur leur microstructure. En outre, leur bidimensionnalité limite la taille des grains et confère un rôle très important aux interfaces.

Ainsi, un des freins à l'intégration sous forme de couches minces d'un matériau tel que BST est l'importance trop grande de ses pertes diélectriques, et leur minimisation a déjà fait l'objet d'un grand nombre de recherches.

L'objectif de ce travail est de préparer et caractériser de nouvelles couches minces de matériaux ferroélectriques en se basant sur le matériau de référence qu'est le BST et en tirant parti de l'expérience de notre groupe dans le domaine des céramiques ferroélectriques exemptes de plomb. Pour cela, puisqu'il s'agit des premiers travaux sur ce sujet au laboratoire, il nous a fallu mettre en place la chaîne de synthèse et de caractérisations électriques de ce type d'échantillons. Cette transposition de nouvelles compositions et nouvelles propriétés en couches minces a été réalisée par pulvérisation cathodique essentiellement sur des substrats de silicium et silicium platiné, en vue d'obtenir des pertes diélectriques les plus faibles possibles, tout en conservant des valeurs de permittivité et d'accordabilité satisfaisantes.

Ce mémoire de thèse est divisé en cinq chapitres.

La première partie définit les principales notions utiles à l'étude de matériaux ferroélectriques, puis détaille les différentes méthodes de synthèse, les particularités et les applications des couches minces ferroélectriques. L'importance de la technique de dépôt et du type de substrat sur la structure cristalline ainsi que le lien de celle-ci avec les propriétés diélectriques sont mis en évidence. Différentes voies d'abaissement des pertes diélectriques déjà étudiées sont présentées et la stratégie retenue pour cette étude est enfin présentée.

La description de la pulvérisation cathodique, technique de dépôt retenue, et la présentation des principales méthodes de caractérisation physico-chimiques des films minces font l'objet du deuxième chapitre. Les techniques permettant de déterminer la dépendance en fréquence, en champ électrique et en température de leur permittivité, mises en place au cours de ce travail, sont plus particulièrement détaillées.

Le chapitre III est consacré à l'étude de couches minces de BST et à l'optimisation de leurs propriétés diélectriques. Le lien entre les différents paramètres expérimentaux et l'ensemble des caractéristiques de ces échantillons est mis en évidence. Il montre l'importance du contrôle de la stoechiométrie et de la cristallinité des films pour obtenir en particulier une permittivité maximale. L'intérêt d'un recuit après le dépôt des électrodes supérieures ainsi que des résultats particulièrement originaux sur des mesures en spectroscopie terahertz sont également présentés. Enfin, l'étude de la dépendance en température de ces échantillons fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

Au cours du chapitre IV, nous nous intéresserons à la synthèse et à la caractérisation de couches minces du composé $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, dont il a été montré pour la première fois au laboratoire qu'il possède un caractère relaxeur en massif [Ravez1997]. Ce matériau exempt de

plomb est également potentiellement intéressant en vue d'un abaissement des pertes diélectriques en couches minces par rapport au BST.

Différentes compositions de cette solution solide ont été déposées et analysées, et des mesures électriques en fonction de la température ont été réalisées afin de confirmer que le caractère relaxeur persiste en couches minces. Enfin, une série de dépôts par copulvérisation à partir de deux cibles a été entreprise afin de balayer rapidement l'ensemble de la solution solide.

La chapitre V présente les résultats obtenus pour une nouvelle composition dérivée de BaTiO_3 , avec une substitution à la fois de strontium en site baryum et d'étain en site titane. Ses conditions optimales de dépôt sont similaires à celles de BST, mais ses pertes sont nettement moindres.

Nous proposons également un nouveau type d'hétérostructures faisant appel à une barrière diélectrique de silice SiO_2 afin de diminuer les pertes du BST. Un compromis particulièrement intéressant concernant les différentes propriétés des empilements ainsi fabriqués est suggéré.

La conclusion de ce mémoire s'ouvre finalement sur les nombreuses perspectives suscitées par ces travaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Muralt2000]: P. Muralt, "Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review", *J. Micromech. Microeng.* **10**, p. 136–146, **2000**.
- [Ramtron]: <http://www.ramtron.com>.
- [Ravez1997]: J. Ravez et A. Simon, "Temperature and frequency dielectric response of ferroelectric ceramics with composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ", *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34**, p. 1199-1209, **1997**.
- [Scott1998]: J.F. Scott, "High-dielectric constant thin films for dynamic random access memories (DRAM)", *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, p. 79-100, **1998**.
- [Taylor2000]: D.J. Taylor, "Handbook of thin film devices: Ferroelectric film devices", vol. 5, Academic Press, San Diego, **2000**.
- [Yoon2002]: D.S. Yoon, J.S. Roh, H.K. Baik et S.M. Lee, "Future direction for a diffusion barrier in future high-density volatile and non-volatile memory devices", *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **27** (3/4), p. 143-226, **2002**.

I. GENERALITES

I.A. Les matériaux ferroélectriques:

I.A.1. Classification cristalline et propriétés :

Parmi les matériaux **diélectriques** (ou isolants électriques), certains possèdent des dipôles électriques permanents. L'application d'un champ électrique sur ces matériaux dits **paraélectriques** provoque une orientation moyenne des dipôles, qui donne lieu à une polarisation macroscopique. Lorsqu'on coupe le champ, cette polarisation disparaît par effet de désorientation des dipôles. La symétrie de ces matériaux polarisables joue un rôle prépondérant dans l'existence de certaines propriétés supplémentaires. Ainsi, l'existence des effets piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectriques dépend des propriétés de symétrie de ces matériaux (cf. Figure I-1). Parmi les 32 classes cristallines, 11 possèdent un centre de symétrie et ne présentent donc pas de moment dipolaire. Les 21 autres classes sont non centrosymétriques, et parmi elles toutes sauf une correspondent à des matériaux polarisables sous l'effet d'une contrainte mécanique. Cet effet **piézoélectrique** [Curie 1880] présente aussi un inverse : l'application d'un champ électrique provoque une déformation mécanique. Ces effets sont à la base d'un grand nombre d'applications, notamment dans le domaine des capteurs et des résonateurs, car ils permettent de transformer l'énergie mécanique en énergie électrique et vice-versa.

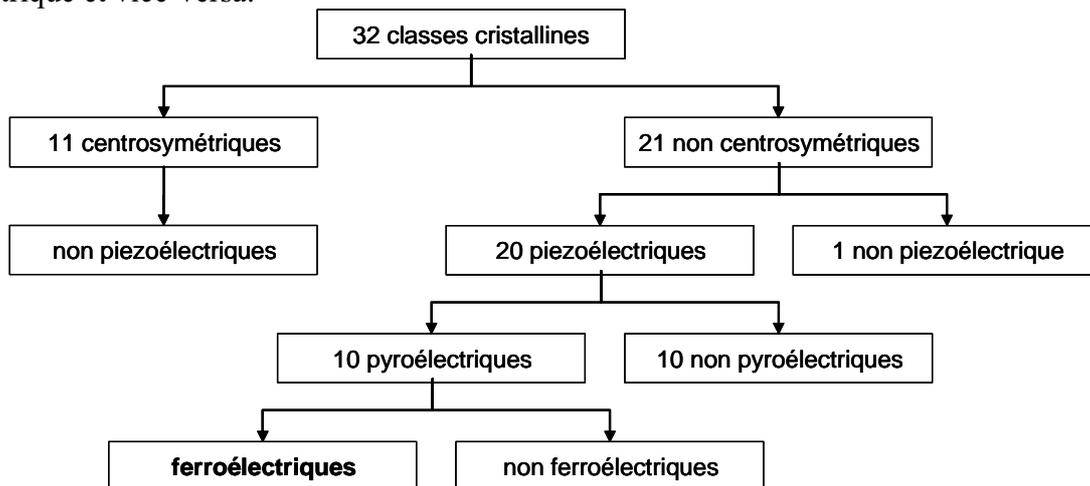
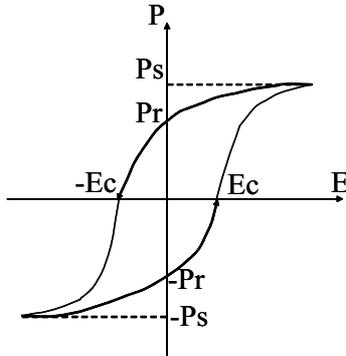


Figure I-1 : Classes cristallines et propriétés des matériaux

Parmi ces 20 classes piézoélectriques, 10 possèdent un axe polaire unique et les matériaux correspondant présentent une polarisation électrique même en l'absence de champ ou de contrainte extérieurs (polarisation spontanée). Ces matériaux sont dits **pyroélectriques** car leur moment dipolaire permanent dépend de la température.

Pour certains d'entre eux, la direction de polarisation spontanée est renversable par application d'un champ électrique : ce sont les matériaux **ferroélectriques** [Valasek1921], [Cross1987a]. Puisqu'ils sont également pyroélectriques, ils possèdent un moment dipolaire permanent. Chaque région d'un cristal ferroélectrique dans laquelle la polarisation est uniforme est appelée un domaine. Lorsqu'on le soumet à un champ électrique, la polarisation d'un matériau ferroélectrique ne varie pas linéairement : elle présente un cycle d'hystérésis (cf. Figure I-2), qui est une des caractéristiques majeures de la ferroélectricité.



Les moments dipolaires s'orientent selon la direction du champ jusqu'à ce que celui-ci atteigne une valeur suffisante pour que tous les domaines soient alignés : on atteint alors la polarisation à saturation P_s . Si l'on coupe le champ appliqué, le matériau possède une polarisation rémanente (ou spontanée) P_r . Le champ électrique qui permet d'annuler la polarisation est appelé champ coercitif E_c .

Figure I-2 : Cycle d'hystérésis d'un composé ferroélectrique

Les matériaux ferroélectriques sont aussi caractérisés par une valeur très élevée de leur permittivité diélectrique.

I.A.2. Permittivité et pertes diélectriques :

I.A.2.a. Définitions :

La permittivité (ou constante diélectrique) caractérise l'aptitude d'un matériau à accumuler des charges [Lines1977]. Pour un matériau linéaire, homogène et isotrope, la polarisation macroscopique s'écrit :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad \text{Eq. I.1}$$

où χ est la susceptibilité électrique et ϵ_0 la permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$).

Les équations de Maxwell permettent de relier la polarisation et le champ électrique au vecteur induction électrique :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad \text{Eq. I-2}$$

où ϵ est la permittivité du matériau et $\epsilon_r = 1 + \chi$ sa permittivité relative.

Considérons un champ électrique sinusoïdal $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$. La polarisation qu'il induit dans le matériau est le résultat de plusieurs mécanismes de déplacement et d'orientation de charges qui mettent un certain temps à s'établir. Du fait de cette durée d'établissement de la polarisation, un déphasage δ peut apparaître entre le champ électrique appliqué et la polarisation induite. La permittivité est alors définie comme une grandeur complexe, qui dépend de la fréquence du champ :

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

$$\text{avec} \begin{cases} \epsilon'(\omega) = \epsilon_r(\omega) \cdot \cos \delta \\ \epsilon''(\omega) = \epsilon_r(\omega) \cdot \sin \delta \end{cases} \quad \text{Eq. I.4}$$

On peut alors écrire :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad \text{Eq. I.5}$$

Cette grandeur (en %) est appelée coefficient de pertes ou pertes diélectriques et traduit l'absorption d'énergie par le matériau, ou l'écart présente ce matériau par rapport à un

isolant parfait. Certains mécanismes de pertes sont responsables de courants de fuite: les électrons libres, les " trous ", les lacunes ioniques (essentiellement d'oxygène) peuvent migrer à travers le matériau. La conductivité électrique σ est liée à la partie imaginaire de la permittivité et dépend de la fréquence :

$$\sigma = \epsilon'' \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \quad \text{Eq. I.6}$$

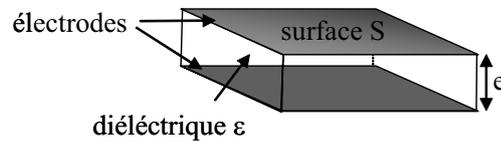
La représentation graphique de ϵ'' en fonction de $1/\omega$ à différentes températures permet ainsi de déterminer l'énergie d'activation des espèces contribuant à la conductivité (pente des droites obtenues).

NB : dans la suite, on utilisera la notation simplifiée ϵ et on parlera simplement de permittivité pour désigner la partie réelle de la permittivité relative $\epsilon'(\omega)$.

La permittivité et les pertes diélectriques peuvent être déterminées par des mesures électriques. La capacité d'un condensateur plan (cf. Figure I-3) est proportionnelle à la permittivité du diélectrique, à la surface des électrodes et inversement proportionnelle à l'épaisseur du matériau :

$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot S}{e} \quad \text{Eq. I.7}$$

Figure I-3 : Schéma d'un condensateur plan.



I.A.2.b. Comportements en fréquence :

Les différents mécanismes de polarisation qui apparaissent à l'intérieur d'un matériau sous l'impulsion du champ électrique et en fonction de sa fréquence sont :

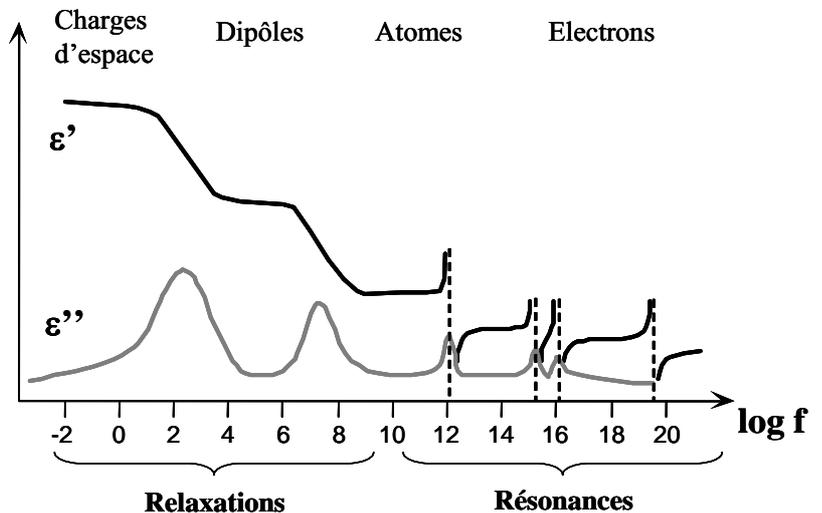
- ◆ la déformation des nuages électroniques (\vec{P}_e),
- ◆ le déplacement relatif de charges ioniques (\vec{P}_i),
- ◆ l'orientation des dipôles dans le sens du champ (\vec{P}_d),
- ◆ l'apparition de charges d'espace (\vec{P}_c),

Chacun de ces phénomènes contribue à la polarisation totale du matériau et met un certain temps à s'établir, du fait essentiellement de l'inertie des entités mises en jeu. Ils possèdent donc une fréquence critique au-delà de laquelle ils s'estompent.

La figure I-4 présente le spectre en fréquence des parties réelle et imaginaire de la permittivité pour un diélectrique polaire contenant des charges d'espace.

Figure I-4 :

Phénomènes de dispersion diélectriques (à température ambiante) liés aux différents mécanismes de polarisation. Parties réelles et imaginaires de la permittivité en fonction de la fréquence (d'après [Coelho1978]).



Lorsque la fréquence du champ d'excitation décroît, de plus en plus de charges peuvent suivre les variations de ce champ. A haute fréquence, les processus vibrationnels auxquels sont soumis ces charges sont du même type que ceux d'un oscillateur harmonique et présentent donc une fréquence de résonance. Lorsque la fréquence d'excitation devient inférieure à celle des vibrations du réseau, les forces de rappel ne sont plus élastiques et un terme de frottement conduit à une relaxation [Jonsher1983], [Bidault1995].

Ces différents mécanismes de relaxations et de résonances sont observables dans les composés ferroélectriques parmi lesquels le Titanate de Baryum est l'un des plus étudiés [Xu1991].

I.A.3. La ferroélectricité dans BaTiO₃ :

C'est au milieu des années 1940 que Wul et Goldman [Wul1945] ont mis en évidence la très grande permittivité diélectrique (plusieurs milliers) du BaTiO₃, dont les propriétés ferroélectriques ont été étudiées par Von Hippel [VonHippel1946]. L'étude phénoménologique de Devonshire, se basant sur le modèle thermodynamique de Landau, a permis de rendre compte en détail de la dépendance en température des propriétés de cette perovskite.

I.A.3.a. Structure perovskite :

Le composé BaTiO₃ possède une structure de type perovskite ABO₃, dont la phase prototype est de symétrie cubique: les cations Ti⁴⁺, de petite taille, occupent le centre de la maille unitaire, les cations Ba²⁺, nettement plus gros, sont situés aux sommets du cube et les anions O²⁻ sont au centre des faces. Les ions titane se trouvent ainsi dans un environnement octaédrique formé par les ions oxygène (cf. Figure I-5).

Cette structure correspond à la phase dite haute température, dont la maille unitaire possède un centre de symétrie, ce qui interdit toute polarisation spontanée. BaTiO₃ à haute température est donc un matériau paraélectrique, dont le paramètre de maille est d'environ 4Å.

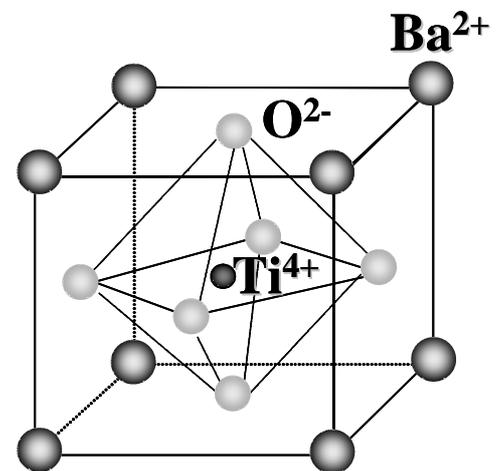


Figure I-5 : Maille élémentaire de BaTiO₃.

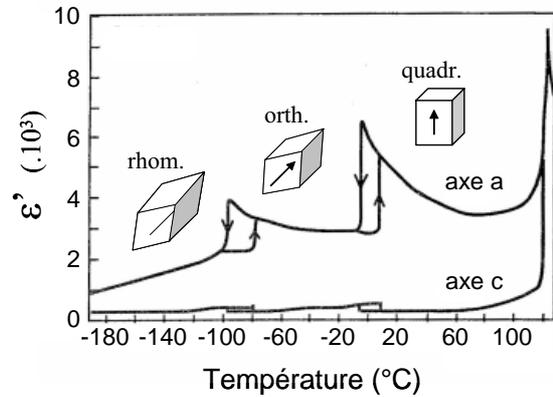
I.A.3.b. Transitions de phase :

Un refroidissement entraîne l'apparition d'une phase de symétrie plus basse, obtenue par déformation de la maille cristalline. A la température de transition, appelée température de Curie et voisine de 130°C pour BaTiO₃, une polarisation spontanée apparaît. En dessous de cette température, le matériau devenu ferroélectrique possède une structure quadratique et présente un cycle d'hystérésis. En diminuant encore la température, on observe deux autres transitions de phase (quadratique → orthorhombique vers 0°C et orthorhombique → rhomboédrique vers -90°C), le matériau conservant alors ses propriétés ferroélectriques.

Lors d'une transition, la maille s'allonge selon une direction particulière, plusieurs directions étant équivalentes cristallographiquement. Plusieurs axes polaires sont donc possibles, ce qui se traduit par une structure en domaines. La direction du vecteur polarisation varie d'un domaine à l'autre, et elle est modifiable par application d'un champ électrique. Chaque transition de phase implique une modification de la valeur de la polarisation, ce qui se traduit par un maximum de la permittivité [Merz1949].

La Figure I-6 montre que pour un monocristal la permittivité dépend de la manière dont elle est mesurée (électrodes parallèles à l'axe a ou l'axe c) et qu'elle présente une hystérèse thermique.

Figure I-6 : Evolution de la permittivité d'un monocristal de BaTiO₃ en fonction de la température selon les axes a et c, d'après [Merz1949].



Le modèle de Landau [Devonshire1949] postule que l'énergie libre associée à une transition peut toujours s'écrire comme un développement limité du paramètre qui différencie les deux phases. Dans le cas d'une transition paraélectrique/ferroélectrique, ce paramètre est la polarisation électrique. L'énergie libre étant indépendante de la direction de la polarisation P, les termes en puissance impaire de P sont nuls. Par contre, il convient d'ajouter un terme correspondant à la contribution d'un éventuel champ électrique extérieur E.

$$F = F_0 + \alpha \cdot P^2 + \beta \cdot P^4 + \gamma \cdot P^6 + o(P^8) - P \cdot E \quad \text{Eq. I.8.}$$

Si on fait l'hypothèse que seul le terme α dépend de la température T :

$$\alpha = K \cdot (T - T_C) \quad \text{Eq. I.9}$$

où K est une constante et T_C la température de Curie, la condition d'équilibre $\frac{\partial F}{\partial P} = 0$ s'écrit :

$$2 \cdot K \cdot (T - T_C) \cdot P + 4 \cdot \beta \cdot P^3 + o(P^5) - E = 0 \quad \text{Eq. I.10}$$

La permittivité étant définie par $\epsilon = \lim_{E \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_T$, Eq. I.11

$$\text{on obtient :} \quad \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T \approx 2 \cdot K \cdot (T - T_C) + 12 \cdot \beta \cdot P^2 \quad \text{Eq. I.12}$$

La polarisation étant nulle en phase paraélectrique (pour $T > T_C$), on obtient ainsi la loi de

$$\text{Curie-Weiss : } \epsilon = \frac{C}{(T - T_C)} \text{ avec } C = \frac{1}{2K}. \quad \text{Eq. I.13}$$

Cette relation traduit l'évolution de la permittivité en fonction de la température pour un grand nombre de matériaux paraélectriques.

Remarque : Les propriétés des matériaux ferroélectriques sont plus facilement interprétables sur des monocristaux que sur des céramiques, mais ces dernières sont nettement plus faciles à synthétiser, ce qui explique le grand nombre d'études réalisées sur elles.

I.A.4. Non linéarité et accordabilité :

L'une des caractéristiques les plus intéressantes des matériaux ferroélectriques est leur non-linéarité [Maglione1986], [Bidault1997]: leur permittivité varie en fonction d'une puissance du champ électrique appliqué. Dans la phase paraélectrique, la permittivité ϵ (qui dépend de la température) peut alors s'écrire comme un développement limité du champ E :

$$\epsilon(T, E) = \epsilon_L(T) - \epsilon_{NL}(T) \cdot E^2 + o(E^4) \quad \text{Eq. I.14}$$

où ϵ_L correspond à la permittivité linéaire et ϵ_{NL} à la permittivité non linéaire

Le calcul [Lines1977] montre que les dépendances de ces deux grandeurs avec la température sont les suivantes :

$$\epsilon_L = \frac{K_1}{T - T_C} \quad \text{et} \quad \epsilon_{NL} = \frac{K_2}{(T - T_C)^4} \quad \text{Eq. I.15}$$

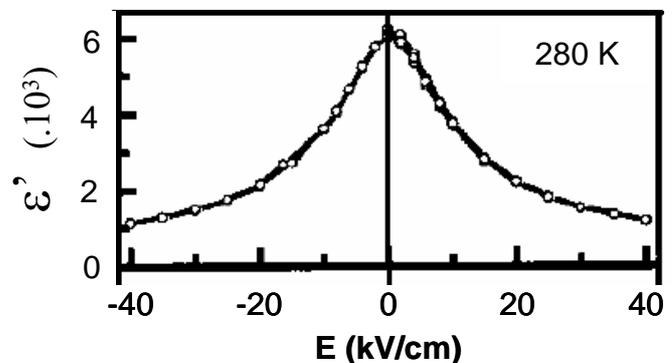
Ainsi, la non-linéarité d'un matériau ferroélectrique sera maximale au voisinage de sa température de Curie.

L'équation I.14 signifie que la permittivité d'un matériau non linéaire peut être modifiée par application d'un champ électrique. Cette modification, qui est réversible, peut être quantifiée par une grandeur nommée accordabilité (ou "tunability" en anglais) :

$$\text{Accord (\%)} = \left| \frac{\epsilon(E) - \epsilon(E=0)}{\epsilon(E=0)} \right| \approx \left| \frac{\epsilon_{NL}}{\epsilon_L} \right| \cdot E^2 \quad \text{Eq. I.16}$$

L'accordabilité dépend à la fois du champ électrique, de la température et de la fréquence de mesure. Lorsque le champ augmente, l'accordabilité varie d'abord avec le carré du champ, puis s'éloigne de la parabole car les termes en E^4 ne sont plus négligeables (cf. Figure I-7).

Figure I-7 : Exemple de variation de la permittivité sous champ électrique E pour une céramique de $Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ mesurée à 10kHz (d'après[Yu2002]).



La permittivité étant définie comme la facilité à orienter la polarisation sous champ électrique (cf. Eq. I.11), sa valeur diminue pour les matériaux non linéaires lorsqu'on augmente le champ. Ceci peut se comprendre en considérant que plus on force la polarisation à suivre le champ, moins on peut l'orienter différemment, et donc moins la permittivité est élevée.

Cette propriété d'accordabilité présente un grand intérêt pour de nombreuses applications (que nous détaillerons au I.B.3), mais sa définition n'est pas valable en phase ferroélectrique du fait de l'hystérèse de la polarisation.

Pour les applications visées, la permittivité et l'accordabilité doivent être les plus élevées possibles à température ambiante. Or le modèle de Landau montre que pour une valeur du champ électrique et de sa fréquence, ces deux grandeurs sont maximales à la transition paraélectrique/ferroélectrique (cf. Figure I-6 et Eq. I-15 et I-16).

De plus, la reproductibilité et la réversibilité souhaitées de la permittivité sous champ électrique nécessitent un matériau paraélectrique afin de s'affranchir de l'hystérèse de la polarisation. Ainsi, le composé modèle BaTiO_3 dont la température de Curie est proche de 130°C ne convient pas pour tout type d'applications, et un certain nombre de solutions solides dérivées de cette perovskite ont été étudiées.

I.A.5. Les solutions solides dérivées de BaTiO_3 :

Des solutions solides judicieuses peuvent permettre de déplacer la température de Curie T_C de BaTiO_3 vers des températures plus basses [Mitsui1969] : les substitutions atomiques modifient les liaisons chimiques, ce qui entraîne une modification de la polarisabilité. Des exigences environnementales ainsi que l'expérience acquise au laboratoire nous incitent à ne traiter ici que des compositions exemptes de plomb.

I.A.5.a. Le titanate de baryum et strontium (BST) :

Afin d'obtenir les propriétés souhaitées, les ions Ba^{2+} (de rayon ionique $r_{\text{Ba}^{2+}} \approx 1.4\text{\AA}$ en coordinence 12) peuvent être partiellement remplacés par des cations de même valence et de rayon ionique légèrement inférieur comme Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}} \approx 1.2\text{\AA}$). Ce type de substitution en site A donne naissance à une solution solide totale $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$, aussi appelée BST, et étudiée depuis de nombreuses années [Jona1962]. On observe une transition de phase à une température légèrement inférieure à l'ambiante pour la composition $\text{Ba}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{TiO}_3$ (en céramique, et que nous noterons B_{60}ST), comme le montre la Figure I-8.

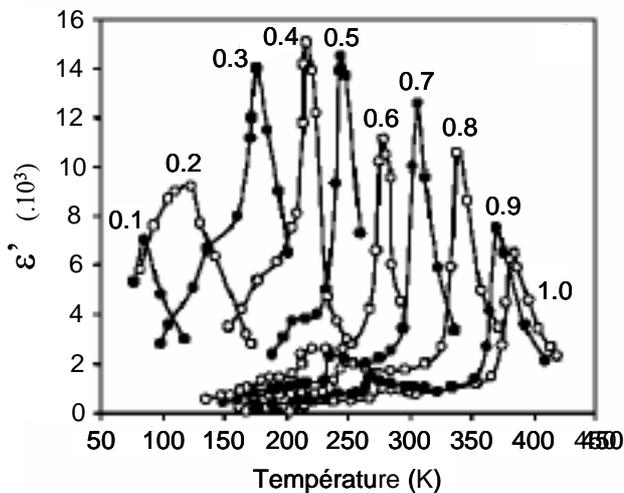


Figure I-8 : Evolution de la permittivité en fonction de la température pour différentes fractions molaires de Ba dans $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ sous forme céramique [Smolenskii1954] .

D'autres substitutions sont envisageables, comme celle utilisant des ions Ca^{2+} , mais dans ce cas, la structure devient instable : le cation est trop petit et les octaèdres TiO_6 basculent au lieu de se déformer.

Ainsi, la permittivité d'une céramique de B_{60}ST est de l'ordre de quelques milliers à température ambiante, à basses fréquences. Cette composition présente également une forte accordabilité [Liou1997], mais ses pertes diélectriques sont un peu trop élevées (supérieures à 1%). La dépendance en température de ses propriétés est très marquée, ce qui n'est pas favorable pour une utilisation industrielle.

I.A.5.b. Le comportement relaxeur dans le titanozirconate de baryum (BTZ) :

Des substitutions peuvent également être envisagées en site B, les ions Ti^{4+} ($r_{Ti^{4+}} \approx 0.6 \text{ \AA}$) étant partiellement remplacés par des ions tels que Zr^{4+} ($r_{Zr^{4+}} \approx 0.8 \text{ \AA}$) ou Sn^{4+} ($r_{Sn^{4+}} \approx 0.7 \text{ \AA}$). Là aussi, on note une diminution de T_C due à la modification de la taille et de la structure électronique de l'espèce en site B [Verbitskaia1958]. Pour des teneurs en zirconium comprises entre 25 et 40%, la solution solide $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$, que nous appellerons BTZ_x présente (sous forme céramique) une particularité intéressante dans l'évolution de sa permittivité en fonction de la température (cf. Figure I-9).

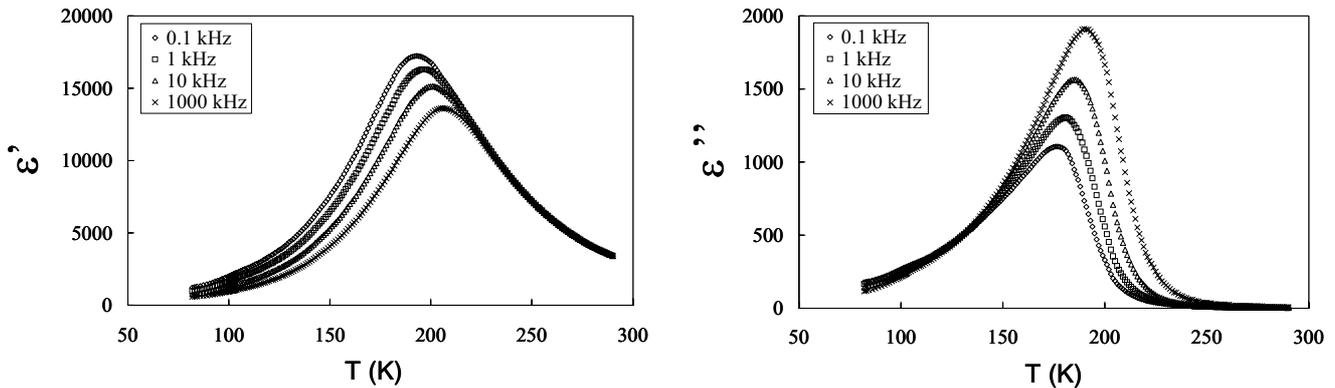


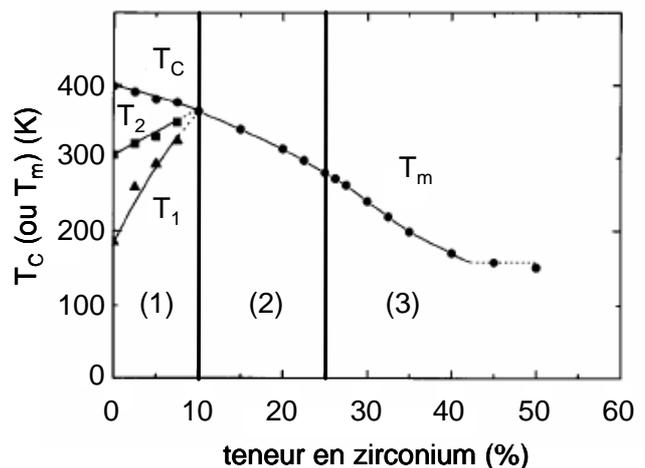
Figure I-9 : Evolution de la partie réelle (a) et de la partie imaginaire (b) de la permittivité avec la température à différentes fréquences pour une céramique de $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$ [Simon1999].

Un tel matériau qui présente un pic de permittivité en température à la fois très large (on parle alors de maximum diffus) et dont la valeur du maximum diminue et se décale vers les hautes températures lorsque la fréquence de mesure augmente, est appelé relaxeur. Dans ce comportement, la forte dispersion diélectrique a lieu pour des températures inférieures à T_{max} . Les courbes aux différentes fréquences sont presque identiques pour des températures supérieures au maximum, mais ne suivent pas la loi de Curie-Weiss contrairement aux ferroélectriques classiques.

La figure I-10 présente l'évolution de la température de Curie (ou température du maximum de permittivité T_{max}) en fonction de la teneur en zirconium dans des céramiques de BTZ. La composition présentant une température de transition au voisinage de la température ambiante se situe aux alentours de 23% en zirconium.

Trois comportements sont observés suivant cette teneur x : ferroélectrique classique pour $0 < x < 0.1$ (1), transition de phase diffuse pour $0.1 < x < 0.25$ (2) [Hennings1982] et comportement relaxeur pour $0.25 < x < 0.40$ (3) [Ravez1997].

Figure I-10 : Evolution de la température du maximum de permittivité en fonction de la teneur en zirconium dans le système $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$.



Le mécanisme qui régit le comportement des matériaux relaxeurs n'est pas encore clairement établi, mais plusieurs modèles ont vu le jour depuis les années 1970 : des fluctuations de composition [Smolenskii1970], la superparaélectricité [Cross1987b], le modèle des verres dipolaires [Viehland1990] et celui des champ aléatoires [Westphal1992] ont été évoqués pour expliquer ce phénomène. On sait avec certitude que certains de ces matériaux ne subissent pas de transition de phase macroscopique, leur structure restant cubique jusqu'aux plus basses températures. Une transition peut néanmoins être induite par l'application d'un champ électrique. L'existence de nanodomains (ou clusters) polaires à l'intérieur d'une matrice non polaire, même au-delà de la température du maximum, est désormais acceptée. L'effet relaxeur semble lié à la présence d'hétérogénéités de composition.

Selon Viehland, la relaxation peut être décrite par la relation de Vogel-Fülcher, qui traduit les interactions entre régions polaires:

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B(T_{\max} - T_f)}\right) \quad \text{Eq. I.17}$$

avec :

f : fréquence de mesure et f_0 : fréquence de relaxation extrapolée à haute température

E_A : énergie d'activation et k_B : constante de Boltzmann

T_f : température de gel ("freezing"), en dessous de laquelle la relaxation se fige.

En traçant l'évolution du logarithme de la fréquence en fonction de l'inverse de T_{\max} , on obtient alors une courbe qui permet de déterminer l'énergie d'activation et la température de gel du système. Le BTZ ($x \geq 0.25$) est l'un des rares matériaux relaxeurs de structure simple à être exempt de plomb, les matériaux les plus étudiés jusqu'ici étant le PMN ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) et le PST ($\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$). Comme pour tout matériau ferroélectrique relaxeur, le maximum diffus de permittivité de BTZ ($x \geq 0.25$) n'est pas associé à une transition de phase structurale, ainsi que la spectroscopie Raman [Fahri1999] et la diffraction X [Sciau2000] l'ont montré.

I.B. Les couches minces ferroélectriques :

Une couche mince est un élément d'un matériau dont l'épaisseur est fortement réduite par rapport à la forme massive. Cette quasi-bidimensionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques du matériau, les effets des limites géométriques ne pouvant plus être négligés. Une couche mince est de plus toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est déposée (même s'il est possible de les séparer après dépôt [Staviski2002]), ce support ayant une grande influence sur les propriétés structurales de la couche. Ces deux éléments (bidimensionnalité et support) imposent à la couche mince une nature anisotrope. On parle de couche mince dans le cas de dépôts d'épaisseur comprise entre quelques angströms et une dizaine de microns, et les moyens de les préparer sont nombreux [Roy1990].

Nous nous intéresserons à ces différentes techniques plus particulièrement dans les cas des couches minces de matériaux ferroélectriques, dont nous étudierons les propriétés et les applications. Notons que le terme de couches minces ferroélectriques est utilisé ici pour désigner des échantillons préparés à partir de matériaux possédant dans certaines conditions des propriétés ferroélectriques, ces échantillons n'étant eux-mêmes pas forcément ferroélectriques.

I.B.1. Les différentes techniques de dépôt:

La synthèse de couches minces consiste toujours en un dépôt d'un matériau précurseur sur un substrat [Pulker1984]. L'état physique sous lequel se trouve le précurseur et la manière dont il est transféré sur le substrat permettent de différencier les divers procédés, dont les principaux sont présentés sur la Figure I-11.

Les procédés physiques (PVD pour Physical Vapor Deposition) font tous intervenir des précurseurs solides qui sont transférés en phase vapeur sur le substrat. Les principales techniques sont l'évaporation, la pulvérisation, l'ablation laser et l'épitaxie par jets moléculaires.

Le dépôt en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition), la voie sol-gel et la synthèse hydrothermale sont des procédés chimiques : ils font intervenir des réactions en phase liquide ou gazeuse.

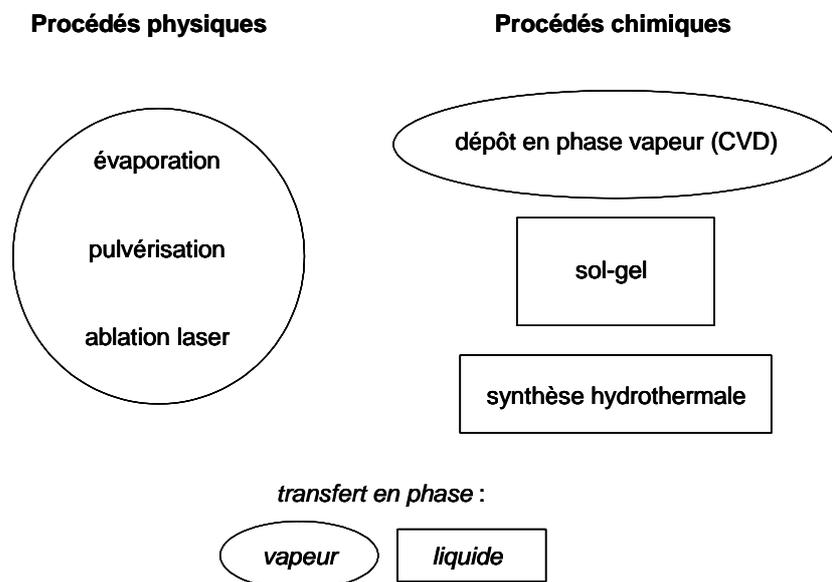


Figure I-11 : Les différentes méthodes de dépôt de couches minces.

Certaines techniques possèdent des variantes qui peuvent améliorer leurs caractéristiques. Les principaux critères à évaluer dans le choix de la méthode sont la capacité à élaborer des films de stoechiométrie et à structure contrôlée, la vitesse et la surface d'homogénéité du dépôt, son adhérence sur le substrat, le coût et enfin la reproductibilité de la technique.

I.B.1.a. Les techniques de PVD :

Ces méthodes sous vide plus ou moins poussées permettent de déposer un film solide à la surface d'un substrat par le transfert en phase vapeur du matériau précurseur. Elles nécessitent des températures de substrat élevées pour obtenir un dépôt cristallisé.

- L'évaporation thermique :

Elle consiste à évaporer par fusion ou sublimation le matériau à déposer à l'aide d'une source à effet Joule ou d'un canon à électrons [Iijima1990]. Le dépôt réactif assisté par plasma (RPAE : Reactive Plasma Activated Evaporation) [Sonogawa1996] est une variante assistée par plasma de l'évaporation, qui permet de fournir de l'énergie supplémentaire aux particules

évacuées. L'épithaxie par jet moléculaires (ou MBE : Molecular Beam Epitaxy) [Tsurumi1994] est elle aussi une variante de l'évaporation par canon à électrons qui imprime aux atomes évaporés une très grande mobilité. Ceci leur permet de se positionner sur le substrat en respectant son réseau cristallin: c'est donc la technique de choix pour le dépôt de couches totalement orientées (cf. I.B.2.b.i).

- La pulvérisation cathodique :

La pulvérisation est un procédé de dépôt sous vide par lequel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide par un bombardement de particules énergétiques créées à l'intérieur d'un plasma. On parle de pulvérisation cathodique car le matériau précurseur est situé à la cathode. La pulvérisation d'une cible peut aussi être réalisée à l'aide d'un canon à ions (Ion Beam Sputtering) [Yamamichi1994], à la place du plasma, ce qui permet de contrôler l'énergie et l'angle d'incidence des ions projectiles.

- L'ablation laser :

L'ablation laser consiste à irradier le matériau-cible par un faisceau laser focalisé (laser excimer KrF le plus souvent), ce qui produit une "plume" du matériau vaporisé (cf. Figure I-12) qui va ensuite se condenser à la surface d'un substrat chauffé [Schwarz1969],[Chrissey1994].



Figure I-12 : " plume " vaporisée par ablation laser.

La comparaison des énergies des espèces émises par ces différents procédés physiques en phase vapeur est présentée sur la Figure I-13. Ce facteur, qui dépend entre autres de la qualité du vide, revêt une importance particulière car la qualité structurale des dépôts en dépend fortement.

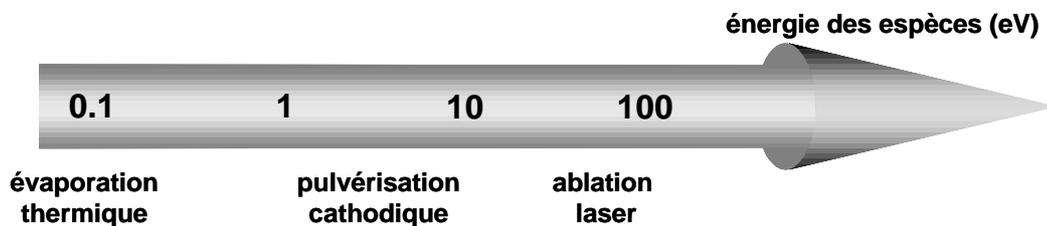


Figure I-13 : Energie des espèces émises lors des dépôts par procédé physique (PVD).

I.B.1.b. Les techniques de CVD :

Ces méthodes permettent le dépôt d'un film solide à la surface d'un substrat chauffé via une ou plusieurs réactions chimiques en phase gazeuse. Les précurseurs vaporisés (qui peuvent être au départ en phase solide, liquide ou gazeuse) sont injectés dans un réacteur où le transport de matière est toujours effectué en phase vapeur. Pour le dépôt de couches minces ferroélectriques, la technique de CVD la plus courante est la **MOCVD** (Metal-Organic CVD) [Kwak1988] : les précurseurs sont des composés organométalliques sous forme liquide ou solide (et mis en solution dans un solvant approprié). La CVD peut également être assistée par un plasma (PECVD pour Plasma Enhanced), qui en fournissant de l'énergie aux espèces incidentes permet d'abaisser la température du substrat [VanBuskirk1992] [Chiba1997]. Un des avantages de la CVD est qu'elle permet de déposer des films sur des surfaces irrégulières, avec des vitesses assez élevées.

I.B.1.c. Méthodes par voie liquide :

Les procédés CSD (Chemical Solution Deposition) désignent les techniques d'élaboration de couches minces à partir de matériaux en solution, la méthode la plus courante étant la voie **sol-gel**. Celle-ci représente une approche relativement récente qui consiste à obtenir une phase solide par hydrolyse et polymérisation à température ambiante de précurseurs moléculaires en solution. La MOD (pour Metal-Organic Decomposition) est une variante dans laquelle on utilise des précurseurs organométalliques dissous dans un alcool en évitant l'hydrolyse. Dans le cas de couches minces de BST [Catalan1994], [Tahan1996], les précurseurs les plus couramment utilisés sont les acétates de baryum et de strontium et l'isopropoxyde de titane. Les solvants usuels sont l'acide acétique et l'éthanol : ils permettent de contrôler la viscosité du mélange. La solution de matériau précurseur peut être déposée par divers procédés, les plus courants étant le spin-coating (étalement de la solution sur le substrat par centrifugation rapide à l'aide d'une tournette) et le dip-coating (étalement de la solution par trempage du substrat dans un bain de matériau précurseur). Le dépôt est ensuite pyrolysé afin d'éliminer les composés organiques, puis répété à plusieurs reprises pour atteindre l'épaisseur souhaitée, et enfin recuit pour obtenir une phase cristallisée.

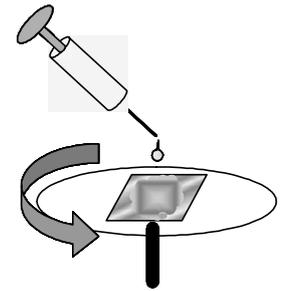


Figure I-14 : schéma de principe du spin-coating

La technique LSMCD (Liquid Source Misted Chemical Deposition) est une variante des procédés sol-gel qui permet le dépôt de couches ultraminces (< 5nm). [Lee2002a]. La synthèse de couches minces par voie hydrothermale a également été utilisée : elle permet de déposer des films à basse température (<200°C), sans recuit nécessaire [Pilleux1993]. Elle peut aussi être couplé à la technique sol-gel [Xu1998] afin d'abaisser les températures de synthèse.

I.B.1.d. Comparaison et choix de la technique utilisée:

Le tableau I-1 présente les vitesses de dépôt accessibles et résume les avantages et les inconvénients de chacune des principales techniques de dépôt de couches minces ferroélectriques.

Technique	Vitesse de dépôt (nm/min)	Avantages	Inconvénients
Evaporation	10 - 100	/	- difficulté du transfert de stoechiométrie - adhérence et densité faibles
Pulvérisation cathodique	0.5 - 30	- répandue dans l'industrie -souple pour un laboratoire de matériaux	- difficulté du transfert de stoechiométrie - faible vitesse de dépôt
Ablation laser	5 - 100	- contrôle structural aisé - transfert stoechiométrique	- zone d'uniformité des dépôts - agrégats
MOCVD	5 - 100	- dépôt sur surfaces grandes et irrégulières	- contrôle des précurseurs
Sol-gel (ou MOD)	50–200 (nm/couche)	- coût faible - dépôt sur grandes surfaces	- multicouches nécessaires - contrôle structural difficile

Tableau I-1 : Caractéristiques des principales techniques de dépôt de couches minces

Plusieurs critères ont influencé le choix de la technique de dépôt utilisée au cours de ce travail :

- ◆ Le fait que le groupe des matériaux diélectriques et ferroélectriques de l'ICMCB possède une forte expérience en synthèse de nouvelles compositions céramiques.
- ◆ La volonté de transférer cette expérience à la couche mince, qui implique l'utilisation d'une technique employant des précurseurs sous forme céramique.
- ◆ La volonté d'utiliser la technique la plus proche des applications industrielles.

Ces critères ont conduit au choix de la pulvérisation cathodique, dont le principe et les différents modes de fonctionnement seront présentés au chapitre II.

I.B.2. Propriétés des couches minces ferroélectriques :

Les couches minces (en particulier ferroélectriques) présentent souvent des propriétés très différentes de celles du matériau massif. C'est le cas essentiellement de leur permittivité, qui est toujours nettement inférieure à celle du précurseur, et de leur sensibilité en température, qui est souvent moins marquée. Ces différences peuvent trouver une explication dans les différents ordres structuraux que peut présenter une couche mince, eux-mêmes liés à l'effet du substrat, mais aussi dans des effets de taille et de contraintes.

I.B.2.a. Différents ordres structuraux :

Le degré d'ordre structural d'une couche mince peut être déterminé par diffraction des rayons X et est intimement lié aux propriétés physiques de la couche. La Figure I-15 présente les 5 principales structures cristallines que l'on peut rencontrer dans une couche mince.

Dans un film **amorphe** (1), il n'existe aucun ordre à longue distance, ce cas se présentant essentiellement lorsque le substrat est lui-même amorphe et/ou lorsque le dépôt est réalisé à trop basse température.

Dans certaines conditions, le matériau qui se dépose sur le substrat peut s'organiser sous forme de cristallites (de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres) : on parle de structure **polycristalline**. L'orientation de ces cristallites les uns par rapport aux autres et par rapport au substrat détermine le degré d'ordre de la couche :

- orientation aléatoire des cristallites entre eux et par rapport au substrat = couche **désorientée** (2).

- orientation préférentielle selon un axe par rapport au substrat (ici perpendiculairement à lui), mais sans relation avec les autres axes du substrat (ici dans le plan) = couche **texturée** (3). Une texturation spontanée et contrôlable de BaTiO₃ sur substrats amorphe a déjà été observée [Dazzi2000].

- orientation parfaite dans les 3 directions = couche **totalelement orientée** (4).

Ces trois dernières structures ont en commun le fait de présenter un grand nombre de joints de grain.

Lorsqu'on veut se rapprocher du cristal parfait, le cas idéal est celui de la couche **monocristalline** (5), dans laquelle il n'existe aucun joint de grain et pour laquelle on peut parler d'épitaxie.

Remarque : Le terme d'épitaxie est parfois utilisé abusivement pour désigner des couches polycristallines totalement orientées. Il s'agit alors uniquement d'une épitaxie locale, mais au niveau macroscopique la présence de joints de grains modifie forcément les propriétés physico-chimiques de la couche.

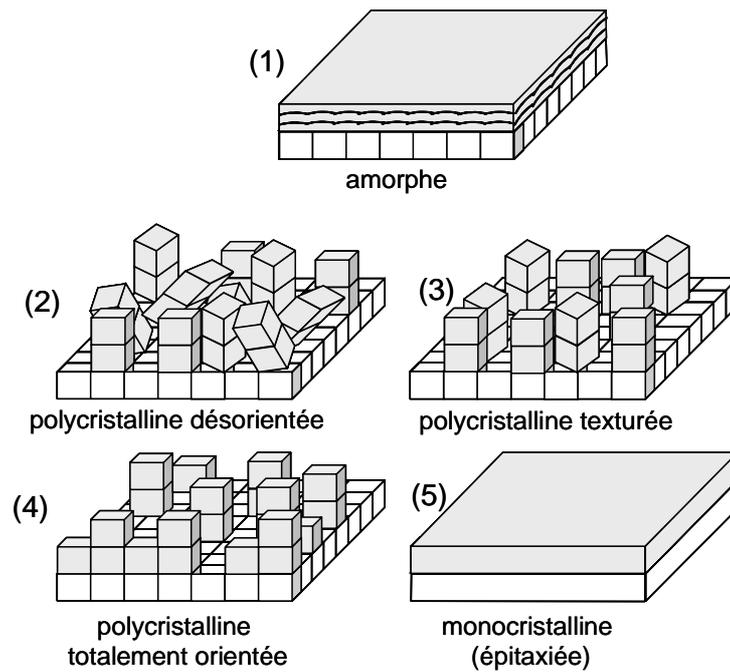


Figure I-15.: Degrés d'ordre structural d'une couche mince (du moins ordonné au plus ordonné). Pour les structures polycristallines, seuls quelques cristallites ont été représentés pour plus de visibilité.

La structure cristallographique d'une couche mince dépend de nombreux paramètres, les principaux étant la technique de dépôt et la nature du substrat.

Dans le cas des matériaux diélectriques de structure perovskite, il est bien connu que la température du substrat (ou de recuit pour les méthodes en phase liquide) joue un rôle très important sur la cristallisation de la couche, quelle que soit la technique de dépôt et le type de matériau [Salama1972], [Choi2002], [Ren2002]. Une amélioration de la cristallinité des couches minces diélectriques se traduit très souvent par une augmentation de permittivité (et d'accordabilité) [Lee1996], [Baniecki2002], mais aussi des pertes diélectriques, les joints de grains et la rugosité du dépôt ayant dans ce cas un rôle plus marqué.

I.B.2.b. Importance du substrat :

La nature du substrat joue elle aussi un rôle déterminant sur les propriétés du dépôt. Les différences de paramètre de maille et de coefficient de dilatation entre couche et substrat sont en effet responsables de l'apparition de contraintes dans l'échantillon, qui modifient (dégradent) ses propriétés. La stabilité chimique du substrat à haute température est également importante, afin d'éviter tout problème d'interdiffusion atomique lors du dépôt.

Dans le domaine des couches minces ferroélectriques, de nombreux substrats monocristallins ont été utilisés : MgO, Al₂O₃, Si, mais aussi des perovskites (LaAlO₃, SrTiO₃, afin de se rapprocher du paramètre de maille du film) ou même des substrats amorphes (SiO₂, verre). Parmi les substrats conducteurs électriques, on peut citer les monocristaux SrTiO₃ dopés Nb (0.1 à 0.5% atomique) [Morito2000] ou les substrats multicouches comme SrRuO₃/CeO₂/YSZ/Si, SrRuO₃/LaAlO₃ et Pt/TiO₂/SiO₂/Si, la couche supérieure servant d'électrode. Pour un même type de substrat, l'impact de différents matériaux d'électrode sur les propriétés du dépôt a lui aussi été étudié [Shy1998]. De nombreuses études ont également porté sur l'élaboration de couches tampons à la diffusion de l'oxygène, comme TaSiN [Letendu2001]

Pour limiter l'influence du substrat, certains auteurs préconisent le dépôt d'une couche tampon (" seed layer ") de quelques nm d'épaisseur préalablement à celui de la couche elle-même. Ainsi, dans le cas des couches de PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$), le dépôt d'une mince couche de TiO_x ou de PbTiO_3 peut faciliter la cristallisation et permettre de contrôler la texturation [Bouregba2000], [Cattan1997]. Une très mince couche de même composition que la couche principale, mais déposée à plus basse température peut aussi être utilisée. Une étape intermédiaire de recuit de cette couche initiale est alors sensée permettre de relaxer les contraintes dues au substrat et exercées sur la couche. Ainsi, Jeon et al. [Jeon2002] ont montré un lien entre l'épaisseur de cette couche tampon, la texturation et les propriétés diélectriques de couches de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ déposées par ablation laser. Une diminution des pertes dans des films de même composition a aussi été obtenue par pulvérisation cathodique en 2 étapes [Fang2001] et voie sol-gel [Peng2003].

I.B.2.c. Dépendance des propriétés diélectriques avec la température :

La plupart des composés dérivés du titanate de baryum présentent, sous leur forme céramique ou monocristalline, une ou plusieurs transitions de phase qui se traduisent entre autre par un maximum très marqué de leur permittivité diélectrique (cf. I.A.3.b). Dès lors que l'on a déposé une couche mince, il paraît donc naturel de se poser la question de la dépendance de ses propriétés diélectriques en température. Si ces mesures sont moins aisées que celles effectuées sur des matériaux massifs, de nombreux auteurs ont néanmoins pu montrer que la sensibilité des couches minces ferroélectriques à la température est nettement moindre que celle des matériaux dont elles proviennent.

Le tableau I-2 présente certains des résultats les plus marquants pour des couches minces de BST déposées par différentes techniques. La technique de dépôt semble avoir un impact sur l'allure des courbes en fonction de la température : les dépôts par sol-gel permettent d'obtenir des résultats plus probants en terme de maximum de permittivité que ceux réalisés par un méthode en phase gazeuse (cf. Figure I-16). Le fait d'obtenir des couches polycristallines désorientées paraît de ce point de vue favorable : en se rapprochant de la structure d'une céramique, on aboutit à une dépendance en température plus marquée.

Quelques articles présentent également des courbes totalement indépendantes de la température. Les résultats sur BaTiO_3 et BTZ sont du même type : une transition très marquée est difficilement mise en évidence sur couche mince.

Les hypothèses suivantes sont formulées au sujet des couches minces pour expliquer l'absence, la largeur, ou le décalage du maximum de permittivité par rapport aux matériaux massifs :

- ◆ La faible taille des grains (de l'ordre de 50 à 100nm) [Xu2000], [Pontes2002], [Cheng2000],
- ◆ Les inhomogénéités de compositions [Gol'tsman1996],
- ◆ Les contraintes dues au substrat [Chrissey1995], [O'Neill1998], [Karmanenko2002],
- ◆ Les effets des interfaces [Parker2002].

Si la plupart des auteurs montrent expérimentalement ou théoriquement ([Batra1973]) que les contraintes impliquent un décalage de la température de Curie vers les basses températures lorsqu'on passe du matériau massif à la couche mince, certains indiquent le contraire [Abe2001], [Cukauskas2002]. D'autres enfin considèrent que le sens du décalage dépend du type de contraintes (à 2 ou 3 dimensions) [Rossetti1991].

Une couche interfaciale (ou “dead layer”) de faible permittivité est aussi fréquemment évoquée pour expliquer la forte diminution de permittivité en couche mince, la contribution des interfaces étant alors non négligeable [Lee2000]. Parmi différents modèles, celui de Binder [Kretschmer1979] fournit une description phénoménologique du changement de polarisation locale spontanée au voisinage de la surface d’une couche mince. La question de la taille limite en-dessous de laquelle la ferroélectricité ne peut plus être observée est elle aussi l’objet de nombreux débats [Junquera2003].

technique	matériau, épaisseur, substrat, structure cristalline	réponse capacitive en température [écart par rapport à Tc en massif]	source
ablation laser	B ₅₀ ST, 500nm, MgO, “épitaxié” (h00)	maximum diffus: T _{max} = 220K [-25K], atténuée par un champ E (100kHz).	[Chrisey1995]
	B ₄₀ ST à B ₈₀ ST, 150nm, MgO, “épitaxié” (h00)	allure étonnante, T _{max} presque indépendant de la composition (1kHz).	[O’Neill1998]
	B ₇₅ ST, 600nm, Pt/Ti/SiN/SiO/Si, texturé (110)	épaulement si la T° de dépôt est suffisante (550°C) : T _{max} = 310K [-15K] (1kHz).	[Xu2000]
sol-gel	B ₈₀ ST, 300nm, Pt/Ti/SiO ₂ /Si, désorienté	2 maxima, dont un marqué : T _{max} = 300K [-40K], associé à un maximum de tan δ (100kHz).	[Cheng2000]
	B ₆₄ ST, 3000nm, Pt/SiO ₂ /Si, désorienté	2 maxima, dont 1 pic : T _{max} = 310K [+20K], maximum de tan δ décalé à plus haute T° (1MHz).	[Zhang2002]
	B ₈₀ ST, 400nm, Pt/Ti/SiO ₂ /Si, désorienté	pic marqué : T _{max} = 305K [-35K] associé à un max. de tan δ (100kHz).	[Pontes2002]
pulvérisation	B ₅₀ ST 1000nm, Al ₂ O ₃ désorienté	maximum diffus : T _{max} = 230K [-15K], accentuée et décalée vers les hautes T° par un champ E (1MHz).	[Gol’tsman 1996]
	B ₆₀ ST, 650nm, MgO,LaAlO ₃ ,Al ₂ O ₃ , texturé (100)	maximum diffus: 180<T _{max} <330K [-95 à +55K] selon le substrat (1MHz).	[Karmanenko 2002]
MOCVD	B ₇₀ ST, 15-580nm, Pt/SiO ₂ /Si, texturé (100)	maximum diffus : T _{max} , amplitude et ε’ _{max} dépendent de l’épaisseur (4kHz).	[Parker2002]

Tableau I-2 : Bref état de l’art des mesures capacitives en fonction de la température, pour des couches minces de BST déposées par différentes méthodes (B_xST: pourcentage de baryum en site A).

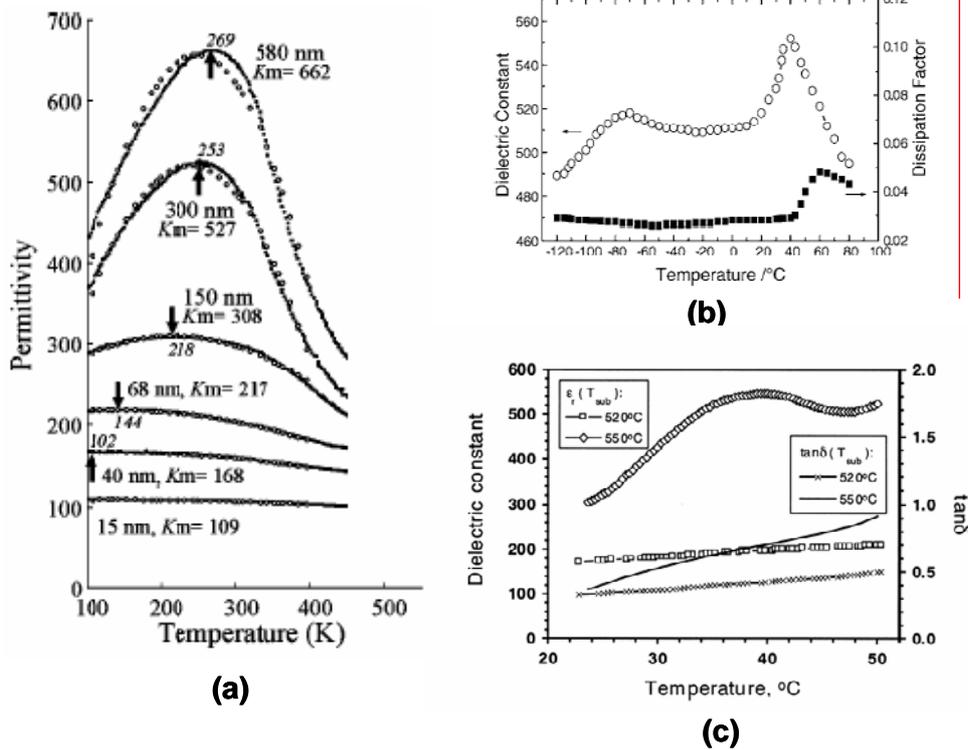
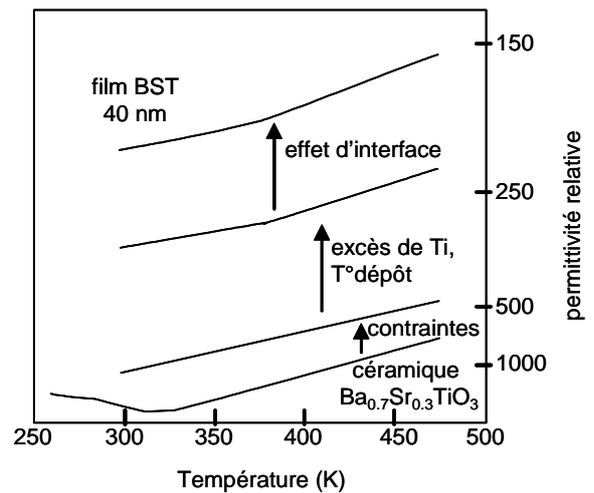


Figure I-16 : Exemple de courbes de mesures de permittivité (et de pertes diélectriques) pour des couches minces de BST en fonction de la température. (a) : par MOCVD (pour différentes épaisseurs de couches) [Parker2002], (b) : par sol-gel [Zhang2002] et (c) : par ablation laser (pour différentes températures de substrat) [Xu2000].

La Figure I-17 (d'après [Streiffer1999]) résume les différentes contributions au comportement diélectrique de couches minces de BST.

Figure I-17 : Les différents mécanismes et leur contribution à la différence observée entre couche mince et matériau massif.



Il convient cependant d'être prudent au sujet de ces mesures capacitives en température : un maximum diffus ne signifie pas une transition de phase. Comme nous le verrons au chapitre II, de telles mesures nécessitent un appareillage adapté, et certains paramètres comme l'atmosphère et la vitesse de rampe peuvent provoquer des artefacts. Des analyses par diffraction des rayons X en fonction de la température ou par calorimétrie différentielle [Yoneda2001] seraient de ce point de vue plus probantes.

Pour conclure, il semble que le substrat soit la principale cause de la modification des propriétés des couches minces par rapport au massif, par son effet de texturation et les contraintes qu'il exerce. La microstructure des couches minces (qui dépend aussi de la technique de dépôt) est donc un critère déterminant dans l'analyse des propriétés diélectriques.

I.B.3. Applications des couches minces ferroélectriques :

Les couches minces ferroélectriques, en particulier celles dérivées de la composition BaTiO_3 , ont été très largement étudiées depuis une trentaine d'années en vue d'applications dans les domaines de la microélectronique, des télécommunications et de l'optique. Le tableau I-3 présente les principales applications qui ont déjà été développées avec des couches minces ferroélectriques, les matériaux les plus couramment utilisés et leur caractéristique exploitée.

Application des couches minces	Principaux matériaux	Caractéristique exploitée
Détecteur infrarouge	PbTiO_3 , PZT	Pyroélectricité : variation de $T^\circ \Leftrightarrow$ variation de polarisation
Condensateur de forte capacité	BaTiO_3	Forte permittivité et faible épaisseur
Mémoires ferroélectriques	PZT, SBT, SBN	Polarisation renversable (mémoire) et rémanente (non volatile)
Condensateur pour mémoires DRAM	BST	Forte permittivité et faibles pertes diélectriques
Dispositifs accordables	BST	Variation de permittivité sous champ électrique
Capteurs et actionneurs	PZT	Piezoélectricité : déformation \Leftrightarrow polarisation
Modulateur optique	LiNbO_3	Non linéarité optique : variation d'indice proportionnelle au champ électrique appliqué
Filtres, lignes de retard	PZT	Piezoélectricité : tension \Leftrightarrow déformation \Leftrightarrow onde de surface (SAW pour Surface Acoustique Wave)

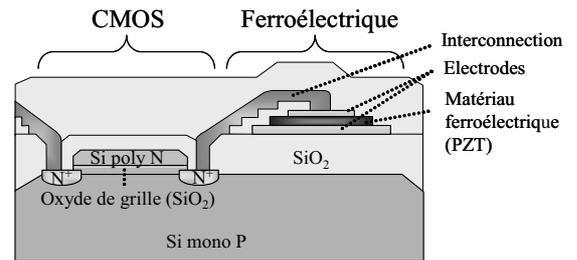
Tableau I-3 : Revue des principales applications des couches minces ferroélectriques (PZT= $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, SBT= $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, SBN= $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$).

Pour la plupart de ces applications, il est nécessaire de se rapprocher du monocristal en couche mince, afin de limiter les pertes (diélectriques, optiques, acoustiques...) et d'obtenir des coefficients de couplage (piezo- ou pyroélectrique) élevés. L'intérêt de la couche mince par rapport au matériau massif est alors multiple : possibilité d'intégration sur des microcircuits (miniaturisation), coût plus faible que pour les monocristaux et géométrie permettant de nouveaux " designs " plus performants.

Nous ne détaillerons pas toutes ces applications, qui ont fait l'objet d'études détaillées. La miniaturisation des capteurs et actionneurs à base de matériaux piezoélectriques a donné naissance aux microsystèmes ou MEMS (Micro ElectroMechanical Systems) [Romig2003]. Les mémoires ferroélectriques non volatiles (FeRAM) [Larsen1992], dans lesquelles une

couche ferroélectrique est connectée à un transistor ordinaire basé sur la technologie du silicium, sont déjà commercialisées [Ramtron].

Figure I-18 : schéma de fonctionnement d'une mémoire FeRAM.



I.C. Abaissement des pertes diélectriques en couches minces :

L'abaissement des pertes diélectriques est un enjeu majeur en vue de l'intégration des couches minces ferroélectriques dans des dispositifs industriels. On peut distinguer deux grands types de pertes diélectriques dans les couches minces :

- ◆ Des pertes extrinsèques, principale ent dues aux interfaces et aux défauts, et qui se traduisent entre autres par des phénomènes de conduction statique et de relaxation.
- ◆ Des pertes intrinsèques, liées à la dynamique du réseau, et dont certaines apparaissent à hautes fréquences.

Si on fait abstraction des relaxations liées aux mouvements de dipôles et aux résonances liées à l'appareillage, on peut représenter l'évolution de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence comme sur la figure I-19. On ne considère alors que les contributions liées à la conduction statique et aux phénomènes intrinsèques à hautes fréquences. Pour des raisons technologiques, la plupart des auteurs mesurent les propriétés diélectriques des couches minces à basses fréquences ($f \leq 1$ MHz). Dans ce cas, les pertes diélectriques mesurées dépendent des deux contributions précitées, car leur effet se fait ressentir sur une large gamme de fréquences.

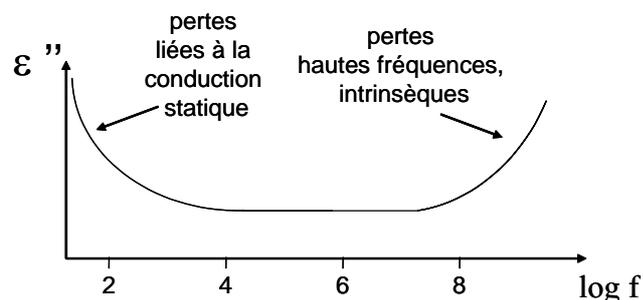


Figure I-19 : Représentation schématique (et partielle) de l'évolution de la partie imaginaire de la permittivité avec la fréquence.

De nombreux travaux portent sur la diminution des pertes diélectriques à basses fréquences en essayant de limiter les phénomènes de conduction statique. Naturellement, il est plus aisé d'essayer de diminuer les pertes liées à des défauts que de jouer sur les pertes intrinsèques.

I.C.1. Les pertes par conduction:

Les pertes par conduction peuvent être dues aux lacunes, aux joints de grains, aux éventuelles phases parasites et à tout type de défaut du réseau, mais également à des phénomènes de charges d'espace aux interfaces (mécanisme en volume). La conduction qui en découle peut être déterminée par la mesure d'un courant statique en fonction du champ électrique appliqué ($I=f(V)$). Ces pertes par conduction ont un impact sur celles mesurées par analyse d'impédance : elles se traduisent par une augmentation de la partie imaginaire de la permittivité à basses fréquences.

Afin d'abaisser les pertes liées à ce phénomène dans les couches de BST, plusieurs solutions ont déjà été proposées:

- ◆ Le dopage ou la substitution partielle par un cation en site baryum ou titane,
- ◆ Le mélange de la phase ferroélectrique avec une phase diélectrique à faibles pertes,
- ◆ L'addition d'une couche tampon de BST déposée dans des conditions différentes [Fang2001], [Im2002], [Peng2003].

Ainsi, un grand nombre d'éléments chimiques ont déjà été incorporés dans le BST, le site de substitution (A ou B) étant principalement déterminé par la taille des cations dopants. Dans la majorité des cas, les auteurs indiquent une diminution des pertes diélectriques par dopage ou ajout d'une autre phase (cf. Tableau I-4). La majorité des dépôts a été réalisée par ablation laser ou sol-gel, ces techniques permettant de balayer rapidement une large gamme de compositions.

Il est généralement admis que le dopage avec des ions accepteurs comme Mn^{2+} ou Al^{3+} en site Ti^{4+} permet de réduire significativement les courants de fuite. En effet, ces ions accepteurs peuvent permettre de compenser les lacunes d'oxygène, dont le caractère donneur d'électrons est l'un des mécanismes contribuant aux pertes diélectriques.

Au contraire, le dopage avec des ions donneurs d'électrons devrait conduire à des pertes diélectriques plus importantes : c'est le cas de La^{3+} ou Y^{3+} en site Ba^{2+} , ou de Nb^{5+} en site Ti^{4+} . Pourtant, il semble que les conditions de synthèse (taille des grains, rôle des joints de grains) aient aussi un impact important, certains auteurs ayant observé une amélioration des pertes liée à une modification de la microstructure avec de tels dopants.

ajout et concentration	matériau	technique de dépôt	Effet sur les propriétés diélectriques (fréquence de mesure)	source
Ni, 3% mol.	BST 50	ablation	$\tan \delta$: -50%, accord : +18%, ϵ'' : + 66% (100kHz)	[Jeon2001]
Mn, 0.5% mol.			J : divisé par 1000 (DC)	[Ahn2002]
Ag, 5% mass.			ϵ'' : + 40% (100kHz), J : divisé par 10 (DC)	[Srivastava2000]
Co, 1% mol.			$\tan \delta$: -50%, accord : -60%, ϵ'' : -40% (100kHz)	[Wang2003]
Al ₂ O ₃			$\tan \delta$: -60%, accord : -30% ϵ'' : -50% (7.7 GHz)	[Chong2004]
TiO ₂ , 10% mass.	BST 60		$\tan \delta$: -70%, accord : -50%, ϵ'' : -45% (1MHz)	[Jia2002]
MgO, 20% mass.			$\tan \delta$: -70%, accord : -70%, ϵ'' : -60% (8GHz)	[Chang2002]
Mg, 10% mol.	BST 50		ϵ'' : - 30% (100kHz), J : divisé par 20 (DC)	[Yoon2001]
Mn, 3% mol.			$\tan \delta$: -65%, ϵ'' : + 75% (1MHz)	[Jain2003]
Bi, 10% mol.	BST 60	sol-gel	$\tan \delta$: -60%, accord : -10%, ϵ'' : -6% (100kHz)	[Kim2003]
La, 1% mol.			$\tan \delta$: -25%, accord : -55%, ϵ'' : -40% (100kHz)	[Cole2001]
Au, 5% mol.	BST 70		ϵ'' : -15% (1MHz), J : divisé par 50 (DC)	[Wang2004]
Y, 10% mol.			diminution (non chiffrée) de ϵ''	[Tian2001]
SiO ₂ , 5% mol.	BST 85		diminution (non chiffrée) de $\tan \delta$	[Liu2003]
Al, 3% mol.	BST 50	pulvérisation	J : divisé par 5000 (DC)	[In1998]
MgO, 5% mol.	BST 70		$\tan \delta$: -65%, ϵ'' : + 10% (100kHz)	[Lee2002]
Mn, 2% mol.	BST 55		diminution (non chiffrée) de $\tan \delta$, accord et ϵ'' (1MHz)	[Dedyk2003]

Tableau I-4 : Etat de l'art des différents ajouts utilisés dans des couches minces de BST et leurs effets sur les propriétés diélectriques à température ambiante (J : densité de courants de pertes, accord : accordabilité, B_xST: pourcentage de baryum en site A). Les valeurs sont données en pourcentage de variation par rapport au matériau sans ajout déposé dans les mêmes conditions (attention, les valeurs pour l'accordabilité sont elles aussi des variations).

Différents mécanismes de conduction ont été évoqués dans les couches minces et plusieurs hypothèses permettent d'expliquer la diminution des pertes par dopage.

- ◆ L'émission Schottky est le mécanisme le plus utilisé pour décrire les courants de fuite dans les couches minces [Dietz1997] : des porteurs de charges sont émis thermiquement depuis le métal vers l'isolant, en franchissant la barrière de potentiel qui est abaissée sous champ électrique (effet Schottky). Ce type d'émission, prédominant à haute température et pour des champs modérés, est donc contrôlé par l'interface. La diminution des pertes par dopage s'explique alors par une diminution de l'effet Schottky

- ◆ L'émission Poole-Frenkel est de son côté contrôlée par le volume : en présence d'un champ électrique, les électrons piégés sur certains niveaux (créés par des défauts ou des impuretés) peuvent sauter d'un piège à l'autre, provoquant l'apparition d'un courant.

- ◆ L'émission par effet tunnel (ou mécanisme de Fowler-Nordheim) : sous fort champ électrique, des électrons peuvent traverser la barrière de potentiel à l'interface métal-isolant.

L'ajout d'un dopant peut alors modifier la largeur de la zone appauvrie en porteurs de charges (dite de "déplétion"), à proximité de l'interface couche-électrode. Cette largeur étant inversement proportionnelle à la concentration de donneurs, le courant tunnel sera augmenté par l'ajout de donneurs et diminué par celui d'accepteurs, ce qui se traduit par une évolution de la densité de courant mesurée (cf. Figure I-20). Notons que l'ajout de dopants accepteurs permet aussi de diminuer le courant pour des champs faibles ce qui montre que la réalité est probablement une combinaison de ces divers mécanismes.

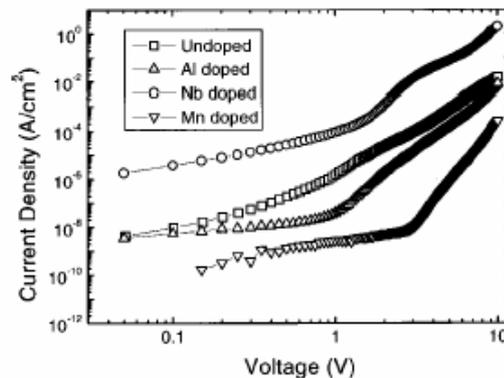


Figure I-20: Densité de courant de pertes en fonction de la tension appliquée à température ambiante sur des films de B₅ST dopés ou non [Kim1999].

S'ils peuvent avoir un effet bénéfique, ces ajouts rendent cependant la synthèse de couches minces plus complexe et participent essentiellement à une diminution des pertes à basses fréquences. La gamme d'utilisation visée dans le domaine des télécommunications pour des dispositifs à bases de couches minces ferroélectriques étant de l'ordre du GHz, il convient de s'intéresser aux mécanismes intervenant à ces fréquences.

I.C.2. Les pertes à hautes fréquences:

Si la description habituellement adoptée des couches minces correspond essentiellement à un comportement semi-conducteur à basses fréquences, le caractère isolant prend toute son importance à hautes fréquences.

La transition de phase dans un matériau ferroélectrique est associée à un mode de vibration particulier du réseau (ou phonon), le mode mou, qui correspond au mouvement de l'ion Ti^{4+} par rapport à l'octaèdre d'oxygène. A $T > T_C$, quand la température diminue, ce mouvement s'effectue à une fréquence de plus en plus faible, jusqu'à T_C où il devient statique (d'où le terme de mode mou). Pour des températures inférieures à la température de transition, la fréquence de ce phonon augmente à nouveau.

A ce phénomène de vibration est associé une absorption d'énergie électromagnétique, qui se traduit par un maximum de ϵ'' à des fréquences de l'ordre de 10^{10} à 10^{12} Hz. Il s'agit alors de " véritables " pertes diélectriques, qui sont inévitables et contribuent grandement aux pertes totales à hautes fréquences pour tout matériau ferroélectrique. Les fréquences d'utilisation visées correspondent en quelques sortes à la " queue " de ce mode mou, et risquent donc de subir son effet dissipatif. Si la présence d'une réelle transition de phase n'est pas clairement établie dans les couches minces du type BST (cf. I.B.2.c), ce phénomène est toujours l'objet de nombreuses études et ne peut être négligé dans notre cas.

Certains auteurs ont étudié l'impact de l'ajout d'une phase purement diélectrique sur le comportement à hautes fréquences de couches minces ferroélectriques. Ces oxydes simples présentent en effet de très faibles pertes diélectriques jusqu'à des fréquences très élevées. Des composites $B_{60}ST-MgO$ préparés par ablation laser ont ainsi permis d'abaisser $\tan \delta$ de près de 70% à 8 GHz [Chang2002].

Cependant, les mesures électriques à hautes fréquences sont loin d'être aisées et font généralement appel à des géométries d'électrodes ou d'appareillage complexes, comme nous le verrons au chapitre suivant.

I.D. Stratégie envisagée au cours de cette étude :

Cette étude préliminaire nous a permis de montrer l'influence de nombreux paramètres comme la technique de dépôt et le type de substrat sur la microstructure et les propriétés diélectriques des films minces de matériaux ferroélectriques.

Au cours de ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux propriétés de forte permittivité, faibles pertes et forte accordabilité de certains matériaux ferroélectriques en couches minces. Ces caractéristiques intéressantes pourraient être mises à profit dans de nombreux composants électroniques. Un téléphone portable actuel contient ainsi un certain nombre de composants qui pourraient à l'avenir faire appel à de telles couches minces (cf. Figure I-21) :

- ◆ Condensateurs de forte capacité,
- ◆ Mémoires dynamiques,
- ◆ Condensateurs pour filtres et résonateurs.

Les condensateurs (à l'exception de ceux intégrés dans les mémoires) sont actuellement fabriqués par l'empilement de couches épaisses à base de titanate de baryum et de quelques dizaines de microns d'épaisseur chacune (cf. Figure I-22). L'utilisation de couches minces

permettrait une miniaturisation de ces dispositifs, l'objectif industriel à court terme étant de pouvoir intégrer plusieurs dizaines de condensateurs sur quelques mm^2 , mais il serait également synonyme de nouvelles fonctionnalités.

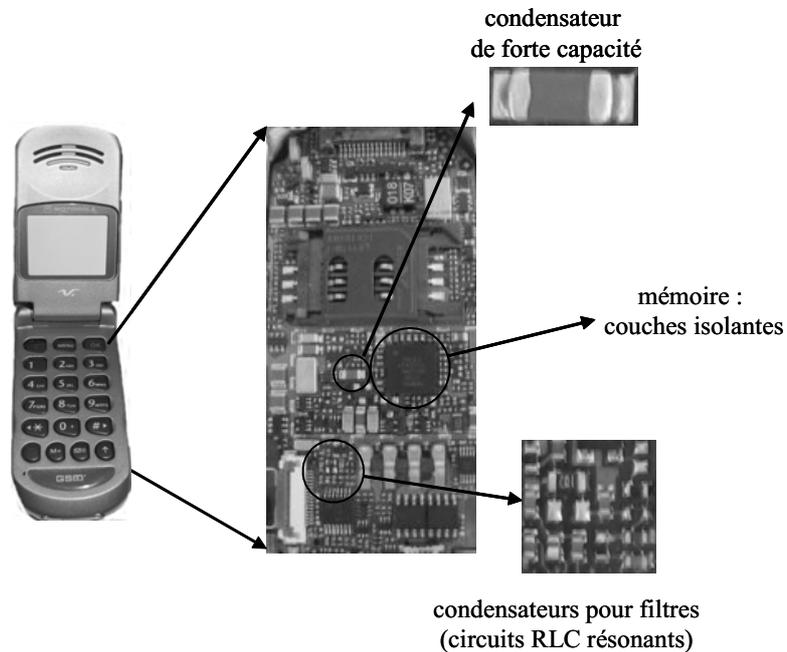


Figure I-21 : Les applications potentielles des couches minces de matériaux ferroélectriques dans un appareil de téléphonie mobile.

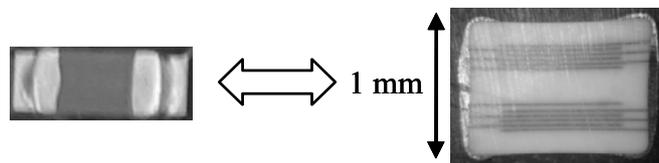
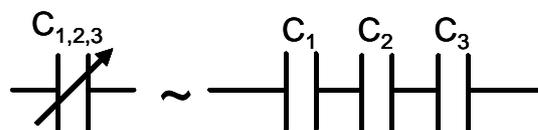


Figure I-22 : Condensateur céramique multicouche actuellement intégré en téléphonie mobile.

En effet, la faible épaisseur associée à une forte permittivité permet d'être au point des condensateurs de très grande capacité, mais aussi d'atteindre des champs électriques élevés sous des tensions assez faibles : la variation de permittivité sous champ (accordabilité) peut alors dépasser 50%. Cette propriété autorise la fabrication de condensateurs à capacité modulable par l'application d'une tension de quelques volts. Un seul condensateur accordable pourrait en remplacer plusieurs de capacité fixe (cf. Figure I-23), d'où une possible réduction de la taille des dispositifs (les parties capacitives occupant une place non négligeable dans de nombreux appareils électroniques).

Figure I-23 : Schéma présentant l'intérêt d'un condensateur accordable.



La variation de permittivité (et donc de capacité) sous champ peut aussi permettre d'accorder la fréquence de résonance d'un circuit RLC en fonction de la tension appliquée, ce qui est mis à profit dans des filtres ou oscillateurs accordables (ou agiles) en fréquence [*paratek*]. Au-delà de la téléphonie mobile, les applications de tels dispositifs sont nombreuses dans les domaines militaire (antennes radar) ou civil (appareils médicaux, télécommunications fixes : basculement d'un standard de téléphonie à un autre). Pour permettre une telle gestion des ondes électromagnétiques, le matériau utilisé doit présenter des pertes diélectriques très inférieures à 1% et une accordabilité maximale jusqu'à quelques GHz.

Enfin, la forte permittivité de certains matériaux ferroélectriques devrait autoriser leur intégration dans les mémoires de type DRAM (Dynamic Random Access Memory), pour lesquelles le codage binaire de l'information se fait par stockage de charges électriques grâce à une multitude de condensateurs de taille submicrométrique. Les structures capacitives qu'elles intègrent aujourd'hui sont à base d'oxyde de silicium (ou de tantale), dont la permittivité limitée oblige à réduire très fortement l'épaisseur pour atteindre des valeurs suffisantes de capacité par unité de surface. Or cette diminution d'épaisseur a déjà atteint ses limites, puisqu'un accroissement des mécanismes de fuite par effet tunnel y est associé.

Le $B_{60}ST$ est un candidat intéressant pour ces différentes applications : il présente en effet en couche mince une permittivité élevée (plusieurs centaines) et une accordabilité importante (plusieurs dizaines de %). Cependant, ses pertes diélectriques en général supérieures à 1%, limitent son champ d'utilisation. C'est précisément cette caractéristique que nous avons principalement cherché à améliorer au cours de ce travail.

Après une phase de mise en place de l'ensemble des techniques de synthèse et de caractérisation des couches minces, nous nous sommes intéressés dans un premier temps au composé $B_{60}ST$, en vue de posséder une référence pour la suite de nos travaux. Plusieurs voies originales ont ensuite été suivies, afin d'une part d'essayer de transférer la propriété relaxeur de la composition BTZ en couche mince, et d'autre part de minimiser les pertes diélectriques dans le $B_{60}ST$ en faisant appel à une composition originale et à de nouvelles hétérostructures.

I.E. Références bibliographiques :

- [Abe2001]: K.Abe, “Epitaxial growth of (Ba,Sr)TiO₃ thin films and their ferroelectric properties”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **109** (4), p. S58-S64, **2001**.
- [Ahn2002]: K.H. Ahn, S. Baik et S.S. Kim, “Significant suppression of leakage current in (Ba,Sr)TiO₃ thin films by Ni or Mn doping”, *J. Appl. Phys.* **92** (5), p. 2651-2654, **2002**.
- [Baniecki2002]: J.D. Baniecki, T. Shioga et K. Kurihara, “Microstructural and electrical properties of (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films prepared by RF magnetron sputtering”, *Integr. Ferroelectr.* **46**, p. 221-232, **2002**.
- [Batra1973]: I. P. Batra, P. Wurfel et B. D. Silverman, “Phase transition, stability, and depolarization field in ferroelectric thin films”, *Phys. Rev. B* **8**, p. 3257-3265, **1973**.
- [Bidault1995]: O. Bidault, “Interaction entre la polarisabilité et la conductivité dans les perovskites mixtes. Application à PbTiO₃:La,Cu , KTaO₃:Nb et SrTiO₃:Ca”, *Thèse*, Université de Dijon, **1995**.
- [Bidault1997]: O. Bidault et M. Maglione, “Non-linearity extremum in niobium doped potassium tantalate”, *J. Phys. I 7*, p. 543-552, **1997**.
- [Bouregba2000]: R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin et H. Murray, “Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiO_x seeding”, *Mater. Res. Bull.* **35**, p. 1381-1390, **2000**.
- [Catalan1994]: A.B. Catalan, J.V. Mantese, A.L. Micheli et N.W. Schubring, “Preparation of barium strontium titanate film capacitors on silicon by metallorganic decomposition”, *J. Appl. Phys.* **76** (4), p. 2541-2543, **1994**.
- [Cattan1997]: E. Cattan, G. Velu, B. Jaber, D. Remiens et B. Thierry, “Structure control of Pb(Zr,Ti)O₃ films using PbTiO₃ buffer layers produced by magnetron sputtering”, *Appl. Phys. Lett.* **70** (13), p. 1718-1720, **1997**.
- [Chang2002]: W. Chang et L. Sengupta, “MgO-mixed Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ ceramics and thin films for tunable microwave applications”, *J. Appl. Phys.* **92** (7), p. 3941-3946, **2002**.
- [Cheng2000]: J-G. Cheng, J. Tang, S-L. Guo et J-H. Chu, “Low-temperature fabrication of pyroelectric Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ thin films by a sol-gel process”, *J. Mater. Res.* **16** (3), p. 778-783, **2000**.
- [Chiba1997]: T. Chiba, K.I. Itoh, O. Matsumoto, “Deposition of BaTiO₃ thin films by plasma MOCVD”, *Thin Solid Films* **300**, p. 6-10, **1997**.
- [Choi2002]: W.S. Choi, B.S. Jang, Y. Roh, J. Yi et B. Hong, “The effect of deposition temperature on the electrical and physical properties of the Ba(Zr,Ti)O₃ thin films”, *J. Non Cryst. Solids* **303**, p. 190-193, **2002**.
- [Chong2004]: K.B. Chong, L.B. Kong, L. Chen, L. Yan, C.Y. Yan et al., “Improvement of dielectric loss tangent of Al₂O₃ doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films for tunable microwave devices”, *J. Appl. Phys.* **95** (3), p. 1416-1419, **2004**.
- [Chrissey1994]: D.B. Chrissey et G.K. Hubler, “Pulsed Laser Deposition of thin films”, Wiley Interscience, New York, **1994**.
- [Chrissey1995]: D.B. Chrissey, J.S. Horwitz, J.M. Pond, R.C.Y. Auyeung, P.C. Dorsey et al., “Active microwave device applications of ferroelectric thin films”, *Proc. SPIE* **2403**, p. 164-174, **1995**.
- [Coelho1978]: R. Coelho, “Physics of dielectrics for the engineer”, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1978**.
- [Cole2001]: M. W. Cole, P.C. Joshi et M.H. Ervin, “La doped Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thin films for tunable device applications”, *J. Appl. Phys.* **89** (11), p. 6336-6340, **2001**.
- [Cross1987a]: L.E. Cross et R.E. Newnham, “History of ferroelectrics”, *Ceramics and civilization, vol III: High technology ceramics, past, present and future*, The American Ceramic Society, **1987**.
- [Cross1987b]: L.E. Cross, “Relaxor ferroelectrics”, *Ferroelectrics* **76**, p. 241-267, **1987**.
- [Cukauskas2002]: E.J. Cukauskas, S.W. Kirchoefer et W. Chang, “Morphology and dielectric properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films on annealed (100) MgO”, *J. Cryst. Growth* **236**, p. 239-247, **2002**.
- [Curie1880]: P. Curie et J. Curie “Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées”, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **91**, p. 294, **1880**.
- [Dazzi2000]: A. Dazzi, A. Gueldry, M. Maglione, P. Sibillot, P. Mathey et P. Jullien, “Selective growth and optical properties of sputtered BaTiO₃ films”, *Eur. Phys. J. AP* **9**, p. 181-185, **2000**.
- [Dedyk2003]: A.I. Dedyk, S.F. Karmanenko, A.A. Melkov, M.V. Pavloskaya, V.I. Sakharov et I.T. Serenkov, “Influence of Mg and Mn doping on the RF-microwave dielectric properties of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ films”, *Ferroelectrics* **286**, p. 989-1000, **2003**.
- [Devonshire1949]: A.F. Devonshire, “Theory of barium titanate”, *Phil. Mag.* **40**, p. 1040-1063, **1949**.

- [Dietz1997]: G.W. Dietz, M. Schumacher, R. Waser, S.K. Streiffer, C. Basceri et A.I. Kingon, "Leakage current in $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ thin films for ultrahigh density dynamic random access memories", *J. Appl. Phys.* **82** (5), p. 2359-2364, **1997**.
- [Fang2001]: J.S. Fang, C.T. Chang et T.S. Chin, "Electric properties of barium-strontium titanate thin films deposited by two-step radio-frequency sputtering", *J. Mater. Res.* **16** (9), p. 2680-2686, **2001**.
- [Fahri1999]: R. Fahri, M. El Marssi, A. Simon et J. Ravez, "A raman and dielectric study of ferroelectric $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ceramics", *Eur. Phys. J. B.* **9**, p. 599-604, **1999**.
- [Gol'tsman1996]: B.M. Gol'tsman, V.V. Lemanov, A.I. Deyk, L.T. Ter-Martirosyan et S.F. Karmanenko, "Dielectric properties of thin $SrTiO_3$ and $Sr_{0.5}Ba_{0.5}TiO_3$ films", *Phys. Solid State* **38** (8), p. 1368-1372, **1996**.
- [Hennings1982]: D. Hennings et A. Schnell, "Diffuse ferroelectric phase transitions in $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (11), p.539-544, **1982**.
- [Iijima1990]: K. Iijima, T. Terashima, K. Yamamoto, K. Hirata et Y. Bando, "Preparation of ferroelectric $BaTiO_3$ thin films by activated reactive evaporation", *Appl. Phys. Lett.* **56** (6), p. 527-529, **1990**.
- [Im2002]: J. Im, O. Auciello et S.K. Streiffer, "Layered $(Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z}$ thin films for high frequency tunable devices", *Thin Solid Films* **413**, p. 243-247, **2002**.
- [In1998]: T-G. In, S. Baik et S. Kim, "Leakage current of Al- or Nb-doped $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films by rf magnetron sputtering", *J. Mater. Res.* **13** (4), p. 990-994, **1998**.
- [Jain2003]: M. Jain, S.B. Majumder, R.S. Katiyar, F.A. Miranda et F.W. VanKeuls, "Improvement in electrical characteristics of graded manganese doped barium strontium titanate thin films", *Appl. Phys. Lett.* **82** (12), p. 1911-1913, **2003**.
- [Jeon2001]: Y-A. Jeon, T-S. Seo et S-G. Yoon, "Effect of Ni doping on improvement of the tunability and dielectric loss of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films for microwave tunable devices", *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (11), Part 1, p. 6496-6500, **2001**.
- [Jeon2002]: Y-A. Jeon, W-C. Shin, T-S. Seo et S-G. Yoon, "Improvement in tunability and dielectric loss of $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$ capacitors using seed layers on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates", *J. Mater. Res.* **17** (11), p. 2831-2836, **2002**.
- [Jia2002]: Q.X. Jia, B.H. Park, B.J. Gibbons, J.Y. Huang et P. Lu, "Dielectric response and structural properties of TiO_2 -doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ films", *Appl. Phys. Lett.* **81** (1), p. 114-116, **2002**.
- [Jona1962]: F. Jona et G. Shirane, "Ferroelectric crystals", Pergamon, Londres, p. 111, **1962**.
- [Jonsher1983]: A.K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids", Chelsea Dielectrics, Londres, **1983**.
- [Junquera2003]: J. Junquera et P. Ghosez, "Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films", *Nature* **422**, p. 506-509, **2003**.
- [Karmanenko2002]: S.F. Karmanenko, A.I. Dedyk, A.A. Melkov, R.N. Il'in, V.I. Sakharov et al., "Structural features and phase transition temperature of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ films grown on various substrates", *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, p. 6823-6831, **2002**.
- [Kim1999]: S.S. Kim et C. Park, "Leakage current behaviors of acceptor- and donor-doped $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$ thin films", *Appl. Phys. Lett.* **75** (17), p. 2554-2556, **1999**.
- [Kim2003]: K-T. Kim et C-I. Kim, "Structure and dielectric properties of Bi-doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films fabricated by sol-gel method", *Microelectr. Engineering* **66**, p. 835-841, **2003**.
- [Kretschmer1979]: R. Kretschmer and K. Binder, "Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and dipolar magnets", *Phys. Rev. B* **20**, p. 1065-1076, **1979**.
- [Kwak1988]: B.S. Kwak, E.P. Boyd et A. Erbil, "Metalorganic chemical vapor deposition of $PbTiO_3$ thin films", *Appl. Phys. Lett.* **53** (18), p. 1702-1704, **1988**.
- [Larsen1992]: P.K. Larsen, R. Cuppens et G.A.C.M. Spierings, "Ferroelectric memories", *Ferroelectrics* **128**, p. 265-292, **1992**.
- [Lee1996]: M.B. Lee et H. Koinuma, "Structural and dielectric properties of epitaxial $SrTiO_3$ films grown on Si(100) substrate with TiN buffer layer", *J. Appl. Phys.* **81** (5), p. 2358-2362, **1996**.
- [Lee2000]: B.T. Lee et C.S. Hwang, "Influences of interfacial intrinsic low-dielectric layers on dielectric properties of sputtered $(Ba,Sr)TiO_3$ thin films", *Appl. Phys. Lett.* **77** (1), p. 124-126, **2000**.
- [Lee2002a]: D.O. Lee, P. Roman, C.T. Wu, P. Mumbauer, R. Grant, J. Ruzyllo, "Mist deposited high-k dielectrics for next generation MOS gates", *Solid State Electron.* **46**, p.1671-1677, **2002**.
- [Lee2002b]: S.Y. Lee et T.Y. Tseng, "Electrical and dielectric behavior of MgO doped $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ thin films on Al_2O_3 substrate", *Appl. Phys. Lett.* **80** (10), p. 1797-1799, **2002**.
- [Letendu2001]: F. Letendu, M.C. Hugon, B. Agius, P. Aubert, S. Coindeau et A.I. Kingon, "Study of TaSiN diffusion barrier", *Integr. Ferroelectr.* **38** (1-4) p. 865-872, **2001**.
- [Lines1977]: M.E. Lines et A.M. Glass, "Principles and applications of ferroelectrics and related materials", Clarendon Press, Oxford, **1977**.
- [Liou1997]: J.-W. Liou et B.-S. Chiou "Effect of direct-current biasing on the dielectric properties of barium strontium titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (12) p. 3093-3099, **1997**.

- [Liu2003]: S. Liu, M. Liu, S. Jiang, C. Li, Y. Zeng, Y. Huang et D. Zhou, "Fabrication of SiO₂-doped Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO₃ glass-ceramic films and the measurement of their pyroelectric coefficient", *Mat. Sci. Eng. B* **99**, p. 511-515, **2003**.
- [Maglione1986]: M. Maglione, U.T. Höchli et J. Joffrin, "Dipolar glass state in K_{1-x}Na_xTaO₃", *Phys. Rev. Lett.* **57** (4), p. 436-439, **1986**.
- [Merz1949]: W.J. Merz, "The Electric and Optical Behavior of BaTiO₃ Single-Domain Crystals", *Phys. Rev.* **76**, p. 1221-1225, **1949**.
- [Morito2000]: K. Morito, T. Suzuki, S. Sekiguchi, H. Okushi, M. Fujimoto, "Electrical characterization of SrTiO₃ thin films grown on Nb-doped SrTiO₃ single crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (1), part 1, p.166-171, **2000**.
- [Mitsui1969]: T. Mitsui, Landolt-Börnstein vol. 3, "Ferro- and Antiferroelectric Substances", Springer Verlag, Berlin, **1969**.
- [O'Neill1998]: D. O'Neill, G. Catalan, F. Porras, R.M. Bowman et J.M. Gregg, "Thin film ferroelectrics for capacitor applications", *J. Mater. Sci. Mater. El.* **9**, p. 199-205, **1998**.
- [Paratek]: <http://www.paratek.com>.
- [Parker2002]: C.B. Parker, J-P. Maria et A.I. Kingon, "Temperature and thickness dependent permittivity of (Ba,Sr)TiO₃ thin films", *Appl. Phys. Lett.* **81** (2), p. 340-342, **2002**.
- [Peng2003]: D. Peng et Z. Meng, "Influence of buffer layer on dielectric properties of (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ thin films", *Microelectr. Engineering.* **66**, p. 631-636, **2003**.
- [Pilleux1993]: M.E. Pilleux, C.R. Grahmann, V.M. Fuenzalida et R.E. Avila, "Hydrothermal ABO₃ ceramic thin films", *Appl. Surf. Sci.* **65-66**, p. 283-288, **1993**.
- [Pontes2002]: F.M. Pontes, E.R. Leite, D.S.L. Pontes, E. Longo, E.M.S. Santos et al., "Ferroelectric and optical properties of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ thin film", *J. Appl. Phys.* **91** (9), p. 5972-5978, **2002**.
- [Pulker1984]: H.K. Pulker, "Coatings on glass", Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [Ramtron]: <http://www.ramtron.com>.
- [Ravez1997]: J. Ravez et A. Simon, "Temperature and frequency dielectric response of ferroelectric ceramics with composition Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃", *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34**, p. 1199-1209, **1997**.
- [Ren2002]: T-L. Ren, X-N. Wang, J-S. Liu, H-J. Zhao, T-Q. Shao, L-T. Liu et Z-J. Li, "Characteristics of silicon-based Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films prepared by a sol-gel method", *J. Phys. D Appl. Phys.* **35**, p. 923-926, **2002**.
- [Romig2003]: A.D. Romig, M.T. Dugger et P.J. McWorter, "Materials issues in microelectromechanical devices: science, engineering, manufacturability and reliability", *Acta Mater.* **51**, p. 5837-5866, **2003**.
- [Rossetti1991]: G.A. Rossetti, L.E. Cross et K. Kushida, "Stress induced shift of the Curie point in epitaxial PbTiO₃ thin films", *Appl. Phys. Lett.* **59** (20), p. 2524-2526, **1991**.
- [Roy1990]: R.A. Roy, K.F. Etzold et J.J. Cuomo, "Ferroelectric film synthesis, past and present : a select review", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **200**, p. 141-152, **1990**.
- [Salama1972]: C.A.T. Salama et E. Siciunas, "Characteristics of rf sputtered barium titanate films on silicon", *J. Vac. Sci. Technol.* **9** (1), p. 91-96, **1972**.
- [Sciau2000]: P. Sciau, G. Calvarin et J. Ravez, "X-ray diffraction study of BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O₃ and Ba_{0.92}Ca_{0.08}Ti_{0.75}Zr_{0.25}O₃ compositions : influence of electric field", *Solid. State Commun.* **113**, p. 77-82, **2000**.
- [Schwarz1969]: H. Schwarz et H. A. Tourtellotte, "Vacuum deposition by high-energy laser with emphasis on barium titanate films", *J. Vac. Sci. Tech.* **6**, p.373-378, **1969**.
- [Shy1998]: H-J. Shy et T-B. Wu, "Effects of bottom electrode on the structural and electrical characteristics of barium titanate thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (7), Part 1, p. 4049-4055, **2001**.
- [Simon1999]: A. Simon, J. Ravez et M. Maglione, "The crossover from a ferroelectric to a relaxor state in lead-free solid solutions", *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, p. 963-970, **2004**.
- [Smolenskii1954]: G.A. Smolenskii et V.A. Isupov, *Sov. J. Techn. Phys.* **24**, p. 1375, **1954**.
- [Smolenskii1970]: G.A. Smolenskii, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **28**, p.26, **1970**.
- [Sonegawa1996]: T. Sonegawa, C. Grigoriu, K. Masugata, K. Yatsui, Y. Shimotori, S. Furuuchi et H. Yamamoto, "Preparation of BaTiO₃ thin films by backside pulsed ion-beam evaporation", *Appl. Phys. Lett.* **69** (15), p. 2193-2195, **1996**.
- [Srivastava2000]: A. Srivastava, D. Kumar, R.K. Singh, H. Vankataraman et W.R. Eisenstadt, "Improvement in electrical and dielectric behavior of (Ba,Sr)TiO₃ thin films by Ag doping", *Phys. Rev. B* **61** (11), p. 7305-7307, **2000**.
- [Staviski2002]: N. Staviski, V. Lyahovitskaya, J. Nair, I. Zon, R. Popovitz-Biro et al, "Substrate-free crystallization of distorted hexagonal barium titanate thin films", *Appl. Phys. Lett.* **81** (22), p. 4177-4179, **2002**.

- [Streiffer1999]: S.K. Streiffer, C. Basceri, C.B. Parker, S.E. Lash et A.I. Kingon, "Ferroelectricity in thin films: the dielectric response of fiber-textured $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{3+z}$ thin films grown by chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.* **86** (8), p.4565-4575, **1999**.
- [Tahan1996]: D.M. Tahan, A. Safari et L.C. Klein, "Preparation and characterization of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films by a sol-gel technique", *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (6), p. 1593-1598, **1996**.
- [Tian2001]: H.Y. Tian, W.G. Luo, A.L. Ding, Q.R. Yin et H.L.W. Chan, "The influence of Y-dopant on the properties of BST films derived from a sol-gel process", *Ferroelectrics* **264** (1-4), p. 1827-1832, **2001**.
- [Tsurumi1994]: T. Tsurumi, T. Suzuki, M. Yamane, M. Daimon, Y. Ishibashi, T. Shiosaki, K. Yoshino et N. Ichinose, "Fabrication of barium titanate/strontium titanate artificial superlattice by atomic layer epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (9B), part 1, p. 5192-5195, **1994**.
- [Valasek1921]: J. Valasek, "Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle Salt", *Phys. Rev.* **17**, p. 475-481, **1921**.
- [VanBuskirk1992]: P.C. Van-Buskirk, R. Gardiner et P.S. Kirlin, "Plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition of BaTiO_3 films", *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (4), p.1578-1583, **1992**.
- [Verbitskaia1958]: T.N. Verbitskaia, G.S. Zhdanov, I.N. Venevtsev et S.P. Soloviev, "Electrical and X-Ray diffraction studies of the BaTiO_3 - BaZrO_3 system", *Sov. Phys. Cryst.* **3** (2), p. 182-192, **1958**.
- [Viehland1990]: D. Viehland, S.J. Lang, L.E. Cross et M. Wuttig, "Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors", *J. Appl. Phys.* **68** (6), p.2916-2921, **1990**.
- [Von Hippel1946]: A. Von Hippel, R.G. Breckenridge et F.G. Chesley, *Ind. Eng. Chem.* **38**, p. 1097, **1946**.
- [Wang2003]: S.Y. Wang, B.L. Cheng, C. Wang, H.B. Lu, Y.L. Zhou, Z.H. Chen et G.Z. Yang, "Dielectric properties of Co-doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films fabricated by pulsed laser deposition", *J. Cryst. Growth* **259**, p. 137-143, **2003**.
- [Wang2004]: H-W. Wang, S-W. Nien et K-C. Lee, "Enhanced tunability and electrical properties of barium strontium titanate thin films by gold doping in grains", *Appl. Phys. Lett.* **84** (15), p. 2874-2876, **2004**.
- [Westphal1992]: V. Westphal, W. Kleemann, M.J. Glinchuk, "Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ", *Phys. Rev. Lett.* **68**, p. 847-850, **1992**.
- [Wul1945]: B. Wul et I.M. Goldman, *C.R. Acad. Sci. URSS* **46**, p. 139, **1945**.
- [Xu1991]: Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*, North Holland, Amsterdam, **1991**.
- [Xu1998]: H. Xu, T. Kiyomoto, Y. Morikawa, M. Okuyama et C. Lin, "Hydrothermal transformation of gel $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films into perovskite phase at low temperature of 160°C ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (7A), part 2, p. L809-L811, **1998**.
- [Xu2000]: H. Xu, H. Zhu, K. Hashimoto, T. Kiyomoto, T. Mukaigawa et al., "Preparation of BST ferroelectric thin film by pulsed laser ablation for dielectric bolometers", *Vacuum* **59**, p. 628-634, **2000**.
- [Yamamichi1994]: S. Yamamichi, H. Yabuta, T. Sakuma et Y. Miyasaka, "(Ba+Sr)/Ti ratio dependence of the dielectric properties for $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films prepared by ion beam sputtering", *Appl. Phys. Lett.* **64** (13), p. 1644-1646, **1994**.
- [Yoneda2001]: Y. Yoneda, K. Sakaue et H. Terauchi, "Phase transition of BaTiO_3 thin films", *J. Phys.: Condens. Matter.* **13**, p. 9275-9582, **2001**.
- [Yoon2001]: K.H. Yoon, J.C. Lee, J. Park, D.H. Kang, C.M. Song et Y.G. Seo, "Electrical properties of Mg doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (9B), Part 1, p. 5497-5500, **2001**.
- [Yu2002]: Z. Yu, C. Ang, R. Guo et A.S. Bhalla, "Dielectric properties and high tunability of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ ceramics under dc electric field", *Appl. Phys. Lett.* **81** (7), p. 1285-1287, **2002**.
- [Zhang2002]: T-J. Zhang et H. Ni, "Fabrication and electrical properties of $\text{Ba}_{0.64}\text{Sr}_{0.36}\text{TiO}_3$ thin films by sol-gel on platinum coated silicon", *J. Mater. Sci.* **37**, p. 4155-4158, **2002**.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous avons brièvement présenté au chapitre précédent les avantages et inconvénients des principales méthodes de dépôt de couches minces et justifié le choix de la pulvérisation cathodique. Nous détaillerons ici le principe de cette technique et les différents éléments qu'elle fait intervenir (substrats, cibles, enceintes et paramètres de dépôt), avant de présenter les principales techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées, et en particulier la rétrodiffusion d'ions hélium. La troisième partie présente le principe et la mise en œuvre des méthodes employées pour la caractérisation électrique des couches minces à température ambiante et en fonction de la température.

II.A. Dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique :

II.A.1. La pulvérisation cathodique :

Cette technique consiste à bombarder le matériau à déposer par des particules énergétiques de manière à ce que la vapeur obtenue vienne se condenser sur un substrat. Des particules sont en effet éjectées de la surface du matériau cible sous l'impact des projectiles, qui sont en général des ions d'argon créés au sein d'un plasma.

II.A.1.a. Historique et applications:

La pulvérisation cathodique a été découverte en 1852 par Grove et Plücker [*Grove1853*] en observant le fonctionnement de tubes à décharge, le métal constituant la cathode se déposant sur les parois du tube. En 1877, Whright proposa la pulvérisation pour déposer des films métalliques. Les applications ont été retardées par la faible vitesse de dépôt et les contaminations fréquentes (oxydes, nitrures) dues au mauvais vide. De nombreuses variantes ont été développées depuis pour assouplir le fonctionnement des appareils de pulvérisation, diminuer la pression résiduelle nécessaire, augmenter la vitesse de dépôt et développer leur champ d'application. Aujourd'hui, la pulvérisation est largement utilisée pour le dépôt de couches minces dans les domaines de la microélectronique, de l'optique, de la mécanique...

II.A.1.b. Principe de la pulvérisation cathodique :

On peut distinguer plusieurs étapes dans le processus de dépôt par pulvérisation :

- La génération du plasma
- Le bombardement et la pulvérisation de la cible
- Le transfert des particules pulvérisées de la cible au substrat
- La condensation de ces particules sur le substrat.

Nous décrirons plus en détail les deux premières étapes, spécifiques à la pulvérisation, avant de présenter le fonctionnement global dans le mode le plus simple (diode à courant continu).

II.A.1.b.i. Création et description du plasma :

Dans un gaz à pression réduite (10^{-2} à quelques 10^1 Pa) situé entre deux électrodes (distantes de quelques centimètres) portées à une haute tension continue de quelques kV, il se produit une décharge luminescente [Mort1986]. Une faible fraction des atomes du gaz est ionisée et on parle alors de plasma. Sous l'effet du champ électrique, les électrons libres du gaz (provenant de l'ionisation par les rayons UV ou cosmiques ambiants) sont en effet accélérés et peuvent ioniser les atomes qu'ils rencontrent. Les ions ainsi créés sont attirés par l'électrode négative (la cathode) d'où ils vont expulser des atomes et des électrons. Ces électrons secondaires sont accélérés dans le champ de la cathode et produisent de nouveaux ions par chocs avec d'autres atomes du gaz. Ces ions vont à leur tour bombarder la cathode, d'où un processus d'avalanche qui permet d'autoentretenir la décharge. Celle-ci s'accompagne d'une émission de lumière (dans le bleu-violet pour l'argon) due à la désexcitation des atomes ou à la neutralisation des ions.

Un plasma est un milieu ionisé comprenant des particules neutres, des ions positifs et négatifs, des particules excitées, des électrons et des photons. Etant électriquement neutre, la densité de charges négatives n_- (ions négatifs et électrons) est égale à la densité des ions positifs n_+ . Le plasma est alors caractérisé par son degré d'ionisation:

$$\alpha = \frac{n_+ + n_-}{n_0 + n_+ + n_-}, \tag{Eq. II-1}$$

où n_0 est la densité des particules neutres.

Dans le cas des plasmas utilisés pour le dépôt, la densité des ions négatifs est négligeable devant la densité des ions positifs, est elle-même petite devant la densité des neutres. Ainsi, on peut écrire: $\alpha \approx \frac{n_+}{n_0}$.

En pulvérisation cathodique, la valeur de α est de l'ordre de 10^{-4} : on parle de plasma faiblement ionisé. Ce plasma est un milieu hors équilibre : la température des électrons (environ 20000K) est supérieure à celle des particules lourdes (neutres et ions, quelques centaines de K).

Il existe plusieurs régimes de décharge en fonction de la tension appliquée entre les électrodes. Les techniques de dépôt par plasma mettent en œuvre la décharge luminescente anormale, pour laquelle la cathode est entièrement recouverte d'une " gaine " d'ions Ar^+ la bombardant avec une densité de courant relativement grande.

Dans une décharge luminescente, on distingue 4 zones principales entre la cathode et l'anode [Pointu 1998] (cf. Figure II-1).

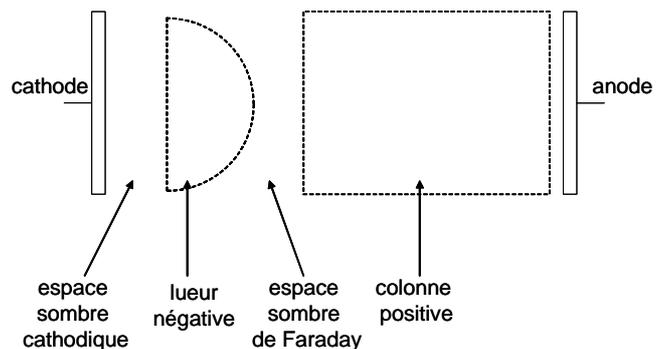


Figure II-1 : Les différentes zones d'une décharge luminescente

La répartition du champ électrique diffère dans chacune d'elles. La zone riche en ions proche de la cathode est **l'espace sombre cathodique**, aux bornes duquel on observe la plus grande partie de la chute de potentiel. Les électrons secondaires émis sous l'effet du bombardement ionique sont accélérés au sein de cette gaine ionique et atteignent **la leur négative**, où ils excitent et ionisent les atomes d'Argon. La forte probabilité de recombinaison des électrons avec les ions provoque alors une luminescence. " A la sortie " de cette zone où le champ est quasiment nul, les électrons ont perdu une grande partie de leur énergie. C'est alors le début de **l'espace sombre de Faraday**, dans lequel ils ne peuvent plus ioniser le gaz. C'est dans **la colonne positive** que le champ va augmenter suffisamment pour accélérer de nouveaux les électrons.

II.A.1.b.ii. Mécanisme de la pulvérisation:

La pulvérisation cathodique résulte d'un processus essentiellement mécanique : c'est en leur transférant une partie de leur quantité de mouvement (ou moment cinétique) [Wehner1956], que les ions incidents arrachent des particules à la cible.

Le transfert d'énergie va d'abord repousser la particule de la cible vers l'intérieur de celle-ci. Pour qu'il y ait éjection de particules, il faut donc qu'il y ait une série de collisions à l'intérieur de la cible. Le cas le plus simple est celui d'un choc élastique entre une particule incidente de masse M_i impactant perpendiculairement à la cible une particule de masse M_t (pour " target ") au repos. On montre alors que l'énergie transférée E_t s'exprime par la relation :

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \quad \text{Eq. II-2}$$

Le transfert de moment par cascade est schématisé sur la Figure II-2, l'arrachage d'un atome de surface se produisant lorsque l'énergie transférée dépasse l'énergie de liaison (quelques eV). Certains ions incidents peuvent être implantés dans le matériau cible, jusqu'à des profondeurs de l'ordre de 10nm.

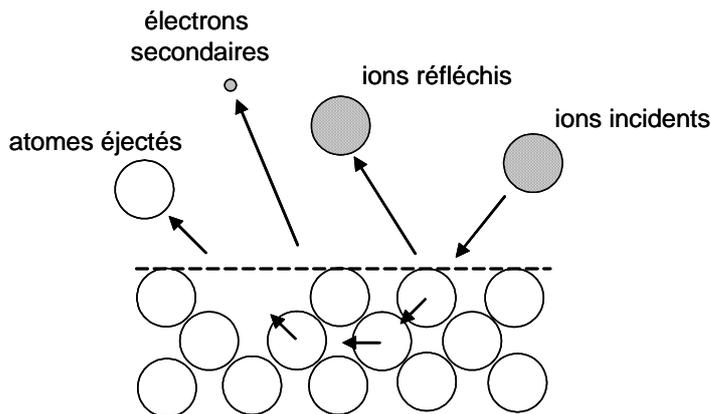


Figure II-2 : Interactions entre les ions incidents et la surface de la cible.

Le nombre de particules éjectées par ion incident est défini par le rendement de pulvérisation. Dans le cas d'un bombardement perpendiculairement à la cible, celle-ci étant formée d'un matériau métallique polycristallin sans orientation préférentielle, ce rendement S peut s'écrire [Sigmund1969] :

$$S = 3.56 \alpha \frac{Z_i Z_t}{(Z_i^{2/3} + Z_t^{2/3})^{1/2}} \frac{M_i}{M_i + M_t} \frac{S_n(\varepsilon)}{U} \quad \text{Eq. II-3}$$

avec :

α : grandeur sans dimension dépendant de M_i et M_t ,

Z_i, Z_t : numéro atomique respectivement de l'ion incident et de l'atome éjecté,

U : énergie de liaison (en eV) d'un atome à la surface, équivalente à l'énergie de sublimation pour un métal,

$S_n(\varepsilon)$: pouvoir d'arrêt réduit (prenant en compte la section efficace de ralentissement des ions par les atomes de la cible).

et $\varepsilon = \frac{0.03255}{Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_i$: énergie réduite de la particule incidente Eq. II-4

Le rendement de pulvérisation dépend en réalité de l'angle entre l'ion projectile et la cible, et pour un matériau donné, il augmente avec le numéro atomique et la masse de l'ion incident [Pedoussat1999].

On a donc intérêt à utiliser un gaz de décharge le plus lourd possible. Celui-ci devant être inerte chimiquement, c'est l'argon qui est presque universellement utilisé. La Figure II-3 montre l'évolution du rendement de pulvérisation avec l'énergie cinétique des ions Ar^+ incidents pour quelques matériaux de cible.

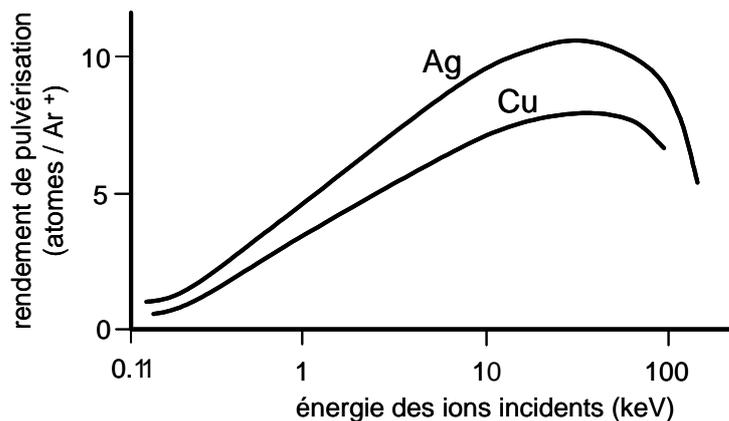


Figure II-3 : Evolution du rendement de pulvérisation pour certains métaux en fonction de l'énergie des ions d'argon incidents [Manaud2000].

Dans notre cas, le matériau cible est une perovskite, formé d'espèces de masses différentes. Le rendement de pulvérisation de chaque espèce n'est alors pas connu. N'étant pas le même pour chaque constituant, la phase vapeur sera plus riche en l'un des constituants au début de la pulvérisation. Pour pallier à cet inconvénient, on réalise généralement une prépulvérisation en veillant à ce que le dépôt ne se fasse pas sur le substrat. En effet, au cours de cette étape préliminaire, la surface de la cible va s'appauvrir en cette espèce préférentiellement pulvérisée, ce qui permet d'atteindre la composition d'équilibre dans le plasma au bout d'un certain temps grâce aux effets combinés du rendement de pulvérisation et de la concentration des espèces de surface (cf. Figure II-4). Dans ses premiers instants, la prépulvérisation permet aussi un nettoyage de la surface de la cible.

Il est à noter que le rendement effectif de pulvérisation d'une espèce atomique présente dans un composé diffère de celui du solide pur, les énergies de liaison et les masses atomiques mises en jeu n'étant pas les mêmes. Dans le cas de la pulvérisation d'oxydes, la couche superficielle devient déficitaire en oxygène, d'où l'intérêt de travailler en atmosphère réactive (cf. II.1.1.3) pour conserver la stoechiométrie du composé à déposer.

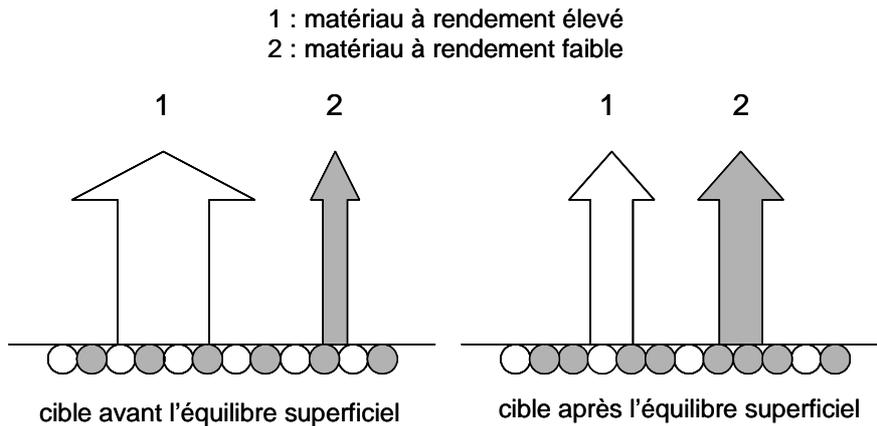


Figure II-4 : Modification de la composition de la surface de la cible sous l'effet de la différence des rendements de pulvérisation [Richardt1994].

Les espèces pulvérisées peuvent être de diverses natures : atomes, groupes d'atomes (clusters), fractions moléculaires ou espèces ioniques. Les différents auteurs ayant étudié cette question à l'aide de spectrométrie de masse ou d'émission optique concluent en général à la large prédominance des espèces atomiques [Coburn1975] [Aguavives1999]. L'étude de Coburn par spectrométrie de masse à partir d'une cible de BaTiO_3 a montré que les principales espèces pulvérisées étaient les ions Ti^+ , Ba^+ et Ba^{++} .

II.A.1.b.iii. Transfert et condensation des particules:

Le **transfert** des particules de la cible au substrat est soumis à un paramètre important : le nombre de collisions entre les espèces pulvérisées et celles du plasma (essentiellement des atomes neutres d'argon). Le libre parcours moyen d'une particule traduit la distance qu'elle parcourt entre deux collisions, et dépend des densités et diamètres des particules pulvérisées et de celles du plasma. Ces collisions sont responsables d'une perte d'énergie pour les particules arrivant sur le substrat, et sont d'autant plus fréquentes que la pression de travail est élevée.

La **condensation** des particules sur le substrat se fait par un processus de nucléation (sur des sites favorables comme des aspérités à l'échelle atomique) et de croissance (cf. Figure II-5). Le bombardement de la couche en cours de croissance par des espèces de la phase gazeuses peut modifier sa microstructure et sa composition. Un phénomène de repulvérisation, éventuellement sélectif, peut même avoir lieu : des atomes peuvent être éjectés de la couche en formation.

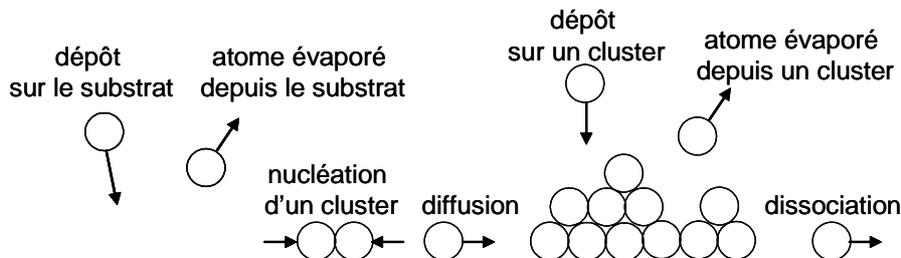


Figure II-5 : Processus à l'œuvre au cours de la formation d'une couche mince.

II.A.1.b.iv. Fonctionnement en mode diode continue:

La Figure II-6 présente le principe de fonctionnement d'un appareil de pulvérisation cathodique en mode diode continue. Le matériau cible, qui se présente sous forme d'une pastille ronde, est fixé sur la cathode par vissage ou collage. Cette cathode, refroidie par une circulation d'eau, est reliée au pôle négatif d'une alimentation haute tension. Le substrat est fixé à l'anode, située en général en face et à quelques centimètres de la cible. Cette anode est la plupart du temps reliée, avec le pôle positif de l'alimentation, à la masse.

Après avoir atteint un vide secondaire dans l'enceinte, on introduit un flux contrôlé d'argon ultrapur tout en gardant un pompage dynamique pour maintenir une circulation de gaz pur.

Lorsqu'on porte la cathode à une tension négative de quelques kV, il apparaît une décharge lumineuse entre celles-ci. Pour qu'une telle décharge soit entretenue, il faut que chaque électron primaire du plasma crée suffisamment d'ions pour libérer un électron secondaire de la cathode. L'espace entre les 2 électrodes doit donc être grand comparé au libre parcours moyen des électrons, ceci afin d'assurer une probabilité de collisions suffisante. Le plasma ne peut donc être maintenu que si la pression d'argon est suffisamment élevée (de l'ordre d'une dizaine de Pa), au détriment de l'énergie des espèces incidentes sur le substrat et de la vitesse de dépôt. Ce régime de fonctionnement est ainsi peu efficace, et entraîne l'échauffement du substrat sous l'effet d'un bombardement électronique.

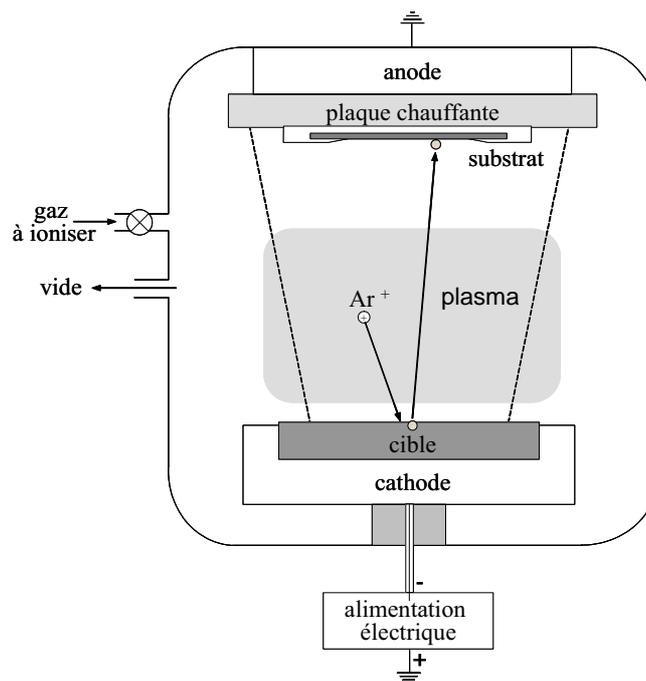


Figure II-6 : Schéma de fonctionnement de la pulvérisation cathodique en mode diode continue

Le dépôt de couches minces d'oxydes de bonne qualité fait appel à un certain nombre de variantes, qui permettent de palier aux inconvénients du mode diode continu.

II.A.1.c. La pulvérisation magnétron radio-fréquence en mode réactif :

La pulvérisation **magnétron** utilise un champ magnétique pour renforcer la décharge et permettre d'abaisser la pression de travail. Penning [Penning1936] a été le premier à proposer l'utilisation d'un champ magnétique dans un système de pulvérisation, et son utilisation s'est généralisée depuis les années 1970 [Wasa1969]. En plaçant sous la cible un aimant permanent, de manière à superposer au champ électrique un champ magnétique perpendiculaire à celui-ci, on crée un " piège à électrons " : les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, ce qui augmente considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cible. Cet effet magnétron permet ainsi d'augmenter la densité de courant ionique sur la cible et donc la vitesse de dépôt (jusqu'à 50 fois), tout en réduisant le bombardement électronique du substrat.

Dans notre cas, un champ magnétique d'environ 500 G est créé par un magnétron à cathode plane (cf. Figure II-7). Notons qu'une érosion inhomogène intervient à la surface de la cible, d'où une émission de matière non uniforme. Il convient alors d'avoir une distance cible-substrat suffisante pour conserver un dépôt uniforme.

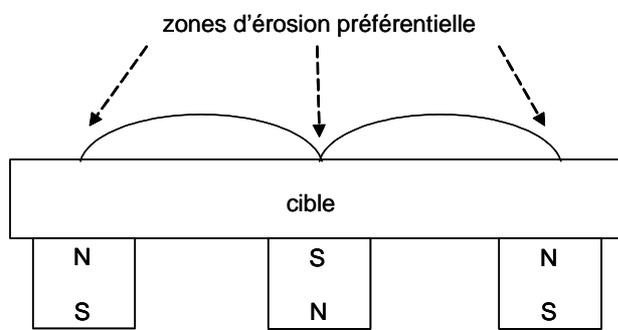


Figure II-7 : schéma d'une cathode plane avec effet magnétron.

Dans le cas de matériaux isolants, l'utilisation d'une tension continue de décharge n'est pas adaptée. En effet les charges électriques liées aux ions projectiles s'accumulent à la surface de la cible, et le champ créé par cette charge surfacique finit par repousser les ions, entraînant l'arrêt de la pulvérisation. Il est donc nécessaire d'utiliser une tension alternative, afin de neutraliser cette charge [Davidse1966], [Koenig 1970]. A la fréquence utilisée (13.56 MHz en général), les ions, du fait de leur masse, ne peuvent pas suivre les variations temporelles du potentiel haute fréquence. Les électrons du plasma, de masse beaucoup plus faible, oscillent : au cours de l'alternance positive ils sont attirés vers la cathode et neutralisent la charge positive accumulée au cours de l'alternance négative. Cette méthode permet de déposer tout type de matériau isolant : on parle de pulvérisation **RF** (pour radiofréquence) ou HF (haute fréquence).

Pour pulvériser des cibles d'oxydes comme les nôtres, il est souvent nécessaire d'introduire de l'oxygène (en plus de l'argon) pour stabiliser la composition chimique du dépôt. Ce gaz réactif permet en effet d'empêcher la réduction superficielle de la cible, de favoriser les réactions au cours du transfert, et de conserver la stoechiométrie en oxygène dans la couche. Cette pulvérisation **réactive** présente ainsi de nombreux intérêts, même si elle peut être synonyme d'abaissement de la vitesse de dépôt.

II.A.2. Les substrats : choix et préparation

Le substrat a une grande influence sur les propriétés de la couche mince. Ses caractéristiques cristallographiques déterminant souvent celles du film, son choix est primordial (cf. I.B.2.b.). Parmi les différents types de substrat, le silicium a l'avantage d'être facilement transposable à l'industrie de la microélectronique et son coût est très inférieur à celui des autres monocristaux. En le recouvrant de platine, on obtient un substrat conducteur, qui est aujourd'hui le plus couramment utilisé. Le platine a l'avantage d'être particulièrement stable chimiquement et de présenter une forte barrière de potentiel, ce qui permet ainsi de minimiser les courants de fuite du condensateur [Panda2002].

Ainsi, au cours de cette étude, nous avons principalement utilisé des substrats du type Pt(150nm)/TiO₂(30nm)/SiO₂(300nm)/Si, avec une orientation (111) du Platine, notés par la suite SiPt(111). La couche intermédiaire d'oxyde de titane permet une meilleure adhérence du Platine, et freine la diffusion de l'oxygène. Pour certaines caractérisations, nous avons également été amené à utiliser des substrats de silicium (100), de silice et de verre. Les substrats (1*1.5 cm) sont découpés dans des wafers commerciaux de plusieurs origines : l'université de Singapour et la société Inostek pour le silicium platiné, la société ACM pour le silicium. Ils sont ensuite rincés à l'acétone et séchés puis plongés dans de l'eau déionisée sous ultrasons pendant quelques minutes. Les poussières résiduelles sont enfin éliminées par des vapeurs de propanol juste avant de placer les substrats dans l'enceinte à vide. Des porte-substrats en inox ont été utilisés pour offrir la plus grande surface disponible et permettre de masquer les extrémités des substrats, ceci afin de pouvoir conserver un contact sur l'électrode inférieure. Plusieurs porte-substrats ont été réalisés, les premiers permettant le dépôt sur un seul substrat à la fois, les plus récents sur 3 substrats, tout en gardant un dépôt homogène..

II.A.3. Les cibles céramiques :

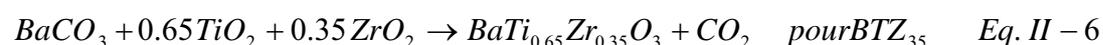
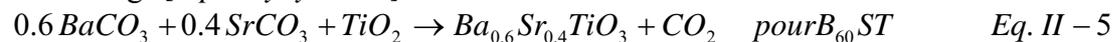
Les cibles céramiques ont été préparées par la voie solide classique, qui peut se résumer en 6 étapes principales, partant des précurseurs à l'état de poudre pour aboutir à une céramique dense de composition déterminée:

Mélange → Mise en forme → Chamottage → Broyage → Mise en forme → Frittage

Les poudres d'oxydes et de carbonates sont tout d'abord pesées dans les proportions souhaitées et mélangées de manière à obtenir une répartition homogène des précurseurs. Le mélange est réalisé en milieu alcool dans un broyeur planétaire dont les jarres et les billes sont en agate.

La " pâte " ainsi obtenue est mise à sécher dans une étuve maintenue à 80°C pendant 8 heures. Cette " pâte " séchée est ensuite tamisée à 100µm et mise en forme par pressage uniaxial. Des pastilles cylindriques (50mm de diamètre) sont pressés sous 5 tonnes pendant une minute.

La réaction chimique permettant d'obtenir la phase perovskite est obtenue au cours du chamottage [Upadhyaya2000] :



Ce traitement thermique est réalisé sous flux d'O₂ afin d'obtenir des oxydes exempts de lacunes d'oxygène. La pastille subit une perte de masse due au dégagement gazeux de CO₂ pendant la réaction chimique donnant lieu à la phase ABO₃. Les paramètres du chamottage pour une cible de B₆₀ST (identique à ceux de BaTiO₃) sont donnés sur la Figure II-8. Pour les compositions BTZ, le palier en température est légèrement différent : 1350°C pendant 4h.

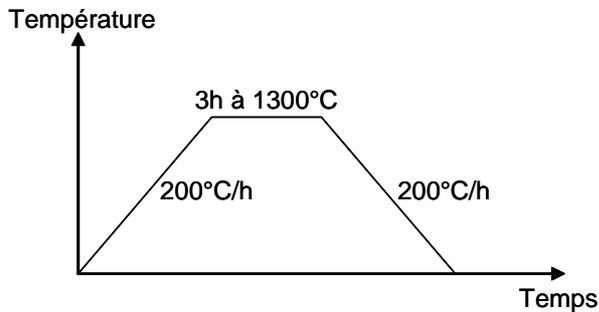


Figure II-8 : Paramètres du chamottage pour une cible de B₆₀ST.

Après ce premier traitement thermique, la chamotte est broyée et la diffraction des rayons X permet de contrôler que la réaction est bien totale : la poudre est monophasée. Le broyage, réalisé dans un broyeur en agate à boule vibrante, permet d'homogénéiser la poudre.

Un liant (l'optapix®, une cire à chaîne carbonée longue) est alors ajouté (10% en masse) à la chamotte broyée pour favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres, homogénéiser la pression et améliorer la tenue mécanique. La poudre finale est ensuite mise en forme par pressage uniaxial (5 tonnes pendant une minute), ce qui permet d'obtenir un cylindre de 50mm de diamètre, dont la compacité initiale est de l'ordre de 60%.

Enfin, le frittage permet de densifier la pastille en permettant aux grains de croître, diminuant ainsi la porosité. Le traitement thermique est réalisé sous flux d'O₂ pour éviter au maximum les défauts de stoechiométrie et les lacunes d'oxygène. Un palier intermédiaire à 650°C est respecté afin de brûler le liant, qui ne laisse ainsi aucune impureté résiduelle. Ce traitement thermique doit se faire suffisamment lentement pour éviter le fluage (déformation de la pastille). Le retrait subi par la pastille au cours du frittage est volontairement minimisé pour des raisons techniques, ce qui se traduit par une compacité de l'ordre de 80%.

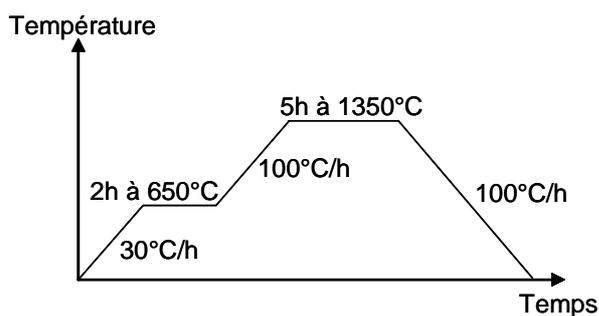


Figure II-9 : Paramètres du frittage pour une cible de B₆₀ST.

Les paramètres du frittage pour une cible de B₆₀ST (identique à ceux de BaTiO₃) sont donnés sur la Figure II-9. Pour les compositions BTZ, le palier à haute température est légèrement différent : 1400°C pendant 10h.

Toutes les cibles ainsi obtenues présentent une épaisseur d'environ 3mm, possèdent une bonne tenue mécanique, sont homogènes et de couleur blanche.

II.A.4. Les enceintes de pulvérisation utilisées :

Deux enceintes différentes permettant le dépôt de couches minces par pulvérisation magnétron radio-fréquence ont été utilisées :

- ◆ L'une de Leybold-Heraeus (bâtis 1) datant de 1985 et possédant 2 porte-cibles.
- ◆ L'autre de marque Plassys (MP 400, bâtis 2), achetée en 2002 et équipée de 4 porte-cibles (cf. Figure II-10), dont 2 orientables de manière à pouvoir effectuer des dépôts par copulvérisation.

Pour ces deux enceintes, les cibles utilisées ont un diamètre de 50mm, et les gaz utilisés (Ar et O₂) sont ultrapurs. Le vide limite atteint après une nuit de pompage est de l'ordre de 8.10^{-5} Pa pour le bâtis 1, et 1.10^{-5} Pa pour le bâtis 2. Pour chaque bâti, la polarisation peut être appliquée au substrat, de manière à effectuer un décapage ionique, qui permet de réaliser un dernier nettoyage de la surface des substrats avant dépôt. Les cibles sont ensuite prépulvérisées pendant 45 minutes afin de stabiliser le plasma dans les mêmes conditions (pression totale et partielle, puissance) que le dépôt qui suit. Parallèlement à ce nettoyage de la cible, le substrat est porté à la température souhaitée à une vitesse de 40°C/min, puis stabilisé à cette température pendant une dizaine de minutes avant de démarrer le dépôt. Celui-ci intervient lorsqu'on retire le masque qui protégeait le porte-substrat (bâtis 1), ou lorsqu'on positionne le porte-substrat en face de la zone de pulvérisation (bâtis 2).

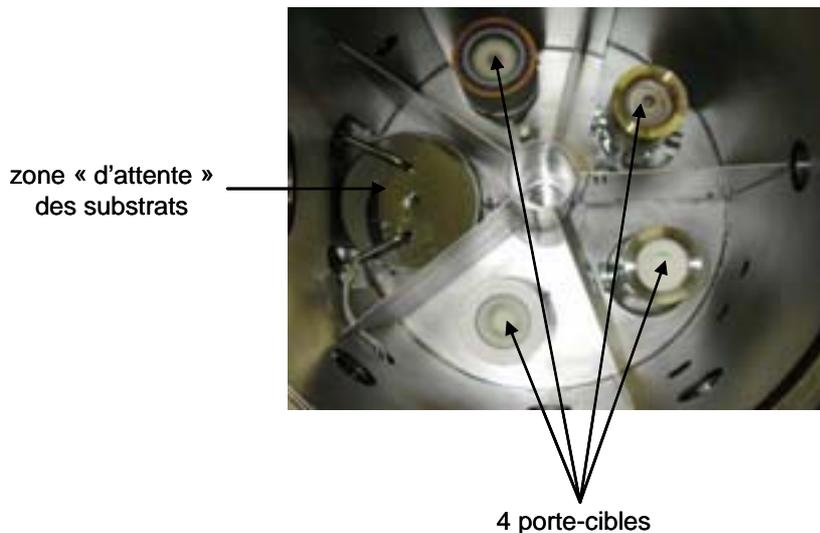


Figure II-10 : cliché de l'intérieur de l'enceinte 2, montrant les 4 porte-cibles.

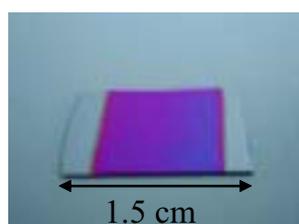


Figure II-11 : allure d'un échantillon (zone sombre : dépôt, zone brillante : électrode inférieure).

II.A.5. Les paramètres du dépôt:

Les différents paramètres de la pulvérisation influent beaucoup sur les propriétés des couches déposées. Le tableau II-1 présente les principaux paramètres ajustables, la gamme dans laquelle ils ont pu être variés et leurs effets principaux sur les propriétés des dépôts.

paramètre	pression totale (Pa)	% O ₂ (débit massique)	densité de puissance (W/cm ²)	T° substrat (°C)	durée du dépôt (h)
gamme de variation	0.5 – 10	0 - 20	1.3 - 4	T _{amb} -700	1 - 24
impact sur	- composition - vitesse de dépôt - adhérence	- composition - vitesse de dépôt	- vitesse de dépôt - énergie des espèces incidentes	- cristallinité - adhérence	- épaisseur

Tableau II-1 : Les paramètres du dépôt, leur gamme de variation et leur impact sur les propriétés du dépôt.

L'importance de ces paramètres et leurs liens avec les propriétés des couches seront détaillés par la suite en fonction des compositions étudiées.

D'autres paramètres ont aussi un rôle non négligeable :

- ◆ La distance cible-substrat intervient aussi sur la vitesse de dépôt, l'énergie des espèces incidentes et la taille de la zone d'homogénéité du dépôt.
- ◆ La vitesse et l'atmosphère de refroidissement peuvent jouer sur les contraintes et les défauts dans les couches.

II.B. Caractérisations physico-chimiques :

II.B.1. Diffraction des rayons X sur les couches minces :

De nombreuses propriétés des couches minces peuvent être analysées par diffraction des rayons X: cristallisation (ou non) du film, présence de phase(s) parasite(s), paramètre de maille, orientation et taille des grains (inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction), importance des contraintes dues au substrat (décalage et forme de ces raies). Plusieurs géométries d'analyses sont envisageables, la plus simple et la plus courante étant la géométrie Bragg-Brentano en θ - 2θ . L'échantillon bouge de θ pendant que le détecteur fait un mouvement de 2θ par rapport au faisceau incident fixe. Cette technique ne permet d'observer que les raies de diffraction correspondant aux plans atomiques parallèles au substrat (cf. Figure II-12), sans fournir d'informations sur l'orientation des grains dans l'épaisseur de la couche.

Les contrôles de routine ont été effectués pour $5 < \theta < 80^\circ$, avec un pas de 0.1° et une durée de comptage de 1s, à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips à anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Certains diffractogrammes ont été acquis de façon plus précise : pas de 0.02° et comptage de 10s (acquisition lente). Lorsqu'on veut caractériser plus

précisément une couche mince, le recours à d'autres géométries comme celle du goniomètre de texture est indispensable. Elle autorise la réalisation de figures de pôles, qui permettent de déterminer l'orientation préférentielle d'un échantillon.

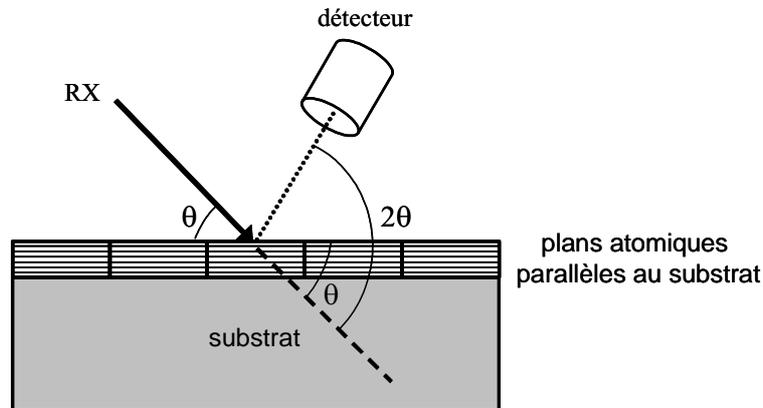


Figure II-13 : représentation de la configuration θ - 2θ pour une couche mince.

Quelques essais ont été réalisés en incidence rasante, afin de s'affranchir au maximum des raies correspondant au substrat, en particulier celle du platine (111). Ces acquisitions ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X-Pert MPD, avec un angle d'incidence de 3.5° .

Le module PROFILE du logiciel DIFFRACT-AT permet de déterminer la position, l'aire et la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction correspondant aux phases perovskites grâce à un ajustement de profil par une fonction de type pseudo-Voigt.

II.B.2. La rétrodiffusion d'ions Hélium (RBS):

C'est en 1911 que Rutherford réalisa l'expérience à la base de la technique de RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), dans le but de vérifier le modèle atomique. Il envoya un faisceau d'ions Hélium sur une feuille d'or et visualisa les particules diffusées sur un écran de ZnS.

Cette méthode d'analyse **quantitative** et **non destructive** est particulièrement adaptée à l'étude de matériaux en couches minces et multicouches, dont elle permet de déterminer les **compositions et épaisseurs**. Nous allons détailler son principe et sa mise en œuvre, car elle fait appel à un appareillage qui reste encore peu courant.

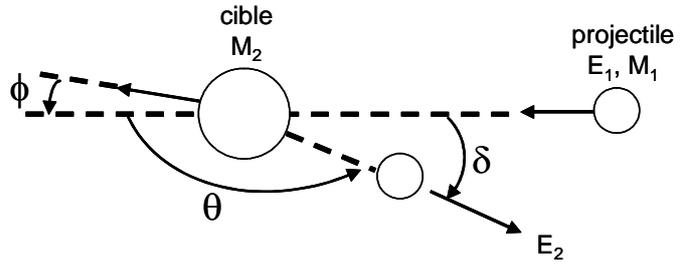
II.B.2.a. Principe :

La rétrodiffusion Rutherford consiste à bombarder le matériau à analyser par un faisceau d'ions légers de haute énergie et à réaliser une spectrométrie en énergie des ions rétrodiffusés élastiquement par la cible. Ceci permet de déterminer la composition et la répartition en profondeur des éléments présents dans l'échantillon, pour des masses supérieures ou égales à celle du bore [Chu1978], [Lieb2000].

Dans notre cas, un faisceau d'ions hélium $^4\text{He}^+$ monocinétique avec une énergie égale à 2 MeV est émis par un accélérateur du type Van de Graaff. En traversant l'échantillon, les ions projectiles perdent continuellement de l'énergie par collisions avec les électrons, mais ils changent très peu de direction. A une certaine épaisseur, un petit nombre d'entre eux subissent finalement un choc très rapproché avec un noyau atomique (interaction coulombienne), ce qui modifie totalement leur direction. Cette rétrodiffusion est régie par les

lois de la collision élastique (cf. Figure II-14) et se fait selon un angle θ (souvent proche de 180°) par rapport à la direction incidente.

Figure II-14 : Cinématique d'une diffusion élastique [Gueguan1990].

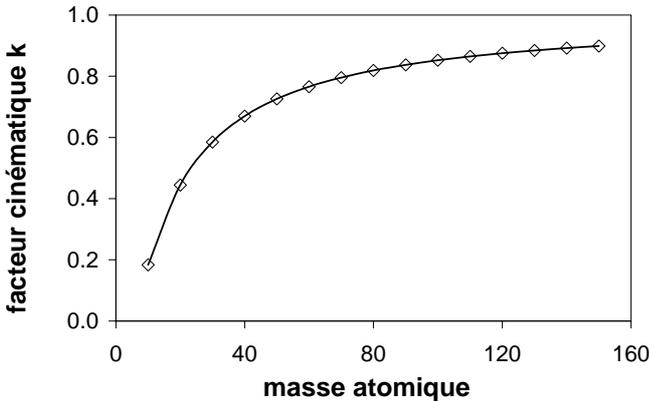


Dans leur chemin de retour à travers l'échantillon, les projectiles transfèrent encore une partie de leur énergie aux électrons des éléments de la cible. L'énergie E_2 de ces particules rétrodiffusées est proportionnelle à l'énergie incidente E_1 des ions héliums avec un facteur k ; ce facteur est dénommé facteur de rétrodiffusion, et est exprimé dans l'équation suivante :

$$k = \left[\frac{M_1}{M_1 + M_2} \cos \theta + \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \right)^2 \text{ si } \theta \approx 180^\circ \quad \text{Eq. II-7}$$

(M_1 et M_2 étant les masses, respectivement, de l'ion incident et de l'atome cible)

Ainsi, la connaissance de l'énergie incidente E_1 et la mesure de E_2 permettent la détermination de la masse M_2 des atomes de la cible.



Le facteur k est une constante (dite cinématique) pour un matériau-cible et pour un angle de détection donnés.

Son évolution avec la masse atomique de l'élément de la cible est donnée sur la Figure II-15.

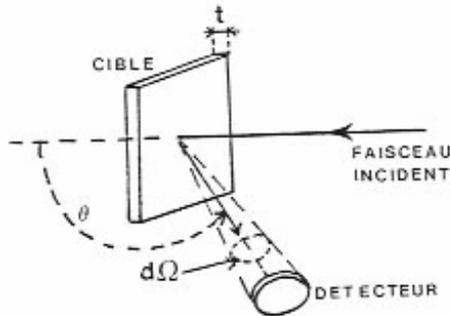
Figure II-15 : Evolution du facteur cinématique k avec la masse atomique de l'élément cible.

L'énergie E_2 dépend également de la profondeur à laquelle s'est produite la rétrodiffusion, car l'énergie incidente E_1 des ions diminue à mesure qu'ils pénètrent dans le matériau. Cette perte d'énergie est traduite par le pouvoir d'arrêt du matériau :

$$S(E) = \frac{dE_1(x)}{dx} \quad [\text{Duchamp1988}] \quad \text{Eq. II-8}$$

Par conséquent, le spectre va dépendre à la fois de la masse de l'élément cible et de la profondeur. La visualisation d'un spectre RBS correspond ainsi à un histogramme en énergie des ions rétrodiffusés. Cette technique est plus sensible aux éléments lourds, car ils donnent lieu à des énergies d'ions rétrodiffusés plus importantes. La configuration la plus favorable est celle d'impuretés lourdes dans une matrice constituée d'éléments de masse plus faible. Néanmoins, l'évolution du facteur cinématique (cf. fig II-14) montre que la sélectivité de cette méthode est meilleure pour les éléments légers d'une cible multicomposants que pour les éléments lourds.

NB : Pour arracher des atomes de la cible, l'énergie E_1 des particules incidentes doit être supérieure aux énergies de liaison de ces atomes. Cependant, afin de rester dans le domaine des collisions élastiques et d'éviter des phénomènes de résonance, cette énergie ne doit pas dépasser 3 MeV. La valeur communément retenue est alors de 2 MeV.



L'énergie des projectiles est mesurée par un détecteur à semi-conducteur (placé à un angle $\theta = 160^\circ$ dans notre cas), et c'est la résolution en énergie du détecteur qui détermine la résolution du profil en profondeur. La limite de détection en élément lourd dans un échantillon composé principalement d'éléments légers peut atteindre 0.1 % en concentration, mais la sensibilité typique de la méthode est d'environ 1%. La profondeur analysée peut varier de 3nm à 1 μ m.

Figure II-16 : Configuration géométrique de la détection des ions rétrodiffusés [Duchamp1988].

La probabilité qu'un événement de rétrodiffusion soit détecté dans l'angle solide élémentaire $d\Omega$ autour de la direction indiquée par θ est définie par la section efficace de diffusion :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{n}{Q \cdot N} \quad \text{Eq. II-9}$$

où N est la densité par unité de surface d'atomes dans l'échantillon

Q est le nombre de particules incidentes

n est les nombre de particules détectées dans un angle solide élémentaire $d\Omega$.

Dans le cas de collisions élastiques pures, avec $M_1 \ll M_2$, la section efficace s'exprime selon la formule de Rutherford :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 E_1} \right)^2 \sin^{-4}(\theta/2) \quad \text{Eq. II-10}$$

avec Z_1 : numéro atomique de la particule incidente,

Z_2 : numéro atomique de l'élément de la cible

e : charge de l'électron

θ : angle de détection

E_1 : énergie du faisceau incident

II.B.2.b. Mise en œuvre, appareillage et simulation :

Nos mesures ont été réalisées au CENBG (Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan), à l'aide d'un faisceau d'ions hélium $^4\text{He}^+$ monocinétique avec une énergie égale à 2 MeV, émis par un accélérateur de type Van de Graaff. La Figure II-17 schématise le montage expérimental et détaille la chambre d'analyse.

Considérons une couche mince d'un matériau AB d'épaisseur e , constituée des espèces atomiques A et B, de masses atomiques respectives M_A et M_B , de facteurs cinématiques k_A et k_B , sur un substrat S de masse atomique M_S et de facteur cinématique k_S , avec :

$M_A > M_B > M_S$.

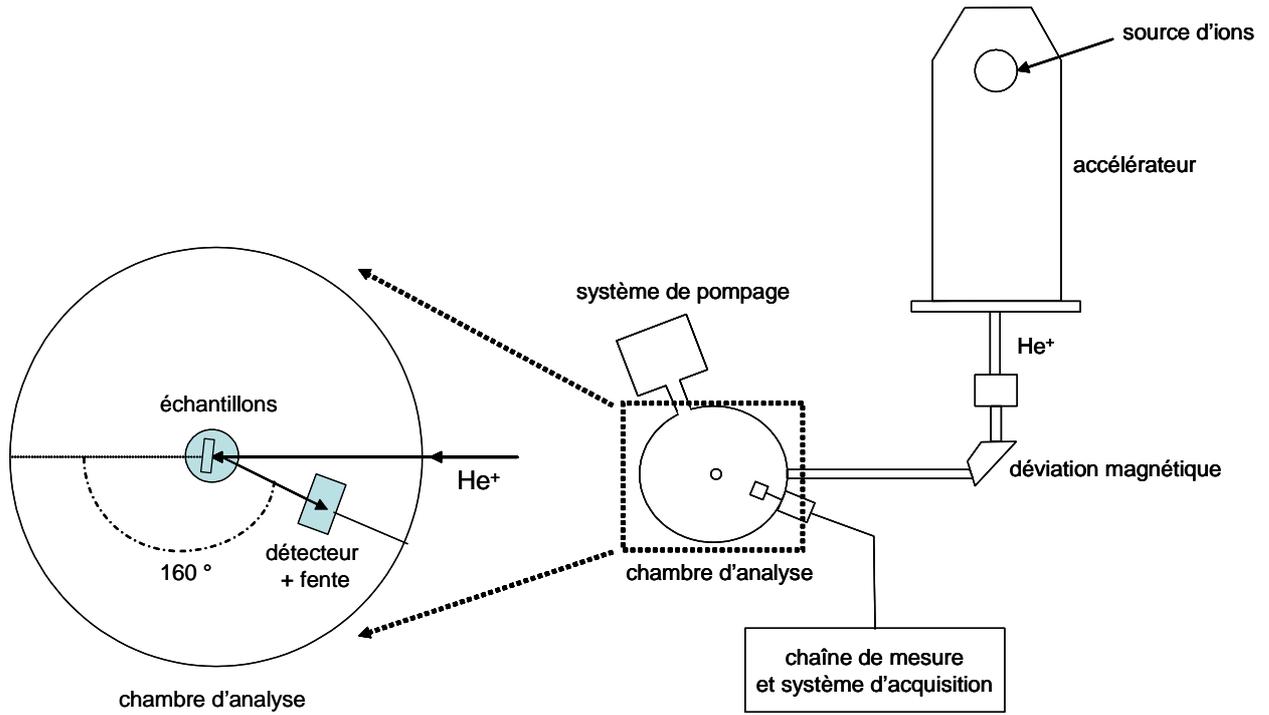


Figure II-17 : Dispositif expérimental d'analyse par RBS.

L'allure du spectre RBS d'un tel échantillon bombardé par un flux d'ions d'énergie E_1 est donnée sur la Figure II-18. Il présente des fronts de montée brusques aux énergies $E_A = k_A E_1$ et $E_B = k_B E_1$, correspondant aux éléments A et B. Si la couche était infiniment fine, ces fronts apparaîtraient sous forme de raies, mais l'épaisseur de la couche induit l'apparition de paliers ΔE derrière chacun d'eux, dont la largeur est proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Le substrat S donne le même résultat, mais décalé vers les basses énergies d'une valeur $\Delta E'$ par rapport à l'énergie $E_S = k_S E_1$. Le substrat est en effet décalé en profondeur d'une valeur e , ce qui correspond à une perte d'énergie $\Delta E'$ pour les particules rétrodiffusées, due au pouvoir d'arrêt du matériau cible.

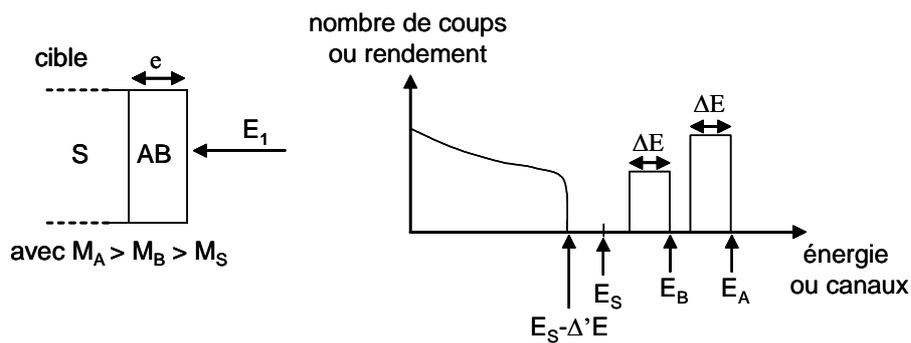


Figure II- 8 : Allure du spectre RBS pour une couche mince d'un matériau AB déposé sur un substrat S.

La hauteur de la raie correspondant à un élément est liée à la probabilité d'un événement de rétrodiffusion, et donc à la section efficace de diffusion. Ainsi, elle dépend de la concentration et du numéro atomique de l'élément cible et est inversement proportionnelle à l'énergie du faisceau incident. L'augmentation à basse énergie de la hauteur du palier correspondant au substrat est due à la perte d'énergie subie par le faisceau lorsqu'il traverse le substrat.

Ces observations expliquent pourquoi des couches déposées sur silicium platiné ne peuvent être analysées par RBS : le platine a une masse atomique nettement supérieure aux éléments de nos couches (Ba, Sr, Ti...), mais le décalage dû à l'épaisseur de la couche le fait apparaître aux mêmes énergies que les éléments analysés. C'est la raison pour laquelle toutes nos analyses ont été réalisées pour des couches déposées sur silicium seul.

Les échantillons (substrat de silicium + couche) sont fixés sur une barrette à l'aide d'un scotch carbone, puis placés dans la chambre. Le spectre obtenu sur l'écran d'acquisition représente le rendement normalisé (soit le nombre de coups) du faisceau rétrodiffusé en fonction de son énergie, celle-ci étant convertie en 1024 canaux.

Dans le cas d'un matériau cristallisé, il existe certains angles d'incidence privilégiés qui sont parallèles aux axes et aux plans principaux de cristallisation du matériau. Des particules arrivant suivant ces directions vont donc se trouver dans des canaux de faible densité atomique, et leur profondeur de pénétration sera beaucoup plus importante que celle de particules frappant la cible suivant une direction quelconque. Afin d'éviter ce phénomène (qui peut cependant avoir certains intérêts dans le cas d'une étude sur monocristaux), on veille à écarter la barrette d'un angle de 5° par rapport à la normale au faisceau. On souhaite ainsi se placer dans la configuration où le faisceau incident possède une direction quelconque par rapport au réseau cristallin. La durée d'acquisition est d'une vingtaine de minutes par échantillon, ce qui rend cette technique tout à fait compétitive en tant qu'outil de contrôle systématique.

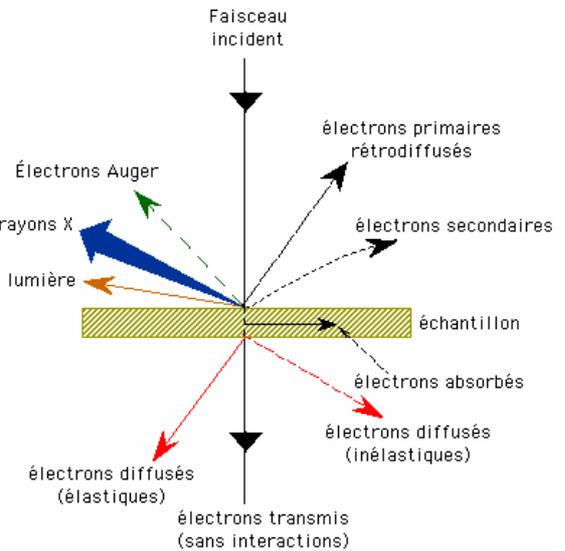
Afin de déterminer les profils en épaisseur des éléments dans l'échantillon, on réalise une simulation d'un spectre modèle à l'aide du logiciel RUMP. L'étalonnage du gain des appareils de détection est fait dans notre cas de manière à toujours observer le pic du baryum au canal 900. Pour la simulation, on établit une courbe d'étalonnage reliant l'énergie des particules rétrodiffusées (ou l'équivalent en nombre de canaux) à la masse des atomes cibles connus et choisis comme étalons. Dans notre cas, cet étalonnage est réalisé à partir des spectres d'un substrat de silicium seul, d'une feuille d'aluminium et d'une couche d'or sur silicium. La détermination de l'angle solide est possible en ajustant la simulation au spectre des substrats seuls. Le modèle est ensuite ajusté à travers des paramètres tels que la composition et l'épaisseur de la (des) couche(s). L'épaisseur est obtenue en supposant que la densité des couches est celle du matériau théorique ($0.80 \cdot 10^{23}$ atomes/cm³ pour Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃, $0.74 \cdot 10^{23}$ atomes/cm³ pour BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O₃). Les valeurs d'épaisseurs obtenues par RBS sont donc probablement légèrement sous-estimées, le taux de densification des dépôts étant forcément inférieure à l'unité. Le faisceau ayant une taille de l'ordre de quelques mm², la composition chimique déduite des spectres RBS correspond à une valeur moyenne dans le volume défini par cette surface.

II.B.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et Microsonde de Castaing :

La **microscopie à balayage** permet d'analyser la morphologie et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. Dans notre cas, l'observation des couches minces par la tranche a permis de déterminer leur épaisseur et d'observer leur morphologie. Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (cf. Figure II-19) [*www.mssmat*]. De nombreux phénomènes secondaires sont en effet générés dans un certain volume d'interaction sous l'effet du bombardement électronique, et la microscopie électronique à balayage met à profit essentiellement 2 d'entre eux :

- ◆ L'émission d'électrons secondaires, libérés par des atomes de l'échantillon sous l'effet du bombardement électronique. Cette émission de faible énergie renseigne essentiellement sur la topographie de surface.
- ◆ L'émission d'électrons rétrodiffusés, appartenant au faisceau incident et ayant subi un ou plusieurs chocs avec les atomes de l'échantillon. Cette émission d'énergie assez proche de celle du faisceau incident peut provenir d'une plus grande profondeur et permet d'obtenir un contraste chimique de l'échantillon.

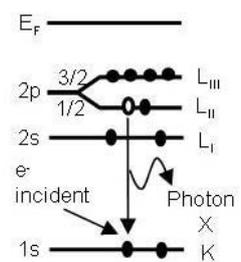
Figure II-19 : Les diverses radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et l'échantillon.



Pour pouvoir observer une couche mince par la tranche, celle-ci doit être clivée puis collée contre un porte-échantillon à l'aide d'un scotch conducteur, de manière à ce que sa tranche pointe dans la direction de la source d'électrons. Les images sont obtenues à l'aide d'un microscope JEOL 6360A, sous des tensions accélératrices de 10 à 15 kV et pour des grossissements de 20000 à 50000 fois.

La microsonde de Castaing, permet une analyse élémentaire qualitative et quantitative dans un volume de l'ordre du μm^3 , avec une limite de détection de l'ordre de 100ppm. Elle est basée sur l'analyse du rayonnement X émis par une cible soumise à un bombardement électronique (cf. Figure II-20)

Figure II-20 : Processus de désexcitation générant des photons X [Childs1995].



Nos analyses quantitatives ont été réalisées par spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (ou WDS pour Wavelength Dispersive Spectroscopy) à l'aide d'une microsonde Cameca SX 100, en faisant référence à des témoins (céramiques enrobées et polies de compositions connues et semblables aux couches analysées). La composition de nos échantillons déposés sur silicium ou silicium platiné est déterminée à l'aide d'un logiciel d'analyse des couches minces. Seules les couches déposées sur silicium platiné et contenant du zirconium ne peuvent être analysées car les raies du platine et du zirconium sont trop proches. Cette technique nous a permis de confirmer les résultats obtenus par rétrodiffusion d'ions (RBS).

II.B.4. Microscopie à Force Atomique :

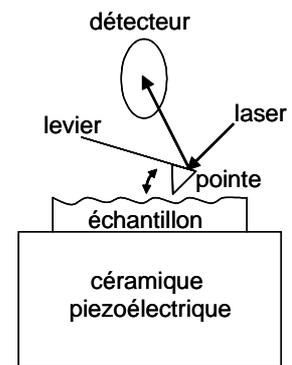
La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de choix pour l'étude de l'état de surface des couches minces, aussi bien de polymères [Fukuma2000] que d'oxydes ferroélectriques [Landau2000], [Tybell2002]. Inventé en 1986 par Binnig, Quate et Gerber [Binnig1986] en s'inspirant de travaux antérieurs sur le microscope à effet tunnel [Binnig1982], cette technique consiste à balayer la surface d'un échantillon avec une pointe fine, longue de quelques microns et dont le rayon de courbure peut atteindre des tailles de l'ordre de 5nm. Cette pointe est située au bout d'un levier ("cantilever") d'une centaine de microns de long (cf. Figure II-21), qui fait office de ressort.

Quand le système détecte un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique (PZT, situé sous l'échantillon) pour conserver une force constante, et mesurer ainsi la topographie de la surface. La force qui apparaît entre la pointe et la surface de l'échantillon détermine la déflexion du levier. La lecture de cette déflexion s'effectue par la mesure de la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du levier.

Plusieurs modes d'analyses sont possibles : le mode contact (la pointe touche la surface), le mode tapping (la pointe vibre à une fréquence donnée et touche la surface par intermittence) et le mode non contact (la pointe ne touche pas l'échantillon).

Figure II-21 :

Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique.



Nos analyses ont été effectuées à l'aide d'un microscope Digital Instruments Dimension 3100 utilisé en mode tapping, avec une fréquence de résonance de la pointe aux alentours de 260 kHz. Une pointe en silicium est attachée à l'extrémité du cantilever et balaie la surface à analyser (typiquement 1x1µm), ce qui permet d'accéder à des valeurs telles que la rugosité RMS ("root mean square") de la couche mince :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{moy})^2}{N}} \quad \text{Eq. II-11}$$

avec :

Z_{moy} : valeur moyenne de la hauteur Z dans la zone étudiée,

Z_i : valeur de Z au point i

N: nombre de points dans la zone étudiée.

II.C. Mesures diélectriques :

II.C.1. Généralités sur les mesures diélectriques :

II.C.1.a. Définitions :

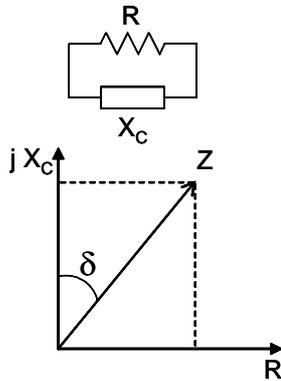
Une couche mince est modélisable par un circuit RLC, dont la réponse à l'application d'un champ électrique alternatif f de fréquence f est mesurée par l'impédance notée Z . L'impédance d'un échantillon (en Ω) traduit son opposition au passage d'un courant alternatif [Honda1989]. Cette quantité complexe s'écrit : $Z = R + j.X$ Eq. II-12

où R est la résistance et X la réactance de l'échantillon.

La réactance traduit à la fois les caractères inductif et capacitif et vaut :

$$X = X_L + X_C = 2\pi.f.L + \frac{1}{2\pi.f.C} \quad \text{Eq. II-13}$$

où L et C sont respectivement l'inductance et la capacité de l'échantillon. Habituellement, on néglige l'inductance de l'échantillon, et on assimile l'échantillon à un circuit RC parallèle.



Les projections R et X_C de l'impédance sur les axes réel et imaginaire (cf. Figure II-23) permettent de déterminer la capacité C et les pertes diélectriques $\tan \delta$ de l'échantillon :

$$\tan \delta = \frac{R}{X} \quad \text{et} \quad C = \frac{X}{2\pi.f.(R^2 + X^2)} \quad \text{Eq. II-14}$$

Figure II-23 : Modélisation d'un échantillon et représentation du vecteur complexe Z dans un diagramme d'impédance.

En effet, une couche mince d'un matériau diélectrique n'est jamais purement capacitive, et l'écart par rapport à une réactance pure est donné par $\tan \delta$, qui traduit les pertes diélectriques dans l'échantillon.

Un facteur de mérite K (sans unité) est fréquemment utilisé comme critère de qualité des dispositifs accordables :

$$K = \frac{\text{accordabilité}}{\tan \delta} \quad \text{Eq. II-15}$$

Ce facteur est défini pour une valeur de température, de champ électrique et de fréquence.

La détermination de ces paramètres (permittivité, pertes diélectriques et accordabilité) pour une couche mince nécessite en général un dépôt d'électrode à sa surface.

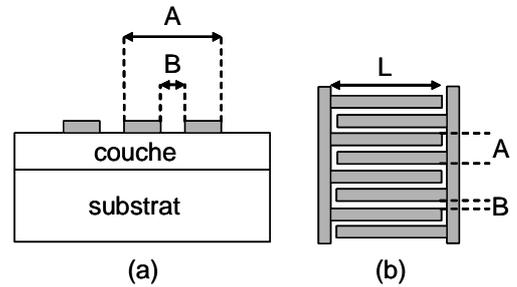
II.C.1.b. L'électrode supérieure :

Différentes géométries d'électrode supérieure sont possibles :

- ♦ la géométrie coplanaire (ou interdigitée), qui fait appel à des techniques de lithographie et gravure (cf. Figure II-24). Dans ce cas, la mesure de la capacité C ne nécessite pas d'électrode inférieure et la détermination de la permittivité fait appel à une équation du type :

$$\varepsilon = \frac{\pi.C}{\varepsilon_0.L.\cosh\left(\frac{B}{A}\right)} \quad [Hasegawa2003] \quad \text{Eq. II-16}$$

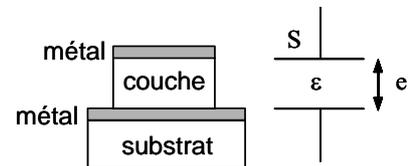
Figure II-24 : Représentation schématique d'une structure d'électrodes interdigitées (d'après [Zhu2002]) : (a) coupe transversale et (b) vue de dessus.



◆ la géométrie du condensateur plan, qui correspond à une structure métal/isolant/métal (cf. Figure II-25), pour laquelle la permittivité réelle vaut :

$$\varepsilon = \frac{C.e}{\varepsilon_0.S} \quad \text{Eq. II-17}$$

Figure II-25 : Représentation schématique d'une structure d'électrodes planaires.



Différents matériaux d'électrode supérieure peuvent être utilisés, les plus courants étant l'or, l'aluminium et surtout le platine. De nombreuses publications récentes montrent l'importance de la nature de l'électrode supérieure et de ses conditions de dépôt. Hwang a ainsi montré que la dépendance de la permittivité de couches de $(\text{Ba}_{0.56}\text{Sr}_{0.44})\text{TiO}_3$ avec l'épaisseur de celle-ci n'est pas la même pour des électrodes de platine ou de SrRuO_3 , dans une géométrie coplanaire [Hwang2002]. Vilquin et al [Vilquin2002] ont de leur côté montré que pour leurs films de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_3$, la densité de puissance et la composition du plasma lors du dépôt de l'électrode supérieure de platine ont un impact sur le cycle d'hystérésis obtenu. Enfin, Im et al [Im2000] ont optimisé les propriétés diélectriques de couches de $(\text{Ba}_{0.44}\text{Sr}_{0.56})\text{TiO}_3$ en nettoyant leur surface par recuit in-situ sous oxygène avant le dépôt d'électrodes supérieures de platine à chaud.

II.C.1.c. Méthodes de mesures en fréquence :

Nous avons au chapitre précédent les différentes applications visées des couches minces ferroélectriques. Les fréquences d'utilisation étant désormais de l'ordre de quelques GHz dans le domaine des télécommunications, il est important de connaître la réponse diélectrique des échantillons dans une large gamme de fréquences. Trois méthodes sont alors principalement utilisées :

- ◆ Des mesures d'impédance basses fréquences (du Hz à quelques 10MHz).
- ◆ Des mesures en cavité résonante à hautes fréquences (jusqu'à quelques 10GHz).
- ◆ Des mesures de réflexion ou de transmission à hautes fréquences (idem).

La première méthode, qui peut être employée avec les deux géométries d'électrode supérieures précitées, est de loin la plus répandue, car elle fait appel à un appareillage et une procédure simples. C'est celle qui a été retenue au cours de cette étude, et sera détaillée par la suite.

Les mesures en cavité résonante permettent d'atteindre des fréquences nettement plus élevées, sans avoir besoin d'électrodes [Liebus2003]. La présence de l'échantillon dans une cavité

soumise à une onde électromagnétique provoque l'apparition d'une résonance à une fréquence dont la valeur permet de déterminer la permittivité de la couche. Cette valeur de permittivité n'est alors valable qu'à la fréquence de résonance et seule une modification de la géométrie de la cavité ou de celle de l'échantillon permet d'atteindre d'autres fréquences.

Les méthodes de réflexion ou de transmission consistent à évaluer les coefficients complexes de réflexion S_{11} [Kirchoefer1998] ou de transmission S_{21} [Carroll1993] d'une onde électromagnétique appliquée sur une couche mince. Elles font généralement appel à une géométrie d'électrodes interdigitées et à un traitement informatique pour extraire les valeurs de permittivité, et permettent de balayer une gamme de fréquences élevées.

Nous ne disposons pas au laboratoire de l'appareillage adéquat pour mettre en œuvre les mesures à hautes fréquences sur couches minces. Cependant, des mesures de permittivité à haute fréquence ont été expérimentées au laboratoire de Physique des Interactions Ondes-Matière de Bordeaux (PIOM) par capteur coaxial dans la gamme de 1 à 5 GHz (mesure large bande). L'onde générée par un analyseur de réseaux HP 8510C se propage dans un câble coaxial et est réfléchi par la couche plaquée contre l'extrémité d'une cellule à effet de bout. L'analyseur mesure le module et le déphasage de l'onde réfléchi par l'échantillon dans le plan du connecteur et un algorithme itératif doit alors donner accès à sa permittivité. Dans notre cas, des couches sans électrode supérieure ont été testées, car nous ne maîtrisons pas les techniques de lithographie et gravure nécessaires au dépôt d'électrodes interdigitées. Ces essais n'ont malheureusement pas été concluants, l'algorithme ainsi que la procédure de test n'étant pas adaptés à des couches minces.

Une autre méthode, la spectroscopie terahertz en transmission (présentée en annexes) a également été utilisée ponctuellement pour estimer les propriétés diélectriques de nos échantillons à très hautes fréquences.

II.C.2. Mesures diélectriques à température ambiante :

C'est la structure condensateur plan, technologiquement plus simple, qui a été retenue dans notre cas, en déposant des plots de platine par pulvérisation à travers un masque en inox.

Du fait de la présence de joints de grains et d'autres défauts dans nos couches, des courts-circuits peuvent intervenir entre les 2 électrodes, ceci étant d'autant plus probable que la taille des plots est grande.

Des masques présentant des trous circulaires de petite taille ont donc été fabriqués par laser (société Lorton et Plateforme Aquitaine Laser). Deux diamètres de trous ont été retenus : $\phi = 300\mu\text{m}$ et $\phi = 600\mu\text{m}$, et chaque masque est constitué d'une douzaine de ces trous. Les masques sont déposés sur un porte-substrat permettant d'accueillir trois échantillons. Chacun des échantillons est plaqué contre un masque avec un poids afin d'éviter que le dépôt de plots ne pâtisse d'un effet de bord qui modifierait leur surface.

Après pompage de l'enceinte jusqu'à environ 5.10^{-7} Pa, les échantillons sont soumis à un décapage ionique sous 0.5 Pa d'argon pendant 5min à 0.15 W/cm^2 de manière à nettoyer leur surface avant le dépôt d'électrode. Celles-ci sont déposées à froid, à partir d'une cible en platine pulvérisée sous 0.5 Pa d'argon pendant une dizaine de minute à 2.5 W/cm^2 , de manière à obtenir des électrodes d'environ 150nm d'épaisseur (déterminée par profilométrie mécanique). Leur surface exacte est ensuite déterminée à l'aide d'un microscope optique. Des essais de dépôt de platine à chaud n'ont pas donné dans notre cas de meilleurs résultats, et ont endommagé les masques.

Nous verrons par contre par la suite qu'un recuit de l'empilement complet (substrat+couche+plots supérieurs) a un effet positif sur les propriétés des dépôts.

Un pont (ou analyseur) d'impédance HP 4194 A nous a permis de déterminer les caractéristiques diélectriques de nos échantillons en fonction de la fréquence et du champ électrique appliqué. Cet appareil est relié à un montage de mesures sous pointes (Prober PM5 de Süss Microtec, pointes en tungstène de rayon $20\mu\text{m}$). La connexion 4 fils est réalisée à l'aide de câbles coaxiaux de type BNC (British Naval Connector), qui permettent de s'affranchir des signaux parasites grâce à leur blindage (cf. Figure II-26).

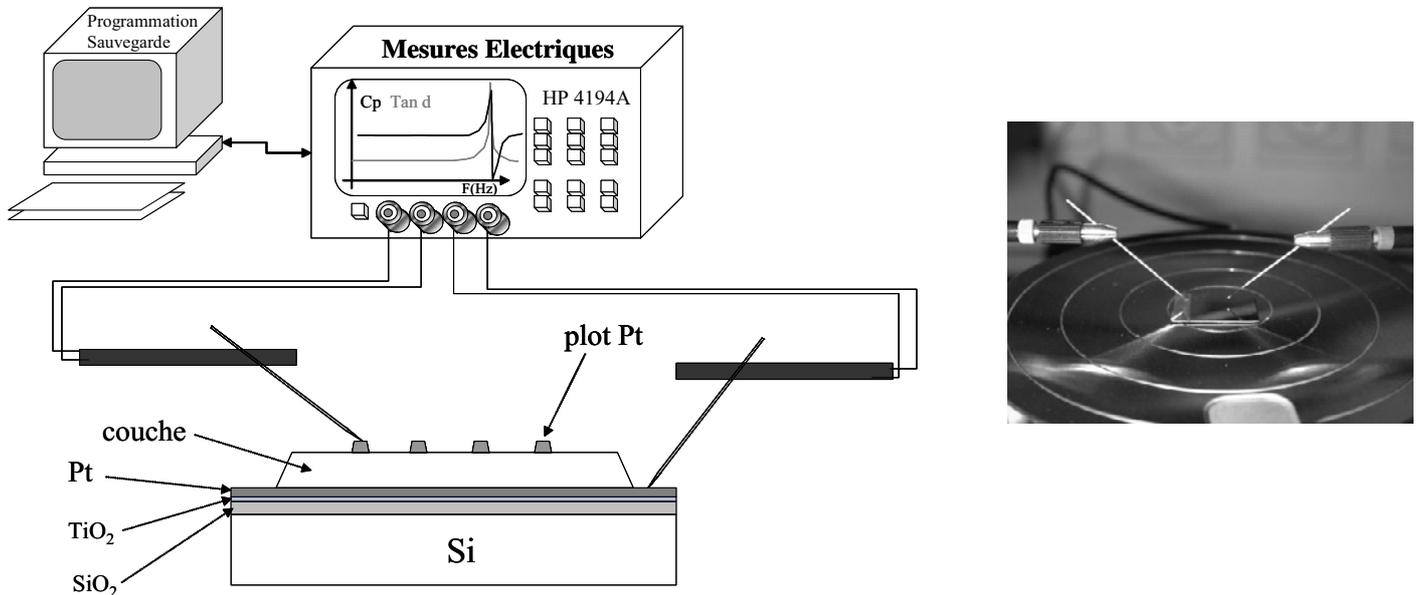


Figure II-26 : Schéma de l'appareillage de mesures sous pointes à température ambiante et cliché montrant les pointes sur une couche.

Remarque : Les premiers essais de mesures électriques ont été réalisés en reliant le pont HP 4194 A à un appareil de mesures sous pointes développé au cours de ce travail. Le montage est réalisé à partir de deux pointes à ressort en laiton, reliées par des fils blindés à des bras articulés posés sur un bâti. Ce montage artisanal initial a permis d'obtenir des mesures satisfaisantes et cohérentes avec celles obtenues ensuite avec le montage commercial PM5.

Pour nos mesures en fréquence, la couche à étudier est soumise à un champ électrique alternatif d'amplitude 0.5 V et sa réponse est enregistrée de 100Hz à 15MHz. Les mesures d'accordabilité en fonction du champ électrique statique sont réalisées dans la gamme de -40 à +40 V, en général à 100kHz.

Toutes nos mesures électriques ont été réalisées pour des couches déposées sur silicium platiné et recouvertes d'électrodes de platine. Les valeurs de permittivité et de pertes sont données en moyennant celles obtenues sur tous les plots (une douzaine en général), ce qui permet d'estimer l'écart type sur ces valeurs à moins de 10%. Les valeurs d'accordabilité sont celles obtenues sur un plot à 100kHz, des mesures préliminaires nous ayant montré que la variation de permittivité sous champ électrique ne dépend pas du plot, et très peu de la fréquence dans la gamme étudiée.

La Figure II-27 montre l'évolution typique de la capacité et des pertes diélectriques d'une couche mince de 100Hz à 15MHz : ces deux grandeurs évoluent peu avec la fréquence jusqu'à l'apparition d'une résonance vers quelques MHz.

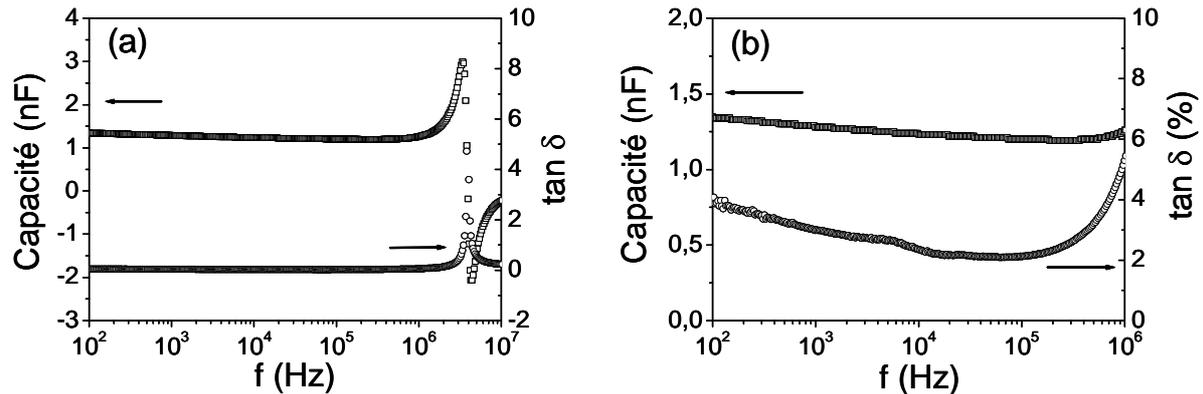


Figure II-27 : Mesures basses fréquences typiques de la capacité et des pertes diélectriques d'une couche mince montrant la résonance de bout de gamme (a). Zoom montrant l'évolution de la capacité et des pertes en fréquence (b).

La connectique introduit en effet une résistance R et une inductance L qui s'ajoutent à la capacité C de l'échantillon testé : le circuit RLC ainsi formé résonne à une fréquence d'autant plus élevée que la capacité de l'échantillon est faible. Dans notre cas, l'impact de cette résonance parasite peut être négligé à condition de se placer à des fréquences suffisamment éloignées d'elle. C'est la raison pour laquelle les caractéristiques diélectriques données par la suite ont toutes été obtenues à 100kHz (sauf mention spéciale).

Les données enregistrées par le pont d'impédance (401 points répartis selon une progression logarithmique pour les mesures en fréquence, et linéaire pour les mesures en champ) sont enregistrées grâce au programme *Acquisi* développé par C. Huber [Huber2003].

Les mesures de courant de fuite en fonction de la tension continue sont réalisées à l'aide d'un Keithley 236, par pas de 1V. L'acquisition est faite manuellement après stabilisation du courant au bout d'une minute.

II.C.3. Mesures en fonction de la température :

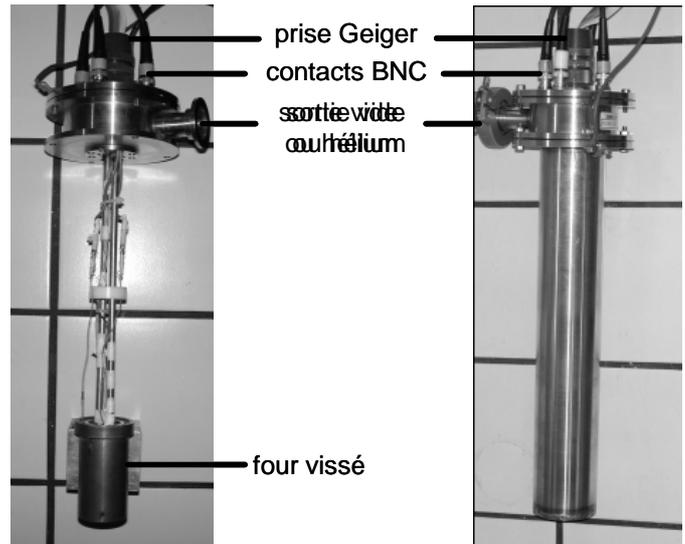
II.C.3.a. Mise en oeuvre :

II.C.3.a.i. La cellule :

L'influence de la température sur les propriétés des couches minces a été étudiée à l'aide d'une cellule de mesure (cf. Figures II-28 et II-29) développée au laboratoire de physique de l'université de Dijon, qui permet de réguler précisément la température au niveau de l'échantillon. L'enroulement chauffant est en effet situé à l'intérieur de la cellule de mesure et se visse sur un cylindre de laiton qui porte l'échantillon. Le contact thermique entre le four et l'échantillon est donc métallique. Deux capteurs de température (sondes platine Pt 100) sont situés dans le cylindre en laiton, l'un servant à la régulation du four, l'autre à la lecture de température au plus près de l'échantillon. Une fois refermée, la cellule est étanche et peut être placée sous vide (raccordement à une pompe sans huile à l'aide d'un tombac) ou sous hélium. L'ensemble est placé dans un dewar qui peut être rempli d'azote liquide : les mesures peuvent être réalisées de 80 à 440 K.

Figure II-28 : photos de la cellule de mesures en température.

Les 4 câbles BNC reliant le pont d'impédance à la cellule se poursuivent à l'intérieur de celle-ci par des câbles coaxiaux qui sont blindés jusqu'au plus près de l'échantillon, leurs blindages externes étant raccordés au niveau de l'échantillon.



II.C.3.a.ii. Les contacts :

Les connections entre la couche mince et les électrodes de la cellule se font de la manière suivante (cf. Figure II-29) :

- ◆ Le contact inférieur est réalisé à l'aide d'un plot de laque d'argent qui connecte la couche de platine du substrat à une des électrodes de la cellule.
- ◆ Le contact supérieur est réalisé à l'aide d'un fil d'argent ($\phi = 100 \mu\text{m}$) collé à la laque d'argent sur un des plots ($\phi = 600 \mu\text{m}$) et soudé à l'autre électrode de la cellule. Le dépôt de laque d'argent sur un plot est effectué sous une loupe binoculaire, et sa surface ne doit si possible pas dépasser celle du plot sous peine de modifier la valeur de la capacité de l'échantillon.

Pour chaque échantillon, avant le premier cycle de mesure en température, un recuit des contacts est réalisé sous vide à 440K pendant 30 minutes, afin de stabiliser complètement la laque d'argent.

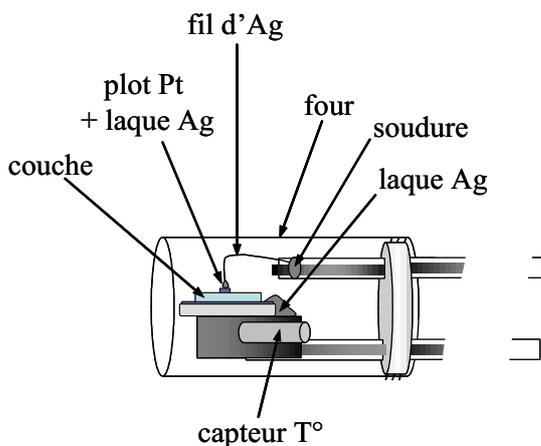


Figure II-29 : Cellule de mesures en température sur couches minces : description des contacts électriques au niveau de l'échantillon.

II.C.3.a.iii. L'appareillage :

La régulation thermique est assurée par un contrôleur LakeShore DRC-93CA, et deux vitesses de rampe ont été utilisées : 0.5 K/min et 1 K/min. Un multimètre Keithley 195 A permet l'acquisition de la température au niveau de l'échantillon. Les données électriques sont mesurées par un pont d'impédance HP 4192 A et récupérées avec la mesure de température grâce au programme *Dataq* développé par M. Maglione.

Nos études en température ont été effectuées en mesurant la réponse diélectrique à différentes fréquences fixées (le pont utilisé permettant de balayer de 5Hz à 13 MHz), avec ou sans champ électrique (la tension maximale délivrée par le pont étant de 35V).

II.C.3.b. Mesures pyroélectriques :

Les mesures de capacité et pertes diélectriques ne permettant pas forcément de conclure sur l'existence d'une phase ferroélectrique en couche mince, des mesures pyroélectriques ont été réalisées sur certains de nos échantillons. Tout matériau ferroélectrique est en effet par définition également pyroélectrique (cf. chap. I) : il possède une polarisation électrique spontanée qui dépend de la température.

Pour mesurer le courant pyroélectrique, l'échantillon (dans la même géométrie que précédemment) est d'abord polarisé à haute température (au-dessus de la température de transition attendue) à l'aide d'une source DC Keithley 236 puis refroidi sous champ. On le court-circuite ensuite pour neutraliser les charges accumulées aux interfaces. Puis l'échantillon est réchauffé sans champ et sa réponse pyroélectrique est mesurée par le même Keithley, dont la précision est de l'ordre de 1pA.

Le courant pyroélectrique s'écrit $i_{pyro} = p.S.\frac{dT}{dt}$ Eq. II-18

avec :

p : coefficient pyroélectrique du matériau (en C.m⁻².K⁻¹)

S : surface du contact métallique (m²)

$\frac{dT}{dt}$: vitesse de rampe thermique (K.s⁻¹)

Le coefficient pyroélectrique possède une valeur bien définie pour un cristal monodomaine sans défaut.

II.D. Références bibliographiques :

- [Aguavives1999] : F. Aguavives, “Dépôt de films minces de Pb(Zr,Ti)O₃ par pulvérisation cathodique RF magnétron. Etude corrélée du plasma et des propriétés physiques des films déposés”, *Thèse*, Université Paris XI Orsay, **1999**.
- [Binnig1982]: G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber et E. Weibel, “Surface studies by scanning tunneling microscope”, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1), p. 57-61, **1982**.
- [Binnig1986]: G. Binnig, C.F. Quate et C. Gerber, “Atomic Force Microscope”, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 9, p. 930-933, **1986**.
- [Carroll1993]: K.R. Carroll, J.M. Pond, D.B. Chrisey, J.S. Horwitz, R.E. Leuchtner et K.S. Grabowski, “Microwave measurements of the dielectric constant of Sr_{0.5}Ba_{0.5}TiO₃ ferroelectric thin films”, *Appl. Phys. Lett.* **62** (15), p. 1845-1847, **1993**.
- [Childs1995]: K.D. Childs, B.A. Carlson, L.A. La Vanier, J.F. Moulder, D.F. Paul et W.F. Stickle, “Handbook of Auger Electron Spectroscopy”, 3rd Edition Physical Electronics, **1995**.
- [Chu1978]: W.K. Chu, J.W. Mayer et M.A. Nicolet, “Backscattering Spectrometry”, Academic Press, New York, **1978**.
- [Coburn1975] : J.W. Coburn, E.W. Eckstein et E. Kay, “A mass spectrometry study of neutral-sputtered species in a rf glow discharge sputtering system”, *J. Vac. Sci. Technol.* **12** (1), p. 151-154, **1975**.
- [Davidse1966]: P.D. Davidse et L.I. Maissel, *J. Appl. Phys.* **37**, p. 574, **1966**.
- [Duchamp1988]: G. Duchamp, “Contribution à l’étude des assemblages hybrides de puissance, application aux joints collés”, *Thèse*, Université Bordeaux 1, **1988**.
- [Fukuma2000]: T. Fukuma, K. Kobayashi, T. Horiuchi, H. Yamada et K. Matsushige, “Nanometer-scale characterization of ferroelectric polymer thin films by variable-temperature atomic force microscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (6B), part 1, p. 3830-3833, **2000**.
- [Grove1853] : W.R. Grove, “On some anomalous cases of electrical decomposition”, *Phil. Mag.* **5**, p. 203-209, **1853**.
- [Guegan1990] : H. Guegan, “Les analyses nucléaires, application à la passivation des composants III-V”, *Thèse*, Université Bordeaux 1, **1990**.
- [Hasegawa2003]: T. Hasegawa, S.I. Mori, Y. Yamada et K. Tanaka, “Giant photo-induced dielectricity in SrTiO₃”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (1), p. 41-44, **2003**.
- [Honda1989]: M. Honda, “The Impedance measurement handbook”, Yokogawa-Hewlett-Packard, **1989**.
- [Huber2003]: C. Huber, “Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences”, *Thèse*, Université Bordeaux 1, **2003**.
- [Hwang2002]: C.S. Hwang, “Thickness-dependent dielectric constants of (Ba,Sr)TiO₃ thin films with Pt or conducting oxide electrodes”, *J. Appl. Phys.* **92** (1), p. 432-437, **2002**.
- [Im2000]: J. Im, S.K. Streiffer et O. Auciello, A.R. Krauss, “(Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} interface contamination and its effect on electrical properties”, *Appl. Phys. Lett.* **77** (16), p. 2593-2595, **2000**.
- [Kirchoefer1998]: S.W. Kirchoefer, J.M. Pond, A.C. Carter, W. Wang, K.K. Agarwal et al., “Microwave properties of Sr_{0.5}Ba_{0.5}TiO₃ thin film interdigitated capacitors”, *Microwave Opt. Technol. Lett.* **18**, p. 168-171, **1998**.
- [Koenig1970]: H.R. Koenig et L.I. Maissel, “Application of RF discharges to sputtering”, *IBM J. Res. Develop.* **14** (2), p. 168-171, **1970**.
- [Landau2000] : S.A. Landau, N. Junghans, P-A. Xeiss, B.O. Kobelsen et al., “Scanning probe microscopy, a tool for the investigation of high-k materials”, *Appl. Surf. Sci.* **157**, p. 387-392, **2000**.
- [Lieb2000]: K-P. Lieb, “Thin film analysis via accelerator-based nuclear methods”, *Thin Solid Films* **380**, p. 269-275, **2000**.
- [Liebus2003]: S. Liebus, A. Boule, F. Cosset, C.G.D. Bin, R. Guinebretiere et al., “Microstructural and microwave characterizations of pulsed laser ablated barium and strontium titanate thin films”, *Ferroelectrics* **288**, p. 49-57, **2003**.
- [Manaud2000]: J.P. Manaud, “Traitement des surfaces-PVD”, fascicule technique ICMCB, **2000**.
- [Morito2000]: K. Morito, T. Suzuki, S. Sekiguchi, H. Okushi, M. Fujimoto, “Electrical characterization of SrTiO₃ thin films grown on Nb-doped SrTiO₃ single crystals”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (1), part 1, p.166-171, **2000**.
- [Mort1986] : J. Mort et F. Jansen, “Plasma deposited thin films”, CRC Press, **1986**.
- [Panda2002] : B. Panda, C.B. Samantaray, A. Dhar, S.K. Ray et D. Bhattacharya, “Electrical properties of r.f. magnetron sputtered Ba_xSr_{1-x}TiO₃ films on multi-layered bottom electrodes for high-density memory application”, *J. Mater. Sci. Mater. El.* **13**, p. 263-268, **2002**.

- [**Pedoussat1999**] : C. Pedoussat, “Modélisation auto-cohérente de la pulvérisation cathodique dans les décharges luminescentes basse pression”, *Thèse*, Université Toulouse III, **1999**.
- [**Penning1936**] : F.M. Penning, brevet U.S. 2146025, **1936**.
- [**Pointu1998**] : A.M. Pointu, J. Perrin et J. Jolly, “Plasmas froids de décharge. Propriétés électriques”, *Techniques de l’Ingénieur*, D 2830, **1998**.
- [**Richardt1994**] : A. Richardt et A-M. Durand, “Le vide : les couches minces, les couches dures”, Ed. In Fine, Paris, **1994**.
- [**Sigmund1969**] : P. Sigmund, “Theory of Sputtering. I. Sputtering of amorphous and polycrystalline targets”, *Phys. Rev.* **184** (2), p. 383-416, **1969**.
- [**Tybell2002**] : T. Tybell, P. Paruch, T. Giamarchi et J-M. Triscone, “Domain wall creep in epitaxial ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films”, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 097601, **2002**.
- [**Upadhyaya2000**] : G.S. Upadhyaya, “Sintered Metallic and Ceramic Materials”, Ed. J. Wiley & Sons, Chichester, **2000**.
- [**Vilquin2002**] : B. Vilquin, G. Le Rhun, R. Bouregba, G. Poullain et H. Murray, “Effect of in-situ bottom electrode deposition and of Pt top electrode preparation on PZT thin films properties”, *Appl. Surf. Sci.* **195**, p. 63-73, **2002**.
- [**Wasa1969**] : K.Wasa et S. Hayakawa, “Low pressure sputtering system of the magnetron type”, *Rev. Sci. Instrum.* **40** (5), p.693-697, **1969**.
- [**Wehner1956**] : G.K. Wehner, “Controlled Sputtering of metals by low-energy Hg ions”, *Phys. Rev.* **102**, 3, p. 690-704, **1956**.
- [**www.mssmat**] : <http://www.mssmat.ecp.fr/materiaux/meb/meb.html#e-2>
- [**Zhu2002**] : X.H. Zhu, H.L.W. Chan, C.L. Choy et K.H. Wong, “Planar dielectric properties of compositionally-graded $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ thin films prepared by pulsed-laser deposition”, *Integr. Ferroelectr.* **45**, p. 151-158, **2002**.

III. COUCHES MINCES de $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$

Le chapitre précédent nous a permis de présenter la technique de synthèse et celles de caractérisations indispensables à l'optimisation des dépôts en couche mince.

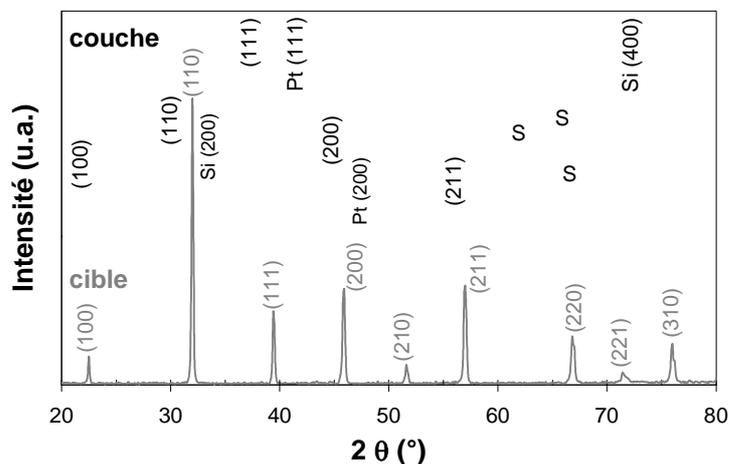
Notre premier objectif est de préparer des films de $B_{60}ST$ présentant les meilleures propriétés diélectriques possibles, essentiellement en terme de permittivité et d'accordabilité. Nous avons donc étudié l'impact des paramètres expérimentaux sur les propriétés structurales, chimiques et diélectriques des échantillons. Comme nous l'avons vu (cf. Tableau II-1), ces paramètres sont nombreux et influent sur différents aspects du dépôt. Certains de ces paramètres ont peu varié, comme la puissance à laquelle la cible est soumise (50 W soit environ 2.7 W/cm^2). Sauf mention spéciale, les couches de BST ont été déposées dans l'enceinte 1 décrite au chapitre précédent, avec une distance cible-substrat de 6.5 cm.

III.A. Caractérisations structurales:

III.A.1. Cible et couches :

La figure III-1 compare les diffractogrammes de rayons X (dans la configuration classique θ - 2θ) d'une couche mince sur silicium platiné et de la cible céramique de $B_{60}ST$ qui a permis son dépôt. Cette dernière présente une phase perovskite, de structure cubique du fait de sa composition ($T_C=275 \text{ K}$ en massif). La couche obtenue est polycristalline et semble également de structure cubique : le diffractogramme présente les raies (100), (110), (111), (200) et (211). On observe une orientation préférentielle selon la direction (111), imposée par le film de Pt (111), et des raies parasites, dues au substrat S et non à une phase parasite dans la couche. La géométrie θ - 2θ , comme nous l'avons vu précédemment, ne donne des informations que sur les plans atomiques parallèles au substrat. Les raies de la couche sont décalées vers les petits angles par rapport à celles de la cible, d'une valeur qui s'accroît avec l'ordre de diffraction.

Figure III-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour une couche mince sur silicium platiné (acquisition lente) et la cible de $B_{60}ST$ ayant permis son dépôt (5 Pa, 1% O_2 , 600°C , 550nm).



Le rapport $\Delta 2\theta/2\theta$ vaut en effet environ 0.02, $\Delta 2\theta/2\theta$ représentant l'écart entre la position d'une raie donnée de la cible et la raie correspondante pour la couche.

L'analyse de ces diffractogrammes à l'aide du logiciel PROFILE permet de calculer un certain nombre de données, une fois le bruit de fond et la contribution de la raie $K\alpha_2$ soustraits. Ainsi, l'affinement de la position des raies permet de déterminer le paramètre de maille pour une céramique et le paramètre de maille dans la direction perpendiculaire au substrat pour une couche. Ce paramètre a_{\perp} vaut $4.032(5) \text{ \AA}$ pour la couche de BST, alors qu'il n'est que de $3.955(2) \text{ \AA}$ pour la cible (pratiquement identique à la référence JCPDS). Le film présente donc un paramètre a_{\perp} nettement supérieur à celui de la cible (près de 2% de plus).

Le platine ayant un paramètre différent du $B_{60}ST$, la couche est soumise à des contraintes : la maille se comprime dans une direction et se dilate dans l'autre pour conserver un volume égal (déformation élastique). Le paramètre mesuré correspond à la direction dans laquelle la maille s'étire : il est supérieur à celui du matériau massif. Des défauts et lacunes peuvent aussi contribuer à la modification du paramètre de maille lorsqu'on passe du massif à la couche mince.

La taille des cristallites (D) peut en principe être extrapolée par la formule de Scherrer :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta}$$

K est un facteur de forme, généralement égal à 0.9, λ est la longueur d'onde (1.5406 \AA), FWHM est la largeur à mi-hauteur de la raie considérée (en radians) et θ la position de la raie. Dans le cas des couches minces, les contraintes dues au substrat contribuent à un élargissement des raies, qui, si on considère des raies de type lorentziennes, peut être traduit par la relation:

$$\frac{FWHM \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4 \cdot \varepsilon \cdot \sin \theta}{\lambda}$$

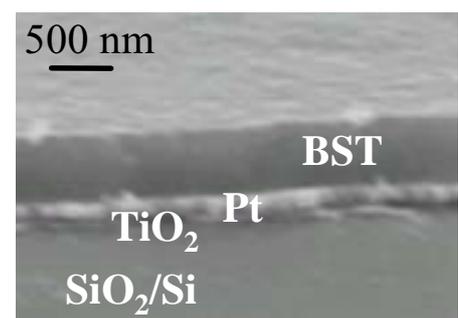
Cependant, dans le cas des couches minces, nous n'avons pas accès à suffisamment d'ordres de diffraction pour pouvoir tracer la droite : $\frac{FWHM \cdot \cos \theta}{\lambda} = f\left(\frac{4 \cdot \sin \theta}{\lambda}\right)$, qui permettrait

d'accéder à la contribution des contraintes. Seule la formule de Scherrer, avec une largeur à mi-hauteur corrigée (en estimant la contribution instrumentale à 0.06°), permet d'estimer que la taille des cristallites dans la couche mince se situe aux alentours de 50nm.

Au cours de cette étude, nous avons remarqué que les diffractogramme de rayons X de couches déposées dans les mêmes conditions ne sont pas toujours similaires. Cette observation est à relier aux problèmes de reproductibilité souvent associés au dépôt de couches minces par pulvérisation. Certains facteurs comme le "vieillessement" de la cible (appauvrissement en oxygène par exemple, dans le cas d'un dépôt sous faible pression d' O_2) ou la stabilité relative du plasma peuvent en partie expliquer ce phénomène.

Des analyses par microscopie à balayage (MEB) montrent que nos échantillons ont une structure dense et une surface relativement lisse (cf. Figure III-2).

Figure III-2 : Cliché MEB obtenu sur la tranche d'une couche de BST déposée sur silicium platiné (5 Pa, 1% O_2 , $600^\circ C$).



III.A.2. Paramètres liés au substrat :

III.A.2.a. Nature du substrat :

Nous avons vu qu'un substrat de silicium platiné avait une influence sur la cristallisation d'une couche de $B_{60}ST$. La Figure III-3 présente les résultats obtenus pour des dépôts dans les mêmes conditions sur des substrats différents : silice amorphe, silicium (100) et silicium platiné (111).

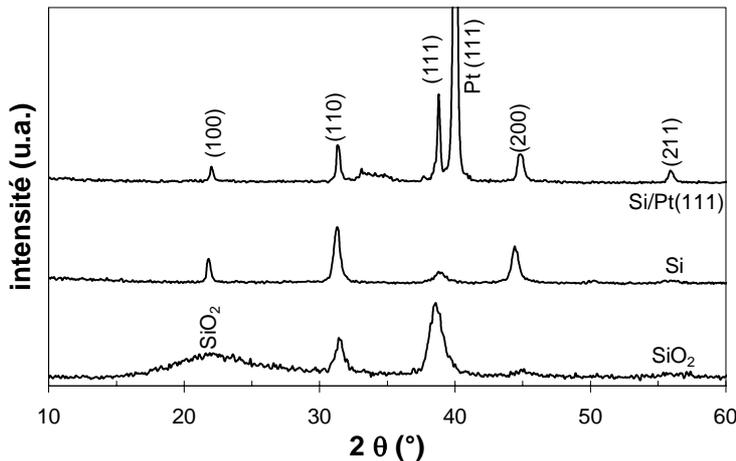


Figure III-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour des couches de BST déposées sur silice, silicium (100) et silicium platiné (111) (5 Pa, 1% O_2 , 600°C, 500nm).

Les diagrammes sont semblables pour des dépôts sur Si (100) et SiPt(111), le premier type de substrat n'impliquant de son côté aucune orientation préférentielle. Notons que pour un dépôt sur silicium (100), dont le paramètre de maille est plus élevé que celui du BST (5.392 Å), on devrait observer un décalage vers les grands angles. Il n'en est rien car le silicium est en réalité recouvert naturellement en surface d'une mince couche d'oxyde de silicium amorphe. Dans le cas de la silice, un dépôt cristallisé est obtenu malgré le caractère amorphe du substrat, mais les raies de diffraction sont alors particulièrement larges, indiquant une taille moindre des cristallites. Cette différence pourrait s'expliquer par un plus grand nombre de sites de nucléation sur substrat amorphe. On observe en outre un décalage plus important des raies sur silice que sur silicium, probablement du fait de contraintes thermiques différentes [Srikant1995]. La différence de coefficient de dilatation thermique entre le BST (environ 8.10^{-6} / K) et le substrat est en effet plus importante dans le cas de la silice (5.10^{-7} / K) que dans celui du silicium (environ $2.5.10^{-6}$ / K), ce qui peut entraîner davantage de contraintes.

La comparaison structurale entre des couches de $BaTiO_3$ déposées sur différents types de silicium platiné montre l'importance de l'orientation (111) ou (200) du platine (cf. Figure III-4).

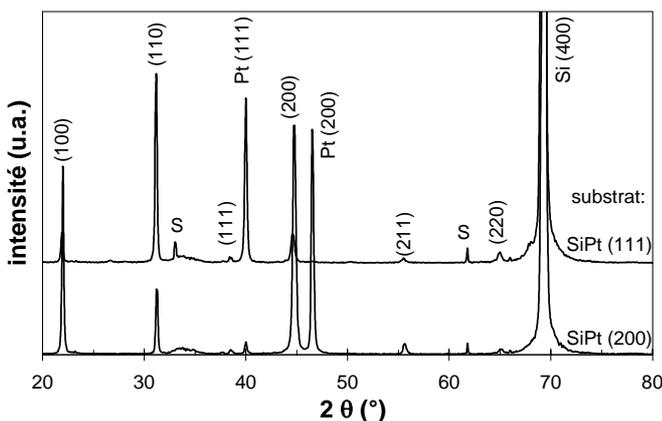


Figure III-4 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour des couches de $BaTiO_3$ déposées sur des substrats SiPt présentant des orientations différentes du platine (5 Pa, 1% O_2 , 600°C, 500nm).

Dans le premier cas, contrairement aux résultats précédents pour $B_{60}ST$, la raie la plus intense est celle correspondant aux plans (110); dans le second, on note une nette orientation préférentielle (h00).

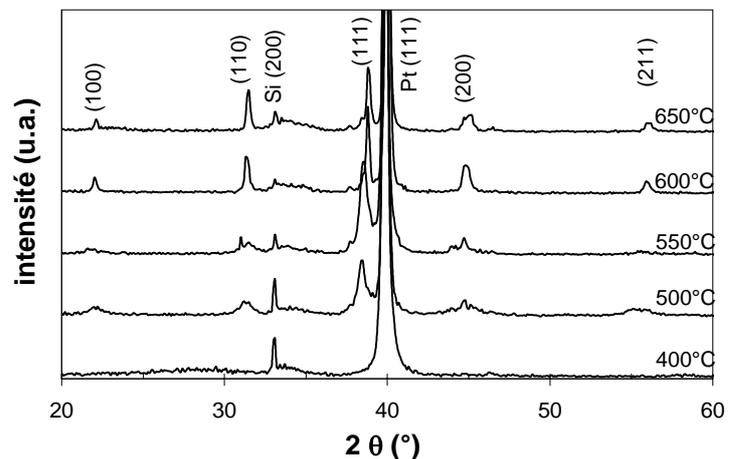
Les substrats de silicium platiné (111) étant les plus courants, nous nous sommes presque exclusivement limités à eux, mais en utilisant pour des raisons de disponibilité des substrats de deux origines commerciales différentes. Ces deux types de substrats SiPt(111) n'étant pas exactement identiques en termes d'épaisseur et de taille de grains du platine, certains résultats de DRX pourront par la suite présenter des différences notables avec ceux présentés ci-dessus.

III.A.2.b. Température du substrat :

Le chauffage du substrat permet une diffusion accrue des espèces à la surface du substrat, synonyme de meilleures densification et cristallinité du film. Pour les procédés de dépôt en phase vapeur, Thornton a développé un modèle montrant qu'une température de substrat de l'ordre de la moitié de la température de fusion du matériau à déposer est requise pour obtenir des films de bonne qualité [Thornton1977]. Cette considération, établie pour des films épais (plusieurs dizaines de microns), est également admise pour des films minces. Pour le titanate de baryum et ses dérivés, cela signifie des températures proches de $800^{\circ}C$. Mais des températures aussi élevées ne sont pas souhaitables ni pour la stabilité du substrat, ni en vue d'une intégration industrielle. Nous nous sommes donc limités à une gamme allant de 400 à $700^{\circ}C$.

L'augmentation de la température du substrat permet une amélioration de la cristallinité des couches (cf. Figure III-5). Des dépôts réalisés à basse température ($T \leq 400^{\circ}C$) fournissent des couches amorphes, et les raies caractéristiques de la phase BST n'apparaissent qu'à partir de $500^{\circ}C$. Ces raies s'affinent et croissent en intensité jusqu'à $600^{\circ}C$, température au-delà de laquelle la cristallinité semble peu évoluer. Le fait que les raies semblent moins bien résolues à $650^{\circ}C$ qu'à $600^{\circ}C$ est attribué à un problème de reproductibilité des dépôts, peu d'essais ayant été réalisés au-delà de $600^{\circ}C$.

Figure III-5: Impact de la température du substrat (de 400 à $650^{\circ}C$) sur les diagrammes de diffraction des rayons X de couches de BST déposées sur SiPt(111) ($5 Pa$, $1\% O_2$, $500nm$).



Une croissance des grains favorisée par l'apport d'énergie thermique est généralement associée à l'augmentation de la température du substrat dans le cas des techniques de PVD [Banieki2002] ou à celle du recuit en sol-gel [Cole2002]. On peut noter un léger décalage des raies vers les grands angles lorsque la température augmente, ce qui signifie que le paramètre de maille diminue. Cette évolution ainsi que celle de la taille des cristallites sont difficilement quantifiables à partir de ces diffractogrammes puisque les raies sont mal définies en dessous de $600^{\circ}C$.

Cette influence de la température du substrat sur la cristallinité de couches de BST a déjà été observée depuis longtemps [Lee1995], mais cette étude nous a permis de montrer que la température optimale de dépôt se situe dans notre cas aux alentours de 600°C. Contrairement à certains auteurs ([Baniecki2002]), aucune orientation préférentielle suivant les plans (h00) n'est ici associée à une hausse de la température de dépôt.

III.A.3. Influence du mélange gazeux de pulvérisation :

III.A.3.a. Pression totale :

La pression de travail (ou pression totale $P(Ar)+P(O_2)$) a une influence sur la structure cristalline de couches de matériaux ferroélectriques déposées par pulvérisation cathodique magnétron. Si la gamme de pressions utilisées est très large (0.5 à 50 Pa), la plupart des auteurs préconisent des valeurs de 0.5 à 2 Pa. Dans notre cas, la cristallinité des dépôts de $B_{60}ST$ dépend fortement de la pression, et seule une couche déposée à une pression suffisante (de l'ordre de 5 Pa) présente les raies caractéristiques (cf. Figure III-6). Dans cette configuration de diffraction, les films déposés à basse pression ne présentent pas de phase cristallisée. Nous observons la même tendance pour des dépôts de $BaTiO_3$ et quel que soit le substrat (silicium platiné, silicium ou silice). Le fait que l'on soit obligé dans notre cas d'augmenter la pression nettement au-delà des valeurs traditionnelles de pulvérisation pour obtenir des dépôts cristallisés peut paraître surprenant.

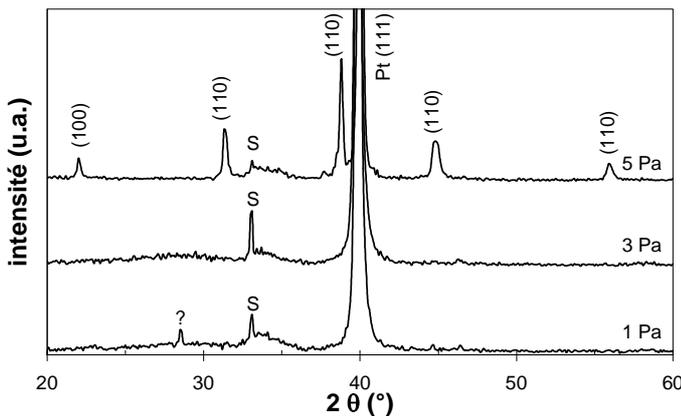


Figure III-6 : Diagrammes de diffraction de rayons X de couches de BST déposées sur SiPt (111) à des pressions différentes (1% O_2 , 600°C, 3.5h).

Une pression plus élevée est en effet en principe synonyme d'énergie plus faible pour les espèces pulvérisées (du fait des multiples collisions [Tuda1994]), et donc d'une diffusion de surface moindre et d'un arrangement moins organisé de ces espèces à la surface du substrat. Ainsi, de nombreux auteurs obtiennent de meilleurs résultats pour des couches déposées à plus basses pressions [Lee1994], [Thomas2001], [Wang2002]. Cependant, comme nous le verrons par la suite, ce paramètre pression a aussi un rôle sur la composition des couches, dont la cristallinité semble dépendre [Im2000]. Un effet de repulvérisation (essentiellement par des ions oxygène), moins important à haute pression du fait des pertes d'énergie par collisions, et potentiellement défavorable à la cristallisation des couches [Yasumoto2000], pourrait aussi expliquer nos observations. Un certain nombre d'auteurs parviennent à limiter ce phénomène et à obtenir un très bon contrôle de la structure cristalline par pulvérisation en utilisant une géométrie "off-axis" [Triscone1996]. Dans ce cas, le substrat est placé perpendiculairement à la cible et la vitesse de dépôt est très faible. Un effet favorable d'une pression élevée sur la cristallinité a aussi été observé par ablation laser [Masuda1997].

Remarque : Un autre avantage reconnu d'une pression élevée est l'obtention d'une zone d'uniformité de dépôt plus importante, la directionnalité du flux d'espèces incidentes étant moins grande.

La microscopie à force atomique (AFM, cf. Figure III-7) montre une nette différence d'état de surface pour des couches déposées à différentes pressions : pour un dépôt à 5 Pa, la rugosité est environ deux fois plus élevée (2.4nm) que pour un dépôt à 1 Pa (1.1nm), celle du substrat de silicium platiné seul étant proche de 0.9nm. Cette différence d'état de surface des couches semble cohérente avec l'évolution de la cristallinité en fonction de la pression : une rugosité plus élevée est souvent associée à une meilleure cristallisation.

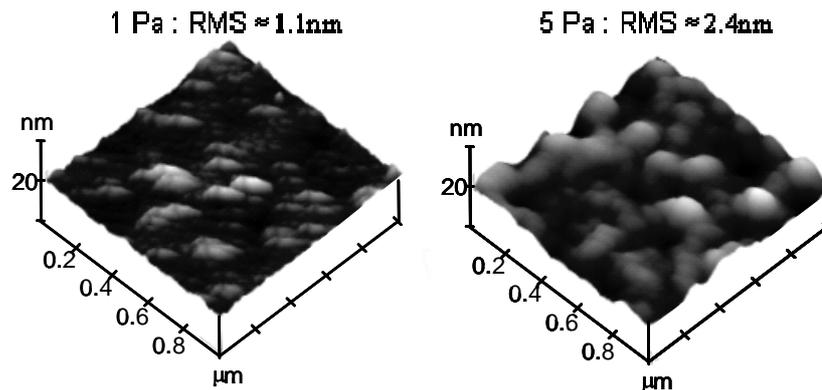
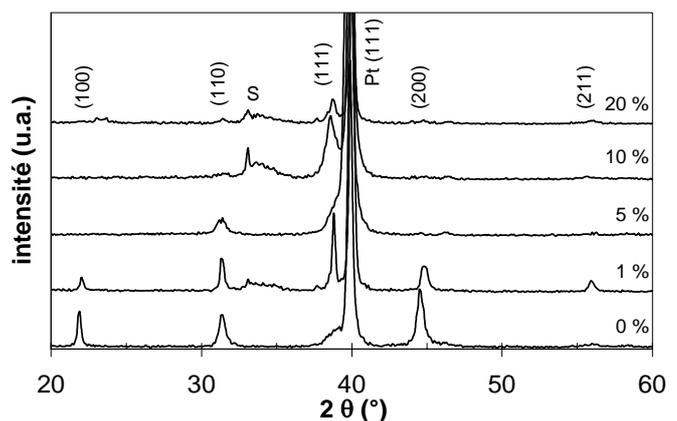


Figure III-7 : Images d'AFM pour des couches de BST déposées sur silicium platiné sous différentes pressions totales à 600°C.

III.A.3.b. Teneur en oxygène :

La teneur en oxygène dans le mélange gazeux a aussi un rôle important sur la structure des couches (cf. Figure III-8) : une teneur plus élevée ne semble pas favorable à leur cristallisation. Cette évolution ne concorde pas avec celle décrite dans la littérature [Tsai1997] : on pourrait penser qu'une forte part d'oxygène dans le mélange est favorable à son incorporation dans le film, à la minimisation des lacunes d'oxygène et à une cristallinité optimisée. Dans notre cas, il semble cette fois que la diminution d'énergie cinétique des espèces incidentes par augmentation du taux d'oxygène défavorise la cristallisation. Nous verrons également par la suite que la vitesse de dépôt dépend non seulement de la pression mais aussi de la composition du mélange gazeux. Il faut donc noter que les diagrammes de la figure III-8 ne correspondent pas tous exactement à la même épaisseur de couche, les dépôts sous une forte teneur en oxygène étant moins épais.

Figure III-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X de couches de BST déposées sur SiPt (111) à différentes pressions partielles en oxygène (5 Pa, 600°C, 3.5h).



Ainsi, d'après cette étude, une pression totale élevée et une faible part d'oxygène dans le mélange gazeux sont favorables à la cristallisation des couches de BST. Afin d'éviter que la cible ne s'appauvrisse en oxygène au cours de la pulvérisation dans le cas d'un plasma d'argon pur, une teneur de 1% d'oxygène a été généralement utilisée par la suite. Puisqu'une pression élevée est souhaitable, les dépôts sont alors réalisés sous une pression partielle non négligeable d'oxygène, malgré le faible pourcentage utilisé. Les dépôts peuvent donc bénéficier dans ce cas d'un apport significatif en oxygène.

III.A.4. Influence de l'épaisseur :

L'épaisseur des couches minces devrait elle aussi influencer sur les diagrammes de diffraction : pour des films déposés dans des conditions identiques, une épaisseur plus grande signifie une quantité de matière plus importante et donc en principe des raies de diffraction plus intenses. Des films d'épaisseur comprise entre 100 et 550nm ont été préparés à l'aide du bâti 2, avec une distance cible-substrat de 8cm, et en ne variant que la durée du dépôt (de 1.7 à 9h, avec une vitesse de dépôt d'environ 60nm/h). Les substrats de silicium platiné utilisés, différents des précédents, présentent une raie (111) du platine nettement plus intense et plus large, ce qui masque les raies (111) des couches. De façon surprenante, la figure III-9a montre que l'intensité des raies de diffraction n'augmente pas avec l'épaisseur des couches. En particulier celle de la raie (110) passe par un maximum pour une épaisseur intermédiaire de 200nm (cf. insert). La part des raies (h00) n'évolue pas significativement avec l'épaisseur, contrairement aux observations de certains auteurs qui notent leur net accroissement pour les films les plus épais [Werner2000]. De plus, la position de la raie (110) dépend de l'épaisseur, et correspond à un paramètre de maille légèrement plus élevé pour les couches les plus minces (cf. Figure III-9b). L'augmentation de l'épaisseur permet de réduire les contraintes induites par le substrat [Cenedy2000] et de s'approcher du paramètre de maille du BST massif.

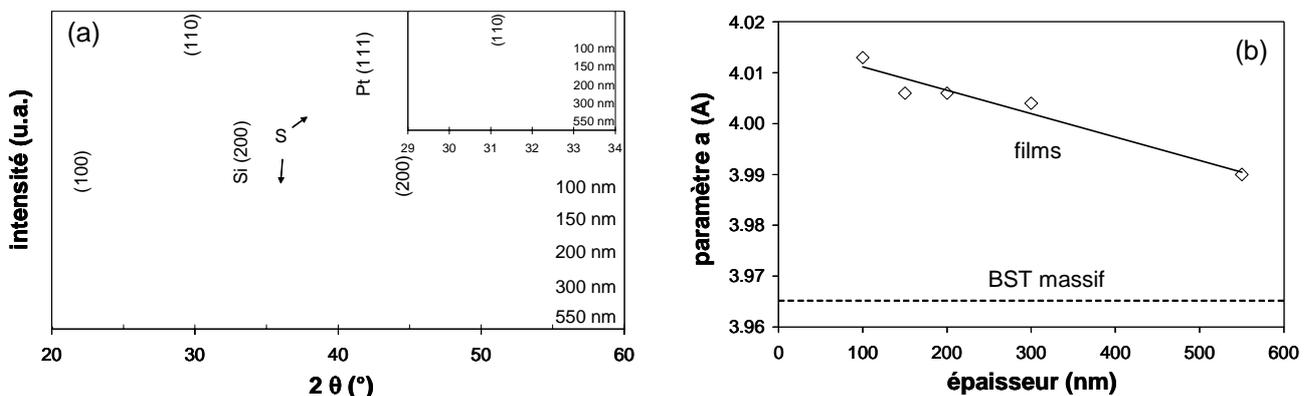


Figure III-9 : Effet de l'épaisseur sur les diagrammes de diffraction des rayons X de couches de BST déposées sur SiPt (111) (5 Pa, 600°C, 1%) et zoom sur la raie (110) en insert (a). Evolution du paramètre de maille déduit de ces diagrammes (b).

Ces observations montrent qu'une cristallisation satisfaisante est obtenue dès 100nm et qu'elle n'évolue pas de façon monotone avec l'épaisseur, seule une diminution du paramètre de maille avec l'augmentation de l'épaisseur ayant pu être mise en évidence.

III.A.5. Bilan sur la cristallinité des couches :

Même si ces analyses par diffraction X sont essentiellement qualitatives, leur comparaison autorise certaines conclusions quant à la cristallisation des couches :

- ◆ Un décalage systématique des raies de diffraction vers les petits angles correspond à un paramètre de maille plus élevé pour les couches que pour une céramique massive.
- ◆ La température minimale du substrat pour une cristallisation satisfaisante se situe aux alentours de 600°C.
- ◆ Une pression totale de pulvérisation élevée ainsi qu'un faible pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux lui sont favorables.
- ◆ L'épaisseur des films minces influe davantage sur la position que sur l'amplitude des raies de diffraction dans la gamme explorée (100-500nm).

Ces différentes études nous ont ainsi permis de définir les conditions de dépôt permettant d'obtenir une cristallisation optimale des couches de BST: une pression totale de 5 Pa dont 1% d'oxygène et une température de substrat de 600°C. L'étape suivante dans l'optimisation de nos dépôts est l'analyse de leur composition et de l'effet des principaux paramètres sur elle.

III.B. Analyses de composition et d'épaisseur :

Il est connu depuis longtemps que la pulvérisation d'une cible perovskite ne produit pas systématiquement des couches stoechiométriques. Un ajustement des paramètres de dépôt est alors nécessaire pour transposer une composition en couche mince. L'influence d'une modification de la géométrie du plasma [Park2003] ou d'un ajustement de la composition de la cible [Wu1997] sur la stoechiométrie des échantillons a déjà été étudiée. Un ajustement du mélange gazeux de pulvérisation peut aussi avoir un effet favorable.

III.B.1. Influence du mélange gazeux :

III.B.1.a. Effet sur la composition :

Ce paramètre a non seulement un impact sur la cristallinité des couches (cf. Figure III-6), mais aussi sur leur composition. La rétrodiffusion d'ions hélium (RBS) sur des couches déposées sur silicium à partir d'une cible de $B_{60}ST$ montre en effet que la teneur en chacun des constituants métalliques dépend fortement de la pression (cf. Figure III-10).

Les couches déposées à 5 Pa présentent des teneurs en baryum et en strontium plus importantes que celles déposées à 1 Pa (raies plus intenses sur le spectre RBS), mais elles contiennent moins de titane. La simulation des spectres, dont les résultats sont présentés dans le tableau III-1, permet de quantifier ces différences et de déterminer l'épaisseur des couches (en considérant qu'elles présentent la même densité que le massif). Par contre, elle ne permet pas de doser l'oxygène, dont la teneur est fixée dans la simulation à la valeur d'une perovskite (O_3).

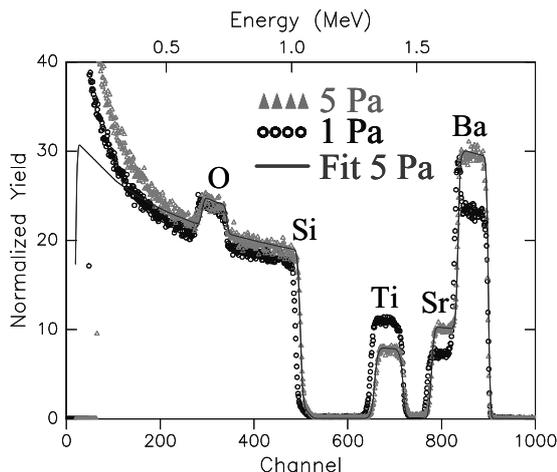


Figure III-10 : Spectres RBS de couches déposées sur silicium à partir d'une cible de $B_{60}ST$ sous deux pressions différentes (1 et 5 Pa, 600°C, 1% O_2 , 1h de dépôt). Le trait continu correspond à la simulation obtenue pour la couche déposée à 5 Pa.

Le paramètre le plus pertinent est défini par le rapport des concentrations atomiques $(Ba+Sr)/Ti$ ou rapport stoechiométrique siteA/siteB.

P (Pa)	Ba	Sr	Ti	Ba/Sr	$(Ba+Sr)/Ti$	épaisseur (nm)
1	0.48	0.32	1.42	1.50	0.56	155
5	0.56	0.41	1.03	1.44	0.94	130

Tableau III-1 : Résultats de la simulation des spectres RBS de la figure III-11 (teneurs en Ba, Sr et Ti). Les incertitudes sont inférieures à 0.01 pour les concentrations atomiques et de l'ordre de 5nm pour les épaisseurs.

La pression de dépôt a un fort impact sur le rapport siteA/siteB : une valeur proche de 1 est obtenue pour un dépôt à 5 Pa, alors qu'elle est inférieure à 0.6 pour un dépôt à 1 Pa. Entre 1 et 5 Pa, la vitesse de dépôt décroît, alors que le rapport Ba/Sr varie peu.

La figure III-11 traduit l'évolution des rapports $(Ba+Sr)/Ti$ (figure a) et Ba/Sr (figure b) en fonction de la pression P pour différentes concentrations en oxygène dans le mélange gazeux, et compare nos résultats à ceux obtenus par Im et al ([Im2000], par pulvérisation à partir d'une cible de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$).

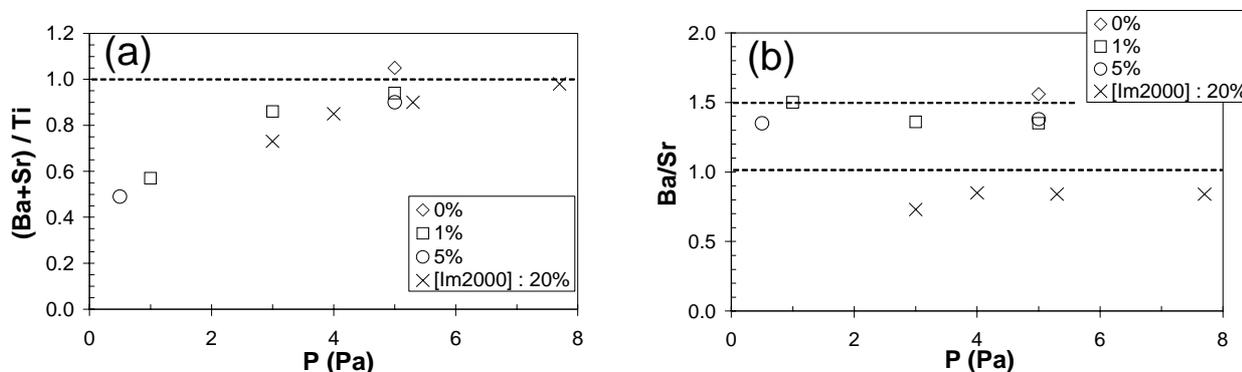


Figure III-11 : Evolution des rapports $(Ba+Sr)/Ti$ (a) et Ba/Sr (b) obtenus par RBS en fonction de la pression totale pour différentes concentrations en oxygène (dépôts sur silicium (100) à 600°C, 1h).

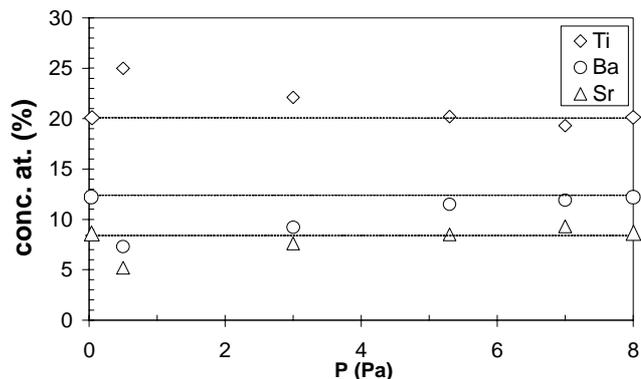
Quelle que soit la part d'oxygène dans le mélange gazeux, le rapport siteA/siteB augmente systématiquement avec la pression totale, pour tendre vers une valeur de 1 qui correspond à la stoechiométrie. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par Im et al, et correspondent à un appauvrissement quasi-systématique en espèces correspondant au site A dans les couches. Un tel écart par rapport à la stoechiométrie de la cible a également été observé pour des dépôts par canon à ions [Yamamichi1994].

Il est intéressant de noter que l'amélioration de la cristallinité par augmentation de la pression de dépôt (cf. Figure III-6) est liée à une meilleure stoechiométrie du dépôt. Il semble également qu'à une pression donnée, une augmentation de la pression partielle d'oxygène ne soit pas favorable (légère diminution du rapport stoechiométrique), ce qui est à relier à la détérioration de cristallinité (cf. Figure III-8). Le rapport Ba/Sr dépend peu de la pression totale, et semble être généralement inférieur à la valeur de la cible ($Ba/Sr=1.5$ pour $B_{60}ST$ et $Ba/Sr=1$ pour $B_{50}ST$ présenté en référence) : l'appauvrissement sur le site A touche davantage le baryum que le strontium.

Des analyses par microsonde de Castaing pour des couches déposées sur silicium platiné confirment ces résultats obtenus par RBS sur silicium : la figure III-12 présente l'évolution des concentrations atomiques en Ba, Sr et Ti à différentes pressions totales. Une augmentation de la pression se traduit par une hausse des teneurs en baryum et strontium et par une baisse de celle en titane dans les couches.

Néanmoins, l'obligation de recourir systématiquement à une référence et au logiciel d'analyse des couches minces ainsi qu'une incertitude plus élevée dans le cas de la microsonde X nous ont conduit par la suite à favoriser les mesures par RBS.

Figure III-12 : Evolution des concentrations atomiques en Ba, Sr et Ti mesurées par microsonde pour des couches déposées sur silicium platiné sous différentes pressions P (à 600°C, 1% O₂). Les valeurs reportées sur l'axe des ordonnées et les traits horizontaux correspondent à celles d'une couche hypothétique totalement stoechiométrique ($Ba_{0.60}Sr_{0.40}TiO_3$).



Pour comprendre l'écart très important par rapport à la stoechiométrie observé dans les couches déposées à basse pression, on doit tenir compte du fait que les teneurs atomiques fournies par le RBS et la microsonde correspondent à des valeurs moyennes sur un certain volume de matériau. Ces valeurs ne pouvant pas être transposées à l'échelle de la maille perovskite, le terme siteA/siteB n'est donc pas vraiment adapté. Par la suite, il permettra seulement de désigner le rapport des espèces correspondant à ces sites dans une perovskite ABO_3 . La très forte teneur en titane correspond probablement à la présence aux joints de grains de phases amorphes de type TiO_x . Cette hypothèse est difficile à vérifier expérimentalement dans nos couches du fait de la taille des grains (inférieure à 100nm), mais a déjà été vérifiée pour des couches plus épaisses [Lee2004].

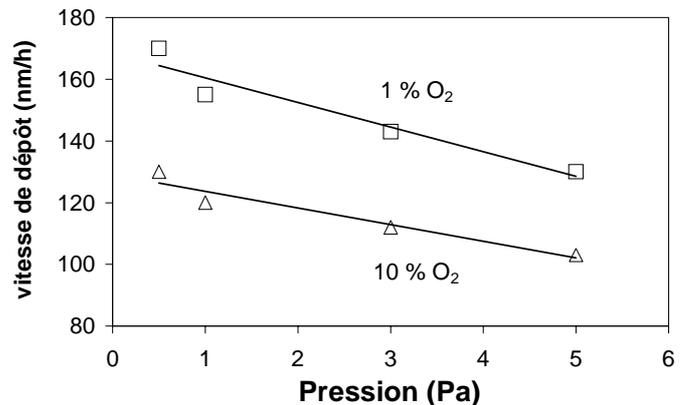
La présence systématique d'un excès de titane et d'un défaut de baryum est probablement liée à leurs différents rendements de pulvérisation. Si on considère que la pulvérisation se fait essentiellement sous forme atomique, on peut penser que les flux individuels d'espèces incidentes (Ba, Sr, Ti pour les espèces métalliques) dépendent de la pression qui règne dans le plasma.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le libre parcours moyen des espèces pulvérisées est d'autant plus faible que la pression de travail est élevée. Les chocs sont responsables d'une dispersion angulaire de ces espèces. Nos observations pourraient s'expliquer par le fait que les différents constituants présentent différentes dépendances en pression de leur dispersion angulaire. Ainsi, une pression plus élevée semble davantage favoriser la dispersion angulaire du titane (ou des espèces à base de titane) que celle du baryum et du strontium. Ceci permettrait d'expliquer pourquoi la teneur en titane est moins importante à haute pression. Il semble donc qu'une pression de travail relativement élevée soit favorable au transfert stoechiométrique de la composition $B_{60}ST$ en couche mince, en permettant de minimiser le déficit de baryum et l'excès de titane.

III.B.1.b. Effet sur la vitesse de dépôt :

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression et de la composition du gaz de pulvérisation est présentée sur la figure III-13. Les valeurs sont déterminées à partir de mesures par RBS et profilométrie mécanique, qui donnent des valeurs concordantes, avec une incertitude comprise entre 5 et 10%. Comme on pouvait s'y attendre [Krupanidhi1984], la vitesse de dépôt décroît avec la pression et le pourcentage d'oxygène dans la gamme explorée. Cette évolution avec la pression totale est liée au transport des espèces pulvérisées en phase gazeuse: le libre parcours moyen est abaissé à haute pression du fait des collisions plus nombreuses. A pression totale donnée, lorsque la part d'oxygène augmente, le bombardement par les ions Ar^+ est moins important d'où une vitesse de dépôt plus faible.

Figure III-13 : Vitesse de dépôt des couches minces en fonction de la pression, à différentes teneurs du plasma en oxygène (dépôts à $600^\circ C$, distance cible-substrat = 6.5 cm).



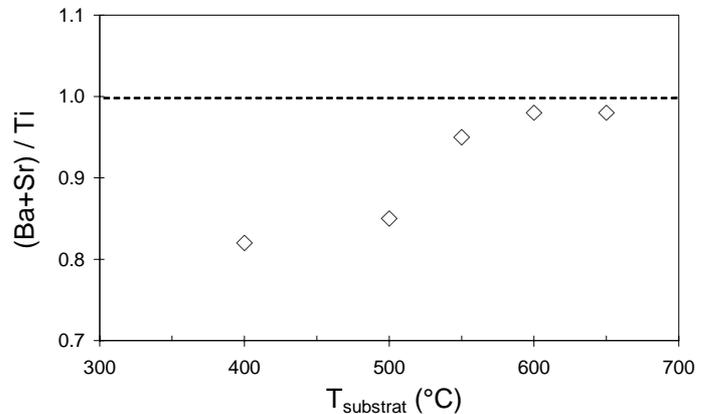
L'amélioration de la cristallinité observée dans notre cas pour des pressions totales plus élevées pourrait s'expliquer par le fait qu'une vitesse de dépôt plus faible favorise un arrangement ordonné en "laissant le temps" aux espèces incidentes de diffuser à la surface du substrat. L'évolution de cristallinité avec le taux d'oxygène contredit cette hypothèse (cf. Figure III-8), des phénomènes plus complexes comme une repulvérisation accrue sous une pression partielle d'oxygène plus élevée peuvent aussi être évoqués.

III.B.2. Influence de la température du substrat :

Une augmentation de la température de substrat permet une meilleure cristallisation, celle-ci pouvant être liée à une croissance des grains, mais aussi à un effet de composition, comme le montre la figure III-14. Le rapport $(Ba+Sr)/Ti$ augmente de façon significative lorsque la température passe de 400 à $600^\circ C$: une diffusion accrue à la surface du substrat semble favoriser un dépôt stoechiométrique.

La repulvérisation ou l'évaporation partielle du film en cours de formation pourrait toucher davantage les espèces à base de titane que celles à base de baryum, expliquant un excès de titane et un défaut de baryum moins importants à haute température de substrat. Au-delà de $600^{\circ}C$, le rapport siteA/siteB ne semble plus évoluer, tout comme la cristallinité (cf. Figure III-5). Une telle évolution avec la température a déjà été observée pour ce type de matériau [Lee2002].

Figure III-14: Evolution de la stoechiométrie de couches de BST déposées à différentes températures de substrat (5 Pa, 1% O_2).



III.B.3. Conclusion sur la stoechiométrie des films minces :

Un déficit en baryum et un excès de titane ont été presque systématiquement observés dans les couches minces de BST, ce qui montre la difficulté de transférer une composition de cible de façon stoechiométrique.

Le lien entre cristallinité et stoechiométrie des dépôts de BST a pu être mis en évidence : le mélange gazeux de pulvérisation joue en effet également un rôle primordial sur la composition des films. Dans notre cas, une pression de travail élevée est non seulement synonyme d'une meilleure cristallisation, mais aussi d'un transfert plus proche de la stoechiométrie de la cible. Cette observation a été confirmée pour des dépôts de $BaTiO_3$, dont les résultats n'ont pas été présentés ici. L'écart important observé à basse pression par rapport à la stoechiométrie d'une perovskite est responsable du caractère globalement amorphe de tels dépôts. Il en va de même pour la part d'oxygène dans le mélange gazeux, même si son impact est moindre. Enfin, une hausse de la température du substrat correspond non seulement à une meilleure cristallisation mais aussi à une stoechiométrie optimisée, ce qui confirme le lien étroit entre ces dernières.

Ainsi, les conditions permettant de se rapprocher de la composition souhaitée en couche mince sont parfaitement similaires à celles autorisant une cristallisation optimale. Ces paramètres (5 Pa, 1%, $600^{\circ}C$) seront par la suite considérés comme les conditions de dépôt " standard ".

On peut alors s'interroger sur le lien entre la composition et les propriétés diélectriques des échantillons.

III.C. Propriétés diélectriques :

Les caractéristiques diélectriques présentées (permittivité et pertes) correspondent à des valeurs moyennes obtenues en mesurant la réponse de 12 plots par échantillon. On peut estimer à environ 10% l'incertitude sur ces valeurs: elle fait intervenir l'écart type sur les 12 contacts testés ainsi que l'incertitude sur l'épaisseur et sur la surface des plots pour la détermination de la permittivité.

III.C.1. Mesures en fonction de la fréquence :

III.C.1.a. Stoechiométrie et propriétés électriques :

Les propriétés diélectriques des couches minces de BST sont très sensibles à leur stoechiométrie, comme le montre la figure III-15.

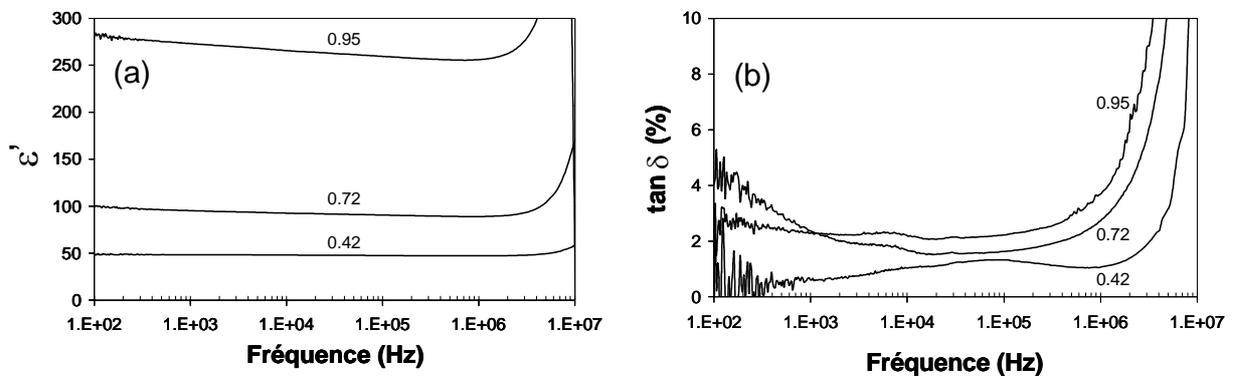
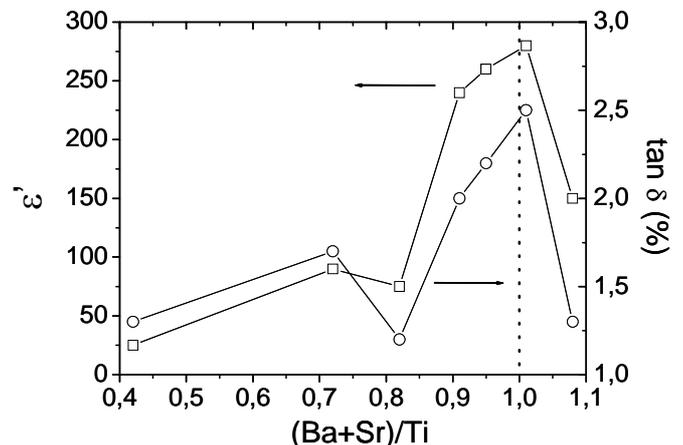


Figure III-15 : Evolution de la permittivité (a) et des pertes diélectriques (b) en fonction de la fréquence pour des couches de BST présentant des rapports stoechiométriques (Ba+Sr)/Ti de 0.42, 0.72 et 0.95 (dépôt à 600°C).

Les compositions (Ba+Sr)/Ti sur silicium platiné sont mesurées par microsonde et confortées par les résultats de RBS similaires pour des couches déposées dans les mêmes conditions sur silicium. Pour chaque stoechiométrie, la permittivité et les pertes dépendent peu de la fréquence jusqu'à 1 MHz. L'augmentation en bout de gamme de fréquence est due à une résonance d'origine extrinsèque, dont la fréquence est d'autant plus élevée que la capacité de l'échantillon est faible. La valeur de la permittivité augmente très nettement avec le rapport siteA/siteB : elle est d'autant plus élevée qu'on se rapproche de la stoechiométrie (cf. Figure III-16).

Figure III-16 : Permittivité et pertes diélectriques à 100kHz en fonction de la stoechiométrie pour des couches minces de BST déposées dans différentes conditions (600°C).



Elle passe ainsi de moins de 50 pour un rapport inférieur à 0.5, à près de 280 pour un rapport proche de 1. Cette dernière valeur de permittivité est néanmoins très inférieure à celle du matériau massif (environ 5000 à température ambiante). Elle est légèrement inférieure à celle communément reportée pour des couches de $B_{60}ST$ [Im2000].

Les pertes diélectriques augmentent elles aussi avec ce rapport sur presque toute la gamme de fréquences. Cette évolution est probablement liée à celle de l'état de surface des échantillons, dont la rugosité augmente avec la pression de dépôt (cf. Figure III-7) et donc lorsqu'on se rapproche d'un rapport stoechiométrique égal à 1 (cf. Figure III-11a). Une rugosité plus élevée est en effet couramment associée à une augmentation des pertes [Hwang2001], [Jeon2002]. Si les pertes pour une couche pratiquement stoechiométrique sont semblables à celles du massif, la permittivité est de son côté inférieure d'au moins un ordre de grandeur, ce qui a déjà été observé depuis longtemps.

Lorsqu'on s'écarte de la stoechiométrie, la diminution de permittivité est liée à celle de la cristallinité. La présence de phases amorphes riches en titane est certainement responsable de cette baisse de permittivité. De même, l'amélioration de la cristallinité se traduit par une augmentation des pertes : l'impact des joints de grains, susceptibles de "fixer" des défauts et de contribuer aux mécanismes de pertes, devient plus important.

Une optimisation de la permittivité pour des couches de BST stoechiométriques a également été observée pour des films déposés à l'aide d'autres techniques comme la pulvérisation par canon à ions [Yamamichi1994], ou la CVD [Kawahara1994], [Streiffer1999].

III.C.1.b. Température de dépôt et propriétés électriques :

Il est naturel d'observer une dépendance de la permittivité avec la température du substrat (cf. Figure III-17), puisqu'elle influence elle aussi la structure cristalline et la stoechiométrie.

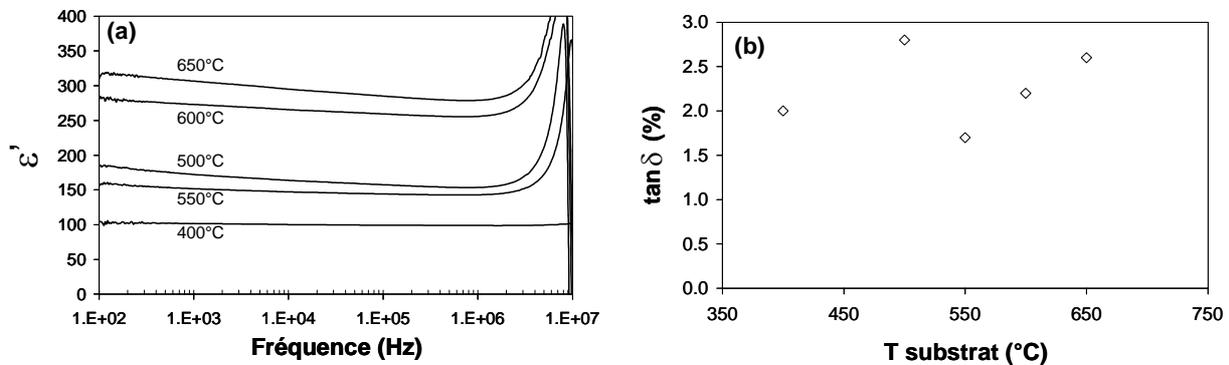


Figure III-17 : Evolution pour différentes températures de substrat de la permittivité en fonction de la fréquence (a) et des pertes diélectriques à 100kHz (b) pour des couches de BST (5 Pa, 1% O_2 , 550nm).

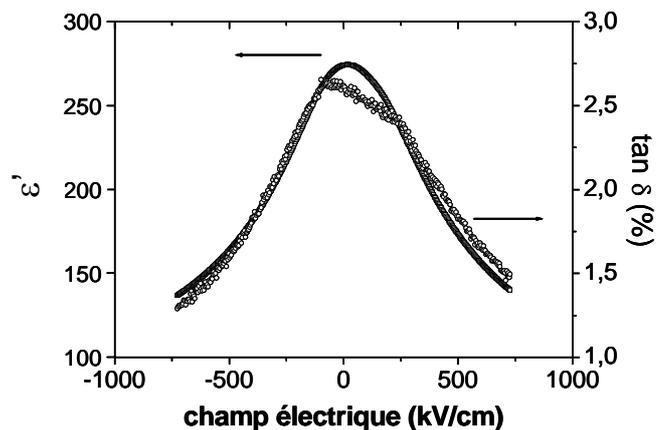
Une hausse de la température de 400 à 650°C permet de multiplier la permittivité par un facteur trois, même si l'évolution n'est pas strictement monotone. L'optimisation de la permittivité est donc liée à celle de la microstructure, elle-même liée à celle de la stoechiométrie. Les pertes diélectriques de leur côté ne suivent pas exactement la même tendance : elles ne sont pas sensiblement différentes sur l'ensemble de la gamme de température explorée (entre 1.7 et 2.8% à 100kHz), mais augmentent régulièrement entre 550 et 650°C. Un accroissement des pertes et de la permittivité est généralement observé avec la température du substrat pour des dépôts de BST [Lee2002], [Razumov2002], ce qui est associé à une augmentation de la taille des grains et de la rugosité.

III.C.2. Mesures sous champ électrique :

Les mesures d'accordabilité sont réalisées en appliquant une tension continue et en mesurant la réponse capacitive à 100kHz (des mesures préalables ont montré que cette accordabilité ne dépend pratiquement pas de la fréquence). Un balayage en tension pouvant aller de -40 à +40 V est effectué et la variation de permittivité donne accès à l'accordabilité telle qu'elle a été définie au chapitre I. Une couche de $B_{60}ST$ optimisée du point de vue de sa stoechiométrie présente une variation de permittivité importante (cf. Figure III-18) : de 275 sans champ à 130 sous 730 kV/cm, soit une accordabilité de 53%. Les pertes diélectriques suivent la même évolution que la permittivité : leur diminution lorsque le champ électrique augmente est particulièrement intéressante du point de vue des applications, et montre que de tels échantillons présentent une très bonne résistance au claquage.

Le champ électrique maximal (ou champ de claquage) que les couches peuvent supporter est estimé en étudiant des films moins épais. Si la reproductibilité des valeurs n'est pas très bonne, pour une couche de 150nm, un court-circuit s'établit en général pour un champ d'environ 2000kV/cm, détériorant le contact testé de façon irréversible. L'accordabilité maximale alors atteinte est supérieure à 70%. Des couches de moins bonne qualité cristalline présentent des champs de claquage moins élevés.

Figure III-18 : Dépendance sous champ électrique de la permittivité et des pertes diélectriques à 100kHz pour une couche de BST optimisée (dépôt à 600°C, 550nm, balayage de -40 à +40 V).



L'accordabilité ne dépend pas (ou très peu) de la fréquence de mesure dans la gamme étudiée, comme le montre la figure III-19 : la courbure de permittivité sous champ électrique est identique à différentes fréquences.

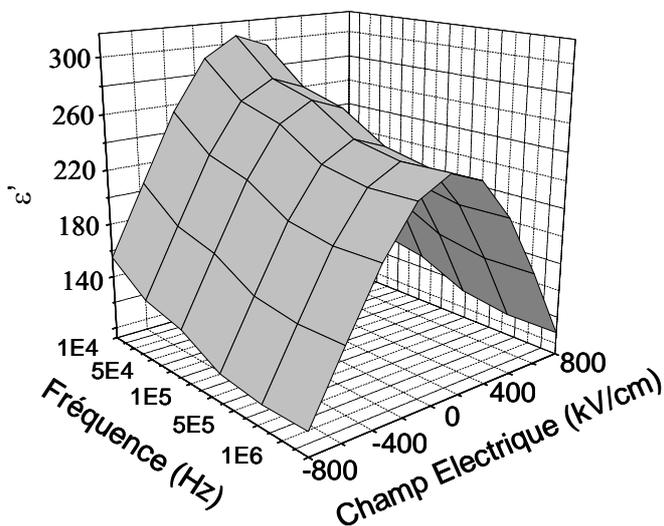


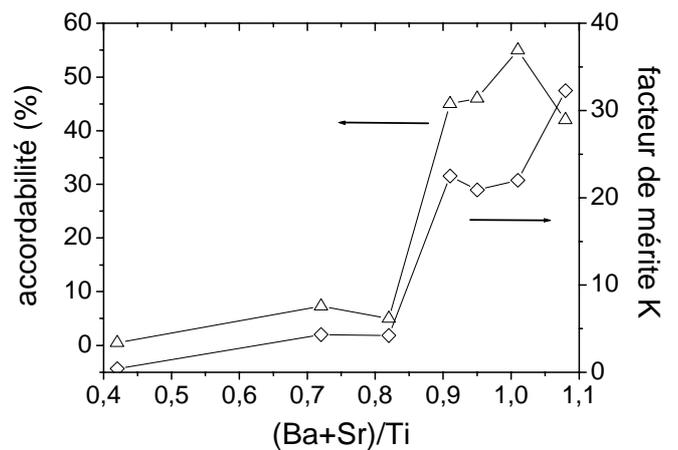
Figure III-19 : Evolution de la permittivité en fonction de la fréquence et du champ électrique pour une couche de BST.

Un facteur de mérite permet de traduire la qualité d'une couche mince en termes d'accordabilité et de pertes diélectriques [Kozyrev1995] :

$$K(E) = \frac{\text{accordabilité}(E)}{\tan \delta(E=0)} \quad \text{Eq. III.1}$$

Tout comme l'accordabilité, ce facteur est défini pour une valeur de champ électrique E donnée. L'évolution de l'accordabilité en fonction de la stoechiométrie des couches est semblable à celle de la permittivité: une accordabilité importante n'est obtenue que pour une couche proche de la stoechiométrie (cf. Figure III-20). Le facteur K présente sensiblement la même tendance : l'impact de la stoechiométrie étant plus fort sur l'accordabilité que sur les pertes diélectriques, le facteur de mérite augmente avec le rapport (Ba+Sr)/Ti.

Figure III-20 : Accordabilité et facteur de mérite à 100kHz et sous 800kV/cm en fonction de la stoechiométrie pour des couches minces de BST déposées dans différentes conditions (600°C).



On peut noter que les variations de permittivité et de pertes sous champ électrique dépendent très légèrement du sens et de la vitesse de balayage du champ. La capacité (et donc la permittivité) maximale ne correspond alors pas toujours à un champ exactement nul.

L'évolution de l'accordabilité avec la température de dépôt (cf. Tableau III-2) est semblable à celle de la permittivité (cf. Figure III-17) : elle augmente de façon presque continue (mais non linéaire) avec la température du substrat.

Température du substrat (°C)	Accordabilité (% , sous 800kV/cm)
400	10
500	27
550	25
600	57
650	62

Tableau III-2 : Valeurs de l'accordabilité sous un champ de 800kV/cm pour des couches déposées à différentes températures.

Ces mesures en fonction de la fréquence et du champ montrent que le contrôle de la stoechiométrie (et donc de la cristallinité) des couches minces de BST est primordial pour obtenir des échantillons présentant des propriétés diélectriques satisfaisantes.

III.C.3. Effet de l'épaisseur :

L'effet de l'épaisseur sur les propriétés diélectriques a été étudié sur une série de couches déposées dans des conditions sensiblement différentes (cf. III.A.4). Les échantillons ont été déposés dans le bâtis 2, avec des substrats de silicium platiné (111) d'origine différente. Une distance cible-substrat plus élevée (8cm contre 6.5) permet en outre d'obtenir une plus grande zone d'homogénéité de dépôt. Ces nouvelles conditions impliquent aussi une vitesse de dépôt plus lente : environ 60nm/h au lieu de 130nm/h pour les mêmes conditions " standard ".

Si on considère tout d'abord une couche de 550nm déposée dans ces conditions (5 Pa, 1% O_2 , 600°C), elle possède une permittivité plus élevée pour cette nouvelle série de dépôts: près de 500 contre environ 300 précédemment. La composition de telles couches est pourtant similaire à celle des précédentes préparées dans les mêmes conditions. Cette différence de permittivité peut avoir deux origines:

- ◆ La vitesse de dépôt moindre, qui semble favorable à la permittivité des échantillons, comme le montre l'effet de la pression totale.
- ◆ La différence de substrat, qui se traduit ici une raie de diffraction (110) nettement plus intense, les autres étant inchangées (ou masquée pour la raie (111)) et par un paramètre de maille plus faible (4.012(3) Å).

Lorsque l'épaisseur des couches de cette nouvelle série diminue, leur permittivité est nettement réduite, passant de 500 pour un film de 550nm à 200 pour un film de 100nm (cf. Figure III-21a). Les pertes diélectriques de leur côté ne présentent pas d'évolution régulière : lorsque l'épaisseur diminue, elles semblent passer par un minimum avant d'augmenter à nouveau. L'analyse de ces échantillons par RBS permet de s'assurer que leur composition ne dépend pas de l'épaisseur : tous ces échantillons correspondent à la formule " $Ba_{0.56}Sr_{0.40}Ti_{1.05}O_3$ ". En outre, l'étude préalable par diffraction X a montré que les couches les plus minces ne sont pas les moins bien cristallisées (cf. Figure III-9).

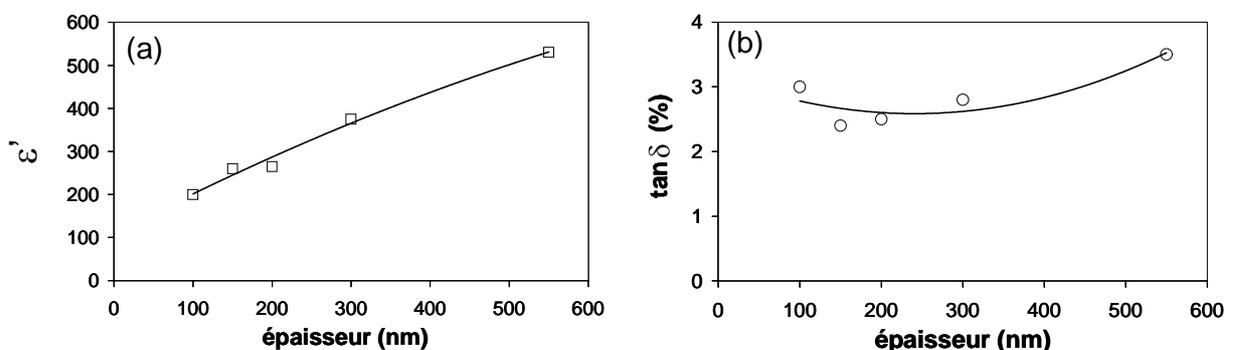


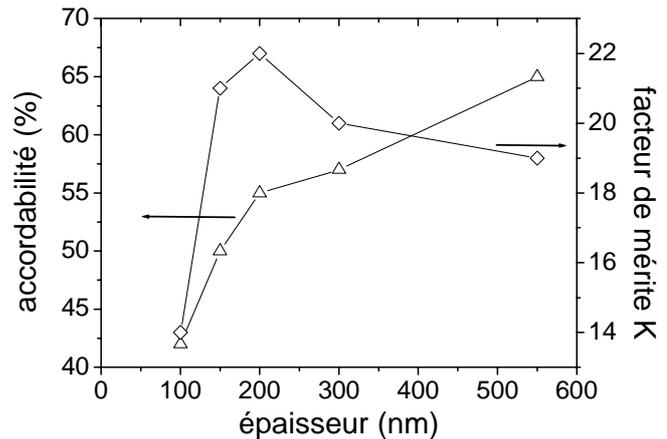
Figure III-21 : Evolution de la permittivité (a) et des pertes diélectriques (b) à 100kHz en fonction de l'épaisseur pour des couches minces de $B_{60}ST$.

La décroissance de la permittivité lorsque l'épaisseur des couches de BST est réduite a déjà été observée par sol-gel [Nayak2002], ablation laser [Park2001], CVD [Parker2002] et pulvérisation [Hwang2002]. Ces différents travaux montrent que la diminution s'accroît pour des épaisseurs inférieures à 100nm. Dans notre cas, cette évolution est cohérente avec une densité apparemment plus faible pour les couches les plus minces, mais peut aussi trouver son origine dans la part plus importante des interfaces pour les couches les plus minces. L'influence d'une hypothétique couche interfaciale de faible permittivité serait en effet plus importante pour les couches les plus minces, la permittivité intrinsèque du BST n'étant pas affectée.

Pour vérifier cette hypothèse, il nous aurait fallu pouvoir déterminer la permittivité de couches inférieures à 100nm, ce qui s'est avéré délicat du fait de la probabilité accrue de court-circuit des contacts.

Une réduction de l'épaisseur se traduit tout d'abord par une diminution des pertes diélectriques (cf. Figure III-21b), suivant celle de la permittivité. Mais pour une couche de 100nm, ces pertes augmentent à nouveau : le rôle des interfaces sur les pertes devient alors prépondérant. Tout comme la permittivité, l'accordabilité est elle aussi nettement moindre pour les films les plus minces (cf. Figure III-22), et le facteur de mérite K passe par un maximum pour une épaisseur de 200nm, correspondant au minimum de pertes diélectriques.

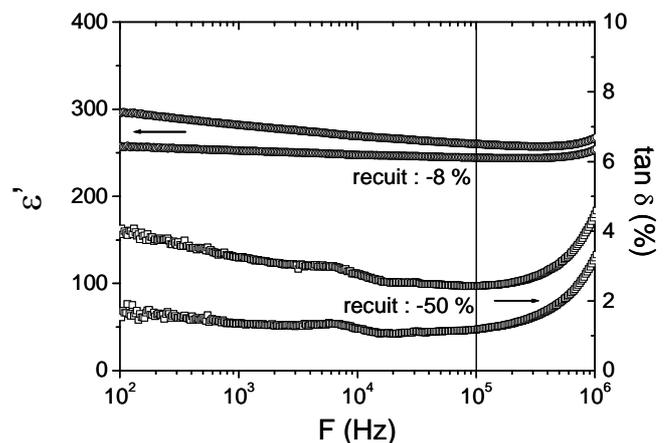
Figure III-22 : Accordabilité et facteur de mérite à 100kHz et sous 800kV/cm en fonction de l'épaisseur pour des couches minces de $B_{60}ST$.



III.C.4. Effet d'un recuit :

La littérature fait régulièrement appel à un recuit des couches minces, susceptible d'améliorer leurs propriétés diélectriques [Shye2002], [Kil2001]. L'effet d'un recuit a donc été étudié, en utilisant un four de recuit rapide (RTA pour "Rapid Thermal Annealing"), construit au laboratoire par J.P. Manaud et qui permet d'atteindre 600°C en 20 secondes (puissance de 9kW répartis sur 6 lampes halogènes). Un traitement thermique d'une minute à cette température et sous air sur un échantillon possédant déjà des contacts supérieurs en platine provoque une légère diminution de la permittivité (-8% en moyenne à 100kHz), mais il permet surtout d'abaisser très nettement les pertes qui passent de 2.4 à 1.2% à 100kHz (cf. Figure III-23). Un tel recuit ne modifie pourtant ni la cristallinité des couches d'après la diffraction en $\theta/2\theta$, ni la composition des échantillons d'après des analyses par RBS.

Figure III-23 : Effet d'un recuit sur la permittivité et les pertes d'une couche de BST (200nm, dépôt à 600°C, 5 Pa, 1% O_2).



Pour tenter de comprendre l'origine de ce phénomène, deux séries de plots de platine ont été déposées sur une même couche mince : l'une avant recuit (A) et l'autre après (B). Le tableau III-3 résume les résultats obtenus.

Série de plots considérée	Eps' (100kHz)	tan δ (%) (100kHz)
dépôt de la série A		
A	270	2.4
1 ^{er} recuit		
dépôt de la série B		
A	244	1.2
B	268	2.3
2 ^{ème} recuit		
A	244	1.1
B	245	1.2

Tableau III-3 : Valeurs moyennes de permittivité et de pertes pour deux séries de plots (A et B, 6 plots par série) sur une même couche de BST. Les recuits sont effectués par RTA (600°C, Imin sous air).

Les propriétés mesurées sur la série B sont semblables à celles de la série A avant le premier recuit. Par contre, ce premier recuit a permis de modifier celles de la série A. Le deuxième recuit aboutit à des résultats identiques sur les deux séries : ceci montre que le recuit n'a pas d'impact sur le film lui-même, mais seulement sur l'interface entre la couche et les contacts supérieurs. Cette explication est d'ailleurs celle qui est le plus souvent fournie pour justifier le recuit [Im2000], [Thakoor1994], [Hwang1999] qui n'a dans notre cas d'intérêt qu'après le dépôt des plots de platine. En effet, il semble que les états d'interface jouent un rôle tout aussi important que la barrière de potentiel du platine. Le recuit peut ainsi permettre de relaxer des défauts ou des contraintes liées au dépôt d'une électrode supérieure [Spierings1995]. Une telle relaxation de défauts serait également susceptible d'expliquer la légère diminution de la permittivité, qui est également associée à une moindre dispersion en fréquence (cf. Figure III-23).

D'autres conditions de recuit ont été testées et ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ◆ Pour un recuit rapide, la température minimale pour observer un effet est d'environ 500°C, et aucune différence n'est observée jusqu'à 700°C.
- ◆ Des recuits de 1 heure dans un four à moufle (rampe de 5°C/min) donnent des résultats similaires, que ce soit sous air ou sous flux d'oxygène.

Une tentative de dosage des lacunes d'oxygènes par analyse nucléaire a également été envisagée, en utilisant la réaction $^{16}\text{O}(D,p)^{17}\text{O}$, qui peut aussi s'écrire $^{16}_8\text{O} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^{17}_8\text{O} + ^1_1\text{H}$. Un bombardement de l'échantillon par des deutons de 900 keV provoque la transformation isotopique de l'oxygène et l'analyse du faisceau de protons créé doit permettre de doser l'oxygène. Cette technique, qui est probablement une des seules méthodes de dosage quantitatif non destructif pour des couches minces, n'a pas permis de conclure à une quelconque différence avant et après recuit. La densité de lacunes d'oxygène n'est donc pas la cause principale des pertes dans nos échantillons.

Les évolutions de la permittivité et des pertes avec la composition, la température et l'épaisseur décrites précédemment restent identiques après recuit, celui-ci ayant un effet comparable sur toutes les couches minces. En outre, l'accordabilité n'est pratiquement pas affectée par le recuit, qui a donc essentiellement un effet sur les pertes. De ce fait, le facteur de mérite des couches de BST est pratiquement doublé par le traitement thermique des contacts, passant d'environ 20 à 40 pour les couches optimisées.

III.C.5. Spectroscopie terahertz :

Jusqu'à présent (et pour le reste de ce travail) nos études diélectriques sont restreintes aux basses fréquences (inférieures à 10MHz), alors que les applications visées sont supérieures au GHz. Les techniques coplanaires n'étant pas disponibles au laboratoire, nous avons utilisé avec l'aide de P. Mounaix un dispositif de spectroscopie terahertz en transmission disponible au CPMOH (Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, Université Bordeaux 1). Cette technique permet en effet de mesurer la réponse diélectrique de couches minces dans une gamme de fréquences beaucoup plus élevées que celle utilisée jusqu'ici : de 0.1 à 1.10^{12} Hz. L'analyse du faisceau transmis par un échantillon soumis à un tel champ électrique (cf. Figure III-24) permet en effet d'accéder aux parties réelle et imaginaire de la permittivité. Le principe détaillé de cette technique originale est présenté en annexes. Afin de s'affranchir du signal du substrat, des dépôts ont été réalisés sur silice, matériau totalement transparent dans cette gamme de longueur d'ondes à l'interface entre les micro-ondes et l'infrarouge.

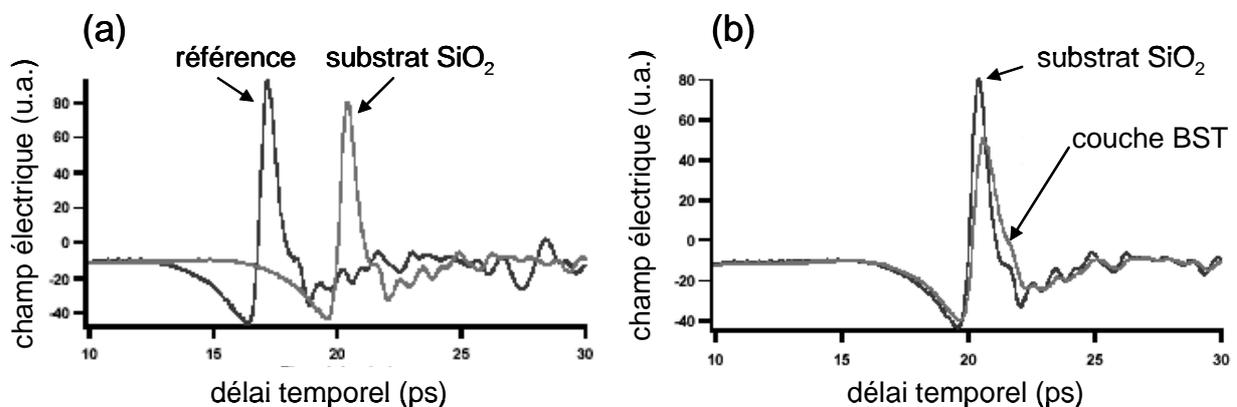


Figure III-24 : Comparaison du signal du substrat de silice avec celui de référence (a) et avec celui d'une couche de BST sur silice (b).

Trois échantillons de BST déposés dans des conditions différentes ont été testés, afin d'étudier l'impact de la pression totale et du pourcentage d'oxygène sur leurs propriétés diélectriques. Les résultats, présentés sur les figures III-25 (a et b), confirment ceux obtenus dans la gamme "classique" de fréquences : la partie réelle de la permittivité est nettement plus élevée pour une couche déposée sous 5 Pa que pour celles déposées sous 1 Pa, une augmentation de la teneur en oxygène pour ces dernières n'étant pas favorable. En revanche, la différence sur les parties imaginaires est moins marquée, ce qui semble indiquer que les pertes ne sont pas supérieures à plus haute pression, mais qu'elles le sont à plus haute teneur du mélange gazeux en oxygène. Ces observations sont cohérentes avec les analyses par diffraction X de ces couches sur silice : comme pour les dépôts sur silicium ou silicium platiné, leur cristallisation est meilleure à haute pression et faible pourcentage d'oxygène.

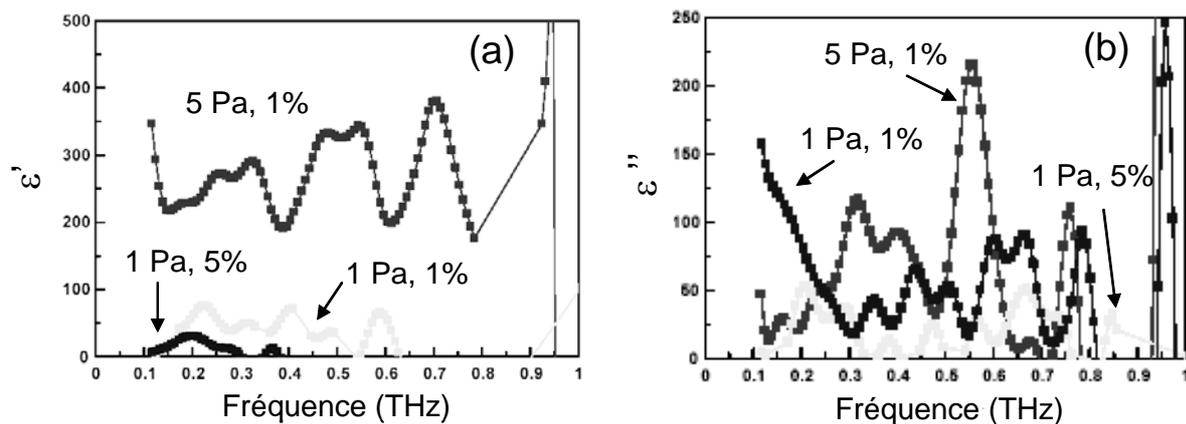


Figure III-25 : Partie réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité en fonction de la fréquence dans la gamme THz pour des couches de BST sur silice déposées à différentes pressions (les accidents à 400 et 600 GHz pour la partie réelle sont d'origine extrinsèque : ils proviennent du signal).

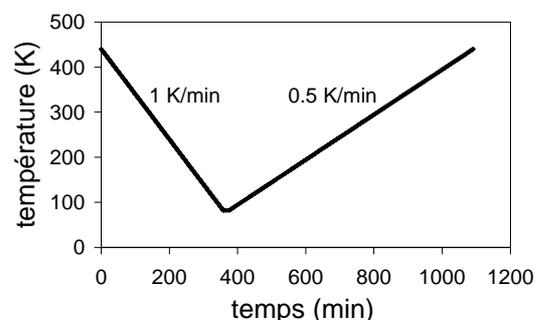
Avec la technique utilisée, l'erreur de mesure et d'ajustement numérique est de l'ordre de grandeur des oscillations observées sur la figure III-25. Le fait que la permittivité d'une couche optimisée (5 Pa, 1%) ne soit que légèrement inférieure dans cette gamme THz à celle mesurée à basses fréquences semble indiquer qu'il n'existe pas de phénomène majeur de relaxation jusqu'à 1 THz. Par conséquent, la seule contribution à la permittivité jusqu'à 1 THz proviendrait des phonons et en particulier du mode mou [Petzelt2003]. Cependant, des expérimentations complémentaires mériteraient d'être menées afin de confirmer ces résultats préliminaires.

III.C.6. Mesures en fonction de la température :

III.C.6.a. Evolution de la permittivité :

La question d'une éventuelle transition de phase en couche mince a fait l'objet de nombreuses investigations et l'étude des propriétés diélectriques en fonction de la température est l'un de outils les plus utilisés (cf. I.B.2.c). La mise en œuvre de nos mesures, qui a été détaillée au chapitre précédent (cf. II.C.3), a fait l'objet de nombreux ajustements afin de s'affranchir de problèmes liés aux contacts, à la rampe thermique (cf. Figure III-26) et à l'atmosphère de la cellule.

Figure III-26 : Exemple de rampes thermiques contrôlées précisément (refroidissement à 1K/min et chauffage à 0.5K/min).



L'une des principales difficultés rencontrées concerne la présence de traces d'eau dans la cellule, susceptibles de provoquer un artefact aux alentours de 275 K.

En effet lors du premier refroidissement les parois de la cellule, qui correspondent au point froid en contact avec l'azote liquide, peuvent piéger de la glace si le pompage n'est pas optimal.

Lors du réchauffement, c'est l'échantillon qui devient le point froid, et peut ainsi piéger de la vapeur d'eau (à sa surface, éventuellement dans des pores) lorsqu'on dépasse 273K. Cette eau peut contribuer artificiellement à la conductivité, et ainsi augmenter artificiellement les valeurs de capacités et de pertes mesurées, avant de s'évaporer sous vide. Un tel artefact est donc identifiable par une bosse dans l'évolution de ces grandeurs (cf. Figure III-27), et n'apparaît pas au refroidissement.

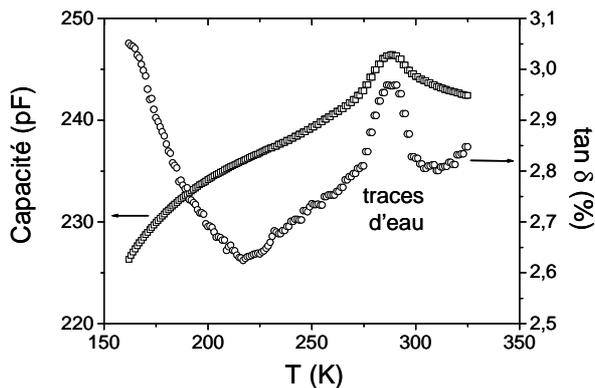


Figure III-27 : Exemple d'artefact dans les mesures, dû à la présence d'eau au niveau de l'échantillon.

Seul un pompage dans des conditions adéquates permet de limiter ce problème et le sens de balayage en température (chauffage ou refroidissement) n'a alors aucun impact sur les valeurs de capacités et de pertes mesurées.

La figure III-28 montre que la permittivité d'une couche de B_{60}ST (" $\text{Ba}_{0.56}\text{Sr}_{0.40}\text{Ti}_{1.05}\text{O}_3$ " plus exactement) optimisée du point de vue de ses propriétés physico-chimiques dépend quelque peu de la température. Elle présente en effet un maximum en température très large (cf. insert), situé à environ 285K (T_{max}) et indépendant de la fréquence entre 100Hz et 1MHz. Ce maximum est indépendant du sens de balayage, et ne peut être attribué à l'eau du fait précisément de son caractère très diffus sur plus de 200 K. La valeur de T_{max} est légèrement supérieure à celle d'une céramique de B_{60}ST (275K). Cependant, le maximum est infiniment moins marqué qu'en massif: la faible taille des grains, l'écart à la stoechiométrie, les contraintes et l'effet des interfaces ont été évoqués pour expliquer ce comportement (cf. I.B.2.c).

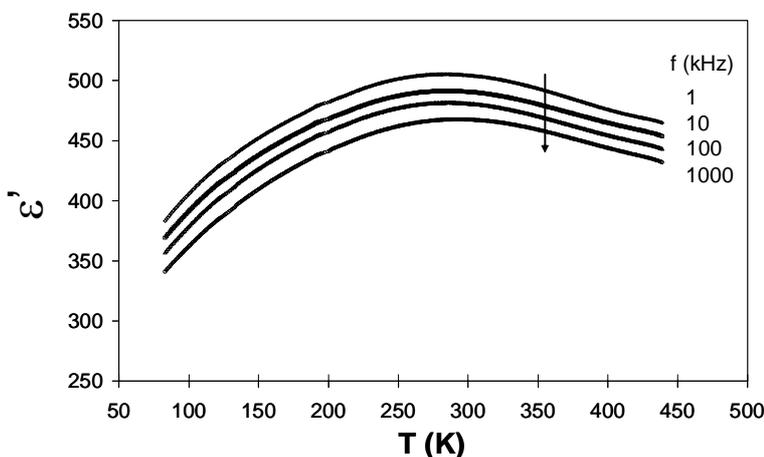
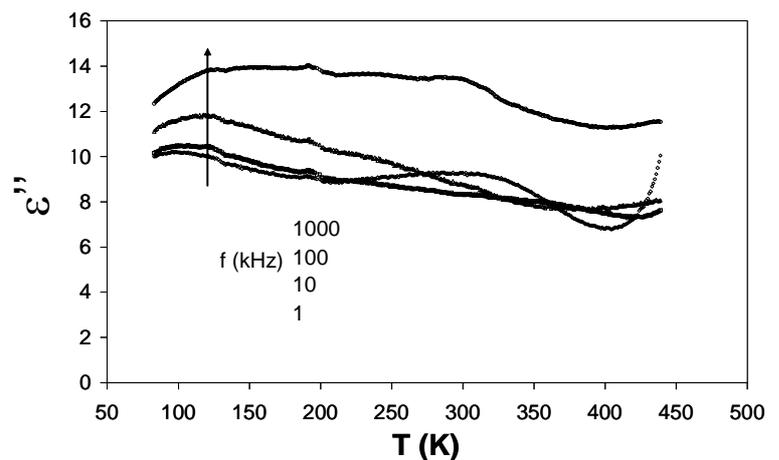


Figure III-28 : Evolution de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température (chauffage 0.5 K/min, 1 point par K) à différentes fréquences pour une couche de BST (550nm, dépôt à 600°C, 5 Pa, 1% O_2 et recuit du contact).

Dans cette configuration de mesures en cellule, les pertes à température ambiante sont légèrement supérieures à celles mesurées sous pointes : les contacts en laque d'argent ne sont pas aussi parfaits que ceux des pointes métalliques.

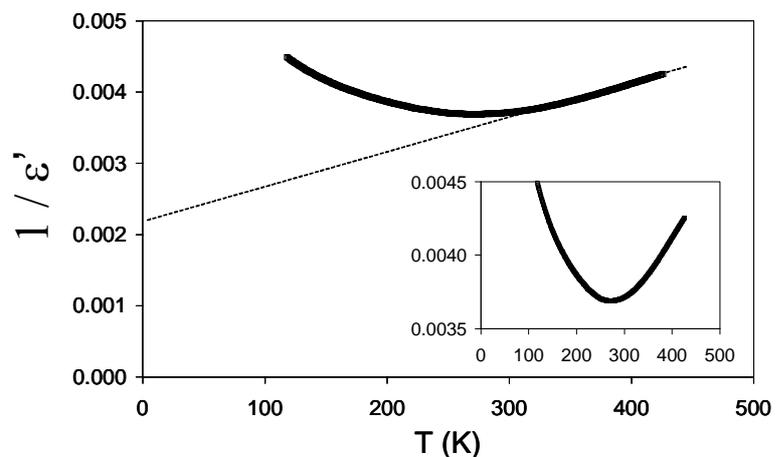
Du fait de la faible dépendance en température de la partie réelle, la partie imaginaire (cf. Figure III-29) suit essentiellement l'évolution des pertes. On note pour cette partie imaginaire un comportement relativement peu dépendant de la température et de la fréquence, en dehors d'une bosse aux alentours de la température ambiante, dont la position et l'amplitude semblent évoluer avec la fréquence. Il est difficile de conclure sur l'origine de ce phénomène, tant les mécanismes contrôlant les pertes diélectriques (en particulier les défauts et lacunes) sont complexes. De plus, malgré les précautions prises du point de vue du pompage, un doute peut toujours subsister sur l'origine éventuellement extrinsèque de ce maximum des pertes.

Figure III-29 : Evolution de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la température (chauffage 0.5 K/min, 1 point par K) à différentes fréquences pour la même couche de BST.



En outre, on peut noter que la partie imaginaire a tendance à augmenter à haute température pour la fréquence la plus basse, signe d'une contribution de la conductivité. Le même type de mesures a été effectué sur une couche de $B_{60}ST$ plus fine (200nm), aboutissant à une dépendance en température similaire, mais avec un maximum à température légèrement plus basse (275 K). L'inverse de la permittivité avec la température suit bien une évolution linéaire au-delà de T_{max} (cf. Figure III-30), mais elle ne respecte pas une loi simple de type Curie-Weiss. La température critique extrapolée serait en effet négative, et une telle anomalie est probablement due à la contribution des interfaces.

Figure III-30 : Inverse de la permittivité en fonction de la température (à 100kHz) pour une couche de BST (200nm, dépôt à 600°C, 5 Pa, 1% O_2 et recuit du contact). Zoom en insert.

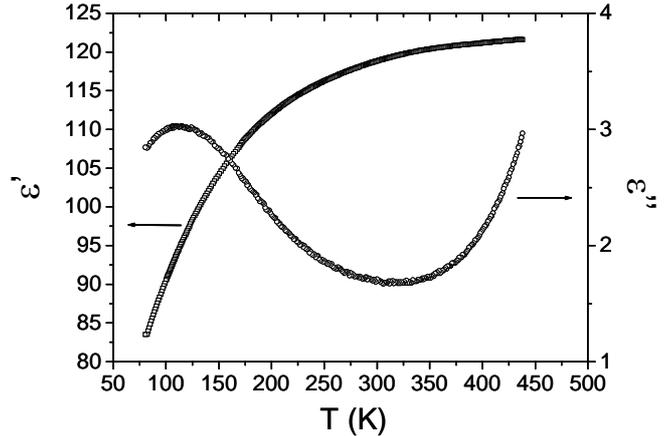


Pour s'assurer que le maximum très large de permittivité vers 280K est propre au BST, nous avons étudié la réponse en température de couches de $BaTiO_3$ déposées dans des conditions similaires.

Des essais ont été réalisés sur des films de différentes épaisseurs, une couche plus épaisse étant susceptible de se rapprocher davantage du matériau massif.

Mais quelle que soit l'épaisseur, on n'observe pas de maximum à la température attendue pour $BaTiO_3$ (environ 400 K). On remarque seulement une augmentation continue de la partie réelle, qui s'atténue aux températures les plus élevées (cf. Figure III-31). La partie imaginaire semble indiquer la présence d'une relaxation à basses températures et augmente au-delà de 350K, signe d'une conductivité. Pour conclure sur la nature intrinsèque du maximum observé pour BST, il aurait fallu disposer d'échantillons de $BaTiO_3$ ne présentant pas ce comportement à haute température, car la conductivité peut aussi contribuer de façon artificielle à la partie réelle.

Figure III-31 : Evolution des parties réelles la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la température (chauffage 0.5 K/min, 1 point par K) à 100kHz pour une couche de $BaTiO_3$ ($3,2\mu m$, dépôt à $600^\circ C$, 5 Pa, 1% O_2 et recuit du contact).



III.C.6.b. Evolution de la résistivité:

Des mesures de résistivité en fonction de la température pour une couche de BST (cf. Figure III-32a) montrent que celle-ci suit un comportement de type semi-conducteur, pour lequel la conduction est thermiquement activée ($E_a=1.1$ eV, cf. Figure III-32b). Ces mesures ont été réalisées en soumettant l'échantillon à une tension continue de 2 V et en mesurant le courant (1 point par 0.1K) à l'aide d'un Keithley 236. La limite de détection de l'appareil ne permet de mesurer la résistivité qu'au-delà de 340K, et celle-ci reste supérieure à $10^{10} \Omega.m$ jusqu'à 420K. La couche de $BaTiO_3$ dont les propriétés ont été présentées sur la figure III-31 suit une évolution similaire, avec une énergie d'activation légèrement inférieure (0.95eV).

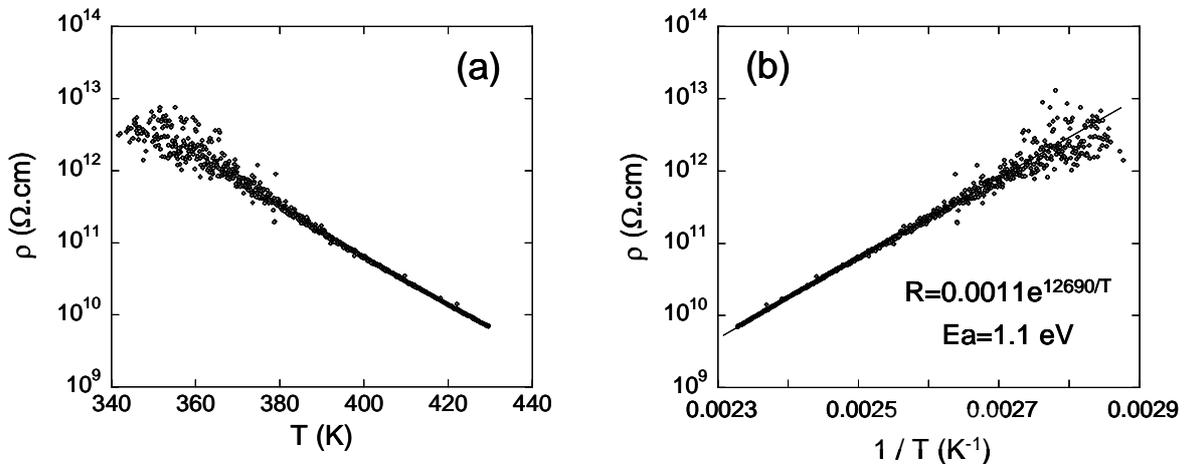


Figure III-32 : Evolution de la résistivité en fonction de la température (a) et de l'inverse de la température entre 350 et 430 K (b) pour une couche de BST (200nm, dépôt à $600^\circ C$, 5 Pa, 1% O_2 et recuit du contact) soumise à une tension continue de 2V.

III.C.6.c. Effet d'un champ électrique :

Pour un matériau ferroélectrique comme le BST, le modèle de Landau prévoit un maximum de l'accordabilité au voisinage de la température de transition (cf. chapitre I.A.4). Des mesures de permittivité sous champ électrique DC pour une couche de BST montrent que le maximum est atténué par application d'une tension continue, comme le prouve la comparaison des figures III-33 (a) et (b) avec la figure III-28.

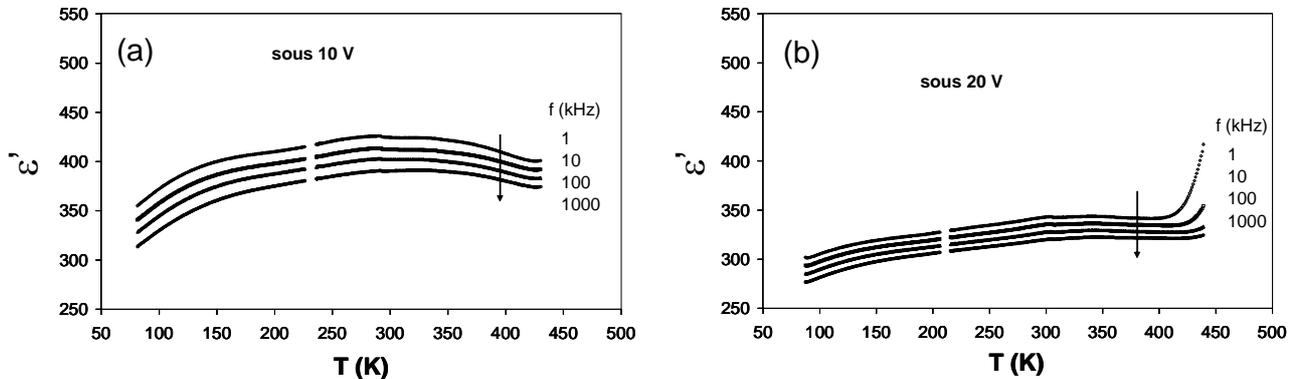
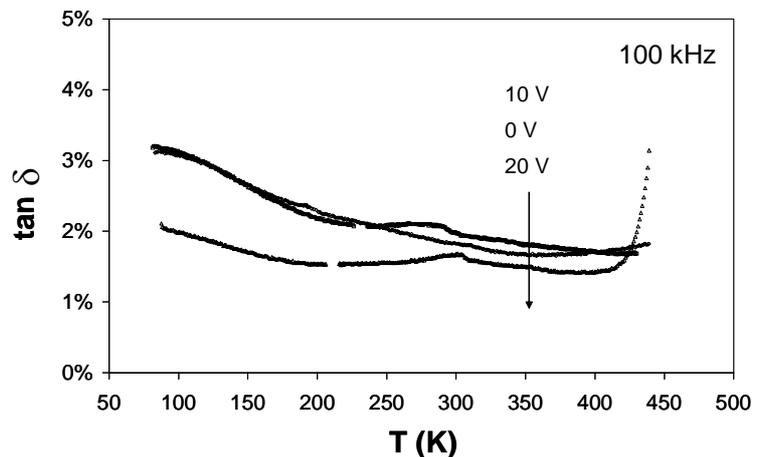


Figure III-33 : Evolution de la permittivité réelle en fonction de la température à différentes fréquences, sous 10 V (a) et 20 V (b) pour une couche de BST (550nm, dépôt à 600°C, 5 Pa, 1% O_2 et recuit des contacts). Certains points manquent aux alentours de 220 K du fait d'un problème dans l'acquisition automatique des données.

La dépendance en température des pertes n'est pas très sensible au champ électrique, en dehors de la partie supérieure à 420K, pour laquelle elles augmentent fortement sous le champ le plus élevé (cf. Figure III-34). Dans cette configuration de contacts électriques et à température fixée en dessous de 400K, les pertes ne diminuent pas sous 10V, mais seulement sous 20V, contrairement aux mesures sous pointes (cf. Figure III-18).

Figure III-34 : Evolution des pertes diélectriques à 100kHz en fonction de la température sous différentes tensions pour la même couche de BST.



L'atténuation du maximum de permittivité sous champ correspond effectivement à un maximum d'accordabilité. (cf. Figure III-35). Cependant, la température à laquelle il intervient est légèrement décalée vers les basses températures, et d'autant plus que la tension est élevée. L'accordabilité dépend très peu de la fréquence et les accidents observés à haute température proviennent du phénomène de conductivité. Un tel échantillon présente une accordabilité comprise entre 20 et 35% sous 360kV/cm pour une gamme de températures comprises entre 80 et 440K.

Des champs plus élevés n'ont pas pu être testés, l'effet combiné de la durée d'application du champ et de la variation de température provoquant un claquage des contacts sous des tensions plus faibles que lors des mesures sous pointes à température ambiante.

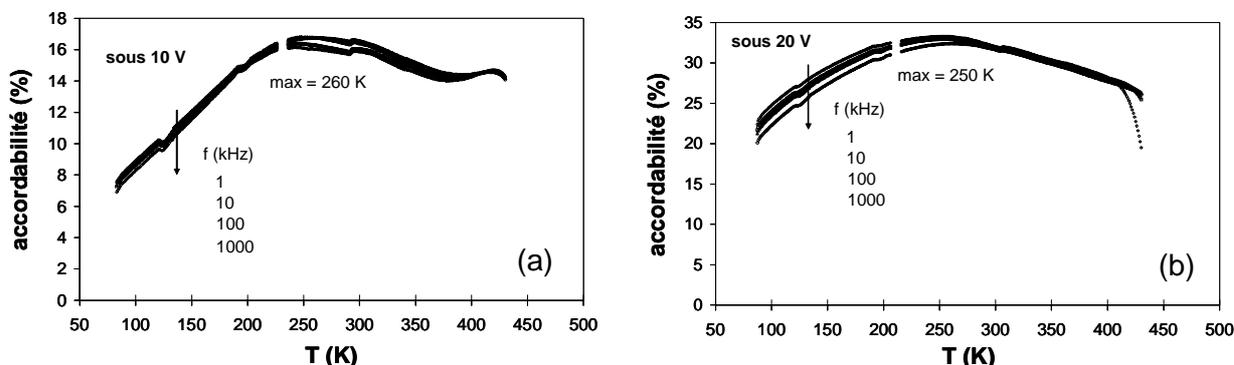


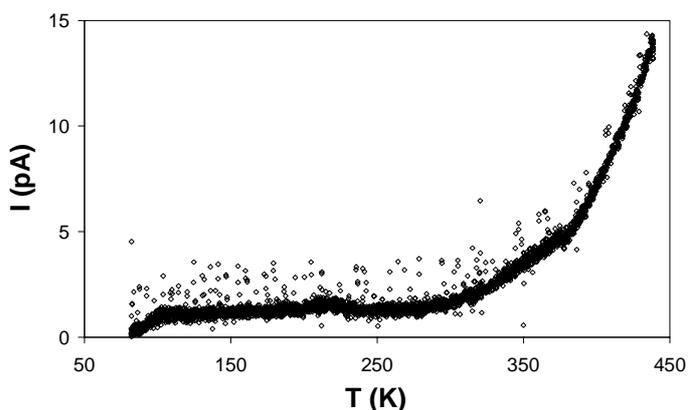
Figure III-35 : Evolution de l'accordabilité en fonction de la température à différentes fréquences sous 10 V (soit 180kV/cm) (a) et 20 V (soit 360kV/cm) (b) pour la même couche de BST.

Ces différentes expérimentations ont permis de montrer que les couches de BST optimisées présentent à la fois un maximum de permittivité et un maximum d'accordabilité à des températures voisines. Néanmoins, le caractère extrêmement diffus de ces maxima ne permet pas d'affirmer que les échantillons présentent une véritable transition de phase. Des mesures de courant pyroélectriques devraient nous aider à conclure sur le caractère ferroélectrique ou non de ces échantillons en dessous de la température de transition.

III.C.6.d. Mesures pyroélectriques :

La réponse pyroélectrique d'une couche mince de BST est présentée sur la figure III-36 : aucune divergence du courant n'est mesurée aux alentours de la température attendue (vers 280 K), seul un accroissement étant noté à haute température. Il semble donc que le matériau déposé ne présente pas de transition de phase, ce type d'expérience étant en principe plus discriminant à ce sujet que les mesures capacitives.

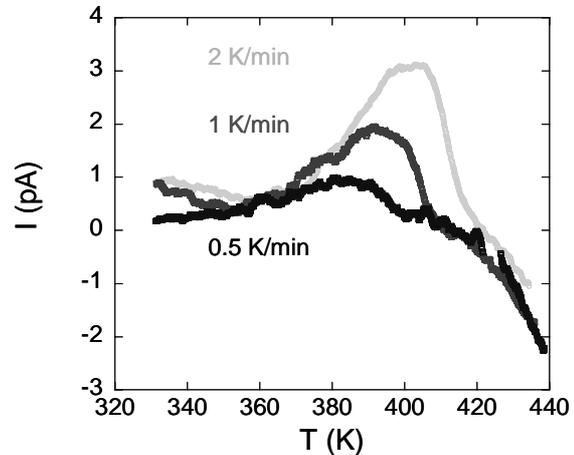
Figure III-36 : Evolution du courant en fonction de la température pour une couche de BST (550nm, dépôt à 600°C, 5 Pa, 1% O₂ et recuit du contact) préalablement polarisée sous 10 V au refroidissement.



Les couches de $BaTiO_3$ présentent au contraire un maximum de courant aux alentours de la température attendue. Un courant pyroélectrique étant proportionnel à la rampe de température employée, différentes conditions ont été testées (0.5, 1 et 2 K/min). L'amplitude du maximum de courant dépend bien de la vitesse de rampe thermique (cf. Figure III-37).

Néanmoins, la position de ce maximum dépend de la vitesse de chauffage et une inversion du sens de la rampe n'inverse pas le courant. Ceci nous incite à considérer que l'évolution mesurée peut être due uniquement à la relaxation de défauts et non à un réel comportement pyroélectrique.

Figure III-37 : Evolution du courant en fonction de la température pour une couche de $BaTiO_3$ ($3.2\mu m$, dépôt à $600^\circ C$, $5 Pa$, 1% O_2 et recuit du contact) préalablement polarisée sous $10 V$.



III.C.7. Bilan des mesures électriques sur couches minces de BST :

Les dépôts de BST optimisés du point de vue de leur cristallinité et de leur composition le sont également en termes de propriétés diélectriques : ces couches minces présentent des permittivités maximales comprises entre 250 et 500, associées à une accordabilité supérieure à 50% et à des pertes comprises entre 2 et 3%. Un effet important de l'épaisseur des films sur la permittivité a été mis en évidence et l'impact de la pression sur la qualité des couches semble confirmé à très hautes fréquences par des mesures dans la gamme THz. Un recuit rapide après dépôt des plots supérieurs permet d'améliorer leur contact avec la couche et ainsi d'abaisser significativement les pertes de la structure Pt/BST/Pt aux alentours de 1.5%.

Les mesures capacitives en température montrent que la permittivité et l'accordabilité restent élevées sur une large gamme de température, alors que les pertes évoluent peu. L'existence d'un maximum diffus de permittivité ne semble pas lié à la présence d'une transition de phase, comme semble l'indiquer l'absence de réponse pyroélectrique. Des mesures de cycle d'hystérésis à différentes températures auraient pu nous aider à conclure sur ce sujet, mais l'appareillage nous fait défaut.

III.D. Conclusion :

Cette étude a permis de mettre en place la chaîne expérimentale, du dépôt par pulvérisation à la caractérisation structurale, chimique et électrique de couches minces de $B_{60}ST$. Nous avons optimisé les paramètres de dépôt permettant d'aboutir à des structures cristallisées, aussi proches que possible de la stoechiométrie et présentant des caractéristiques diélectriques semblables à celles de la littérature et reproductibles. Le tableau III-4 permet une rapide comparaison des propriétés diélectriques de nos échantillons avec celles présentées dans la littérature pour des dépôts de BST par pulvérisation sur des substrats de silicium platiné.

référence	épaisseur BST (nm)	ϵ' (100kHz)	$\tan \delta$ (%) (100kHz)	accordabilité (%)
[Lee1995]	100	575	3.8	30 (500kV/cm)
[Tsai1997]	100	400	4.0	/
[Im2000]	80	500	1.8	60 (800kV/cm)
[Lee2000]	150	500	/	/
[Baniecki2002]	100	400	1.1	63 (800kV/cm)
Thèse	200	250	1.2	65 (800kV/cm)
V. Reymond	500	500	1.5	60 (800kV/cm)

Tableau III-4 : Comparaison de nos mesures électriques (pour des dépôts optimisés) avec des résultats représentatifs de la littérature pour des films de BST déposés par pulvérisation sur des substrats de silicium platiné, avec des électrodes supérieures de platine.

Dans notre cas, l'intérêt d'une pression totale élevée (5 Pa), d'une faible pression partielle d'oxygène (1%) et d'une température de substrat suffisante (600°C) a été mis en évidence. Il est cependant important de noter que l'effet d'une augmentation de la pression totale sur les propriétés diélectriques est totalement indirect : c'est uniquement parce qu'elle permet dans notre cas un meilleur transfert stoechiométrique et donc une meilleure cristallinité, qu'une pression plus élevée est favorable à la permittivité des dépôts. En effet, si nous avions obtenu une meilleure stoechiométrie à basse pression, nous aurions alors eu une permittivité plus élevée dans ces conditions. Cette observation est bien sûr également valable en ce qui concerne le taux d'oxygène dans le mélange gazeux introduit.

L'importance de la qualité du contact électrique entre la couche et l'électrode supérieure a été démontrée par l'étude de l'impact d'un recuit rapide. Ces éléments guideront nos choix pour l'étude des nouveaux composés et structures qui seront décrits dans la suite de ce mémoire.

Pour le matériau massif BST, la permittivité dépend fortement de la température et du taux de substitution en strontium. Les propriétés diélectriques des couches minces dépendant peu de la température de mesure, on peut s'interroger sur l'impact de la concentration en strontium. L'idée de se focaliser sur la composition $B_{60}ST$ était motivée par le fait qu'elle présente en massif une transition près de l'ambiante et donc un maximum de permittivité. Si ce maximum est très peu marqué en couche mince, l'effet de la concentration en strontium est peut-être négligeable à température ambiante.

Une telle étude aurait été longue et peu originale, et nous avons préféré nous focaliser par la suite sur une diminution des pertes diélectriques de ce matériau de référence. Ceci passe dans un premier temps par l'étude d'une composition prometteuse à plusieurs titres et elle aussi dérivée de $BaTiO_3$, mais avec cette fois une substitution en site titane : le BTZ.

III.E. Références bibliographiques :

- [**Baniecki2002**]: J.D. Baniecki, T. Shioga et K. Kurihara, “Microstructural and electrical properties of $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{3+z}$ thin films prepared by RF magnetron sputtering”, *Integr. Ferroelectr.* **46**, p. 221-232, **2002**.
- [**Canedy2000**]: C.L. Canedy, H. Li, S.P. Alpay, L. Salamanca-Riba, A.L. Roytburd et R. Ramesh, “Dielectric properties in heteroepitaxial $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films: effect of internal stresses and dislocation-type defects”, *Appl. Phys. Lett.* **77** (11), p. 1695-1697, **2000**.
- [**Cole2002**]: M.W. Cole, C. Hubbard, E. Ngo, M. Ervin, M. Wood et R.G. Geyer, “Structure-property relationship in pure and acceptor-doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films for tunable microwave device applications”, *J. Appl. Phys.* **92** (1), p. 475-483, **2002**.
- [**Hwang1999**]: C.S. Hwang et S.H. Joo, “Variations of the leakage current density and the dielectric constant of Pt/(Ba,Sr)TiO₃/Pt capacitors by annealing under a N₂ atmosphere”, *J. Appl. Phys.* **85** (4), p. 2431-2436, **1999**.
- [**Hwang2001**]: C-C. Hwang, M-H. Juang, M-J. Lai, C-C. Jaing, J-S. Chen et al., “Effect of rapid-thermal-annealed TiN barrier layer on the Pt/BST/Pt capacitors prepared by RF magnetron co-sputter technique at low substrate temperature”, *Solid. State Electron.* **45**, p.121-125, **2001**.
- [**Hwang2002**]: C.S. Hwang, “Thickness-dependent dielectric constants of (Ba,Sr)TiO₃ thin films with Pt or conducting oxide electrodes”, *J. Appl. Phys.* **92** (1), p. 432-437, **2002**.
- [**Im2000**]: J. Im, O. Auciello, P.K. Baumann, S.K. Streiffer, .Y. Kaufman et A.R. Krauss, “Composition-control of magnetron-sputter-deposited $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{3+z}$ thin films for voltage tunable devices”, *Appl. Phys. Lett.* **76** (5), p. 625-627, **2000**.
- [**Jeon2002**]: Y-A. Jeon, W-C. Shin, T-S. Seo et S-G. Yoon, “Improvement in tunability and dielectric loss of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ capacitors using seed layers on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates”, *J. Mater. Res.* **17** (11), p. 2831-2836, **2002**.
- [**Kawahara1994**]: T. Kawahara, M. Yamamuka, T. Makita, J. Naka, A. Yuuki et al., “Step coverage and electrical properties of (Ba,Sr)TiO₃ films prepared by liquid source chemical vapor deposition using TiO(DPM)₂”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (9B), Part 1, p. 5129-5134, **1994**.
- [**Kil2001**]: D-S. Kil, J-B. Park, J-S. Lee, J-W. Yoon, Y-S. Yu et al., “Electrical properties of MOCVD BST thin films annealed by rapid thermal annealing process”, *Integr. Ferroelectr.* **33**, p. 291-301, **2001**.
- [**Kozyrev1995**]: A.B. Kozyrev, V.N. Keis, G. Koepf, R. Yandorfski, O.I. Soldatenkov et al., “Procedure of microwave investigations of ferroelectric films and tunable microwave devices based on ferroelectric films”, *Microelectr. Engineering.* **29**, p. 257-260, **1995**.
- [**Krupanidhi1984**]: S.B. Krupanidhi et M. Sayer, “Radio frequency magnetron sputtering of multicomponent ferroelectric oxides”, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** (2), p. 303-306, **1984**.
- [**Lee1994**]: N-Y. Lee, T. Sekine, Y. Ito, K. Uchino, “Deposition profile of RF-magnetron-sputtered BaTiO₃ thin films”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (3A), Part 1, p. 1484-1488, **1994**.
- [**Lee1995**]: W-J. Lee, I-K. Park, G-E. Jang et H-G. Kim, “Electrical properties and crystal structure of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films prepared on Pt/SiO₂/Si by RF magnetron sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1), Part 1, p. 196-199, **1995**.
- [**Lee2000**]: B.T. Lee et C.S. Hwang, “Influences of interfacial intrinsic low-dielectric layers on dielectric properties of sputtered (Ba,Sr)TiO₃ thin films”, *Appl. Phys. Lett.* **77** (1), p. 124-126, **2000**.
- [**Lee2002**]: B.Y. Lee, C.I. Cheon, E-J. Yun et J.S. Kim, “Deposition temperature effect on dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films for microwave tunable devices”, *Integr. Ferroelectr.* **49**, p. 123-132, **2002**.
- [**Lee2004**]: J-K. Lee, Y.H. Lee, K.S. Hong et J-W. Jang, “Role of internal stress on room-temperature permittivity of BaTiO₃ ceramics and thin films”, *J. Appl. Phys.* **95** (1), p. 219-225, **2004**.
- [**Masuda1997**]: Y. Masuda, S. Fujita, A. Baba, H. Masumoto, K. Nagata et T. Hirai, “Synthesis of BaTiO₃ thin films substituted with hafnium and zirconium by a laser ablation method using the fourth-harmonic wave of a YAG laser”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (9B), Part 1, p. 5834-5839, **1997**.
- [**Nayak2002**]: M. Nayak et T-Y. Tseng, “Dielectric tunability of barium strontium titanate films prepared by a sol-gel method”, *Thin Solid Films* **408**, p. 194-199, **2002**.
- [**Park2001**]: B.H. Park, E.J. Peterson, J. Lee, X. Zeng, W. Si, X.X. Xi et Q.X. Jia, “Dielectric properties of $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ thin films with various strain states”, *Integr. Ferroelectr.* **39**, p. 271-280, **2001**.
- [**Park2003**]: W.Y. Park, K.H. Ahn, et C.S. Hwang, “Effects of in-plane compressive stress on electrical properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin film capacitors prepared by on- and off-axis rf magnetron sputtering”, *Appl. Phys. Lett.* **83** (21), p. 4387-4389, **2003**.

- [Parker2002]: C.B. Parker, J-P. Maria et A.I. Kingon, “Temperature and thickness dependent permittivity of (Ba,Sr)TiO₃ thin films”, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2), p. 340-342, **2002**.
- [Petzelt2003]: J. Petzelt, P. Kuzel, I. Rychetsky, A. Pashkin et T. Ostapchuk, “Dielectric response of soft modes in ferroelectric thin films”, *Ferroelectrics* **288**, p. 169-185, **2003**.
- [Razumov2002]: S. V. Razumov, A.V. Tumarkin, M.M. Gaidukov, A.G. Gagarin, A.B. Kozyrev et al., “Characterization of quality of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin film by the commutation quality factor measured at microwaves”, *Appl. Phys. Lett.* **81** (9), p. 1675-1677, **2002**.
- [Shye2002]: D-C. Shye, J-S. Chen, M-W. Kuo, B.C.S. Chou, C-K. Jan et al., “Current-temperature characteristics of low-temperature-sputtered (Ba,Sr)TiO₃ films post treated by rapid thermal annealing”, *Integr. Ferroelectr.* **47**, p. 217-225, **2002**.
- [Spierings1995]: G.A.C.M. Spierings, G.J.M. Dormans, W.G.J. Moors, M.J.E. Ulenaers et P.K. Larsen, “Stresses in Pt/Pb(Zr,Ti)O₃/Pt thin-films stacks for integrated ferroelectric capacitors”, *J. Appl. Phys.* **78** (3), p. 1926-1933, **1995**.
- [Srikant1995]: V. Srikant, E.J. Tarsa, D.R. Clarke et J.S. Speck, “Crystallographic orientation of epitaxial BaTiO₃ films: the role of thermal-expansion mismatch with the substrate”, *J. Appl. Phys.* **77** (4), p. 1517-1522, **1995**.
- [Streiffer1999]: S.K. Streiffer, C. Basceri, C.B. Parker, S.E. Lash et A.I. Kingon, “Ferroelectricity in thin films: the dielectric response of fiber-textured (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films grown by chemical vapor deposition”, *J. Appl. Phys.* **86** (8), p.4565-4575, **1999**.
- [Thakoor1994]: S. Thakoor, “Enhanced fatigue and retention in ferroelectric thin-film memory capacitors by post-top-electrode anneal treatment”, *J. Appl. Phys.* **75** (10), p. 5409-5414, **1994**.
- [Thomas2001]: R. Thomas, S. Mochizuki, T. Mihara et T. Ishida, “Influence of sputtering and annealing conditions on the structure and ferroelectric properties of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films prepared by RF magnetron sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (9B), Part 1, p. 5511-5517, **2001**.
- [Thornton1977]: J.A. Thornton, “High rate thick film growth”, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **7**, p. 239-260, **1977**.
- [Triscone1996]: J.M. Triscone, L. Frauchiger, M. Decroux, L. Mieville, O. Fischer et al., “Growth and structural properties of epitaxial Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ films and Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃-cuprate heterostructures”, *J. Appl. Phys.* **79** (8), p. 4298-4305, **1996**.
- [Tsai1997]: M.S. Tsai, S.C. Sun et T.Y. Tseng, “Effect of oxygen to argon ratio on properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering”, *J. Appl. Phys.* **82** (7), p. 3482-3487, **1997**.
- [Tuda1994]: M. Tuda, K. Ono et A. Yuuki, “Transport and deposition processes of sputtered particles in RF-microwave hybrid sputtering discharges”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (7B), Part 1, p. 4473-4477, **1994**.
- [Wang2002]: M-C. Wang, C-C. Tsai, N-C. Wu et K-M. Hung, “Structural and dielectric characterization of the (Ba_{1-x}Sr_x)(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₃ thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by radio frequency magnetron sputtering”, *J. Appl. Phys.* **92** (4), p. 2100-2107, **2002**.
- [Werner2000]: M.C. Werner, I. Banerjee, P.C. McIntyre, N. Tani et M. Tanimura, “Microstructure of (Ba,Sr)TiO₃ thin films deposited by physical vapor deposition at 480°C and its influence on the dielectric properties”, *Appl. Phys. Lett.* **77** (8), p. 1209-1211, **2000**.
- [Wu1997]: C-M. Wu et T-B. Wu, “Low temperature deposition of Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ thin films on LaNiO₃-buffered electrode by rf magnetron sputtering”, *Mater. Lett.* **33**, p. 97-100, **1997**.
- [Yamamichi1994]: S. Yamamichi, H. Yabuta, T. Sakuma et Y. Miyasaka, “(Ba+Sr)/Ti ratio dependence of the dielectric properties for (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films prepared by ion beam sputtering”, *Appl. Phys. Lett.* **64** (13), p. 1644-1646, **1994**.
- [Yasumoto2000]: T. Yasumoto, N. Yanase, K. Abe et T. Kawakubo, “Epitaxial growth of BaTiO₃ thin films by high gas pressure sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (9B), Part 1, p. 5369-5373, **2000**.

IV. COUCHES MINCES de $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$

La substitution partielle du titane par le zirconium dans $BaTiO_3$ permet d'abaisser en température et d'élargir le maximum de permittivité pour un matériau massif (cf. I.A.5.b). Le composé $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ présente ainsi à température ambiante une permittivité diélectrique importante et qui dépend du taux de substitution. De plus, il est l'un des rares matériaux relaxeurs (pour certains teneurs en zirconium) exempts de plomb et respecte donc les exigences environnementales.

Le chapitre précédent nous a permis de déterminer les conditions de dépôt favorables au transfert stoechiométrique et à la cristallisation des couches de $B_{60}ST$, conditions indispensables à l'obtention de propriétés diélectriques optimales.

L'étude de la composition BTZ en espérant obtenir des pertes diélectriques plus faibles que celles de BST et en vue d'un éventuel transfert de l'effet relaxeur en couches minces nécessite elle aussi de trouver les conditions de dépôts adéquates. Des films minces ont tout d'abord été préparés à partir d'une cible contenant 35% de zirconium, et leurs propriétés physico-chimiques étudiées en fonction des conditions de dépôt (IV.A.1). Un enrichissement des couches en zirconium ayant été observé, des cibles de diverses compositions ont ensuite été pulvérisées, ce qui a permis d'obtenir une gamme d'échantillons présentant des teneurs en zirconium différentes (IV.A.2). Des mesures électriques en fonction de la température ont alors été réalisées afin d'observer si le caractère relaxeur persiste en couches minces (IV.B.). Enfin, l'intérêt de la technique de copulvérisation a été mis en évidence en permettant de balayer rapidement l'ensemble de la solution solide BTZ (IV.C).

IV.A. Synthèse des couches par pulvérisation :

IV.A.1. Dépôts à partir d'une cible de $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$:

En nous basant sur l'expérience acquise au cours du dépôt de films de BST, nous avons préparé des couches minces de BTZ à partir d'une cible contenant 35% de zirconium. Cette composition a été choisie car elle correspond en massif à un matériau relaxeur, et ses propriétés en couche mince seront comparées à celles du $B_{60}ST$.

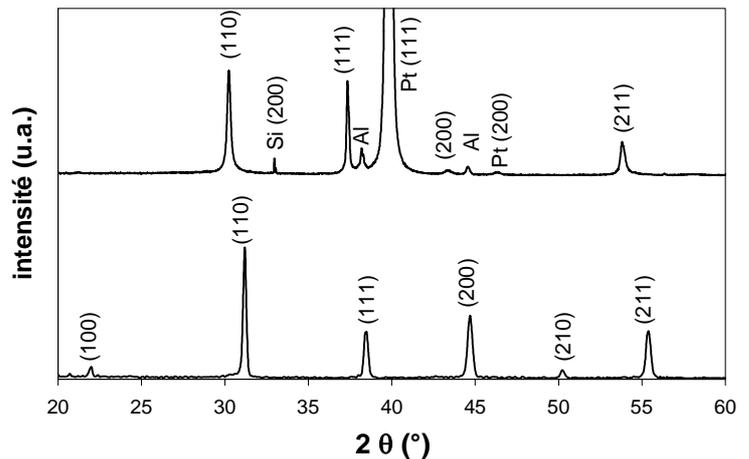
IV.A.1.a. Analyses structurales:

La figure IV-1 présente les diffractogrammes de rayons X d'une couche mince sur silicium platiné et de la cible céramique de BTZ_{35} qui a permis son dépôt. Si celui de la cible correspond bien au diffractogramme de poudre de la phase cubique attendue, celui de la couche présente essentiellement les raies (110), (111) et (211), les orientations selon les plans (h00) étant pratiquement absentes. Des raies parasites dues au porte-échantillon en aluminium sont également présentes.

Comme dans le cas du BST, un net décalage des raies de diffraction est observé pour le film de BTZ par rapport à la cible, mais le décalage $\Delta 2\theta/2\theta$ est ici encore plus important (0.03). Les paramètres de maille calculés pour la cible et pour la couche sont respectivement 4.055(2) Å et 4.173(5) Å: le film présente donc un paramètre $a_{//}$ près de 3% supérieur à celui de la cible. Une telle différence a déjà été observée pour des couches avec différentes teneurs en zirconium [Kamehara1997], [Wu1996].

L'augmentation du décalage des raies dans le cas du dépôt de BTZ pourrait s'expliquer par une teneur en zirconium plus importante dans la couche que dans la cible.

Figure IV-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour une couche mince sur silicium platiné (acquisition lente) et la cible de BTZ_{35} ayant permis son dépôt (5 Pa, 1% O_2 , 600°C, 500nm).



Des analyses de surface par AFM montrent que la rugosité de telles couches de BTZ polycristallines est semblable à celles de BST (environ 2 nm). La microscopie à balayage confirme que nos échantillons sont denses et permet d'estimer leur épaisseur.

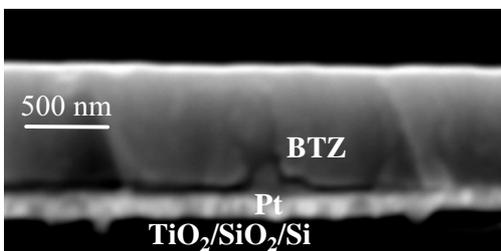


Figure IV-2 : Cliché MEB obtenu sur la tranche d'une couche de BTZ déposée sur silicium platiné (5 Pa, 1% O_2 , 600°C, 800nm).

IV.A.1.b. Composition et épaisseur des films minces :

La rétrodiffusion d'ions hélium sur une couche déposée dans les mêmes conditions que la précédente, mais sur silicium (cf. Figure IV-3), permet de confirmer que la teneur en zirconium est presque deux fois plus élevée dans la couche (environ 65% sur le site B) que dans la cible (35%) (cf. tableau IV-1). Par conséquent, la concentration en titane est nettement moindre, et on observe un défaut de baryum, comme dans le cas du B_{60}ST . La microsonde de Castaing corrobore ce résultat, en indiquant cependant légèrement moins de zirconium et plus de titane que le RBS.

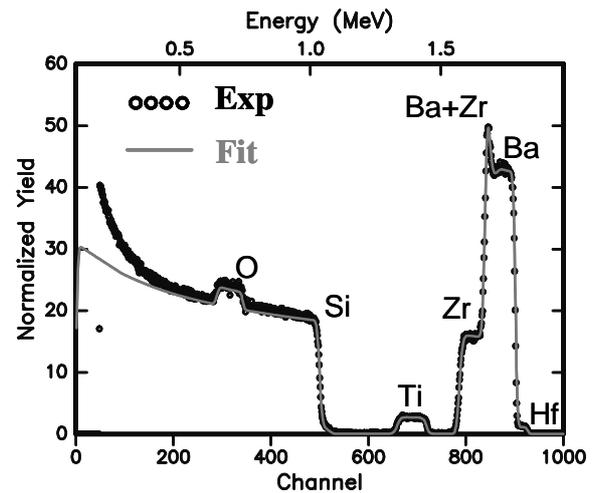


Figure IV-3 : Spectre RBS et sa simulation pour une couche déposée sur silicium (5 Pa, 600°C, 1% O₂, 1h de dépôt).

technique	Ba	Ti	Zr	Hf	Ba/(Ti+Zr)	épaisseur (nm)
RBS	0.91	0.37	0.66	0.01	0.88	130
microsonde	0.96	0.41	0.61	0.01	0.94	140

Tableau IV-1 : Résultats de la simulation des spectres RBS de la figure IV-3 et de l'analyse par microsonde sur le même échantillon (teneurs en Ba, Ti et Zr).

Ces techniques mettent de plus en évidence la présence d'une impureté dans nos échantillons : du hafnium provenant de la poudre de ZrO_2 ayant servi à la fabrication de la cible est en effet incorporé dans les couches, à hauteur de 2% de la teneur en zirconium, soit un taux atomique de hafnium de 1%. La possibilité d'incorporer du hafnium dans des couches minces dérivées de $BaTiO_3$ a déjà été démontrée [Masuda1997], mais dans notre cas la présence de cette impureté n'était pas souhaitée.

Une concentration aussi élevée en zirconium n'a été que très rarement obtenue en couche minces [Dixit2002], [Tohma2002] et semble-t-il jamais par pulvérisation. Sous forme de céramique ou de poudre, la solution solide $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$ a été peu étudiée au-delà de 40% en zirconium [Vivekanandan1986], [Veith2000], car la permittivité décroît très fortement. Certains auteurs font état de la présence de phases parasites pour des teneurs supérieures à 42% en céramique [Ravez1999] et 25% en couches minces [Pantou2003]. Dans notre cas, malgré une teneur en zirconium supérieure à 60%, la figure IV-1 ne présente pas de raies correspondant à d'éventuelles phases parasites cristallisées, ce qui n'exclut pas la présence de phases amorphes, en particulier aux joints de grains.

Aux incertitudes près, l'épaisseur déterminée de façon indirecte par RBS et microsonde est semblable à celle mesurée par profilométrie mécanique et par microscopie électronique. La vitesse de dépôt et le rapport siteA/siteB pour BTZ sont en outre similaires à ceux obtenus pour le BST déposés dans les mêmes conditions. Il est donc intéressant de noter que le dépôt par pulvérisation de perovskites de type $AA'BO_3$ (BST) et $ABB'O_3$ (BTZ) aboutit à des résultats comparables en termes de vitesse de dépôt et de rapport stoechiométrique siteA/siteB. Cependant, la grande différence de stoechiométrie entre la cible et la couche pour les cations B et B' obtenue dans le cas de BTZ n'était pas observée pour les cations A et A' dans le cas de BST. Elle pourrait s'expliquer par un rendement de pulvérisation depuis la cible et/ou un coefficient d'adhérence sur le substrat nettement supérieurs pour le zirconium que pour le titane.

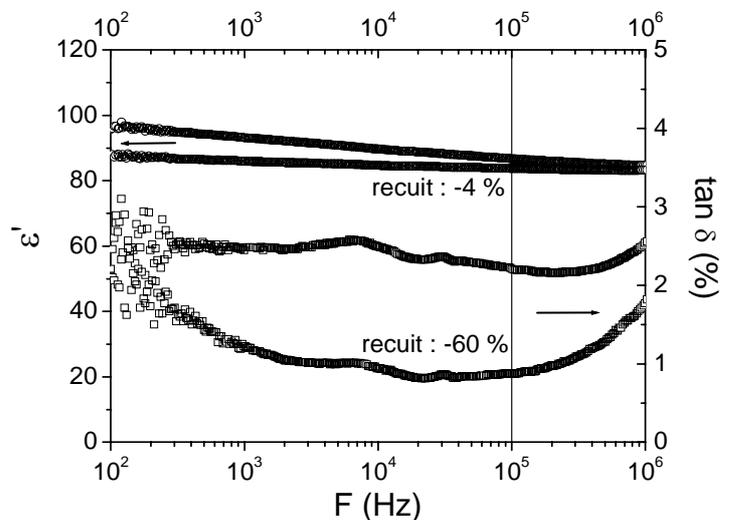
Des analyses complémentaires par RBS sur des couches plus épaisses montrent que cet écart de composition entre cible et couches ne dépend pas de l'épaisseur de celles-ci. Cette surstoéchiométrie en zirconium pourrait se traduire par la présence de ZrO_2 aux interfaces et/ou aux joints de grains.

Si certains auteurs ne prennent pas la peine d'analyser la composition de leurs échantillons, cet excès de zirconium lors de la pulvérisation de BTZ a néanmoins déjà été observé. Ainsi, Wang et al. obtiennent en couches minces des rapports $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ de 10 à 20% supérieurs à ceux des cibles contenant de 10 à 30% de zirconium [Wang2002]. De leur côté, Shy et al partent d'une cible enrichie en baryum et appauvrie en zirconium (fabriquée à partir d'un mélange de Ba_2TiO_4 et BaZrO_3) pour obtenir des couches de $\text{BaTi}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{O}_3$ [Shy1998]. L'analyse par microsonde montre dans notre cas que les compositions de couches déposées dans les mêmes conditions sur silicium et sur silicium platiné sont semblables.

IV.A.1.c. Propriétés diélectriques à température ambiante :

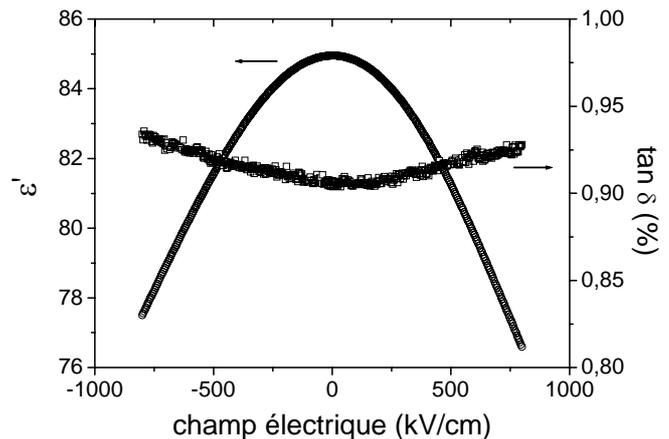
Une telle couche de BTZ fortement enrichie en zirconium par rapport à la cible dont elle est issue, présente à 100kHz (et après recuit des contacts) une permittivité de l'ordre de 85 et des pertes d'environ 0.9% (cf. Figure IV-4). Notons que l'effet du recuit est semblable à celui observé pour les dépôts présentés au chapitre précédent. La comparaison avec une couche de B_{60}ST optimisée n'est pas favorable en terme de permittivité (ici 3 à 5 fois plus faible). Par contre, les pertes diélectriques sont près de 30% inférieures aux plus basses valeurs obtenues pour B_{60}ST . Ces valeurs sont reproductibles d'une couche à l'autre et comparables à la seule référence présentant des mesures électriques sur des couches aussi riches en zirconium [Tohma2002].

Figure IV-4: Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour une couche de " $\text{Ba}_{0.91}\text{Ti}_{0.37}\text{Zr}_{0.66}\text{O}_3$ " (BTZ_{65} par la suite) sur silicium platiné (5 Pa, 1% O_2 , 600°C, 500nm) avant et après recuit (RTA 600°C 1min).



L'accordabilité de tels échantillons est également nettement inférieure à celle des couches de B_{60}ST : elle atteint près de 10% sous 800kV/cm (cf. Figure IV-5) contre plus de 50%. Contrairement au B_{60}ST , les pertes diélectriques ne diminuent pas sous champ, et restent relativement stables. Lorsqu'on mesure les propriétés diélectriques d'une couche de BTZ_{65} à température ambiante, on se trouve nettement plus loin de son point de transition (s'il en existe un) que dans le cas de B_{60}ST . Ceci peut expliquer le fait que la permittivité, l'accordabilité mais aussi les pertes soient plus faibles pour BTZ_{65} que pour B_{60}ST en couches minces.

Figure IV-5 : Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction du champ électrique appliqué à une couche de BTZ_{65} sur silicium platiné (5 Pa, 1% O_2 , 600°C, 500nm et recuit des contacts).

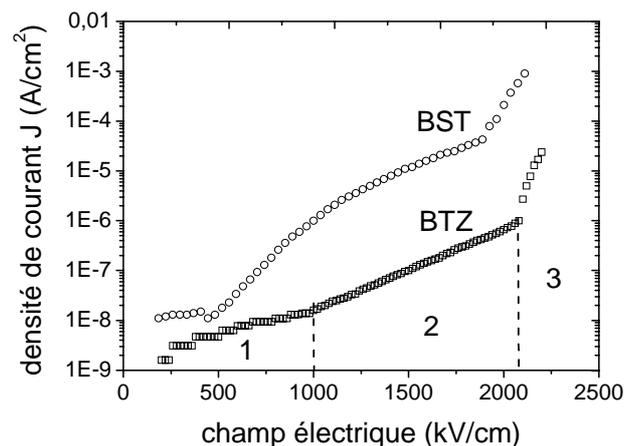


Des mesures de densité de courant de fuite sous champ électrique montrent que de telles couches de BTZ_{65} ont de meilleures propriétés isolantes que celles de B_{60}ST déposées dans les mêmes conditions (cf. Figure IV-6). Dans le cas de BTZ_{65} , la densité de courant reste en effet inférieure à 10^{-8} A/cm^2 jusque pour des champs de l'ordre de 1MV/cm, alors qu'elle dépasse cette valeur dès 500kV/cm pour B_{60}ST . Pour des substrats comparables, la littérature fait état de densités de courant très variables pour des couches de B_{60}ST [Ahn1998], [Ahn2002], [Im2002], et les rares mesures sur des couches de BTZ correspondent à des valeurs généralement plus élevées que dans notre cas [Hsi2003].

Trois régimes différents sont observés : un régime de conduction ohmique (1) pour lequel le courant est proportionnel au champ, un régime gouverné par l'émission Schottky (2), et un régime d'avalanche (3). Le champ à partir duquel ce phénomène d'avalanche apparaît est légèrement plus élevé pour BTZ que pour BST. Globalement, les courants de fuite dans la couche de BTZ sont plus faibles que ceux des couches de BST, peut-être du fait de la présence supposée de ZrO_2 aux interfaces.

Une comparaison des mesures de conductivité $I(V)$ avant et après recuit a été réalisée mais n'a pas permis de conclure, l'effet du recuit sur la conductivité étant très différent d'un plot à l'autre sur une même couche.

Figure IV-6 : Evolution de la densité de courant (J) en fonction du champ électrique DC pour des couches de BTZ_{65} et B_{60}ST sur silicium platiné (5 Pa, 1% O_2 , 600°C, 500nm).



IV.A.2. Etude d'autres compositions :

Le fort excès de zirconium observé lors du dépôt à partir d'une cible de BTZ_{35} nous incite à préparer des cibles contenant cet élément en proportions moindres. Ainsi, des cibles de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ avec $x = 0.15, 0.2$ et 0.25 ont été synthétisées et pulvérisées afin d'obtenir des

couches présentant différents teneurs en zirconium. Un déficit en baryum étant systématiquement observé, des dépôts préparés à partir d'une cible enrichie en cet élément ont également été étudiés.

IV.A.2.a. Diffraction des rayons X:

Les couches déposées sur Si/Pt(111) à l'aide de cibles de différentes compositions sont toutes polycristallines, avec une légère orientation préférentielle selon les plans (111) par rapport à un diagramme de poudre (cf. Figure IV-7). La comparaison de leurs diffractogrammes et de celui d'une couche de $BaTiO_3$ déposée dans les mêmes conditions permet d'observer plusieurs évolutions avec la diminution de la concentration en zirconium dans la cible :

- ◆ Une diminution du paramètre de maille des couches (cf. Figure IV-8).
- ◆ Une diminution du rapport des aires de raies $A(110)/[A(100)+A(200)]$ et $A(111)/[A(100)+A(200)]$, c'est-à-dire une part plus importante des raies (h00), de façon comparable à la littérature [Tohma2002].
- ◆ Pas d'impact notable sur la taille des cristallites d'après la formule de Scherrer.
- ◆ Une nette différence entre les couches de BTZ et celle de $BaTiO_3$, cette dernière ne présentant pas d'orientation préférentielle (111).

Figure IV-7 : Effet de la teneur en Zr dans différentes cibles de BTZ_x (et une cible de $BaTiO_3$, $x=0$) sur les diagrammes de diffraction des rayons X (acquisitions lentes) de couches minces (SiPt(111), 5 Pa, 1% O_2 , 600°C, 500nm).

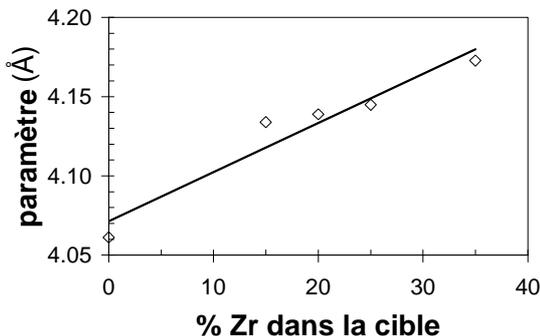
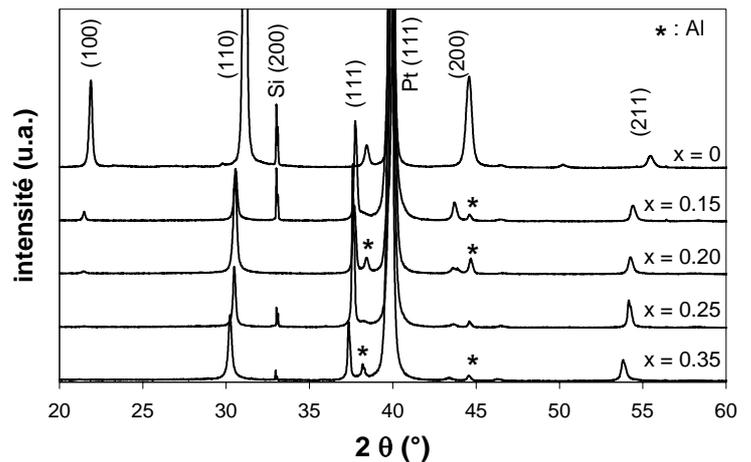


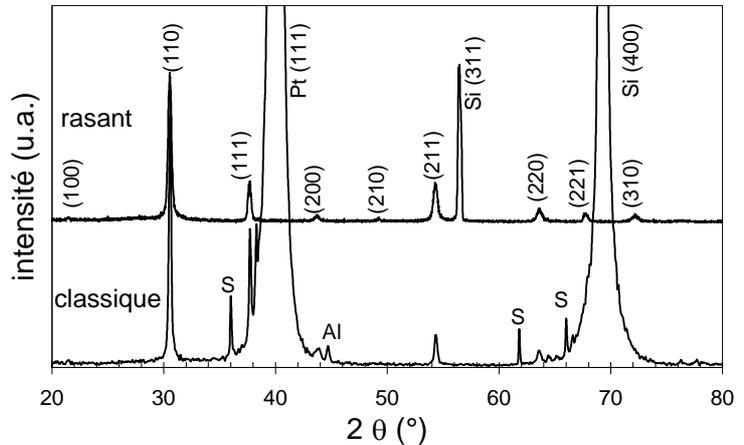
Figure IV-8 : Evolution du paramètre de maille des dépôts avec la teneur en zirconium des cibles.

La diminution du paramètre de maille est compatible avec celle visée de la concentration en zirconium dans les couches. La différence de texturation entre $BaTiO_3$ et les couches de BTZ pourrait être liée à l'écart plus grand pour BTZ entre le paramètre de maille de la couche et celui du platine.

Des dépôts ont également été réalisés sur des substrats de Si/Pt (111) d'une autre origine et pour lesquels la raie (111) du Pt masque partiellement la raie (111) des couches de BTZ.

Des analyses par diffraction des rayons X sous incidence rasante permettent alors de s'affranchir des pics dus au substrat (cf. Figure IV-9). Des dépôts sur silicium ont également été réalisés et montrent des résultats comparables en terme de cristallinité, avec néanmoins des raies (111) nettement moins marquées.

Figure IV-9: Comparaison des diffractogrammes de rayons X dans la configuration $\theta/2\theta$ classique et sous incidence rasante (3°).



L'influence de la température de dépôt sur les diffractogrammes de rayons X a été étudiée pour des dépôts à partir de la cible de BTZ_{15} (cf. Figure IV-10). L'évolution de la largeur de la raie (111) montre clairement que la taille des cristallites augmente fortement lorsque la température du substrat passe de 500 à 600°C. En revanche, elle évolue peu entre 600 et 650°C. Comme pour BST, la température minimale pour une cristallisation satisfaisante se situe donc aux alentours de 600°C. Le paramètre de maille en revanche ne semble pas être modifié par la température de dépôt dans ce cas.

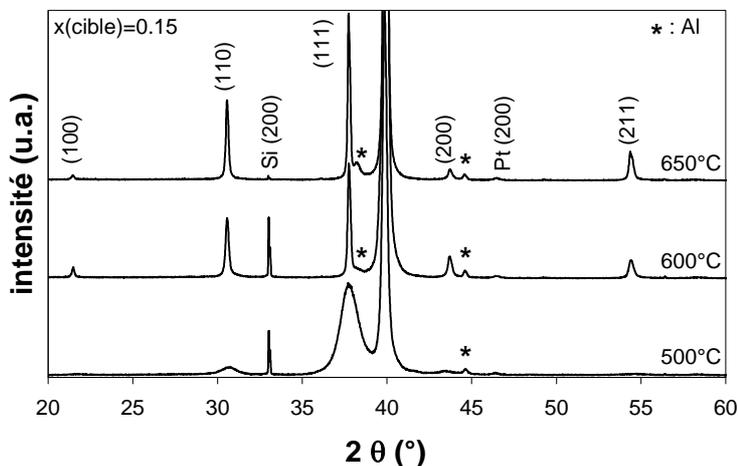
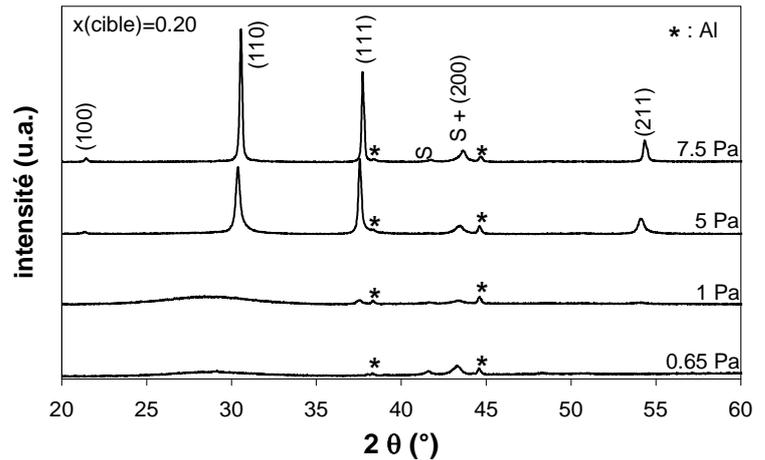


Figure IV-10: Impact de la température du substrat (de 500 à 650°C) sur les diagrammes de diffraction des rayons X (acquisitions lentes) de couches sur silicium platiné déposées à partir d'une cible de BTZ_{15} (5 Pa, 1% O_2 , 500nm).

Une étude de l'influence de la pression totale de pulvérisation sur la cristallinité de couches de BTZ a été menée pour des dépôts sur silicium à partir de la cible de BTZ_{20} (cf. Figure IV-11). Comme dans le cas du BST (cf. III.A.3.a), les raies de diffraction en $\theta/2\theta$ n'apparaissent que pour une pression suffisamment élevée, cette évolution ne dépendant pas du type de substrat (silicium ou silicium platiné). Là encore, le rôle de la vitesse de dépôt et celui de la repulvérisation semblent prépondérants.

Figure IV-11 : Diagrammes de diffraction des rayons X (acquisitions lentes) pour des couches minces sur silicium déposées sous différentes pressions totales à partir d'une cible de BTZ_{20} . (1% O_2 , 600°C, 3.5h).



De plus, un léger décalage des raies semble apparaître entre les dépôts réalisés à 5 et 7.5 Pa, correspondant à une diminution du paramètre de maille. Ceci pourrait être l'indice d'une plus faible teneur en zirconium, d'une meilleure densification ou de contraintes moindres à haute pression. En outre, de la même manière que pour BST, une hausse du taux d'oxygène dans le mélange gazeux n'est pas favorable à la cristallisation des couches de BTZ.

Afin de confirmer cet impact de la pression de dépôt sur les caractéristiques des couches minces de BTZ, une étude par spectroscopie Raman à température ambiante a été envisagée.

IV.A.2.b. Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire de la diffraction des rayons X qui permet d'étudier les transitions structurales pouvant se produire dans des films minces. Cette sonde locale permet d'obtenir des informations sur les modes de vibrations des liaisons entre atomes (TO : mode transverse optique, LO : mode longitudinal optique).

La comparaison des spectres Raman de la cible BTZ_{20} et de couches déposées à différentes pressions est présentée sur la figure IV-12. La couche inférieure de platine permet de réfléchir l'onde incidente et ainsi de s'affranchir du signal du substrat. La description des modes de vibration dans le système $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ a déjà fait l'objet d'études en céramiques [Fahri1999], [Dobal2001], [Kreisel 2004] et en couches minces [Dixit2004].

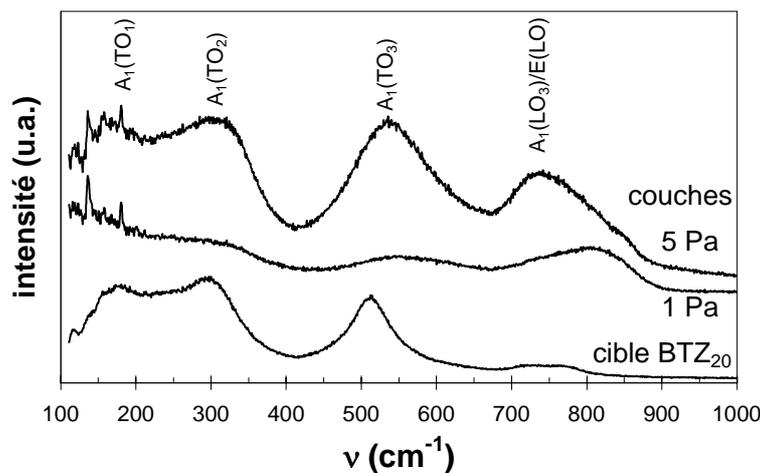


Figure IV-12 : Spectres Raman à température ambiante de couches minces déposées sur silicium platiné à différentes pressions totales (1% O_2 , 600°C, 3.5h) et de la céramique de BTZ_{20} dont elles sont issues (analyses réalisées au LCPM, Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, avec l'aide de M. Couzi).

La céramique de BTZ_{20} présente quatre modes de vibration, les raies correspondantes étant assez larges du fait de la désorientation des grains. Les spectres Raman de couches déposées sous 1 et 5 Pa ont des allures très différentes entre eux: le dépôt à basse pression ne présente que des raies très faibles, alors que celui réalisé à 5 Pa est assez semblable à celui de la cible céramique. Ceci confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X (cf. Figure IV-11) : le facteur pression a un rôle primordial sur l'ordre structural des couches déposées, un dépôt à plus haute pression étant favorable dans notre cas à l'obtention de structures plus ordonnées. La différence d'intensité des raies entre les deux couches minces pourrait également être liée à une modification de la composition avec le facteur pression. Il a en effet déjà été montré qu'à une teneur en zirconium plus élevée en couches minces correspondait une atténuation du spectre Raman [Pantou2003].

Le léger décalage observé entre les spectres du dépôt à 5 Pa et celui de la cible (essentiellement sur la position du mode $A_1(\text{TO}_3)$) est probablement lié à des effets de taille de grains et de contraintes dans les couches minces [Dobal2001].

Notons que pour une phase cubique à température ambiante comme le BTZ_x avec $x > 0.2$, les raies Raman ne devraient pas être actives [Fahri1999]. Leur activation est alors due au désordre structural qui apparaît nettement au-dessus de la température de transition de BTZ. En outre, des études ont déjà été menées sur l'évolution en température des spectres Raman de couches minces de BTZ, montrant que les modes de vibration sont indépendants de la température [Dixit2004].

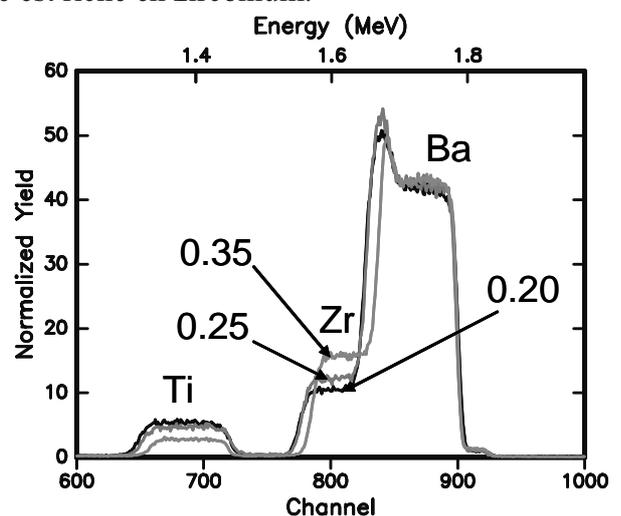
Ainsi, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman montrent que la pression de dépôt a un rôle important sur la structure des couches de BTZ. Après avoir analysé la composition des couches obtenues à partir des différentes cibles, nous étudierons le lien entre pression de dépôt et stoechiométrie des couches minces.

IV.A.2.c. Composition et épaisseur des films minces :

En comparant par RBS la composition de dépôts réalisés à partir des cibles BTZ_{20} et BTZ_{25} à celle d'un échantillon issu dans les mêmes conditions de la cible BTZ_{35} (cf. Figure IV-13 et tableau IV-2), on peut dresser plusieurs constats :

- ◆ Les rapports stoechiométriques $\text{Ba}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ sont assez nettement inférieurs à 1, et décroissent lorsque la concentration en zirconium de la cible diminue.
- ◆ La concentration en baryum des dépôts est extrêmement semblable d'une couche à l'autre, avec un déficit systématiquement par rapport à la perovskite $\text{ABB}'\text{O}_3$.
- ◆ Comme dans le cas de la cible BTZ_{35} , les teneurs en zirconium sont près de deux fois plus élevées dans la couche que dans la cible céramique.
- ◆ La concentration en titane est toujours inférieure dans les couches que dans les cibles, l'écart étant d'autant plus marqué que la cible est riche en zirconium.

Figure IV-13 : Spectres RBS (zoomés) de couches déposées sur silicium dans les mêmes conditions (5 Pa, 600°C, 1% O_2 , 1h de dépôt) à partir de différentes cibles de BTZ_x . Les valeurs indiquées correspondent aux teneurs x en zirconium des cibles utilisées.



cible	couches				
	Ba	Ti	Zr	Ba/(Ti+Zr)	épaisseur (nm)
Zr					
0.35	0.91	0.37	0.66	0.88	130
0.25	0.91	0.65	0.49	0.80	150
0.20	0.90	0.75	0.40	0.78	150

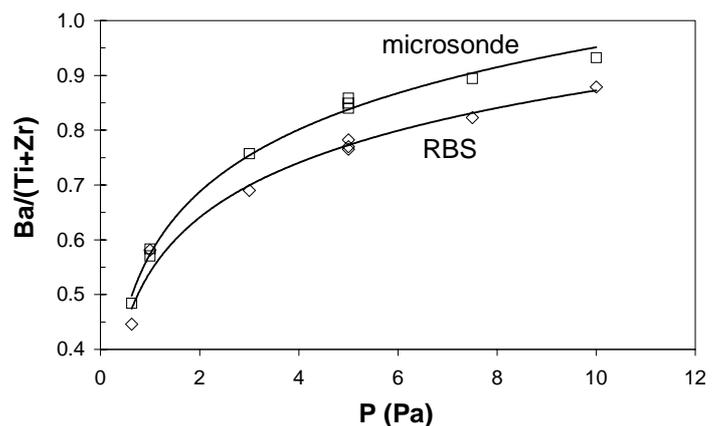
Tableau IV-2: Résultats de la simulation des spectres RBS de la figure IV-12 (teneurs en Ba, Ti et Zr). Les incertitudes sont inférieures à 0.01 pour les concentrations atomiques et de l'ordre de 5nm pour les épaisseurs.

Dans le cas de la cible de BTZ_{15} aucun dépôt n'a été réalisé sur silicium seul, ce qui explique l'absence de résultat par RBS. L'analyse par microsonde confirme néanmoins la tendance observée pour les autres cibles, à savoir une teneur pratiquement double en zirconium dans la couche. Notons qu'un dépôt de BaTiO_3 réalisé dans des conditions similaires aboutit à un rapport Ba/Ti de 0.82.

Le très net enrichissement en zirconium de la couche par rapport à la cible semble légèrement moins marqué lorsque sa teneur est plus grande dans la cible. Cette observation pourrait ne pas être anecdotique dans le cas de la pulvérisation d'une cible avec $x > 0.5$! Notons également que l'épaisseur légèrement plus grande pour les deux cibles les moins riches en zirconium n'est pas vraiment significative.

L'étude structurale des couches déposées à partir de la cible BTZ_{20} a montré un fort impact du paramètre pression. L'analyse par RBS et microsonde permet de montrer que cet impact est lié à un effet de composition (cf. Figure IV-14) comme pour les couches de BST. Le rapport siteA/siteB augmente avec la pression de travail, les deux techniques d'analyse montrant le même type d'évolution, avec néanmoins des valeurs systématiquement plus faibles par RBS. Cette dernière technique est généralement considérée comme plus fiable, particulièrement pour les échantillons d'épaisseur très nettement inférieure à $1\mu\text{m}$.

Figure IV-14: Evolution du rapport $\text{Ba}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ obtenu par RBS et microsonde en fonction de la pression totale (dépôts sur silicium (100) à 600°C , 1h à partir de la cible BTZ_{20}). Pour certaines pressions (1 et 5 Pa), plusieurs dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions.



Ces analyses indiquant une amélioration continue jusqu'à 10 Pa, il semble intéressant dans le cas du BTZ de travailler à une pression supérieure à 5 Pa. Cependant, le fait de devoir s'éloigner autant des conditions traditionnelles de pression en pulvérisation ainsi que des conditions d'amorçage et de stabilité du plasma plus aléatoires nous incitent à ne pas nous limiter à cette gamme de pressions très élevées.

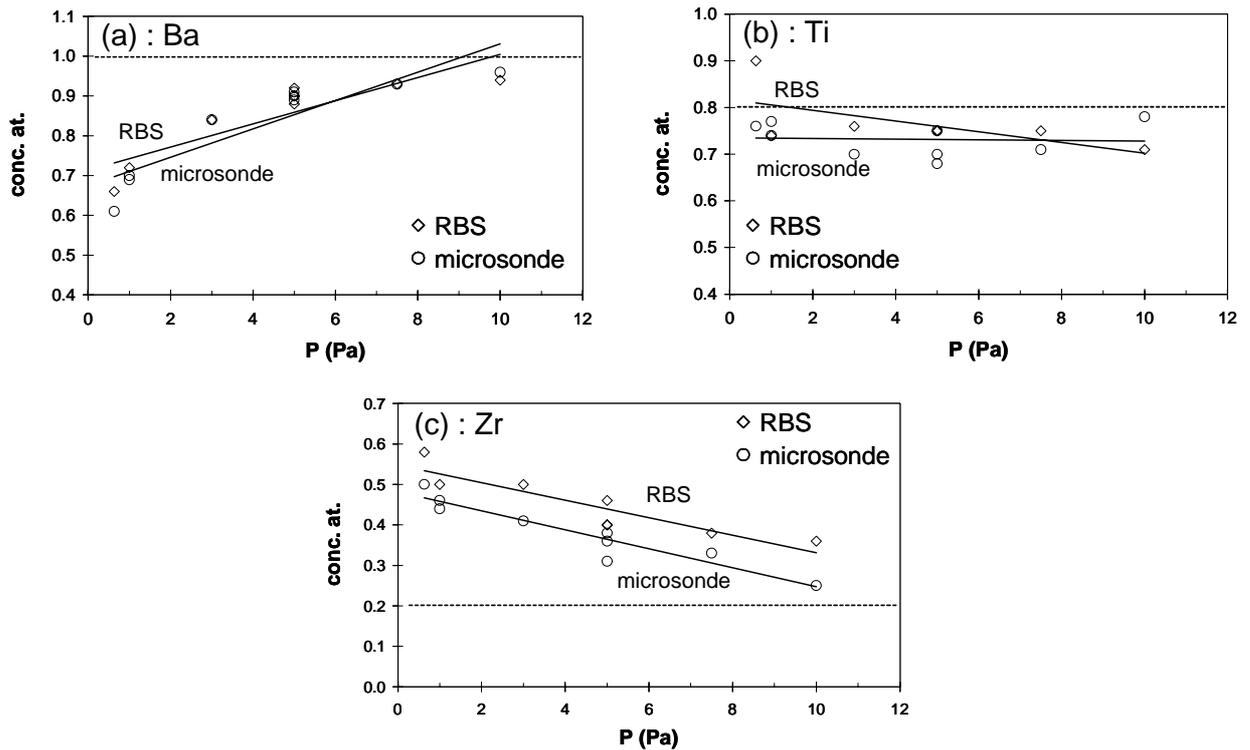


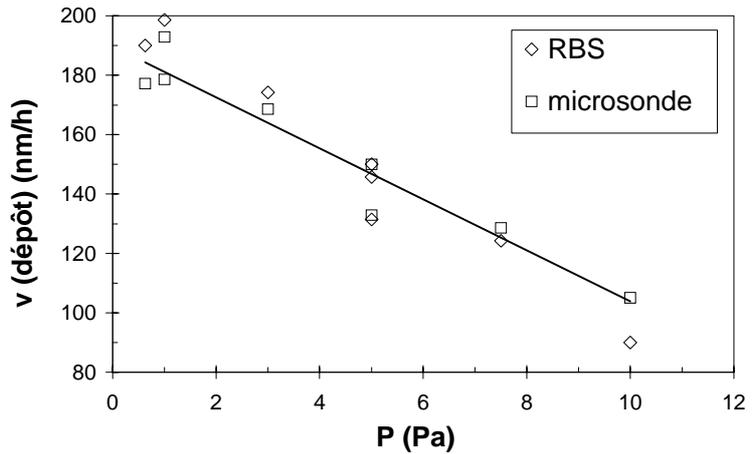
Figure IV-15 : Evolution des concentrations atomiques en Ba (a), Ti (b) et Zr (c) mesurées par RBS et microsonde pour des couches déposées sur silicium sous différentes pressions P (à $600^{\circ}C$, $1\% O_2$, $1h$, à partir de la cible BTZ_{20}). Les traits horizontaux correspondent aux concentrations atomiques d'une couche hypothétique totalement stoechiométrique ($BaTi_{0.80}Zr_{0.20}O_3$).

Les analyses élémentaires sont présentées sur les figures IV-15 (a-c) : l'augmentation du rapport stoechiométrique avec la pression est due conjointement à une hausse de la concentration en baryum et à une baisse de celle en zirconium dans les couches lorsque la pression de dépôt augmente. Cette dernière observation est cohérente avec l'analyse Raman qui présentait des spectres très différents à 1 et 5 Pa. La teneur en titane semble ici moins affectée, la concordance entre les deux techniques pour l'évolution de sa concentration n'étant pas parfaite.

De manière comparable au BST, une pression de travail élevée favorise donc la stoechiométrie du dépôt, en augmentant le taux des espèces correspondant au site A (Ba et Sr pour BST et Ba pour BTZ) et en diminuant celles correspondant au site B (Ti pour BST et surtout Zr pour BTZ). Les origines de ce phénomène sont probablement identiques dans les deux cas : différences entre rendements de pulvérisations des divers éléments, entre dépendances des dispersions angulaires avec la pression, repulvérisations sélectives, coefficients de collages... [Wehner1982], [Tuda1994]. L'impact du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux est similaire à celui observé pour BST : une hausse du rapport O_2/Ar n'est pas favorable au transfert stoechiométrique, même si son effet est moindre que celui de la pression totale. Une étude, moins détaillée, du rôle de la pression sur la composition des films issus de la cible BTZ_{35} confirme toutes ces observations.

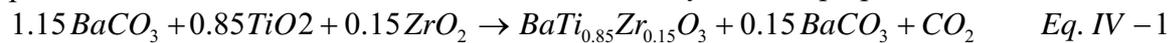
Ces deux techniques d'analyse permettent également de déterminer l'épaisseur et donc la vitesse de dépôt selon la pression (cf. Figure IV-16) : celle-ci présente une dépendance très semblable à BST, avec des valeurs légèrement supérieures. La profilométrie de contact confirme que la vitesse de dépôt est identique sur silicium et sur silicium platiné.

Figure IV-16 : Vitesse de dépôt de couches minces de BTZ sur silicium en fonction de la pression. (600°C, distance cible-substrat = 6.5 cm, cible BTZ₂₀).



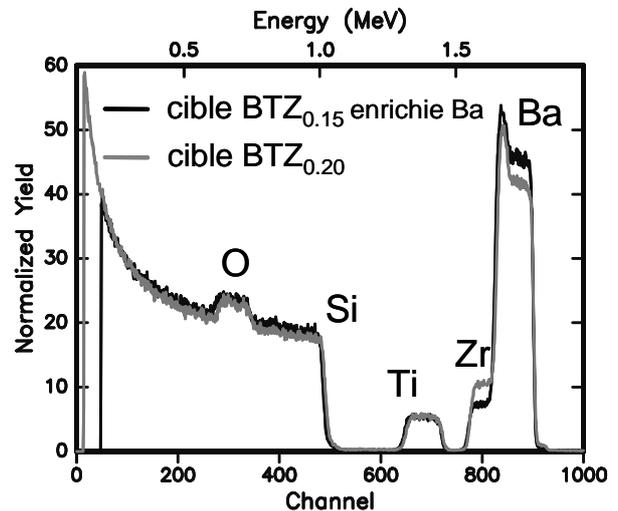
Du point de vue de la cristallinité des couches, de l'évolution de leur rapport siteA/siteB et de leur vitesse de dépôt avec la pression, la pulvérisation de BTZ est donc semblable à celle de BST. Cependant, il semble qu'une pression encore plus élevée que dans le cas de BST soit nécessaire pour se rapprocher de la stoechiométrie de BTZ. De plus, alors que le rapport Ba/Sr semblait peu dépendre de la pression, le rapport Ti/Zr augmente assez nettement, car la décroissance du zirconium avec la pression est nettement plus marquée que celle du titane pour BTZ.

Pour pallier le déficit systématique des couches en baryum tout en visant une composition proche de BTZ₃₅, une cible de BTZ₁₅ enrichie en baryum a été préparée selon la réaction :



L'excès de baryum se retrouve dans la cible sous forme de carbonate, ce qui est confirmé par diffraction des rayons X. Les couches qui en sont issues ne présentent cependant pas de phase parasite cristallisée, et sont effectivement plus riches en baryum (cf. Figure IV-17 et tableau IV-3).

Figure IV-17 : Comparaison des spectres RBS de couches déposées sur silicium dans les mêmes conditions (5 Pa, 600°C, 1% O₂, 1h de dépôt) à partir de la cible BTZ₂₀ et de la cible enrichie en baryum.



technique	Ba	Ti	Zr	Ba/(Ti+Zr)	épaisseur (nm)
RBS	0.96	0.70	0.29	0.97	150
microsonde	1.03	0.73	0.25	1.05	155

Tableau IV-3: Comparaison des compositions obtenues par RBS et microsonde (teneurs en Ba, Ti et Zr) pour une couche déposée sur silicium à partir de la cible enrichie en baryum.

Sous la même pression de 5 Pa, la teneur en baryum passe de 0.90 pour une cible non enrichie, à 0.96 pour cette nouvelle cible d'après le RBS, celle obtenue par microsonde étant même légèrement supérieure à 1. Le rapport siteA/siteB dans ce cas est très proche de l'unité, ce qui montre l'intérêt d'une telle modification de la composition de la cible.

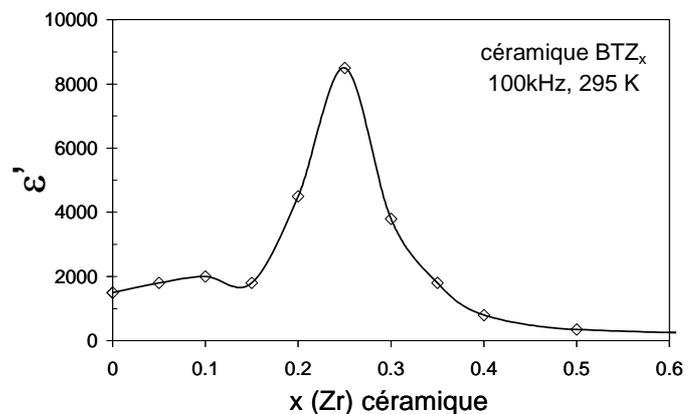
Des essais de dépôt à plus haute température (700°C) à partir de cette cible ont conduit à une coloration blanchâtre des couches, non observée à 600°C . Ceci pourrait être lié à une modification de la morphologie de surface de certains dépôts à haute température, qui influencerait sur leur aspect visuel.

Ainsi, les analyses de structure et de composition montrent qu'en dehors d'un excès de zirconium, la synthèse de BTZ par pulvérisation est assez semblable à celle de BST. Le lien entre ces analyses et les propriétés diélectriques à température ambiante des couches de BTZ fait l'objet du paragraphe suivant, qui permettra également de confronter ces propriétés à celles de BST.

IV.A.2.d. Propriétés diélectriques à température ambiante :

Sous forme massive, les propriétés diélectriques et en particulier la permittivité du BTZ dépendent fortement de la concentration en zirconium. Une augmentation de celle-ci a pour effet de déplacer le maximum de permittivité du matériau vers les basses températures (cf. I.A.5.b). De ce fait, la permittivité mesurée à température ambiante est liée à la composition, et présente un maximum pour une teneur en zirconium d'environ 23% (cf. Figure IV-18), composition pour laquelle la température de transition est la plus proche de l'ambiante. Pour les teneurs plus élevées, la permittivité décroît rapidement, pour tendre vers celle de BaZrO_3 (environ 25).

Figure IV-18 : Evolution avec la composition de la permittivité à température ambiante pour des céramiques de BTZ_x (chamottage : 12h à 1200°C , frittage : 4h à 1400°C , d'après A. Simon, non publié). Les lignes sont un guide pour les yeux.



La permittivité à température ambiante de la solution solide BTZ_x n'est comparable en massif à celle du B_{60}ST que dans la gamme $0.2 \leq x \leq 0.3$, du fait de la proximité du T_{max} dans ce cas. Les pertes présentent elles aussi un maximum pour cette gamme de compositions. Il nous paraît alors intéressant de comparer ces évolutions à celles que l'on peut observer en couches minces.

Comme nous l'avons vu précédemment, des couches minces de compositions différentes peuvent être préparées en utilisant diverses cibles, ou en contrôlant la pression totale de pulvérisation pour une même cible. Cependant, dans ce dernier cas, ce sont les teneurs en chacun des éléments (Ti et surtout Ba et Zr) qui sont affectées. Pour étudier uniquement l'impact du pourcentage de zirconium sur la permittivité de couches minces de BTZ, il convient donc de se limiter à une comparaison des dépôts réalisés dans les mêmes conditions à partir de cibles différentes. Du fait du très net enrichissement en zirconium par pulvérisation, nos résultats ne concernent que les compositions $x \geq 0.3$.

Alors qu'en massif pour cette gamme de compositions, la permittivité et les pertes décroissent très nettement avec une hausse de la teneur en zirconium, l'évolution en couches minces n'est pas aussi claire (cf. Figure IV-19). Si une légère diminution de la permittivité peut être évoquée, il est difficile d'être catégorique vu l'incertitude sur ces valeurs (environ 10%). Les rares études similaires en couches minces font état d'un maximum de permittivité à température ambiante pour des teneurs en zirconium comprises entre 0.1 et 0.3 [Wu1996], [Hsi2003], [Dixit2004], et seuls Tohma et al. ont montré une nette diminution de la permittivité pour une augmentation de la concentration en zirconium en couches minces [Tohma2002].

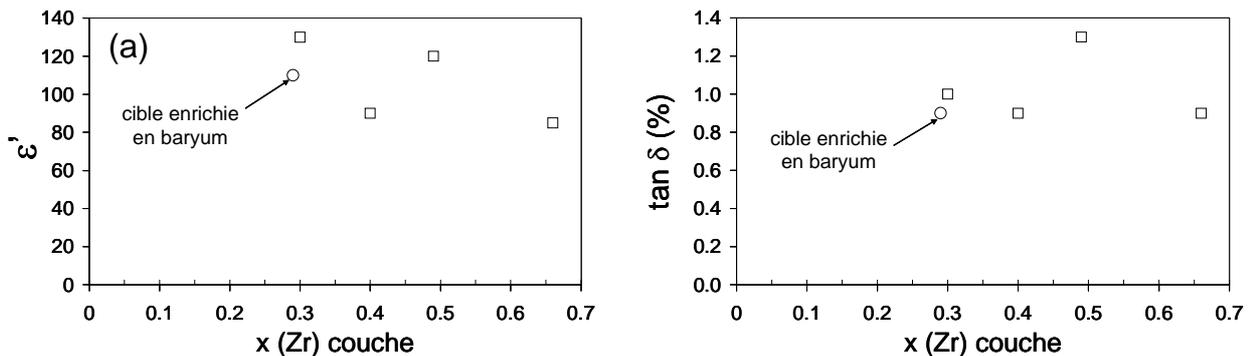
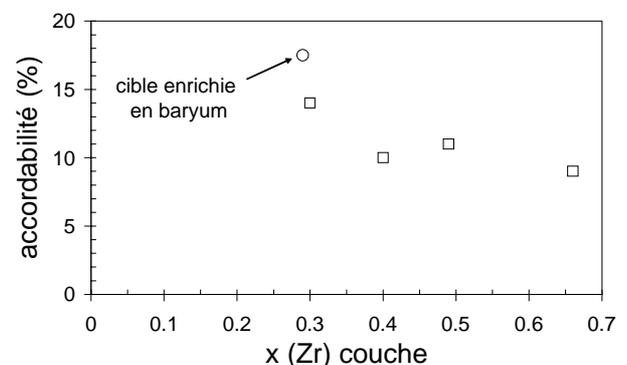


Figure IV-19 : Evolution de la permittivité (a) et des pertes (b) à 100kHz pour des couches minces de BTZ_x déposées dans les mêmes conditions (5 Pa, 600°C, 1% O_2 , 500nm et recuit des contacts) à partir de cibles différentes.

On pourrait penser que le fait que la permittivité ne soit pas nettement plus élevée pour les couches les moins riches en Zr est lié à la difficulté plus grande dans ce cas de se rapprocher de la stoechiométrie (cf. Tableau IV-2). Pourtant, on ne mesure pas de valeur supérieure pour une couche déposée à partir de la cible enrichie en baryum et présentant un rapport stoechiométrique nettement plus favorable.

En revanche, l'accordabilité de ces couches minces décroît assez nettement avec le pourcentage de zirconium (cf. Figure IV-20) et elle est plus élevée pour la couche provenant de la cible enrichie en baryum. En dehors d'un très faible écart-type sur les différents contacts, la détermination de l'accordabilité d'un film mince ne souffre d'aucune incertitude puisqu'il s'agit d'une variation relative de capacité qui ne fait intervenir aucune grandeur géométrique. On peut alors se demander si l'incertitude sur les valeurs de permittivité ne masque pas en partie leur évolution avec la composition (cf. Figure IV-19a).

Figure IV-20 : Evolution de l'accordabilité à 100kHz et sous 800kV/cm pour des couches minces de BTZ_x déposées dans les mêmes conditions (5 Pa, 600°C, 1% O_2 , 500nm, contacts recuits par RTA) à partir de cibles différentes.



Globalement, quelle que soit la composition BTZ_x en couche mince ($x \geq 0.3$), la permittivité et l'accordabilité sont nettement plus faibles que pour $B_{60}ST$, les pertes étant également légèrement inférieures.

La pression totale ayant un fort impact sur la cristallinité (cf. Figure IV-11) et la stoechiométrie (cf. Figure IV-14) des échantillons, il est légitime d'étudier son effet sur les propriétés diélectriques des couches de BTZ. Comme pour $B_{60}ST$, celles-ci évoluent favorablement lorsqu'on tend vers un rapport stoechiométrique (cf. Figures IV-21 a et b) associé à une pression élevée [Reymond2004]. Ainsi, lorsqu'on passe de 0.65 à 7.5 Pa, la permittivité est multipliée par un facteur trois. Les pertes augmentent également, mais nettement moins que l'accordabilité, ce qui se traduit par une hausse du facteur de mérite K.

L'effet de la pression et donc de la stoechiométrie sur ces mesures électriques peut avoir deux origines : à basse pression, la moins bonne cristallinité ainsi que la plus forte concentration de zirconium dans les dépôts (cf. Figure IV-15c) peuvent être responsables de la dégradation de la permittivité et de l'accordabilité. L'effet de l'épaisseur peut ici être négligé, les couches les plus épaisses étant celles déposées à plus basse pression.

Le lien entre pression de travail, structure, composition et propriétés diélectriques est donc similaire à celui mis en évidence pour le matériau de référence BST : une augmentation de la pression est synonyme d'une meilleure cristallinité, d'une composition plus proche de la stoechiométrie et de propriétés diélectriques optimisées.

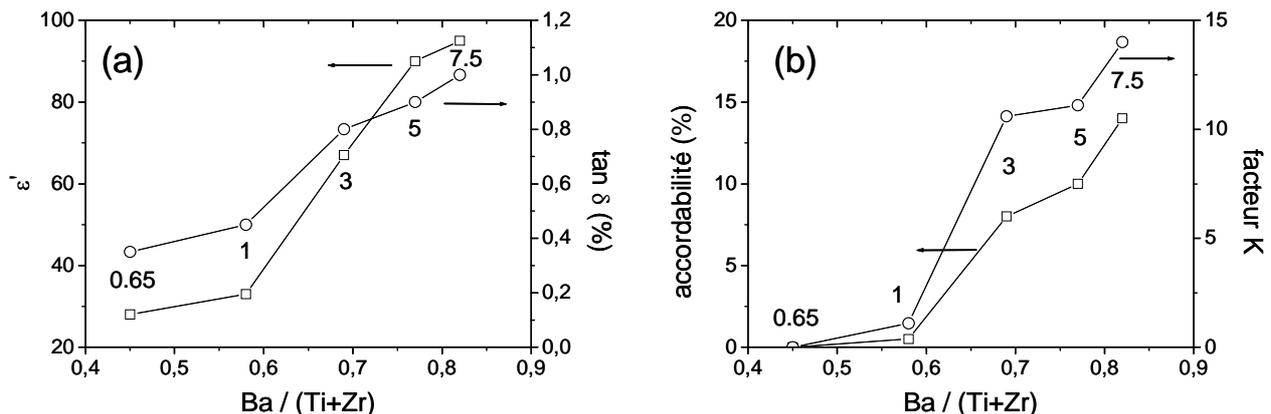


Figure IV-21 : Evolutions à 100kHz de la permittivité et des pertes diélectriques (a) ainsi que de l'accordabilité et du facteur de mérite K sous 800kV/cm (b) en fonction de la stoechiométrie pour des couches minces déposées sous différentes pressions totales (0.65 à 7 Pa, valeurs indiquées sur les courbes) à partir de la cible BTZ_{20} (600°C, 1% O_2 , entre 450 et 700nm d'épaisseur, contacts recuits par RTA). Les valeurs d'accordabilité sous 800kV/cm pour les pressions les plus basses (et donc les couches les plus épaisses) ont été extrapolées à partir de celles mesurées sous des champs plus faibles, la tension maximale étant de 40V.

L'influence de la température de dépôt sur ces mêmes propriétés est naturellement liée à celle qu'elle exerce sur leur cristallinité (cf. Figure IV-10). Une hausse de la température de 500 à 600°C permet d'améliorer à la fois la permittivité et l'accordabilité des couches minces, tandis qu'il existe nettement moins de différence entre 600 et 650°C (cf. Figure IV-22). Ce paramètre a relativement peu d'influence sur les pertes, qui n'augmentent que légèrement avec la température du substrat, et restent quasiment stables sous champ électrique. Un pourcentage d'oxygène plus important agit de façon néfaste sur ces caractéristiques électriques, une hausse de 1 à 10% se traduisant par une diminution de permittivité d'environ 30%.

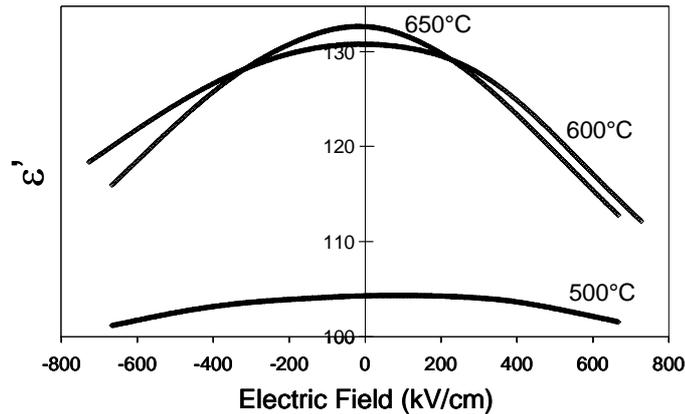


Figure IV-22 : Permittivité sous champ électrique pour des dépôts réalisés à différentes températures à partir de la cible BTZ_{15} . (5 Pa, 1% O_2 , 500nm).

IV.A.3. Récapitulatif des synthèses et caractérisations :

Cette étude des propriétés de BTZ en couche mince a permis de montrer qu'un très fort excès de zirconium est systématiquement observé dans les dépôts par rapport à la cible, et ce quel que soit la composition de cette dernière. De façon analogue au matériau de référence qu'est le BST, un déficit en baryum est également observé. Les conditions de dépôts permettant d'obtenir une cristallisation satisfaisante sont en outre semblables pour ces deux types de matériaux. Les évolutions de la cristallinité, de la stoechiométrie et des propriétés diélectriques avec les paramètres de dépôts sont également similaires à celles observées au chapitre précédent. L'effet le plus important est celui d'une augmentation de la pression de pulvérisation, qui permet d'atténuer les écarts à la stoechiométrie et ainsi d'améliorer la cristallinité et les caractéristiques physiques des films minces.

Pour pallier au déficit sur le site A, une cible enrichie en baryum a été pulvérisée, ce qui a permis de se rapprocher d'un rapport stoechiométrique égal à un. Si la permittivité et l'accordabilité des différents échantillons préparés sont nettement inférieures au BST, les pertes diélectriques et les courants de fuite le sont également. La concentration en zirconium dans les dépôts n'a qu'un faible impact sur leur permittivité, mais elle semble jouer un rôle plus important sur l'accordabilité, moins soumises aux incertitudes de mesures.

Ainsi, des couches minces de BTZ polycristallines et présentant différents teneurs en zirconium, toutes supérieures ou égales à 30%, ont été préparées et caractérisées électriquement à température ambiante. Un des objectifs de ce travail étant d'étudier la possibilité de transférer le caractère relaxeur du BTZ_x ($x > 0.25$) en couches minces, nous allons donc nous intéresser à la dépendance en température de leurs propriétés diélectriques.

IV.B. Comportement relaxeur en couches minces:

L'étude du comportement relaxeur en couches minces a déjà fait l'objet d'un certain nombre de publications, dont la plupart traitent de matériaux à base de plomb comme le PMN ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, [Kighelman1998]), le PLZT ($(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ [Tyunina1998]), le PMN-PT ($(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ [Tyunina2001]) ou le PSN ($\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [Tyunina2002]).

Un tel effet a également été décrit récemment dans des films de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ préparés par ablation laser [Victor2003], ou de BTZ_x par voie sol-gel ([Zhai2004], $x=0.35$ et surtout [Dixit2003], [Dixit2004] avec $x=0.4$). On constate ainsi que jusqu'à présent pour BTZ et la plupart des matériaux relaxeurs, cet effet n'a été observé en couche mince que pour des dépôts épitaxiés préparés par ablation laser ou polycristallins désorientés déposés par sol-gel. En particulier, aucune étude n'a montré d'effet relaxeur sur des couches minces de BTZ préparées par pulvérisation cathodique.

IV.B.1. Mesures capacitives en température et en fréquence :

Le matériau massif BTZ_x présentant un caractère relaxeur pour une concentration $x > 0.25$ (cf. I.A.5.b), nous nous sommes tout d'abord intéressés aux couches minces les moins riches en zirconium ($x = 0.3$ et 0.4). Les résultats obtenus (cf. Figures IV-23 et 24) ne sont pas très probants : dans les deux cas et comme pour les films de BaTiO_3 (cf. Figure III-31), la partie réelle de la permittivité ne présente pas de maximum, mais uniquement une augmentation pour les températures croissantes. Cette hausse est encore plus marquée au-delà de 350 K, preuve que ces couches présentent de la conductivité, surtout la moins riche en zirconium. Les températures associées aux maxima de permittivité pour des céramiques de composition $x = 0.3$ et 0.4 sont à 100kHz respectivement d'environ 260 et 180K.

La partie imaginaire montre qu'une relaxation, dont l'origine n'est pas clairement établie, apparaît pour les deux compositions en couche mince aux alentours de 100K. Ces couches testées ne sont pas parfaitement stoechiométriques, mais des mesures sur un film préparé à partir de la cible enrichie en baryum ne donnent pas de résultats plus convaincants.

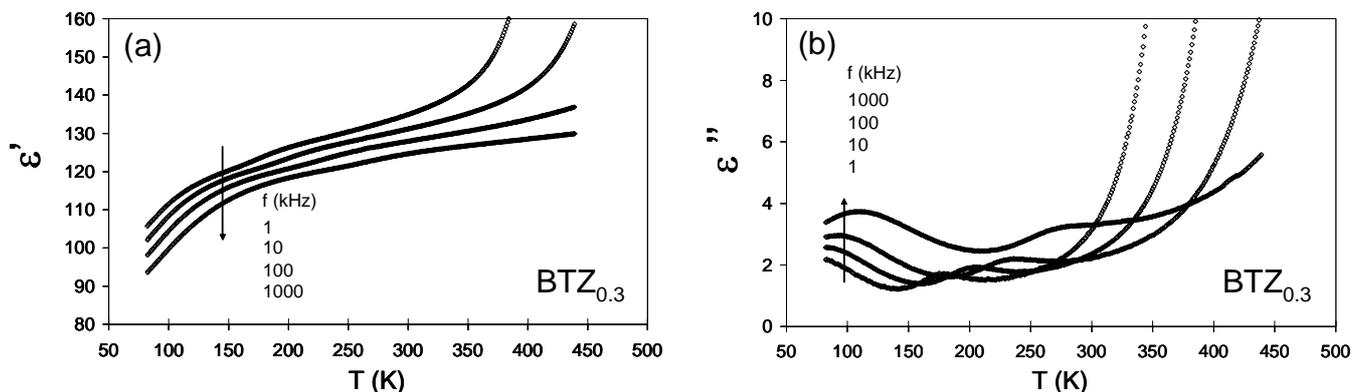


Figure IV-23 : Evolutions des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité en fonction de la température (chauffage 0.5 K/min, 1 point par K) à différentes fréquences pour une couche de $\text{BTZ}_{0.3}$ (500nm, dépôt à 600°C, 5 Pa, 1% O_2 et recuit du contact).

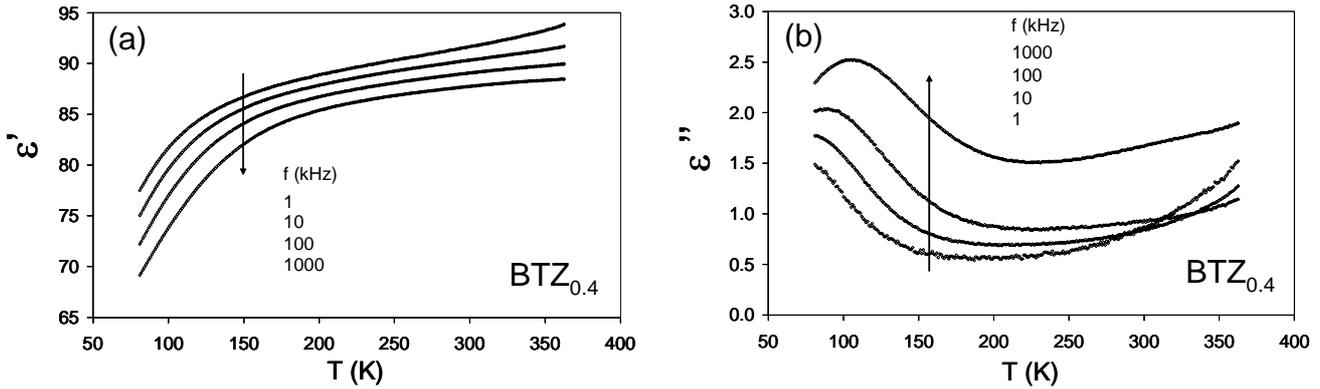


Figure IV-24 : Evolutions des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité en fonction de la température (chauffage 0.5 K/min, 1 point par K) à différentes fréquences pour une couche de BTZ_{0.4} (500nm, dépôt à 600°C, 5 Pa, 1% O₂ et recuit du contact).

La dépendance en température de la permittivité d'une couche très riche en zirconium apparaît plus intéressante. La comparaison des réponses diélectriques avant et après recuit du contact testé pour une couche de BTZ_{0.65} est présentée sur les figures IV-25 et IV-27. On observe dans les deux cas pour la partie réelle un maximum très diffus dont la température dépend clairement de la fréquence de mesure.

L'effet du traitement thermique sur le contact Pt/BTZ est néanmoins spectaculaire : la dispersion en fréquence, définie par $[\epsilon'(1\text{kHz}) - \epsilon'(1\text{MHz})] / \epsilon'(1\text{kHz})$, est très nettement inférieure après recuit (cf. Figure IV-26). La dispersion au-delà de la température T_{max} est même pratiquement éliminée. Tout se passe comme si le recuit permettait de s'affranchir d'une dispersion d'origine extrinsèque (défauts à l'interface Pt/BTZ), tout en conservant la dispersion intrinsèque en dessous de T_{max} , signe d'un comportement de type relaxeur [Ravez1997]. Pour chaque fréquence, la position de T_{max} est en outre légèrement décalée vers les basses températures par recuit. De plus, le décalage de T_{max} avec la fréquence, que l'on peut définir par $\Delta T_{\text{max}} = T_{\text{max}}(10^6 \text{ Hz}) - T_{\text{max}}(10^3 \text{ Hz})$, augmente légèrement après recuit, passant de 32 à 44 K.

A une fréquence de 100kHz, le maximum de permittivité pour la couche mince est situé après recuit à 168 K, soit nettement en dessous de celui de la cible de BTZ₃₅ (200K), ce qui est cohérent avec une teneur en zirconium nettement plus élevée dans le dépôt. Aucune donnée n'étant disponible sur le T_{max} d'une céramique de BTZ₆₅, nous ne pouvons conclure quant à un éventuel décalage de T_{max} pour BTZ en couche par rapport au massif.

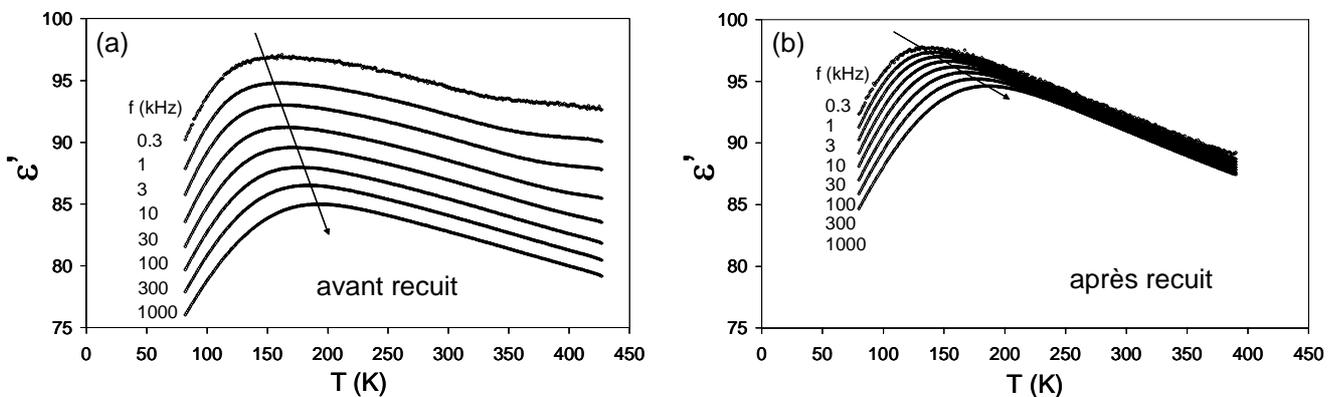
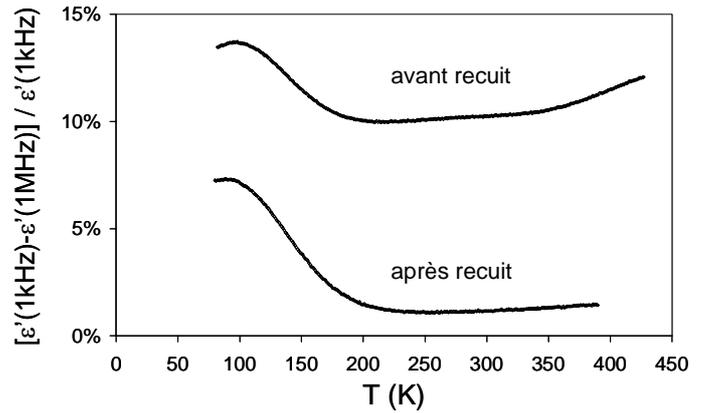


Figure IV-25 : Evolutions de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température (chauffage 0.5 K/min, 1 point par K) à différentes fréquences pour une couche de BTZ₆₅ (500nm, dépôt à 600°C, 5 Pa, 1% O₂) avant (a) et après recuit du contact (b).

Figures IV-26 : Evolution de la dispersion diélectrique avec la température avant et après recuit.



Comme décrit précédemment, le recuit a aussi un impact très net sur les pertes diélectriques, et se traduit par une forte diminution de la partie imaginaire. L'évolution de celle-ci avec la température permet plusieurs constats :

- ◆ L'existence d'un " fond continu " de pertes entre 200 et 350K qui est fortement réduit par recuit.
- ◆ La présence d'une relaxation à haute température (également discernable sur la partie réelle), qui disparaît après recuit.
- ◆ Un comportement relaxeur à basse température, qui apparaît nettement après recuit.

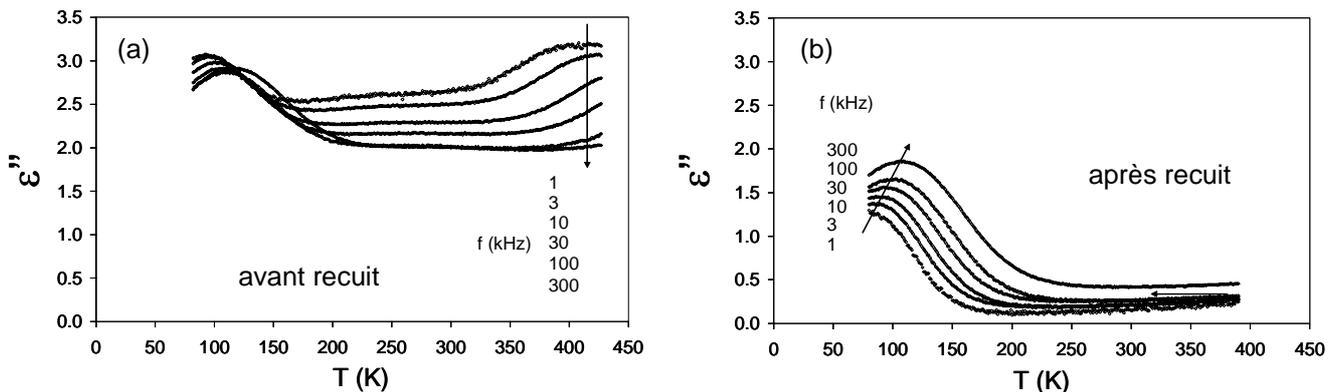


Figure IV-27 : Evolutions de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la température (chauffage 0.5 K/min, 1 point par K) à différentes fréquences pour une couche de BTZ_{65} (500nm, dépôt à 600°C, 5 Pa, 1% O_2) avant (a) et après recuit du contact (b). Les évolutions mesurées à 0.3 et 1000 kHz ne sont pas présentées parce qu'elles correspondent respectivement à des valeurs trop bruitées et influencées par le début de la résonance de bout de gamme.

Ces différentes observations montrent l'intérêt d'un tel traitement thermique, qui n'est pourtant pas une condition suffisante pour observer l'effet relaxeur dans les couches minces de BTZ_x ($x > 0.3$), puisque celui-ci n'a été obtenu que pour la composition la plus riche en zirconium.

Cependant, il est important de noter que la relaxation observée à basse température pour la partie imaginaire était également présente pour tous les autres échantillons testés en température jusqu'à présent (cf. Figure III-29 pour B_{60}ST , Figure III-31 pour BaTiO_3 et Figures IV-23b et IV-24b pour BTZ_x).

De plus, si ce phénomène était lié à un vrai comportement relaxeur (dynamique de clusters ferroélectriques), il devrait à priori apparaître à plus haute température pour les compositions BTZ_x les moins riches en zirconium.

Or le fait qu'il apparaisse toujours aux alentours de 100 K nous incite à privilégier une origine expérimentale et non intrinsèque. Des mesures à plus basses températures auraient été nécessaire pour conclure à ce sujet.

Le maximum de ϵ' étant très diffus, on peut envisager d'ajuster les résultats expérimentaux en utilisant une généralisation de la loi de Curie-Weiss [Uchino1982] :

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{\max}} = \frac{(T - T_{\max})^{\nu}}{C}$$

ϵ_{\max} et T_{\max} correspondent respectivement à la permittivité et à la température du maximum.

L'exposant critique ν traduit l'écart à la loi de Curie-Weiss, variant de 1 pour un matériau purement ferroélectrique, à théoriquement 2 pour un matériau relaxeur (même si le prototype des relaxeurs, le PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, correspond en massif à un exposant 1.6). Une valeur de 2 correspond à une distribution gaussienne de températures de transition de phase.

Dans le cas où cette loi est vérifiée, la pente de la droite représentant $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{\max})$ en fonction de $\ln(T - T_{\max})$ correspond au facteur ν . Alors qu'à 100kHz la cible de BTZ₃₅ présente un facteur ν proche de 1.8, la couche de BTZ₆₅ qui en est issue correspond à une valeur d'environ 1.5 (cf. Figure IV-28), ces deux valeurs dépendant peu de la fréquence. Une telle tentative de quantification de l'effet relaxeur en couche mince doit néanmoins être considérée avec beaucoup de précautions : elle postule en effet une valeur $\nu = 1$ pour une couche mince de BaTiO₃, valeur qui n'a bien sûr pas été vérifiée expérimentalement puisque nos couches de BaTiO₃ ne présentent pas de maximum de permittivité.

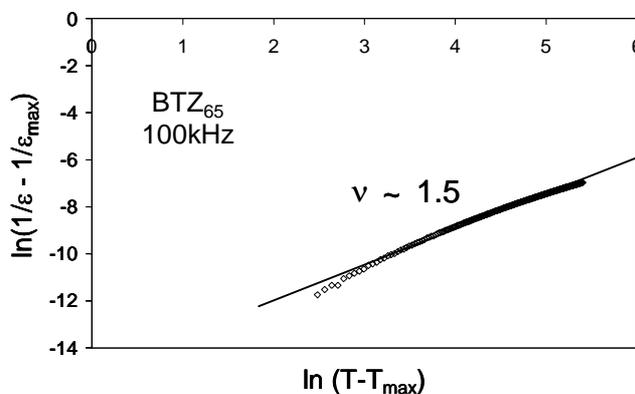


Figure IV-28 : Tracé de $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{\max})$ en fonction de $\ln(T - T_{\max})$ à 100kHz pour une couche de BTZ₆₅ après recuit du contact.

L'étude de la dépendance en fréquence de T_{\max} peut se faire dans un premier temps en utilisant une simple loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation calculée est alors proche de 0.35 eV (cf. Figure IV-29a), mais le facteur pré-exponentiel paraît anormalement élevé : une fréquence de relaxation extrapolée à haute température de 10¹⁵Hz correspondrait davantage à un mouvement d'électrons que d'ions.

Comme décrit au chapitre I, il a été montré que de nombreux matériaux relaxeurs suivent la relation de Vogel-Fülcher (cf. I.A.5.b), qui lie la fréquence du champ alternatif de mesure à la température T_{\max} :

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B(T_{\max} - T_f)}\right)$$

Cette relation est une extension de la loi d'Arrhénius, en ajoutant une température de gel T_f .

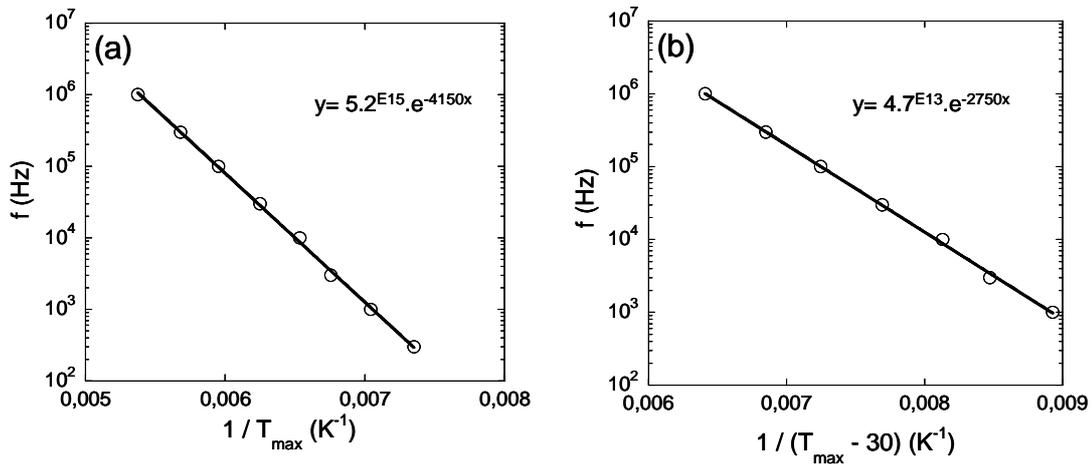


Figure IV-29 : Ajustement des données expérimentales de la figure IV-25b à une loi d'Arrhénius (a) et de Vogel-Fülcher (b).

Dans un matériau massif relaxeur comme BTZ_x ($x > 0.25$), aucune réelle transition de phase n'est associée au maximum de permittivité. Aucune divergence du courant pyroélectrique n'est donc attendue au voisinage de T_{\max} . Ceci est confirmé pour une couche mince de BTZ_{65} , pour laquelle aucun signal pyroélectrique n'est détecté entre 80 et 400K.

IV.B.2. Mesures capacitives en température et sous champ électrique :

Des mesures de la réponse diélectrique en température sous différentes tensions continues pour une couche de BT_{65} montrent que contrairement au B_{60}ST , le maximum de permittivité est conservé, même s'il est d'autant plus atténué que la tension est élevée (cf. Figure IV-30a). La partie imaginaire a la même allure avec ou sans champ, mais elle a tendance à légèrement diminuer pour les champs les plus élevés (cf. Figure IV-30b).

La dépendance en fréquence de la permittivité n'est pas affectée par le champ électrique : l'effet relaxeur est conservé. Ni l'écart ΔT_{\max} défini précédemment, ni les paramètres d'un ajustement à une loi d'Arrhénius ne sont modifiés jusqu'à 20V (cf. Figure IV-31). Par contre, il semble que le maximum de permittivité soit légèrement décalé vers les hautes températures lorsque la tension appliquée est plus grande : un décalage de T_{\max} de 3.5 K est en effet observé entre 0 et 20 V. L'origine de cette évolution n'est pas clairement établie, certains auteurs faisant appel pour les matériaux massifs à une modification de la barrière de potentiel permettant de renverser la polarisation [Wada2002].

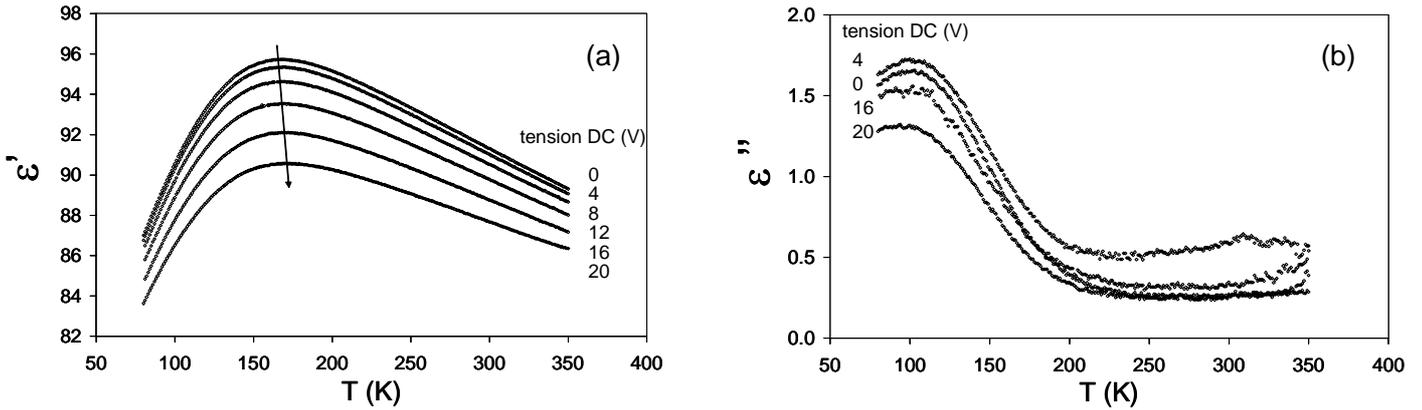


Figure IV-30 : Evolutions des parties réelle (a) et imaginaire (b) à 100kHz de la permittivité en fonction de la température (chauffage 0.5 K/min, 1 point par K) sous différentes tensions pour une couche de BTZ₆₅ (500nm, dépôt à 600°C, 5 Pa, 1% O₂ et recuit du contact).

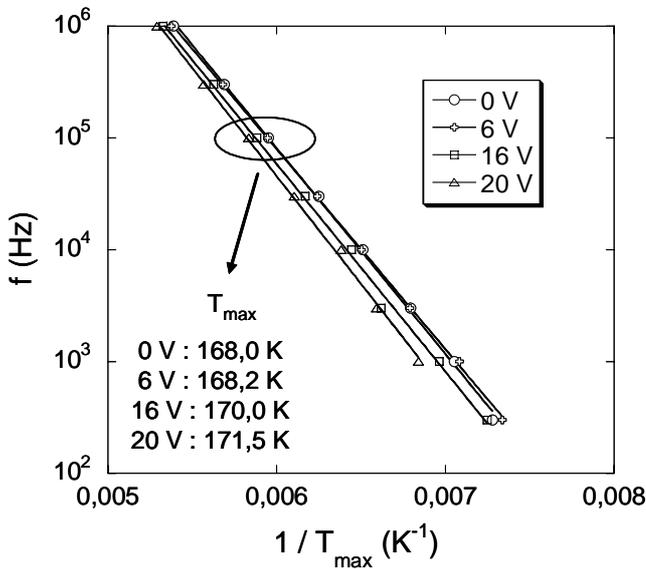


Figure IV-31 : Ajustement des données expérimentales avec et sans champ par une loi d'Arrhénius pour la même couche de BTZ₆₅. Les différentes droites ont des équations extrêmement semblables.

Contrairement aux mesures sous pointes à température ambiante pour lesquelles la tension de claquage n'est pas atteinte, les mesures en température ne permettent pas pour cet échantillon de dépasser 20V. Des contacts de moins bonne qualité ainsi que les nombreux cycles en température et sous champ peuvent être la cause d'un vieillissement expliquant cette différence.

Ces mesures permettent d'évaluer la dépendance en température de l'accordabilité jusqu'à 20V, soit 400kV/cm. L'accordabilité (ou variation relative de permittivité) présente une évolution extrêmement semblable à la permittivité, avec un maximum diffus et dépendant de la fréquence pour les températures inférieures à lui (cf. Figure IV-32). Ce maximum d'accordabilité est néanmoins situé à une température inférieure d'environ 7 K (pour toutes fréquences) à celui de $\epsilon'(E=0)$. Pour certains matériaux relaxeurs massifs, un champ électrique est susceptible d'induire une transition de phase à une température légèrement inférieure au maximum de permittivité [Sommer1993]. Cependant, aucun signal pyroélectrique ne corrobore cette hypothèse dans notre cas.

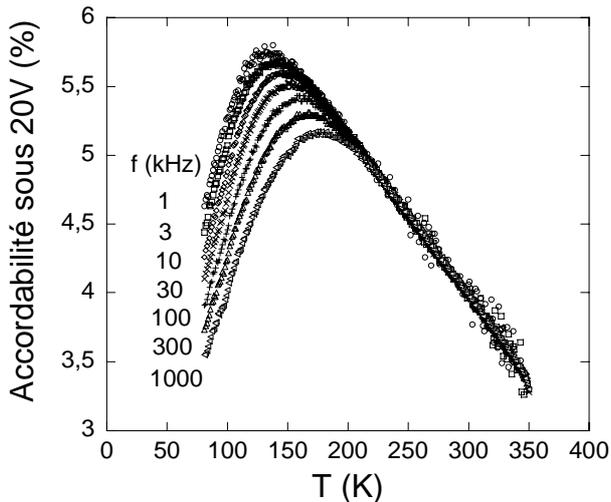


Figure IV-32 : Evolution de l'accordabilité sous 20V en fonction de la température à différentes fréquences pour une couche de BTZ_{65} (500nm, dépôt à 600°C , 5 Pa, 1% O_2 et recuit du contact).

Nous avons donc montré la possibilité de transférer le caractère relaxeur par pulvérisation pour les films les plus riches en zirconium ($x = 0.65$). Aucun maximum n'étant observé pour les autres compositions, d'autres investigations seraient nécessaires afin de conclure sur la teneur minimale en zirconium permettant d'atteindre cet effet relaxeur en couche mince.

Comme nous l'avons vu, la pulvérisation à partir d'une cible céramique ne permet de préparer qu'une seule composition présentant un rapport stoechiométrique optimisé, et dans ce cas la concentration en zirconium dans le dépôt est presque le double de celle de la cible. Afin de préparer rapidement toute une gamme de compositions BTZ en couche mince, une autre technique de pulvérisation a été envisagée.

IV.C. Synthèses par copulvérisation:

IV.C.1. Introduction sur la copulvérisation :

Cette méthode consiste à pulvériser simultanément deux cibles de compositions différentes, et à les orienter de manière à ce que les plasmas créés se superposent au niveau du substrat (cf. Figure IV-33). Ainsi, en contrôlant la composition de ce mélange de plasmas, on doit pouvoir maîtriser celle du dépôt. La souplesse de cette méthode a déjà permis d'obtenir des résultats intéressants avec le BST ([Abe1995], [Cukauskas1999]), mais aucune étude sur le BTZ n'a encore été réalisée à l'aide de cette technique. Pour préparer les dépôts nous avons utilisé une cible de BaTiO_3 et une autre de BaZrO_3 , inclinées toutes deux par rapport à la verticale d'un angle d'environ 30° . De cette manière, les normales partant des centres de chaque cible se rejoignent au centre du substrat et la distance cible-substrat est d'environ 7cm.

Chacune des cibles est soumise à une densité de puissance RF ajustable afin d'observer l'impact de ce paramètre sur la composition des couches. Les dépôts ont été réalisés simultanément sur silicium et silicium platiné, en fixant les autres paramètres à des valeurs préalablement optimisées pour les dépôts par pulvérisation simple (5 Pa, 1% O_2 , 600°C , 3h de dépôt).

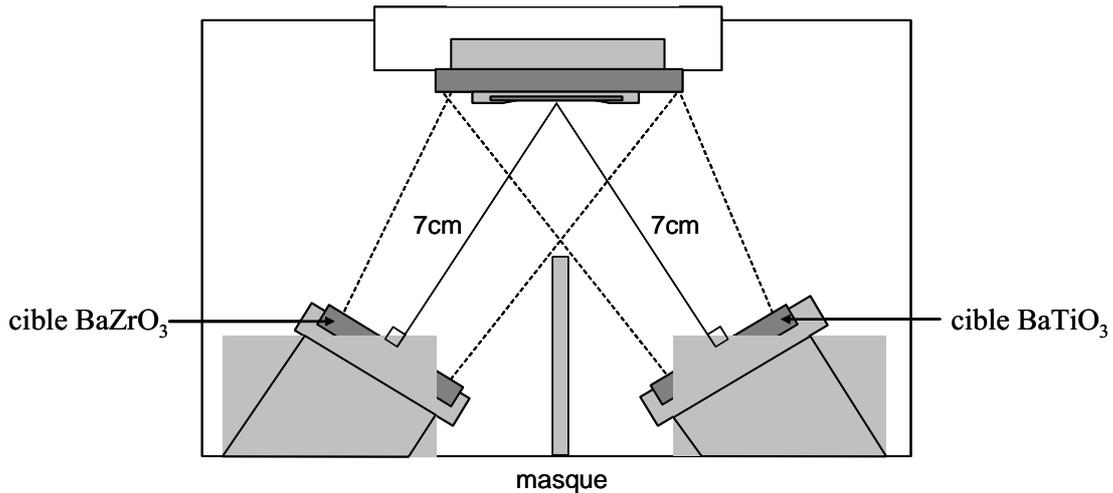


Figure IV-33 : Schéma de principe de la copulvérisation à partir de cibles de BaTiO_3 et BaZrO_3 .

Trois séries de dépôts ont été préparées :

- ◆ Série 1 : $P(\text{BaTiO}_3) = 50\text{W}$ et $P(\text{BaZrO}_3) = 10, 20, 30, 40, 50\text{W}$
- ◆ Série 2 : $P(\text{BaTiO}_3) = 10, 20, 30, 40, 50\text{W}$ et $P(\text{BaZrO}_3) = 50\text{W}$
- ◆ Série 3 : $[P(\text{BaTiO}_3), P(\text{BaZrO}_3)] = [50, 50], [60, 40], [65, 35], [70, 30], [80, 20]$ et $[90, 10]\text{W}$.

Les séries 1 et 2 correspondent donc à des dépôts à puissance totale (ou somme des puissances) variable entre 60 et 100W, alors que la série 3 correspond à des dépôts à puissance totale constante de 100W.

La vitesse de dépôt, déduite des mesures par RBS, microsonde et profilométrie, est nettement plus faible à puissance totale égale en copulvérisation qu'en pulvérisation simple, du fait de la géométrie décentrée (off-axis). Elle augmente logiquement avec la puissance totale, et est plus importante pour la série 1 que pour la série 2 (cf. Figure IV-34a). Ceci montre qu'à puissance égale la vitesse d'abrasion est plus importante pour la cible de BaTiO_3 que pour celle de BaZrO_3 . Les résultats de la série 3 (cf. Figure IV-34b) confirment que cette vitesse diminue lorsque le rapport des puissances $P(\text{BaZrO}_3)/P(\text{BaTiO}_3)$ (noté P_w par la suite) augmente.

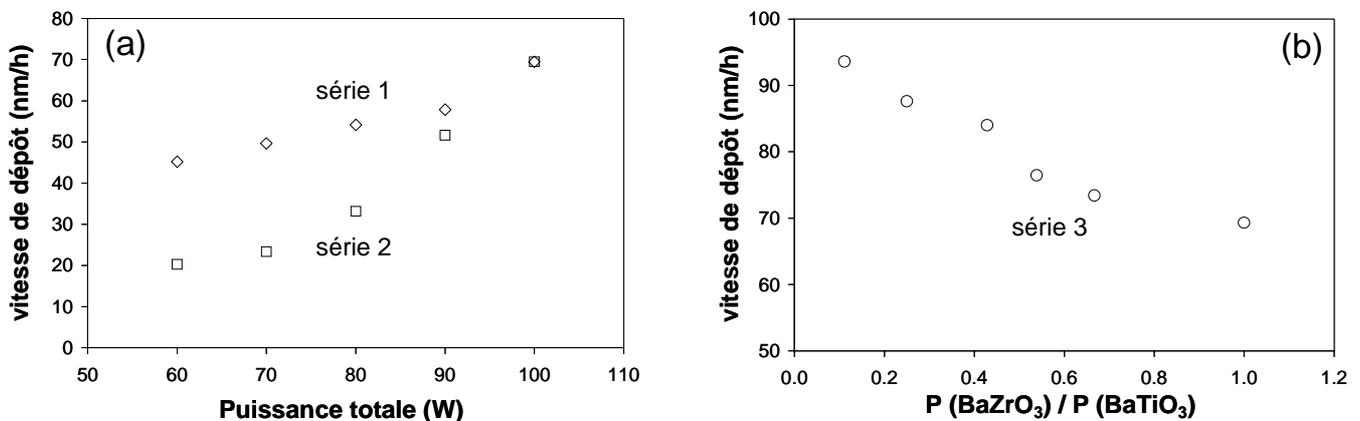


Figure IV-34 : Vitesses de dépôt sur silicium en fonction de la puissance totale pour les séries 1 et 2 (a) et en fonction du rapport des puissances la série 3 (b). L'incertitude sur ces valeurs est estimée à près de 10%.

IV.C.2. Structure et composition des dépôts :

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons de la série 1 (puissance fixée à 50W sur $BaTiO_3$) sont présentés sur la figure IV-35 : on observe bien une phase perovskite, dont la position des raies semble dépendre de la puissance appliquée à la cible de $BaZrO_3$. Les couches sont polycristallines et fortement texturées (110), que ce soit sur silicium ou sur silicium platiné. La texturation (110) est ici d'autant plus marquée que $P(BaZrO_3)$ est grande, les raies (h00) ayant tendance à disparaître. Cette évolution est similaire à celle observée en pulvérisation simple lorsqu'on considère des cibles de plus en plus riches en zirconium (cf. Figure IV-7). La quasi-absence des raies (111) n'était cependant pas observée lorsqu'on utilisait une cible unique de BTZ, la géométrie du plasma et donc l'énergie des espèces étant alors différentes.

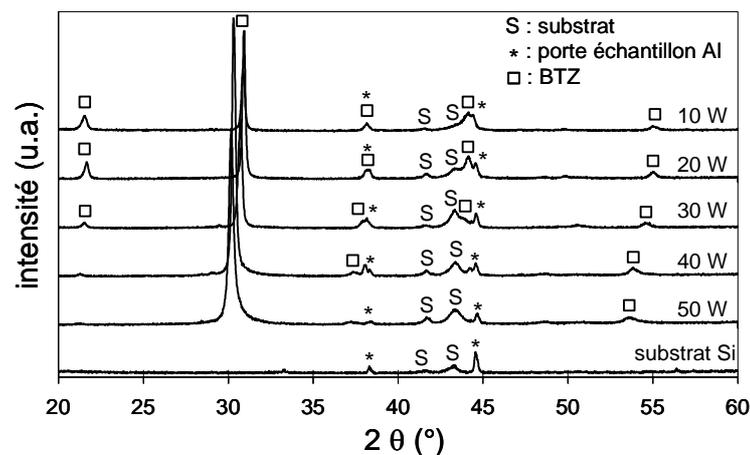
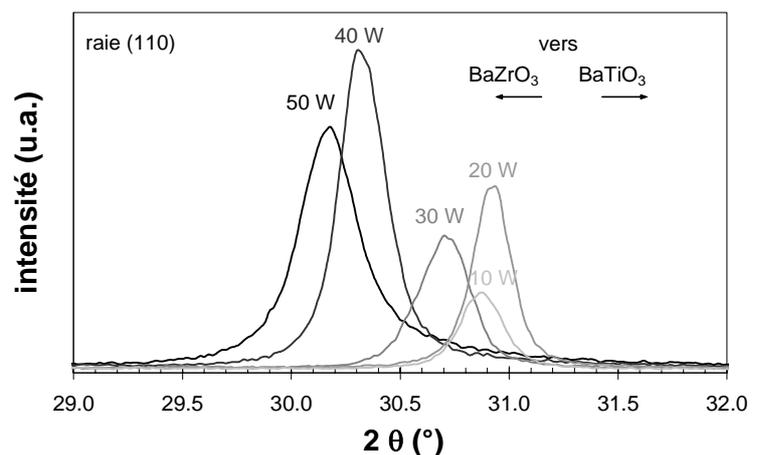


Figure IV-35 : Effet de la puissance sur la cible de $BaZrO_3$ sur les diagrammes de diffraction des rayons X (acquisitions lentes) des couches de la série 1 déposées sur silicium. Les puissances (en W) indiquées correspondent à celles appliquées à la cible de $BaZrO_3$. Les substrats utilisés étant de petite taille, l'aluminium du porte-échantillon est visible, et malheureusement tout proche des raies (111) et (200) de la perovskite.

L'évolution de la raie (110) confirme l'impact de la puissance: plus la cible de $BaZrO_3$ est soumise à une puissance élevée, plus cette raie est décalée vers les bas angles (cf. Figure IV-36), c'est-à-dire vers la position de la raie (110) de $BaZrO_3$. Sa largeur à mi-hauteur est alors accentuée, ce qui traduit une diminution de la taille des grains et/ou un effet de contraintes plus important.

Figure IV-36 : Evolution de la raie de diffraction (110) pour des couches déposées sur silicium par copulvérisation (série 1). Les puissances (en W) indiquées correspondent à celles appliquées à la cible de $BaZrO_3$.



Le paramètre de maille, estimé pour chaque puissance à partir de la position des différentes raies, augmente ainsi très nettement avec $P(BaZrO_3)$ (cf. Figure IV-37). Les dépôts ayant été réalisés dans les mêmes conditions de pression et de température, l'explication la plus logique pour cette augmentation est l'enrichissement attendu de la couche en zirconium.

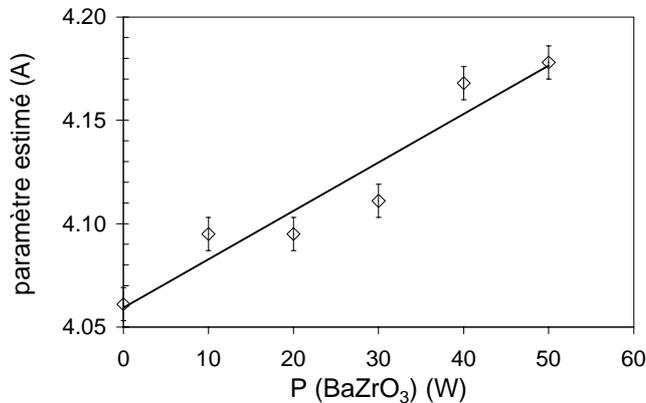
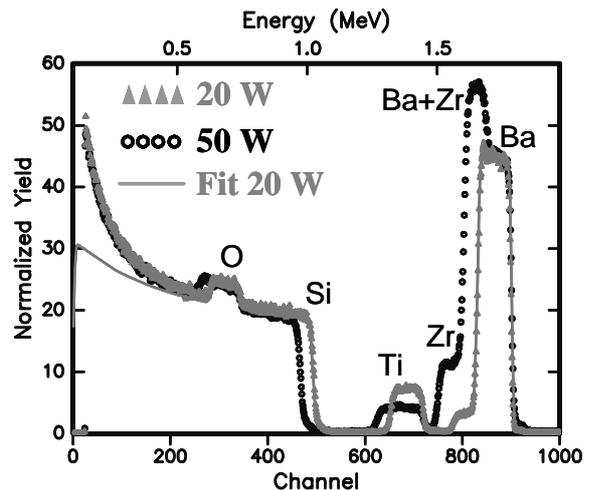


Figure IV-37 : Evolution du paramètre de maille des couches estimé à partir de la raie (110) en fonction de la puissance appliquée à la cible de $BaZrO_3$.

La rétrodiffusion d'ions hélium (cf. Figure IV-38) confirme cette hypothèse : un film déposé à 50W sur $BaZrO_3$ possède nettement plus de zirconium et moins de titane que celui déposé à 20W, pour des teneurs en baryum comparables. Les résultats de la simulation de ces spectres sont présentés dans le tableau IV-4.

Figure IV-38 : Spectres RBS de couches déposées sur silicium par copulvérisation en fixant la puissance à 50W sur $BaTiO_3$ et à deux valeurs différentes sur $BaZrO_3$ (20 et 50W, série 1). Le trait continu correspond à la simulation obtenue pour la couche déposée à 20W sur $BaZrO_3$.



P ($BaZrO_3$) (W)	Ba	Ti	Zr	Ba/(Ti+Zr)	épaisseur (nm)
20	0.95	0.93	0.12	0.90	150
50	0.99	0.50	0.53	0.96	210

Tableau IV-4 : Résultats de la simulation des spectres RBS de la figure IV-38 (teneurs en Ba, Ti et Zr). Les incertitudes sont inférieures à 0.01 pour les concentrations atomiques et de l'ordre de 5nm pour les épaisseurs.

L'ensemble des analyses de composition des 3 séries de dépôts montre qu'il est possible de contrôler assez précisément les teneurs en titane et en zirconium en ajustant les puissances RF sur les cibles (cf. Figure IV-39b) : pour un rapport $P_w < 1.3$, ces teneurs évoluent quasi-linéairement avec le rapport des puissances (tout comme le paramètre de maille d'après la figure IV-37, aux incertitudes près).

Une puissance trop faible sur $BaZrO_3$ conduit à une couche pratiquement sans zirconium, ce qui explique que le paramètre de maille ne diffère de celui de $BaTiO_3$ qu'au-delà de 10W. Dans le cas où la puissance sur $BaZrO_3$ est nettement supérieure à celle sur $BaTiO_3$ ($P_W > 1.3$), les dépôts s'éloignent considérablement de la stoechiométrie d'une perovskite : la teneur en baryum s'effondre, celle en zirconium s'envole puis toutes deux se stabilisent (cf. Figure IV-39a). Lorsqu'on pulvérise surtout la cible de $BaZrO_3$, c'est donc essentiellement le zirconium qui se dépose sur le substrat, le baryum étant présent en faibles quantités. Cette observation est à rapprocher de celle faite en pulvérisation simple de BTZ, où les dépôts sont systématiquement sur-stoechiométriques en Zr et sous-stoechiométriques en Ba. La diffraction des rayons X sur de tels échantillons ($P_W > 1.3$) révèle une structure très peu cristallisée (uniquement la raie (110), très faible et large).

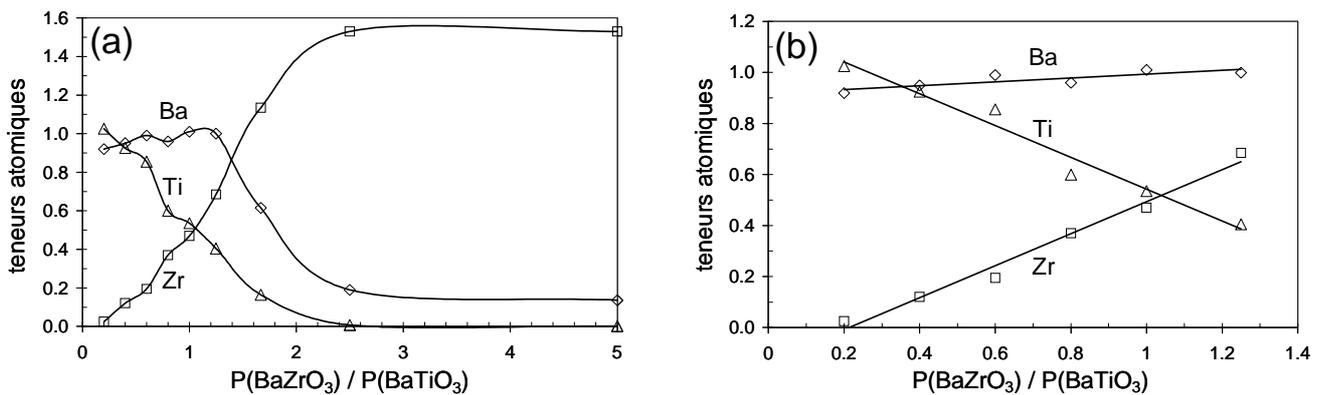


Figure IV-39 : Evolution des teneurs en Ba, Ti et Zr dans les couches déposées à différents rapports P_W (a, séries 1 et 2) et zoom sur la partie intéressante (b).

Lorsqu'on les pulvérise à partir de deux cibles différentes soumises à une puissance identique ($P_W=1$), le titane et le zirconium se retrouvent en proportions similaires dans la couche (cf. Figure IV-39b). Un comportement totalement différent était observé en pulvérisation à partir d'une cible unique de BTZ pour laquelle le zirconium était préférentiellement déposé. Si on postule que la pulvérisation d'une cible se fait essentiellement sous forme atomique (cf. II.A.1.B.ii), un rendement de pulvérisation moindre du zirconium à partir d'une cible de $BaZrO_3$ par rapport à une cible de BTZ pourrait expliquer cette différence. La modification de la géométrie du plasma en copulvérisation peut aussi causer un bouleversement dans le comportement des espèces pulvérisées, favorisant alors le dépôt du titane par rapport à la pulvérisation simple.

La figure IV-40 montre que pour $P_W < 1.3$, le rapport $Ba/(Ti+Zr)$ est proche de 1 et atteint un maximum pour des valeurs de P_W comprises entre 0.7 et 1. En terme de rapport stoechiométrique, il est donc plus intéressant de travailler avec des puissances comparables sur les deux cibles.

Ainsi, la copulvérisation de deux cibles permet de contrôler la concentration en zirconium des couches de BTZ_x qui présentent également des teneurs en baryum et donc des rapports stoechiométriques plus élevés que par pulvérisation simple. De plus, cette technique nous a permis de préparer des couches présentant des concentrations en zirconium inférieures à 30%. Les paramètres de maille estimés pour des couches possédant des compositions similaires et préparées sur le même type de substrat par pulvérisation ou copulvérisation ne sont pas strictement identiques. La copulvérisation aboutit en effet à des films présentant un paramètre légèrement plus élevé (environ 0.3% de plus en moyenne), signe probable de contraintes supplémentaires.

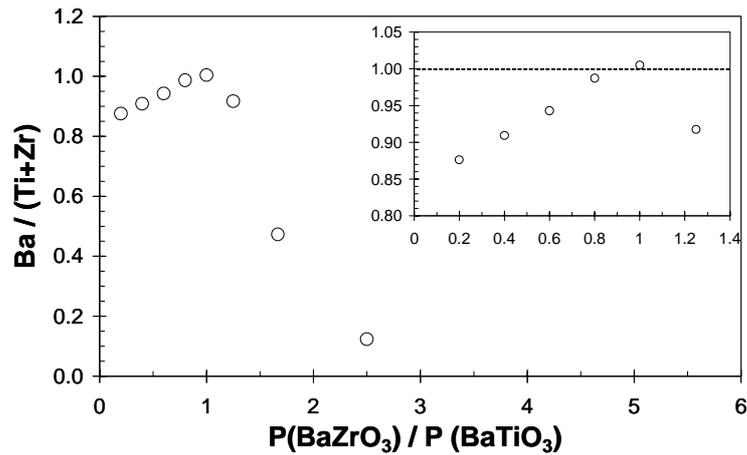


Figure IV-40 : Evolution du rapport stoechiométrique $\text{Ba}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ en fonction du rapport P_W pour l'ensemble des dépôts sur silicium.

IV.C.3. Caractérisations diélectriques :

Les faibles épaisseurs des couches déposées par cette technique de copulvérisation (entre 60 et 280nm) se sont traduites par une complication des mesures électriques, les contacts sur les couches les plus minces étant pratiquement tous en court-circuit. Les mesures exploitables concernant les dépôts présentant un rapport stoechiométrique proche de 1 (ie pour $P_W < 1.3$) permettent tout de même de confirmer les résultats obtenus par pulvérisation simple. En effet, une tendance à la diminution de permittivité et d'accordabilité avec l'augmentation de la teneur en zirconium dans ces dépôts est observée à température ambiante (cf. Figure IV-41). Un très léger maximum de permittivité est mesuré pour $x = 0.3$, ce qui est à rapprocher du comportement du massif, pour lequel le maximum est obtenu aux alentours de $x = 0.25$ (cf. Figure IV-18). Cependant, les incertitudes et le manque de points de mesures en couches minces requièrent une grande précaution au sujet de ce maximum. Les pertes diélectriques n'évoluent pas beaucoup avec la composition et sont légèrement supérieures (entre 1 et 2% après recuit) à celles des dépôts à partir d'une seule cible.

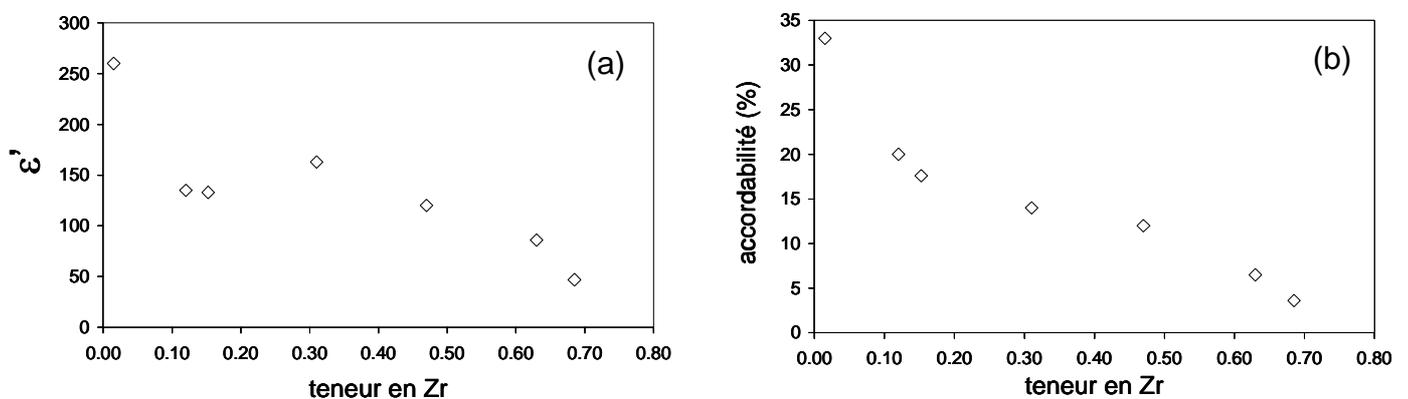


Figure IV-41 : Evolution à 100kHz de la permittivité (a) et de l'accordabilité sous 600kV/cm (b) à température ambiante avec la teneur en zirconium de couches BTZ_x déposées par copulvérisation (séries 1 à 3, $P_W < 1.3$).

Les valeurs de permittivité et d'accordabilité pour des couches de compositions similaires et déposées par les deux techniques sont relativement comparables. L'effet d'une épaisseur plus faible, qui a tendance à provoquer une diminution de ces grandeurs (cf. III.C.3), est probablement compensé par le fait que les dépôts par copulvérisation présentent une sous stœchiométrie en baryum moindre.

La variation de permittivité sous champ électrique présente une allure qui dépend très nettement de la composition de l'échantillon testé (cf. Figure IV-42). Une couche de BTZ_{15} montre une hystérèse qui est nettement atténuée pour BTZ_{30} et disparaît pour BTZ_{63} . Cette observation pourrait être rapprochée du fait qu'en massif une teneur en zirconium de 15% correspond à une phase ferroélectrique à température ambiante, alors que pour une teneur supérieure à 23%, le matériau massif est paraélectrique à l'ambiante. L'évolution des pertes sous champ est similaire, avec une hystérèse qui s'atténue avec une teneur en zirconium croissante.

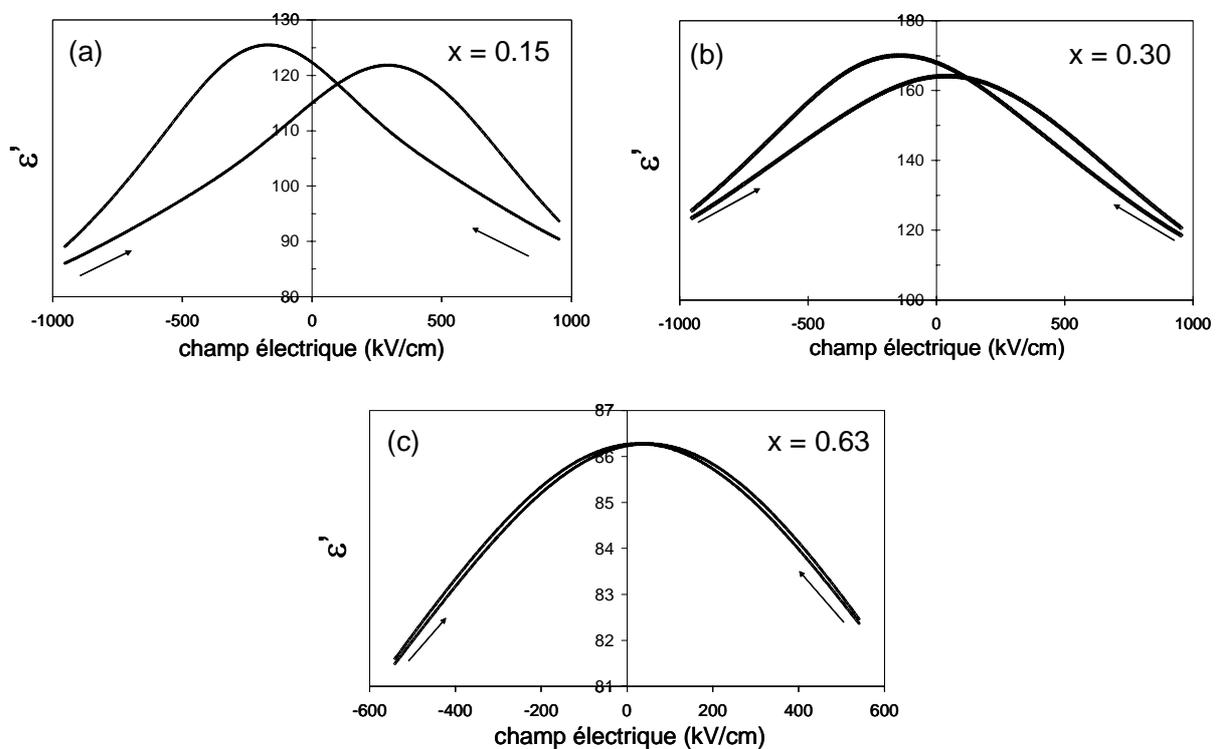


Figure IV-42 : Evolution de la permittivité à 100kHz sous champ électrique pour différentes couches de BTZ_x par copulvérisation : $x = 0.15$ (a), 0.30 (b) et 0.63 (c).

La polarisation P , calculée à partir de ces données par la relation $P = Q / S = C.U / S$ (où C est la capacité, U la tension et S la surface), montre une évolution sous champ électrique qui dépend de la composition des couches (cf. Figure IV-43).

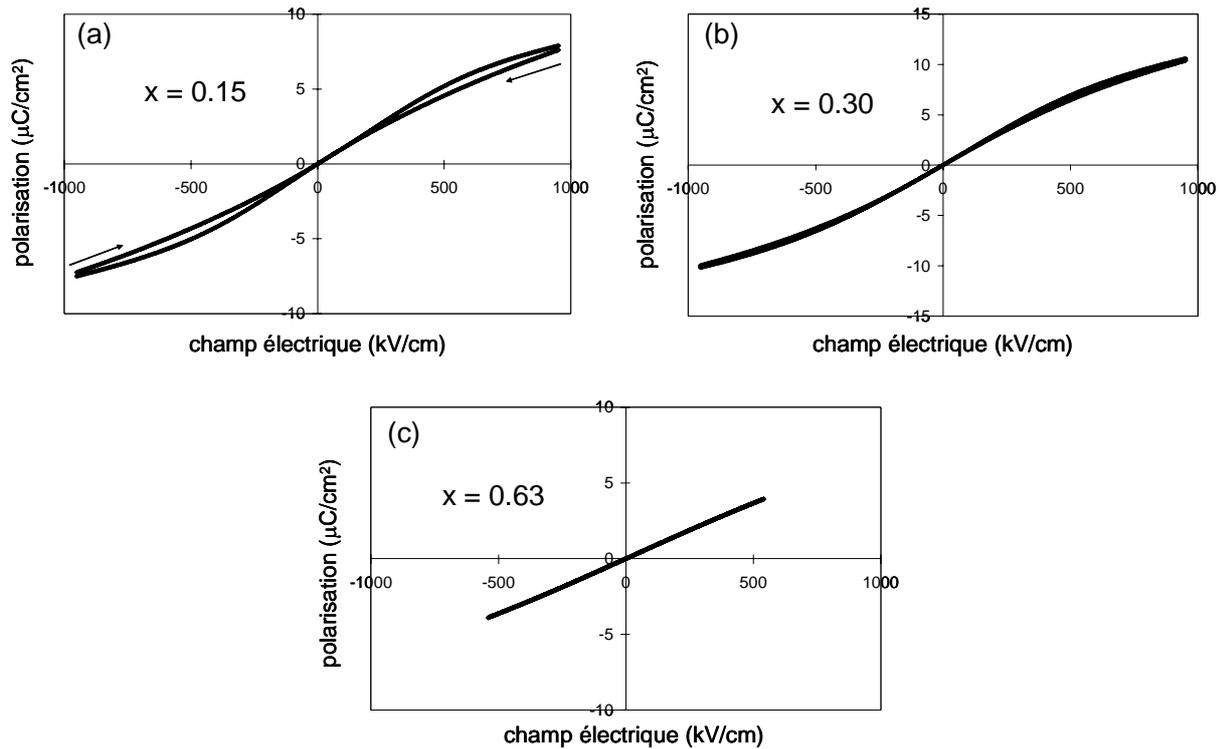


Figure IV-43 : Evolution de la polarisation sous champ électrique, calculée à partir des données de la figure IV-42, pour différentes couches de BTZ_x par copulvérisation : $x = 0.15$ (a), 0.30 (b) et 0.63 (c).

S'il ne s'agit pas de cycles d'hystérésis " classiques " mesurés par la technique de Sawyer-Tower, ces résultats montrent tout de même une légère tendance à l'ouverture d'un cycle pour la couche la moins riche en zirconium, qui pourrait s'apparenter à un comportement ferroélectrique.

Du fait de leur faible épaisseur et d'une statistique de court-circuit trop importante, aucune mesure en fonction de la température n'a malheureusement pu être réalisée sur ces échantillons préparés par copulvérisation.

IV.C.4. Bilan des résultats obtenus:

Nous avons montré que la copulvérisation était parfaitement appropriée au transfert en couche mince de la solution solide BTZ_x , qu'elle permet de balayer rapidement. Le lien entre le rapport des puissances sur chaque cible et la composition des échantillons a en effet été mis en évidence. Des films cristallisés présentant différents rapports Ti/Zr et pas ou peu déficitaires en baryum ont ainsi été déposés. Les propriétés diélectriques de tels échantillons sont similaires à celles des films de même composition déposés par pulvérisation simple. L'effet de la teneur en zirconium sur la dépendance sous champ électrique de la permittivité a été montré, mais aucune mesure en fonction de la température n'a pu être menée du fait de la trop faible épaisseur des dépôts.

IV.D. Conclusions sur les dépôts de BTZ:

Au cours de cette étude, plusieurs cibles de BTZ_x de compositions différentes ont été pulvérisées en couches minces. Ceci nous a permis de montrer que les conditions optimales de dépôt sont similaires à celles du matériau de référence B_{60}ST . Cependant, un très fort excès de zirconium a été systématiquement mesuré dans les couches minces par rapport à la teneur initiale dans les différentes cibles pulvérisées. Si le rapport $\text{Ba}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ est toujours inférieur à 1, une pression totale élevée permet de tendre vers la stoechiométrie à la fois en augmentant la teneur en baryum et en abaissant celle en zirconium dans les dépôts.

Les propriétés diélectriques des couches de BTZ_x dépendent peu de leur composition, même si une diminution de permittivité a été décelée lorsqu'on tend vers BaZrO_3 . Comparée à celles de B_{60}ST , leur permittivité et leur accordabilité sont nettement moindres, mais elles présentent des pertes diélectriques généralement inférieures ou égales à 1%.

L'effet relaxeur n'a pas été observé comme en massif pour toutes les compositions au-delà de 25% en zirconium, mais seulement pour des couches de BTZ_{65} , malgré des microstructures comparables. Ce paramètre a pourtant probablement une influence sur la possibilité d'observer l'effet relaxeur en couche mince, la plupart des travaux à ce sujet portant sur des dépôts soit totalement orientés soit totalement désorientés. Le fait que l'on obtienne par pulvérisation sur silicium platiné des structures texturées, ou du moins avec une orientation préférentielle, semble défavorable à l'effet relaxeur mais ne l'exclut pas. Il a en effet été mis en évidence pour la première fois par pulvérisation d'un matériau exempt de plomb.

Enfin, la technique de copulvérisation a permis un transfert rapide de l'ensemble de la solution solide grâce au contrôle des puissances appliquées à deux cibles de BaTiO_3 et BaZrO_3 , les propriétés électriques à température ambiante des dépôts ainsi réalisés étant similaires à celles des couches préparées par pulvérisation simple.

Si l'objectif d'observer un comportement relaxeur en couche mince est atteint, celui d'une forte diminution des pertes diélectriques par rapport au BST ne l'est que partiellement. Ceci nous incite à nous tourner vers d'autres compositions et architectures en couches minces.

IV.E. Références bibliographiques :

- [Abe1995]: K. Abe et S. Komatsu, “Ferroelectric properties in epitaxially grown Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films”, *J. Appl. Phys.* **77** (12), p. 6461-6465, **1995**.
- [Ahn1998]: J-H. Ahn, W-J. Lee et H-G. Kim, “Effects of the interfacial layers on the time-dependent leakage current characteristics of (Ba,Sr)TiO₃ thin films”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (12A), Part 1, p. 6472-6475, **1998**.
- [Ahn2002]: K.H. Ahn, S.S. Kim et S. Baik, “Change of conduction mechanism by microstructural variation in Pt/(Ba,Sr)TiO₃/Pt film capacitors”, *J. Appl. Phys.* **92** (1), p. 421-425, **2002**.
- [Cukauskas1999]: E.J. Cukauskas, S.W. Kirchoefer, W.J. DeSisto et J.M. Pond, “Ba_(1-x)Sr_xTiO₃ thin films by off-axis cosputtering BaTiO₃ and SrTiO₃”, *Appl. Phys. Lett.* **74** (26), p. 4034-4036, **1999**.
- [Dixit2002]: A. Dixit, S.B. Majumder, A. Savvinov, R.S. Katiyar, R. Guo et A.S. Bhalla, “Investigations on the sol-gel-derived barium zirconium titanate thin films”, *Mater. Lett.* **56**, p. 933-940, **2002**.
- [Dixit2003]: A. Dixit, S.B. Majumder, R.S. Katiyar et A.S. Bhalla, “Relaxor behavior in sol-gel-derived BaZr_(0.40)Ti_(0.60)O₃ thin films”, *Appl. Phys. Lett.* **82** (16), p. 2679-2681, **2003**.
- [Dixit2004]: A. Dixit, S.B. Majumder, P.S. Dobal, R.S. Katiyar et A.S. Bhalla, “Phase transitions studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films”, *Thin Solid Films* **447-448**, p. 284-288, **2004**.
- [Dobal2001]: P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo et A.S. Bhalla, “Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃-BaZrO₃ system”, *J. Appl. Phys.* **89** (12), p. 8085-8091, **2001**.
- [Fahri1999]: R. Fahri, M. El Marssi, A. Simon et J. Ravez, “A Raman and dielectric study of ferroelectric Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics”, *Eur. Phys. J. B* **9**, p. 559-604, **1999**.
- [Hsi2003]: C-S. Hsi, C-Y. Chen, N-C. Wu et M-C. Wang, “Dielectric properties of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films prepared using radio frequency magnetron sputtering”, *J. Appl. Phys.* **94** (1), p. 598-604, **2003**.
- [Im2002]: J. Im, O. Auciello et S.K. Streiffer, “Layered (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films for high frequency tunable devices”, *Thin Solid Films* **413**, p. 243-247, **2002**.
- [Jiwei2004]: J. Zhai, X. Yao, L. Zhang et B. Shen, “Dielectric nonlinear characteristics of Ba(Zr_{0.35}Ti_{0.65})O₃ thin films grown by a sol-gel process”, *Appl. Phys. Lett.* **84** (16), p. 3136-3138, **2004**.
- [Kamehara1997]: N. Kamehara, M. Tsukada, J.S. Cross et K. Kurihara, “Preparation and characterization of Ba(Zr,Ti)O₃ thin films by sputtering”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **105** (9), p. 746-749, **1997**.
- [Kighelman1998]: Z. Kighelman, D. Damjanovic, A. Seifert, L. Sagalowicz et N. Setter, “Relaxor behavior and electromechanical properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃”, *Appl. Phys. Lett.* **73** (16), p. 2281-2283, **1998**.
- [Kreisel2004]: J. Kreisel, P. Bouvier, M. Maglione, B. Dkhil et A. Simon, “High-pressure Raman investigation of the Pb-free relaxor BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O₃”, *Phys. Rev. B* **69**, 092104, **2004**.
- [Masuda1997]: Y. Masuda, S. Fujita, A. Baba, H. Masumoto, K. Nagata et T. Hirai, “Synthesis of BaTiO₃ thin films substituted with hafnium and zirconium by a laser ablation method using the fourth-harmonic wave of a YAG laser”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (9B), Part 1, p. 5834-5839, **1997**.
- [Pantou2003]: R. Pantou, C. Dubourdieu, F. Weiss, J. Kreisel, G. Köbernik et W. Haessler, “Effect of substitution of Ti by Zr in BaTiO₃ thin films grown by MOCVD”, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **5**, p. 237-241, **2003**.
- [Ravez1997]: J. Ravez et A. Simon, “Temperature and frequency dielectric response of ferroelectric ceramics with composition Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃”, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34**, p. 1199-1209, **1997**.
- [Ravez1999]: J. Ravez, C. Broustera et A. Simon, “Lead-free ferroelectric relaxor ceramics in the BaTiO₃-BaZrO₃-CaTiO₃ system”, *J. Mater. Chem.* **9**, p. 1609-1613, **1999**.
- [Ravez2000]: J. Ravez et A. Simon, “Lead-free ferroelectric relaxor ceramics derived from BaTiO₃”, *Eur. Phys. J. AP* **11**, p. 9-13, **2000**.
- [Reymond2004]: V. Reymond, S. Payan, D. Michau, J-P. Manaud et M. Maglione, “Structural and electrical properties of BaTi_{1-x}Zr_xO₃ sputtered thin films: influence of the sputtering conditions”, *Thin Solid Films*, **467** (1-2), p. 54-58, **2004**.
- [Shy1998]: H-J. Shy et T-B. Wu, “Structural and electrical properties of Ba(Zr_{0.12}Ti_{0.88})O₃ thin films deposited on LaNiO₃ electrode by RF magnetron sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (10), Part 1, p. 5638-5644, **1998**.
- [Sommer1993]: R. Sommer, N.K. Yushin et J.J. Van der Klink, “Polar metastability and an electric-field-induced phase transition in the disordered perovskite Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃”, *Phys. Rev. B* **48** (18), p. 13230-13238, **1993**.
- [Tohma2002]: T. Tohma, H. Masumoto et T. Goto, “Preparation of BaTiO₃-BaZrO₃ films by metalorganic chemical vapor deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (11B), Part 1, p. 6643-6646, **2002**.

- [Tuda1994]: M. Tuda, K. Ono et A. Yuuki, "Transport and deposition processes of sputtered particles in RF-microwave hybrid sputtering discharges", *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (7B), Part 1, p. 4473-4477, **1994**.
- [Tyunina1998]: M. Tyunina, J. Levoska, A. Sternberg et S. Leppävuori, "Relaxor behaviour of pulsed laser deposited ferroelectric (Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ films", *J. Appl. Phys.* **84** (12), p. 6800-6810, **1998**.
- [Tyunina2001]: M. Tyunina et J. Levoska, "Dielectric anomalies in epitaxial films of relaxor ferroelectric (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃)_{0.68}-(PbTiO₃)_{0.32}", *Phys. Rev. B* **63**, 224102, **2001**.
- [Tyunina2002]: M. Tyunina, J. Levoska et S. Leppävuori, "Relaxor and normal ferroelectric behavior in ordered thin films of PbSc_{0.5}Nb_{0.5}O₃", *J. Appl. Phys.* **91** (11), p. 9277-9287, **2002**.
- [Uchino1982]: K. Uchino et S. Nomura, "Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals", *Ferroelectr. Lett. Sect.* **44** (3), p. 55-61, **1982**.
- [Veith2000]: M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker et al., "Sol-gel synthesis of nano-scaled BaTiO₃, BaZrO₃ and BaTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃ oxides via single-source alkoxide precursors and semi-alkoxide routes", *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **15**, p. 145-158, **2000**.
- [Victor2003]: P. Victor, R. Ranjith et S.B. Krupanidhi, "Normal ferroelectric to relaxor behavior in laser ablated Ca-doped barium titanate thin films", *J. Appl. Phys.* **94** (12), p. 7702-7709, **2003**.
- [Vivekanandan1986]: R. Vivekanandan, S. Philip et T.R.N. Kutty, "Hydrothermal preparation of Ba(Ti,Zr)O₃ fine powders", *Mat. Res. Bull.* **22**, p. 99-108, **1986**.
- [Wada2002]: S. Wada, H. Adachi, H. Kakemoto, H. Chazano, Y. Mizuno, H. Kishi et T. Tsurumi, "Phase transition behaviors of BaTiO₃-BaZrO₃ solid solutions under high direct current bias fields", *J. Mater. Res.* **17** (2), p. 456-464, **2002**.
- [Wang2002]: M-C. Wang, C-Y. Chen, C-S. Hsi et N-C. Wu, "Characteristics and crystal structure of the Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films deposited by RF magnetron sputtering", *J. Cryst. Growth* **246**, p. 99-107, **2002**.
- [Wehner1982]: G.K. Wehner, "Sputtering of multicomponent materials", *J. Vac. Sci. Technol. A* **1** (2), p. 487-490, **1982**.
- [Wu1996]: T.B. Wu, C.M. Wu et M.L. Chen, "Highly insulative barium zirconate-titanate thin films prepared by rf magnetron sputtering for dynamic random access memory applications", *Appl. Phys. Lett.* **69** (18), p. 2659-2661, **1996**.

V. NOUVELLES VOIES D'ABAISSEMENT DES PERTES DIELECTRIQUES

En vue de leur intégration dans des dispositifs tels que des filtres ou résonateurs, les couches minces de matériaux comme le BST doivent non seulement posséder une forte permittivité accordable sous champ, mais aussi des pertes les plus faibles possibles. La valeur maximale communément retenue est de 1%, certaines applications nécessitant même des pertes de l'ordre de 0.1%. Ces pertes apparaissent dès les basses fréquences et prennent toute leur importance dans la gamme des applications visées ($f > 1\text{GHz}$). De nombreuses sources ont été proposées pour expliquer leur origine dans les couches minces, comme des défauts ponctuels, la présence de joints de grains ou les zones interfaciales entre le film et les électrodes [Ahn1998], [Yan2002]. Mais elles sont également observées dans les monocristaux [Benedict1958] et les céramiques [VonHippel1950], ce qui montre leur origine intrinsèque et donc en partie inévitable.

Pour respecter les exigences à des fréquences supérieures au GHz, il faut nécessairement trouver des moyens d'abaisser déjà les pertes à basses fréquences, ce qui a fait l'objet de nombreuses études (cf. I.C.1). Deux nouvelles propositions sont présentées dans ce chapitre : l'une en réalisant une substitution d'étain en site titane dans la maille de BST, l'autre en préparant des multicouches de BST et de silice.

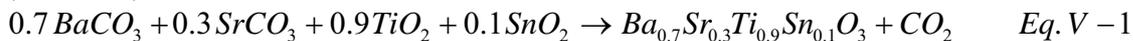
V.A. Couches minces de BST partiellement substituées à l'étain :

V.A.1. Introduction :

Les résultats des chapitres précédents montrent que la permittivité et l'accordabilité de $B_6\text{ST}$ sont nettement supérieures à celles de BTZ_x en couches minces. Puisque l'on souhaite abaisser les pertes tout en conservant une permittivité aussi élevée que possible, le matériau à considérer est donc plutôt le BST. De nombreuses substitutions ont déjà été proposées afin d'optimiser les propriétés de ce matériau, mais l'utilisation d'étain n'a fait l'objet que de peu d'études en couches minces, la plupart du temps en considérant uniquement la solution solide $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ [Tsukada1996], [Halder2002], [Noda2002]. Le composé BaSnO_3 , de structure cubique, est paraélectrique à toutes températures : aucune polarisation ne subsiste en l'absence de champ électrique. Le fait de substituer partiellement le titane par de l'étain dans BST devrait donc, pour des teneurs suffisantes, avoir un effet négatif sur sa permittivité, mais également provoquer une diminution des pertes. Les pertes d'origine intrinsèque sont en effet liées à la dynamique du réseau : une diminution moyenne de la corrélation des ions Ti^{4+} dans

la structure perovskite par substitution partielle à l'étain devrait permettre de les abaisser. Une telle perturbation de l'ordre à longue portée par ajout d'étain a déjà été décrite pour une structure de type bronze de tungstène [VonDerMühl2004].

L'ajout d'étain dans BaTiO₃ a plusieurs autres effets, liés à ces considérations structurales : il provoque une diminution de la température de transition, un élargissement du maximum de permittivité en massif, et est favorable à l'apparition d'un comportement relaxeur pour une teneur supérieure à 20% [Mitsui1969], [Yasuda1996]. La seule étude portant en massif sur l'ajout d'étain dans BST concerne des matériaux composites BST/SnO₂ et BST/BaSnO₃, pour lesquels une interdiffusion non souhaitée des phases ferroélectrique et diélectrique était observée [Huber2003]. Cette étude fait aussi état d'un net décalage de T_C vers les basses températures pour ces composites. Même si l'effet de composition sur l'évolution en température de la permittivité n'est habituellement pas aussi marqué en couche mince qu'en céramique, nous avons tenu compte dans le choix de la composition étudiée de ce décalage de la température de Curie par ajout d'étain. Celui-ci a ainsi été réalisé à partir de la composition B₇ST (Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃, T_C=315 K) et non B₆ST (T_C=275 K). Un taux de substitution de 10% a été choisi afin de pouvoir observer un effet suffisant. Une cible de Ba_{0.7}Sr_{0.3}Ti_{0.9}Sn_{0.1}O₃ (BSTS par la suite) a ainsi été préparée, dans des conditions similaires à celles de BST et BTZ (cf. II.A.3), suivant la réaction :

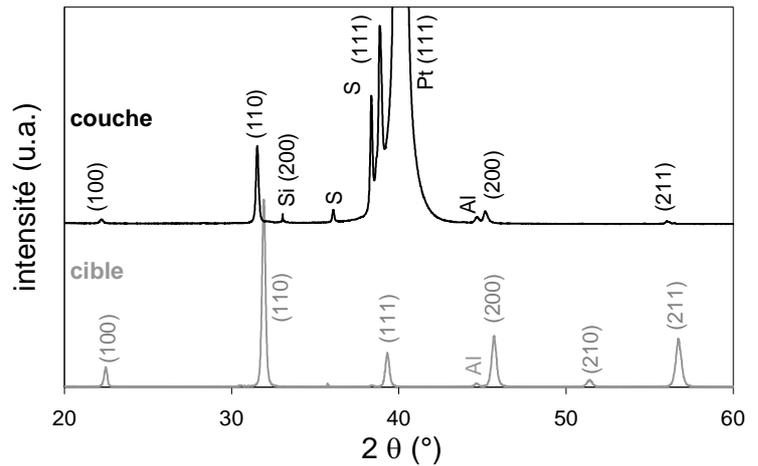


Des couches minces dérivées de BaTiO₃ par substitution à la fois sur le site Ba et sur le site Ti ont déjà été préparées dans le but d'optimiser les propriétés diélectriques. Les éléments utilisés jusqu'à présent sont le plus souvent le plomb, le calcium ou le strontium en site A et le zirconium en site B [Torii1992], [Park2001],[Cramer2004], [Wang2004]. Seuls Wang et al. se sont penchés sur des dépôts de BSTS [Wang2002a], [Wang2002b], mais sans dresser de comparaison avec BST en terme de pertes.

V.A.2. Caractérisations structurales :

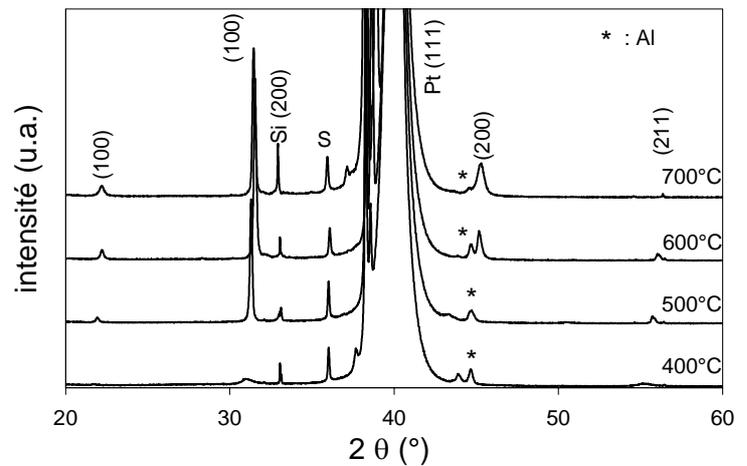
La structure cristalline de la cible préparée est de type perovskite cubique et aucune phase parasite n'est détectée par diffraction des rayons X à température ambiante (cf. Figure V-1). Le paramètre de maille pour cette cible est estimé à 3.978(2) Å, l'ajout d'étain n'ayant pour effet que de l'augmenter légèrement par rapport à celui d'une céramique de B₇₀ST (3.970(1) Å selon la direction a) [Mitsui1969]. Dans un premier temps, des couches minces ont été déposées sur silicium platiné en utilisant les conditions dites "standard" déterminées au chapitre III pour B₆₀ST. Les échantillons sont polycristallins, les orientations (100) et surtout (111) étant très nettement prépondérantes, certainement du fait du substrat (cf. Figure V-1). Leur diffractogramme est très semblable à celui d'une couche de B₆₀ST déposée dans les mêmes conditions (cf. Figure III-9). Comme pour les dépôts précédents, le paramètre de maille de la structure cubique pour une couche de BSTS (4.011(4) Å) est supérieur à celui de la cible. Cependant, l'écart entre le paramètre de la cible et celui d'un film mince est sensiblement plus faible ici que dans le cas de BST ou BTZ, ce qui indique que la structure serait moins contrainte. L'observation au microscope optique d'un film de BSTS montre un grand nombre de stries, ces défauts bidimensionnels pouvant être un moyen de relaxer les contraintes.

Figure V-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour une couche mince sur silicium platiné (111) et pour la cible de BSTS ayant permis son dépôt (5 Pa, 1% O₂, 600°C, 300nm). Les symboles S et Al désignent respectivement le substrat et le porte-échantillon en aluminium.



Des dépôts ont également été réalisés en variant la température du substrat, ce qui a permis de confirmer la nécessité d'une température minimale pour obtenir une cristallisation satisfaisante (cf. Figure V-2). Néanmoins, l'évolution la plus marquante en terme de cristallinité s'opère entre 400 et 500°C dans ce cas avec l'apparition très nette de la raie (110), et non entre 500 et 600°C comme pour la plupart des dépôts réalisés jusqu'à présent. L'étain est connu en massif pour être un fondant, c'est-à-dire un agent permettant une aide au frittage, et il semble également permettre d'abaisser la température de synthèse en couches minces. Les raies correspondant aux plans (h00) n'apparaissent cependant qu'aux températures les plus élevées.

Figure V-2 : Impact de la température du substrat (de 400 à 700°C) sur les diagrammes de diffraction des rayons X de couches de BSTS déposées sur SiPt(111) (5 Pa, 1% O₂, 300nm).



Une augmentation de la température de substrat permet en outre d'obtenir des dépôts présentant un paramètre de maille plus proche du matériau massif (cf. Figure V-3).

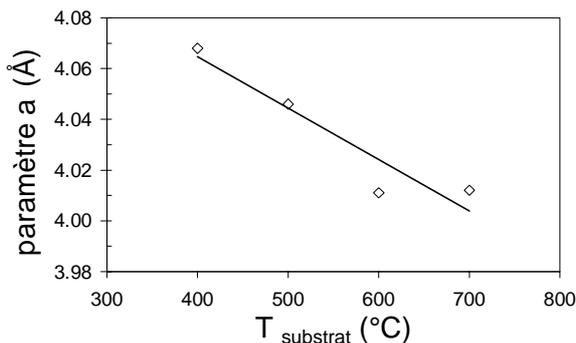


Figure V-3 : Evolution avec la température de dépôt du paramètre de maille estimé pour des couches de BSTS.

Cet élément a également un impact sur l'état de surface des échantillons, dont la rugosité augmente avec la température de dépôt (cf. Figure V-4), passant de 1.6nm pour une température de 500°C, à plus de 3nm pour un dépôt à 700°C.

Ces valeurs restent néanmoins très faibles et montrent la qualité de l'état de surface de ce type d'échantillons. Même si une cristallisation de la phase perovskite est obtenue dès 500°C, la croissance de grains pour des températures plus élevées conduit à une augmentation de la rugosité, comme cela a déjà mentionné dans la littérature [Zhang1997]. Cette évolution peut également être liée à celle de l'état de surface de l'électrode inférieure de platine, pour laquelle une recristallisation accompagnée d'une augmentation de sa rugosité peut intervenir pour des températures élevées [Sugii1998].

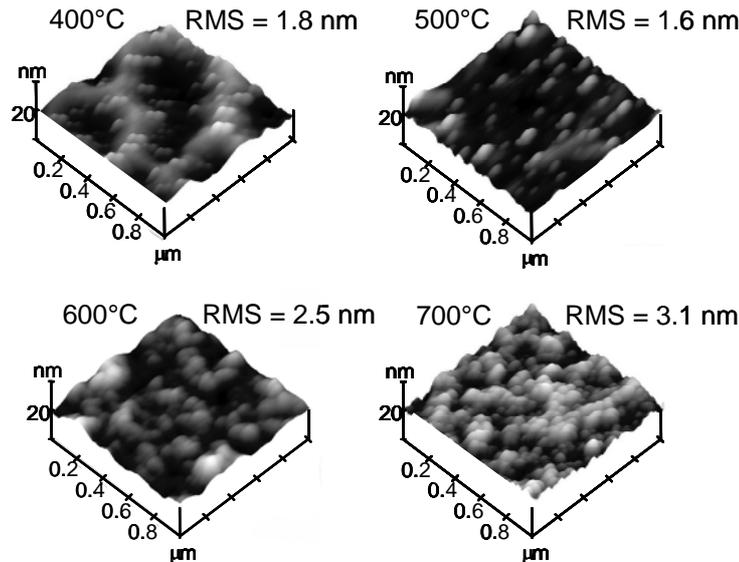


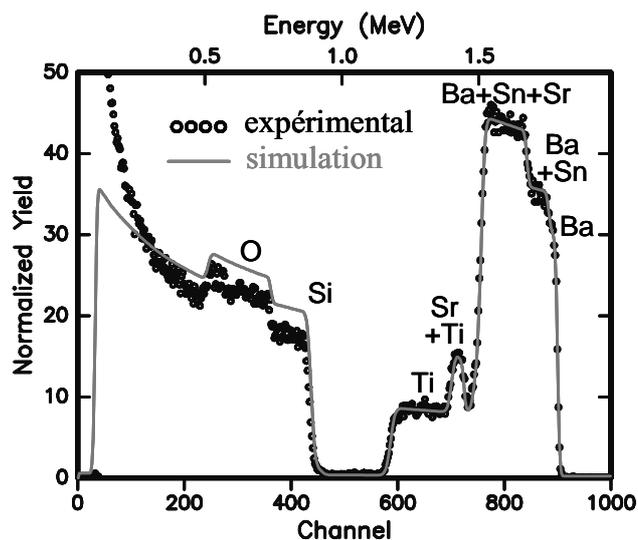
Figure V-4 : Images d'AFM pour des couches de BSTS déposées sur silicium à différentes températures.

V.A.3. Composition et épaisseur des dépôts :

La rétrodiffusion d'ions hélium (cf. Figure V-5) et la microsonde de Castaing confirment que les couches déposées possèdent bien de l'étain. Les différences observées entre couche et cible pour BST sont toujours valables : dans le dépôt, les concentrations en baryum et en titane sont respectivement inférieure et supérieure à ce qu'elles sont dans la cible. La teneur en strontium est pratiquement la même, alors que l'étain semble légèrement excédentaire (cf. Tableau V-1). Ceci se traduit par un rapport stoechiométrique $(Ba+Sr)/(Ti+Sn)$ encore une fois inférieur à 1 pour les films minces. Les valeurs calculées (légèrement supérieures à 0.8) sont plus proches de celles obtenues pour BTZ que pour BST déposés dans les mêmes conditions. On peut cependant difficilement tirer de conclusion à ce sujet : les dépôts de $BaTiO_3$ présentant eux aussi un rapport siteA/siteB inférieur à 1, le fait d'avoir une substitution en site Ti ne peut pas être directement incriminé dans la diminution de ce rapport entre BST et BSTS.

En outre, il est intéressant de noter que l'étain n'a pas le même comportement que le zirconium : on ne le retrouve qu'en quantité légèrement supérieure dans le dépôt, contrairement à une multiplication par un facteur proche de 2 pour le zirconium (cf. IV.A.1.b).

Figure V-5 : Spectre RBS et sa simulation pour une couche de BSTS déposée sur silicium (5 Pa, 1% O₂, 600°C, 3.5h de dépôt, distance cible substrat d'environ 8cm).



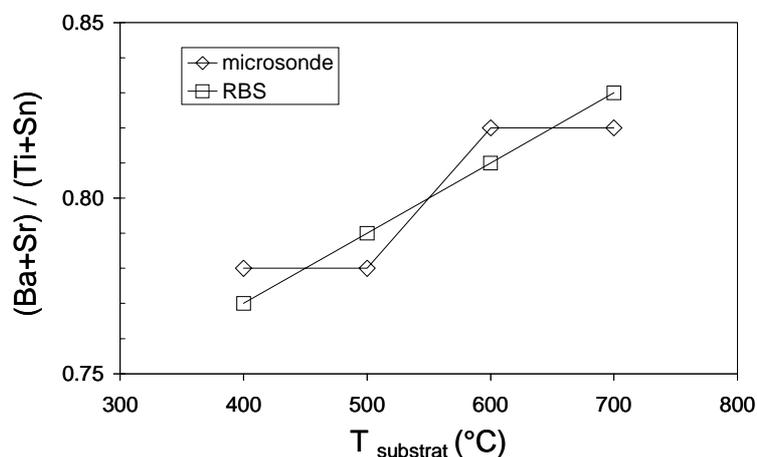
	Ba	Sr	Ti	Sn	(Ba+Sr)/(Ti+Sn)	épaisseur (nm)
cible						
microsonde	0.70	0.30	0.90	0.10	1.00	/
couche						
microsonde	0.61	0.28	0.96	0.12	0.82	330
RBS	0.61	0.30	0.99	0.13	0.81	315

Tableau V-1 : Résultats de la simulation des spectres RBS de la figure V-5 et de l'analyse par microsonde pour une couche de BSTS et la cible dont elle est issue (teneurs en Ba, Sr, Ti et Sn).

L'évolution de la composition des couches avec la température de substrat (cf. Figure V-6) est similaire à celle observée pour BST (cf. Figure III-14) : le rapport (Ba+Sr)/(Ti+Sn) augmente sensiblement avec la température de dépôt, probablement du fait de différents coefficients de collage ou repulvérisations sélectives dépendants de la température.

De même, des dépôts à 3 et 7.5 Pa montrent que le rôle de la pression totale est comparable à ce qui a déjà été décrit pour BST : son augmentation permet elle aussi d'améliorer ce rapport stoechiométrique. Ces évolutions favorables avec la température de substrat et la pression de travail sont principalement liées à la hausse de la teneur en baryum et à la baisse de celle en titane lorsqu'on augmente ces deux paramètres.

Figure V-6 : Evolution de la stoechiométrie de couches de BSTS déposées à différentes températures de substrat (5 Pa, 1% O₂).



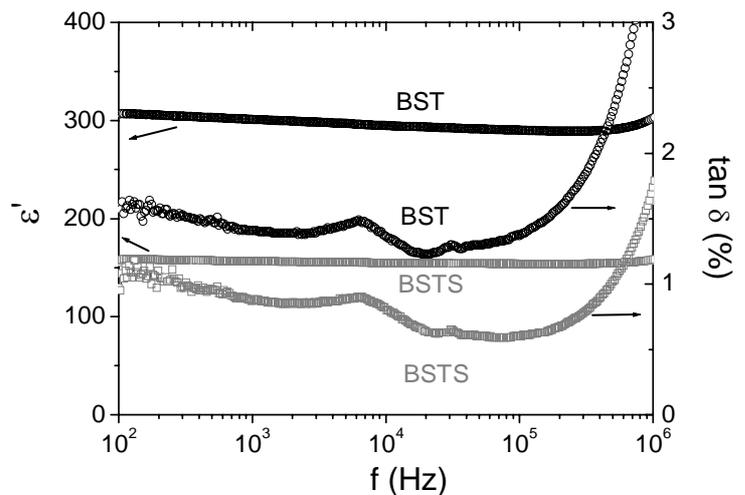
La vitesse de dépôt de ces couches de BSTS semble assez nettement supérieure à celle de BST préparées dans des conditions similaires : 90nm/h contre 60nm/h pour une distance cible-substrat de 8cm. Cette distance jouant un rôle prépondérant sur la vitesse de dépôt et n'ayant pas été contrôlée précisément ici, il est cependant difficile d'affirmer que la substitution à l'étain est responsable de l'augmentation de cette vitesse.

V.A.4. Mesures diélectriques:

V.A.4.a. A température ambiante :

Malgré la présence de stries pour les dépôts à 600 et 700°C, aucun court-circuit des contacts n'a été décelé. Comme pour les dépôts précédents (cf. III.C.4), un recuit après dépôt des plots de platine sur les couches de BSTS permet d'améliorer l'interface plots/couche et se traduit par une très nette diminution de la valeur mesurée pour les pertes sans modifier beaucoup celle de la permittivité. Les propriétés diélectriques des couches de BSTS sont alors nettement différentes de celles de BST (cf. Figure V-7). A 100kHz et pour un dépôt à 600°C, les pertes diélectriques sont réduites de pratiquement 60% pour BSTS, passant de près de 1.5% à 0.6%. Par contre, cette substitution partielle du titane par l'étain affecte aussi la permittivité, qui diminue de 300 à 160. Les stries observées à la surface des dépôts ne correspondent pas à des fractures propagées dans l'épaisseur puisque pratiquement aucun plot n'est en court-circuit.

Figure V-7: Comparaison des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence pour des couches de BST et BSTS déposées dans les mêmes conditions (5 Pa, 1% O₂, 600°C, 300nm et recuit des contacts). Les accidents sur les courbes des pertes sont d'origine expérimentale.



Si l'effet de l'ajout d'étain est pratiquement aussi important sur la permittivité que sur les pertes, il permet néanmoins d'abaisser celles-ci en dessous de 1%, ce qui était l'objectif visé. La permittivité d'une telle couche de BSTS varie de façon significative sous champ électrique (cf. Figure V-8) : son accordabilité vaut environ 25% sous 800kV/cm, ce qui la place entre BTZ (environ 10%) et BST (près de 55%). Les pertes diélectriques évoluent peu, mais ont tendance à augmenter pour des champs supérieurs à 1MV/cm.

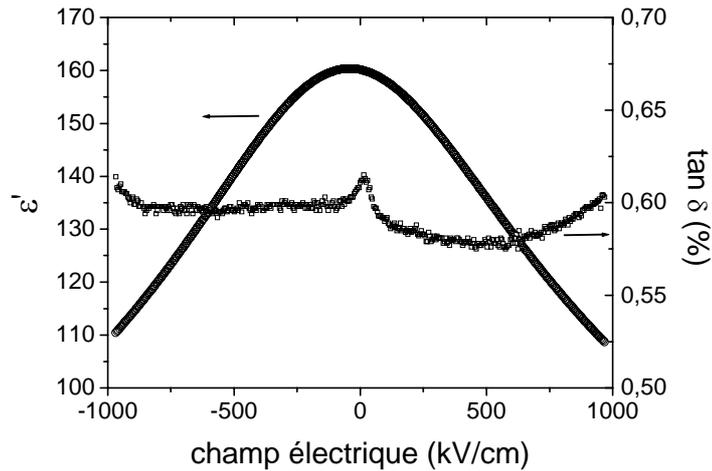


Figure V-8 : Dépendance sous champ électrique de la permittivité et des pertes diélectriques à 100kHz pour une couche de BSTS (5 Pa, 1% O₂, 600°C, 300nm et recuit des contacts)

L'effet de la température de dépôt sur les propriétés diélectriques des couches de BSTS (cf. Figure V-9) est cohérent avec l'évolution de leur cristallinité et de leur stoechiométrie, et comparable à ce qui a déjà été observé pour BST. Entre 400 et 600°C, la permittivité et l'accordabilité sont respectivement multipliées par 2 et par 8, alors que les pertes sont abaissées d'un facteur 2. Ceci se traduit naturellement par une très nette augmentation du facteur de mérite K, défini par le rapport de l'accordabilité sur les pertes (cf. III.C.2). Ces évolutions se poursuivent jusqu'à 700°C, sauf en ce qui concerne les pertes, qui augmentent alors très nettement. Pour expliquer cet accroissement des pertes, certains auteurs mettent en cause une augmentation de rugosité de l'électrode inférieure de platine pour des dépôts à plus haute température [Sugii1998].

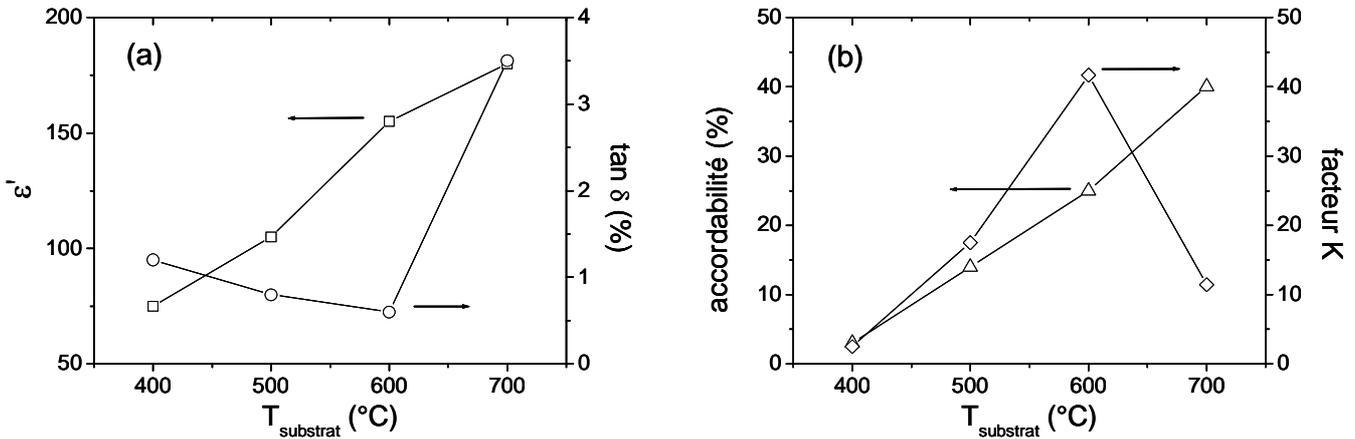


Figure V-9 : Evolution à 100kHz de la permittivité et des pertes (a) ainsi que de l'accordabilité et du facteur de mérite sous 800kV/cm (b) pour des couches de BSTS déposées à différentes températures (5 Pa, 1% O₂, recuit des contacts).

Ainsi, en terme de facteur de mérite K, les couches de BSTS déposées à 600°C sont comparables à celles de BST préparées dans les mêmes conditions ($K \approx 35$), et nettement supérieures à celles de BTZ ($10 < K < 15$). Le maximum de ce facteur K n'est pas obtenu en couche mince pour la température de dépôt la plus élevée (qui semble pourtant correspondre à la meilleure stoechiométrie), du fait de l'augmentation très nette des pertes.

V.A.4.b. En fonction de la température :

Dans un premier temps, les propriétés diélectriques de la cible de $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ ont été mesurées en fonction de la température, aucune étude n'ayant jusqu'à présent porté sur ce composé. Celui-ci présente un maximum très marqué pour les parties réelle et imaginaire de la permittivité, maximum indépendant de la fréquence et situé à environ 250K (cf. Figure V-10). A ce maximum est également associé un pic de courant pyroélectrique, preuve qu'il s'agit bien d'une transition ferroélectrique. La température à laquelle il intervient confirme que ce matériau est bien en phase cubique à température ambiante.

La permittivité maximale est de l'ordre de 20000, et vaut environ 2000 à température ambiante. Pour le composé massif $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$, un abaissement de la température de transition de l'ordre de 7 K par % de titane substitué par de l'étain a été décrit depuis longtemps [Mitsui1969]. La composition dérivée de B₇₀ST étudiée ici présente un comportement analogue, avec une diminution du T_C de 65 K pour une substitution de 10%.

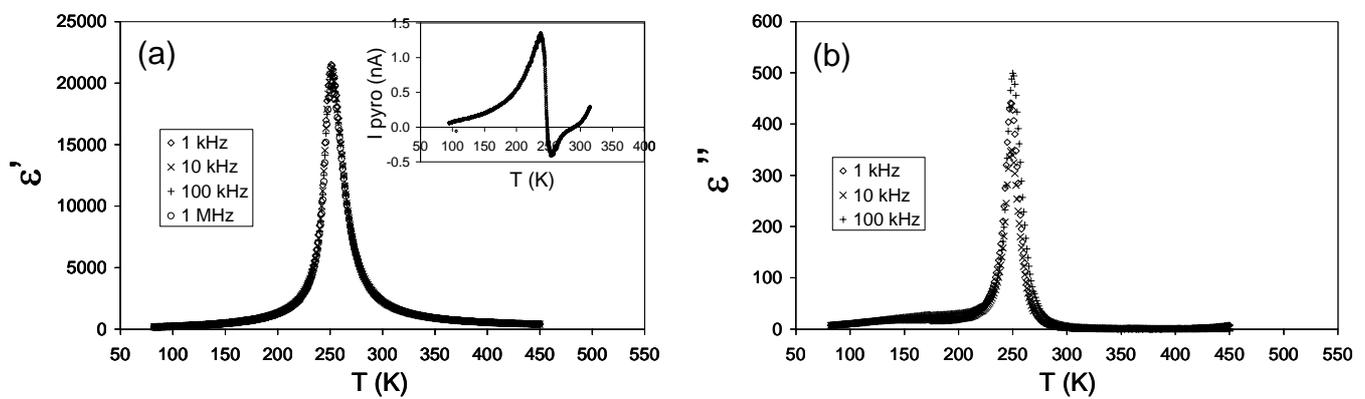


Figure V-10 : Evolutions des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité en fonction de la température (chauffage 0.5K/min) à différentes fréquences pour la cible céramique de $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ (chamottage à 1300°C et frittage à 1400°C). Insert : Réponse pyroélectrique de cette céramique (chauffage 2K/min après refroidissement sous 0.5kV/cm).

Pour une couche mince de BSTS, un maximum de la partie réelle de la permittivité est également observé, mais celui-ci est très diffus et situé aux alentours de 150K (cf. Figure V-11a). Dans le cas des couches minces de B₆₀ST, le maximum (également très diffus) était pourtant situé à proximité de la valeur attendue en massif (cf. Figure III-28). L'écart de près de 100K obtenu ici est donc surprenant. Il pourrait s'expliquer par l'existence à basses températures d'une contribution additionnelle à la permittivité due à une relaxation d'origine extrinsèque. L'augmentation de la partie imaginaire en dessous de 150K pourrait être interprétée de la même manière, celle située au-dessus de 350K étant attribuée à de la conductivité (cf. Figure V-11b). Ces deux phénomènes ont déjà été observés pour les dépôts de BTZ (cf. Figure IV-22). En outre, des mesures de pyrocourant n'ont pas donné de résultats permettant de montrer l'existence d'une transition de phase dans ces échantillons.

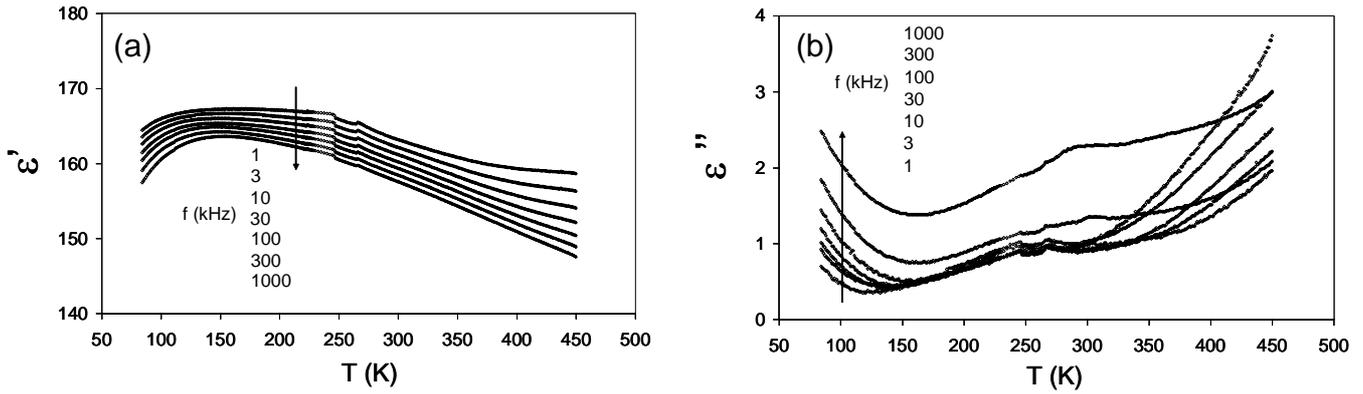


Figure V-11 : Evolutions des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité en fonction de la température (chauffage 0.5 K/min, 1 point par K) à différentes fréquences pour une couche de BSTS (300nm, dépôt à 600°C, 5 Pa, 1% O₂ et recuit du contact). Le léger accident aux alentours de 250 K est dû à un problème de rampe thermique.

De manière comparable aux dépôts de BST, l'application d'un champ électrique DC sur une couche de BSTS se traduit par une atténuation et même une disparition du maximum de la partie réelle (cf. Figure V-12a). Si on considère que ce maximum est uniquement dû à la contribution extrinsèque d'une relaxation, on constate qu'un champ électrique élevé provoque une disparition de ce phénomène. La relaxation ayant lieu à basse température, la différence de permittivité avec et sans champ est alors nettement moindre à hautes températures.

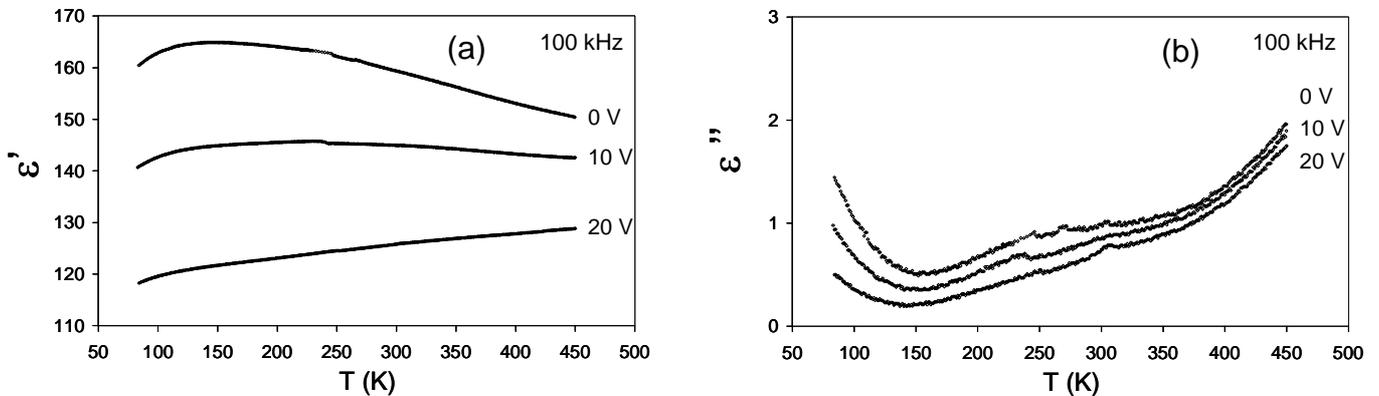
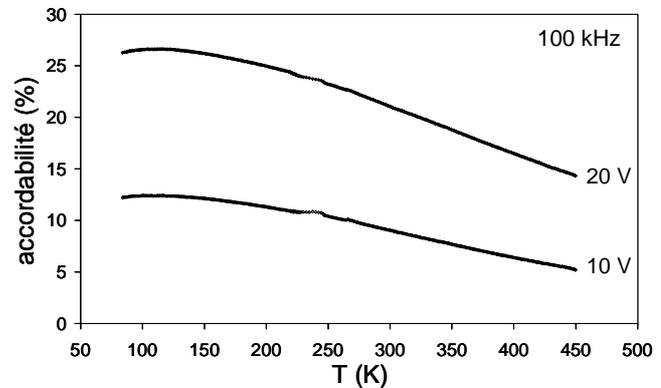


Figure V-12 : Evolutions des parties réelle (a) et imaginaire (b) à 100kHz de la permittivité en fonction de la température (chauffage 0.5 K/min, 1 point par K) sous différentes tensions continues pour une couche de BSTS (300nm, dépôt à 600°C, 5 Pa, 1% O₂ et recuit du contact). Ces évolutions sont valables pour toutes les fréquences testées entre 1kHz et 1MHz.

L'allure de la partie imaginaire en fonction de la température n'est de son côté pas modifiée sous champ (cf. Figure V-12b). Mais tout comme la partie réelle, sa valeur décroît sous champ sur toute la gamme de températures, les pertes évoluant très peu entre 0 et 20 V.

L'accordabilité de ces échantillons, déterminée à partir des résultats de la figure V-12a, diminue assez nettement lorsqu'on élève la température de mesure (cf. Figure V-13). Des mesures à très basses températures (hélium liquide) aurait peut-être permis de confirmer la présence d'un maximum d'accordabilité décelable vers 100K.

Figure V-13 : Evolution de l'accordabilité à 100kHz sous 10 et 20 V en fonction de la température pour une couche de BSTS (300nm, dépôt à 600°C, 5 Pa, 1% O₂ et recuit du contact).



V.A.5. Bilan et comparaison avec les couches de BST :

Une composition originale a été déposée en couches minces dans le but d'abaisser les pertes diélectriques du matériau de référence BST grâce à une substitution partielle du titane par de l'étain. Une température de substrat de 500°C est suffisante pour obtenir une cristallisation de ces échantillons de BSTS, dont la composition suit le même type de comportement que celle du BST. Un excès de titane et un défaut de baryum ont en effet été systématiquement observés, les teneurs en étain et en strontium dans les couches étant proches de celles de la cible céramique.

Des résultats inédits de mesures diélectriques montrant l'intérêt d'une telle substitution sur les pertes diélectriques des échantillons ont été obtenus. Un abaissement de ces pertes à hauteur de 60% jusqu'à des valeurs proches de 0.6% a ainsi été mis en évidence. Une telle modification de composition a également un impact sur la permittivité et l'accordabilité, mais celles-ci conservent des valeurs satisfaisantes, respectivement supérieures à 150 et 25% (sous 800kV/cm). L'effet d'une augmentation de la température de dépôt sur les propriétés structurales, chimiques et diélectriques de ces nouveaux films minces a été étudié, montrant que les conditions optimales de dépôt sont similaires à celles de BST.

La dépendance en température des propriétés diélectriques des couches de BSTS est très différente de celle du matériau massif, dont l'étude elle-même présente des résultats inédits. Ainsi, le maximum de la partie réelle de la permittivité observé en couche mince est situé à beaucoup plus basse température qu'en massif, ce qui n'était pas le cas pour BST. Cette différence de comportement peut avoir de multiples origines (contraintes, relaxation d'origine extrinsèque) et des études complémentaires seraient nécessaires afin de confirmer ce résultat. Si l'intérêt d'une telle modification de composition sur les pertes diélectriques est démontré, une autre voie a été imaginée en faisant appel à des hétérostructures totalement originales.

V.B. Multicouches BST / SiO₂:

V.B.1. Introduction:

L'idée d'ajouter au BST une phase diélectrique à très faibles pertes a été développée pour les céramiques massives depuis le début des années 1990, afin de réduire à la fois les pertes diélectriques et la sensibilité du matériau à la température. Ainsi, Sengupta et al. ont utilisé la magnésie MgO pour préparer des composites qui conservent une permittivité et une accordabilité satisfaisantes [Sengupta1995a], [Sengupta1995b]. Récemment, l'enrobage individuel de grains de BST par une coque de silice a été proposé pour permettre un meilleur contrôle de l'architecture et donc des propriétés diélectriques des céramiques [Huber2003].

La voie composite a été transférée avec succès aux couches minces, par ablation laser [Sengupta1996], [Sengupta1998] ou pulvérisation [Lee2002]. Les dépôts ainsi réalisés présentant à la fois une structure biphasée et une substitution partielle de Mg en site titane [Chang2002], ce qui se traduit par une diminution très nette de la permittivité et des pertes en couches minces. Des dépôts alternés de BST et de MgO ont également été réalisés par sol-gel, mais le recuit provoque alors une diffusion de la phase diélectrique, ce qui aboutit comme précédemment à une distribution de grains MgO dans une matrice BST [Jain2002], [Jain2003]. L'effet favorable du dopage de BST avec des cations accepteurs d'électrons tels Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ a été étudié en détail (cf. I.C.1), mais des doutes subsistent quant à la stabilité à long terme de ces structures. Une mince couche tampon de BST ayant une composition plus éloignée de la stoechiométrie que la couche principale de BST a également été utilisée pour abaisser les pertes de l'ensemble [Im2002]. Mais cette couche tampon n'est alors pas monophasée, ce qui complique la reproductibilité du processus.

Aucune étude ne s'est intéressée jusqu'à présent à la réalisation par pulvérisation cathodique d'hétérostructures alternant un matériau ferroélectrique et un oxyde à très faibles pertes. Notre choix pour ce dernier s'est tourné vers la silice, qui présente l'avantage d'être très stable chimiquement et possède des pertes extrêmement faibles jusqu'à hautes fréquences. Nous proposons donc de fabriquer des empilements de BST et de SiO₂ en espérant réduire très nettement les pertes diélectriques de BST [Reymond2004]. L'étape préliminaire consiste à préparer et caractériser des dépôts de silice seule, en vue de leur intégration dans des multicouches. Deux principaux types d'empilements ont ensuite été élaborés : des bicouches BST/SiO₂ pour lesquelles la silice est située en dessous du film de BST, et des tricouches BST/SiO₂/BST. L'influence de la position de la barrière diélectrique et du rapport des épaisseurs entre BST et SiO₂ sur les propriétés des hétérostructures a été étudiée en détail.

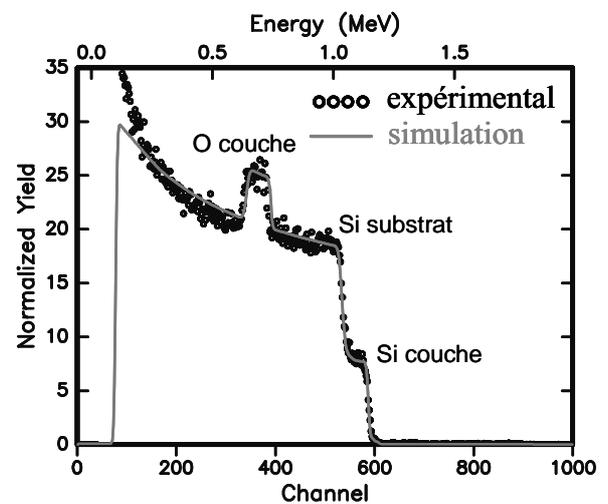
V.B.2. Dépôts préliminaires de silice :

Des couches d'oxyde de silicium peuvent être déposées par pulvérisation cathodique réactive à partir d'une cible de quartz ou de silicium [Jankowski2002]. Nos dépôts ont été réalisés simultanément sur verre, silicium et silicium platiné, à partir d'une cible commerciale de silicium (51mm de diamètre et 6mm d'épaisseur). La première étape a consisté à déterminer les conditions permettant d'obtenir des dépôts transparents sur verre, en prenant en compte les paramètres optimums de synthèse de B₆₀ST en couches minces mis en évidence au chapitre III. L'objectif à terme est en effet de pouvoir déposer des empilements BST/SiO₂ sans rupture du vide à l'aide du bâti de pulvérisation multi-cibles, simplement en déplaçant les substrats successivement en face de chaque cible préalablement prépulvérisée.

Le plus simple est donc que les substrats soient po tés à la même température pendant le dépôt de BST et de SiO₂, afin de ne pas avoir à resp cter une phase d'attente de stabilisation thermique entre les différentes étapes de synthèse des empilements. Ainsi, deux températures de substrat ont été retenues : 600 et 700°C.

Différents essais de dépôt d'oxyde de silicium ont été réalisés, en variant la pression totale et la part d'oxygène dans le mélange Ar + O₂. Une pression partielle minimale en O₂ de l'ordre de 0.1 Pa a été mise en évidence afin d'obtenir des couches transparentes sur verre. La pression totale et le pourcentage d'oxygène usuels pour le dépôt de B₆₀ST sont respectivement de 5 Pa et 1% (cf. III.A.3). Nous avons choisi pour les films de silice de conserver cette valeur de pression totale, et d'utiliser alors 5% d'oxygène dans le mélange. La rétrodiffusion d'ions hélium indique que dans ces conditions les dépôts sont proches de la stoechiométrie SiO₂ (cf. Figure V-14), et confirme la vitesse de dépôt déterminée par profilométrie (70nm/h). La diffraction des rayons X montre leur caractère amorphe, aucune raie de diffraction n'étant visible même sur les dépôts les plus épais.

Figure V-14 : Spectre RBS pour une couche d'oxyde de silicium déposée sur silicium (5 Pa, 600°C, 5% O₂, 3h de dépôt) et sa simulation par une couche de SiO₂ (210nm).



La stoechiométrie exacte en oxygène de ces films n'a pas été analysée, mais les mesures diélectriques sont de ce point de vue un bon test de leur qualité. Ainsi, une permittivité proche de 4 (similaire à SiO₂ en massif) et des pertes extrêmement faibles sont mesurées entre 100Hz et 1MHz pour nos dépôts (cf. Figure V-15a). Leur densité de courants de fuite J reste inférieure à 10⁻⁸ A/cm² jusque pour des champs de 2.5 MV/cm (cf. Figure V-15b), contre 0.5 MV/cm pour B₆₀ST. Ainsi par la suite le terme de silice sera employé pour désigner ces dépôts d'oxyde de silicium, de composition probablement très proche de SiO₂.

Les conditions de synthèse permettant d'obtenir ces résultats pour les couches de silice sont rappelées dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Paramètres de dépôt employés pour la préparation de couches de silice.

	cible	Si
distance cible-substrat (mm)		70
puissance sur la cible (W)		40
température du substrat (°C)		600 ou 700
pression totale (Pa)		5
% O ₂		5

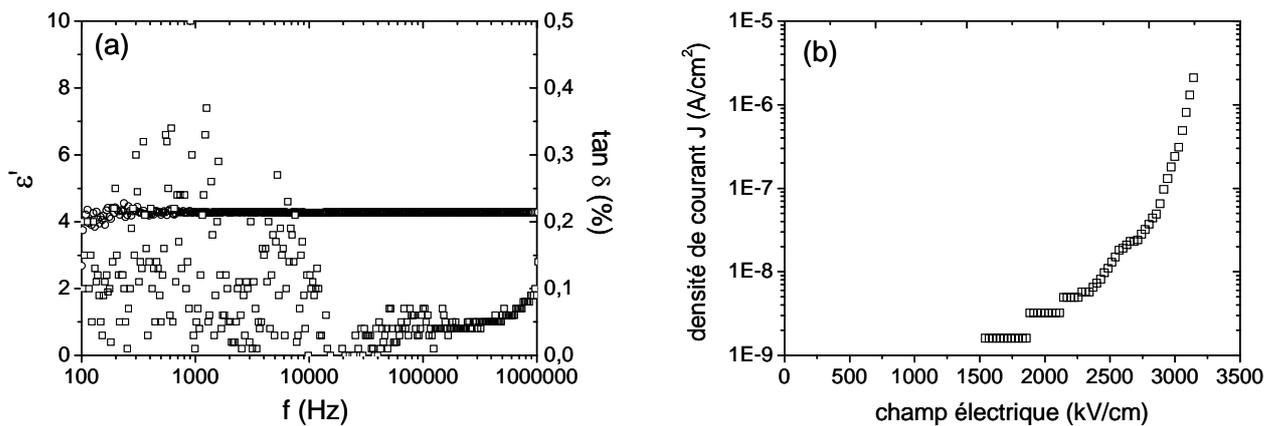


Figure V-15 : Evolution de la permittivité et des pertes en fréquence (a) et de la densité de courant en fonction du champ électrique DC (b) pour une couche de silice déposée sur silicium platiné (5 Pa, 600°C, 5% O₂, 3h de dépôt, et recuit des contacts).

V.B.3. Dépôts et caractérisations structurales des empilements:

Puisque notre objectif est d'abaisser les pertes diélectriques de B₆₀ST tout en conservant une permittivité et une accordabilité suffisante, l'épaisseur de la couche de SiO₂ doit être nettement plus faible que celle de BST. En effet la silice possédant une permittivité environ deux ordres de grandeur plus faible que celle de BST, sa présence ne peut qu'abaisser fortement la permittivité des empilements. Ainsi, pour chaque type d'architecture (bicouches et tricouches), l'épaisseur de la barrière diélectrique a été variée entre 5 et 35 nm environ, en conservant une épaisseur totale de BST comprise entre 300 et 330 nm. Le rapport des épaisseurs, noté par la suite $\text{ép}(\text{SiO}_2)/\text{ép}(\text{BST})$, est donc compris entre approximativement 1.5 et 12 %. Les paramètres de synthèse sont identiques pour les deux types de couches, à l'exception de la pression partielle d'oxygène, plus élevée pour les dépôts de silice. Ceci entraîne la nécessité d'attendre une quinzaine de minutes entre le dépôt des différentes couches afin de stabiliser les conditions de plasma.

La microscopie électronique à balayage confirme que l'interface entre les couches est bien nette (cf. Figure V-16), ce qui est particulièrement visible pour une tricouche préparée spécialement avec une épaisseur de silice importante (cliché (b)).

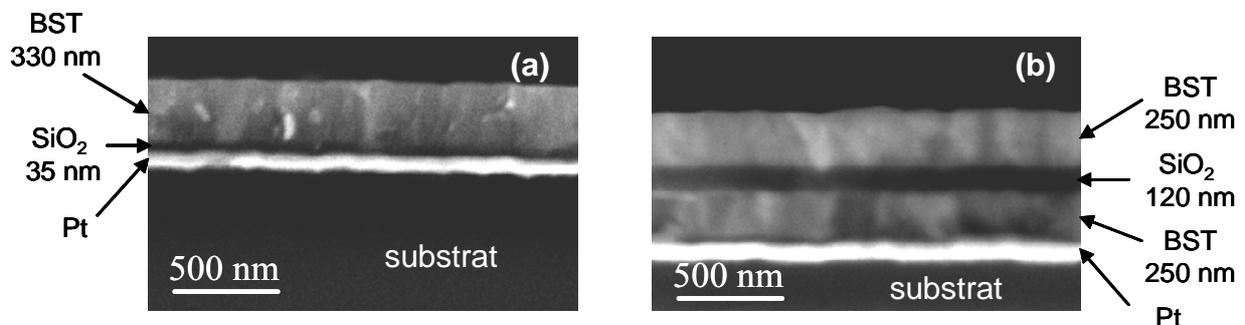


Figure V-16 : Clichés MEB obtenus sur la tranche d'une bicouche BST/SiO₂ (a) et d'une tricouche BST/SiO₂/BST (b) déposées sur silicium platiné.

La microstructure de ces empilements dépend de la position mais pas de l'épaisseur de la barrière de silice, comme le précise la figure V-17. Une couche de BST seul, déposée dans les mêmes conditions que celles présentes dans les empilements, possède une orientation préférentielle (110), sa raie (111) étant cependant masquée par celle du platine (cf. III.A.4). Toutes les multicouches présentent elles aussi les raies caractéristiques de la phase perovskite BST, mais l'intensité de la raie (110) est très différente selon que l'on considère une bicouche ou une tricouche.

Lorsqu'un film de SiO_2 est pulvérisé sur un substrat de silicium platiné avant le dépôt de BST, l'orientation préférentielle (110) du BST est totalement relaxée au profit d'une légère texturation (h00), quelle que soit l'épaisseur de silice (cf. Figure V-17a). Cette couche tampon amorphe agit donc comme une barrière pour l'orientation préférentielle du film de BST. Le même type de comportement est également observé pour des dépôts sur silicium.

Dans le cas où la couche de SiO_2 est déposée entre deux couches de BST, l'orientation préférentielle n'est que très légèrement altérée (cf. Figure V-17b), la couche inférieure de BST n'ayant pas subi l'influence structurale de la barrière amorphe.

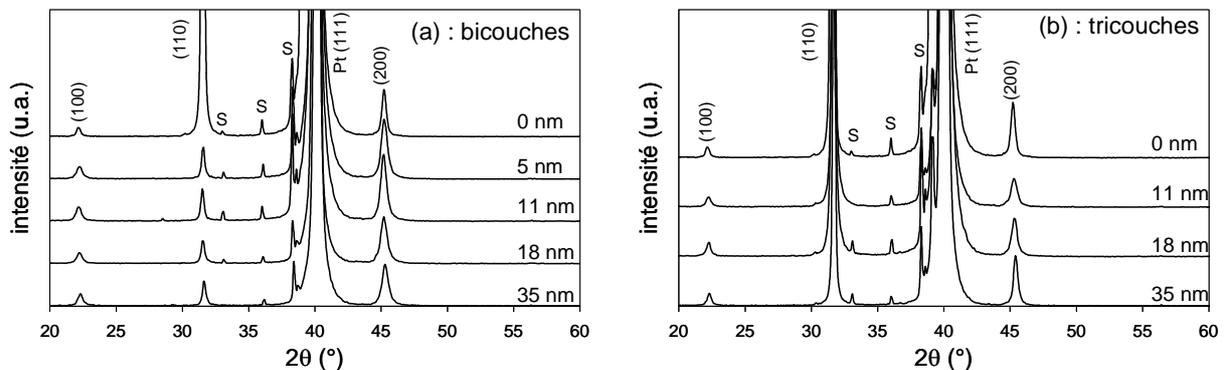


Figure V-17: Diagrammes de diffraction des rayons X de bicouches de BST/SiO₂ (a) et de tricouches BST/SiO₂/BST (b) déposées sur SiPt (111) à 600°C, avec différentes épaisseurs de silice. Les épaisseurs indiquées correspondent à celle de la couche de SiO₂, la référence de BST seul correspondant à une valeur de 0 nm.

Le paramètre de maille de la phase perovskite estimé à partir de ces diffractogrammes ne dépend ni du type de structure considéré (mono-, bi- ou tricouche), ni de l'épaisseur de silice déposée, et vaut 4.015(5) Å pour des dépôts à 600°C. Des dépôts de bicouches ont également été réalisés en portant les substrats à plus haute température (700°C). Dans ce cas, le paramètre du BST est abaissé à 3.995 (5) Å, et tend donc vers celui du massif (3.965 Å). Pour tous ces empilements, une telle augmentation de la température de substrat se traduit également par une plus forte orientation préférentielle (h00) et une diminution de la largeur des raies, ce qui traduit une meilleure cristallinité.

V.B.4. Composition et épaisseur des empilements :

La rétrodiffusion d'ions hélium permet d'analyser la composition de chaque couche présente dans les empilements (cf. Figure V-18). Pour toutes les échantillons préparés, les films de BST possèdent une stoechiométrie similaire à celle présentée au chapitre III : ils présentent un rapport (Ba+Sr) / Ti compris entre 0.92 pour les dépôts à 600°C et 0.95 pour ceux à 700°C, quelle que soit leur position dans les multicouches. Ces analyses permettent également d'accéder à l'épaisseur de chacune des couches, y compris à celle des très minces films de silice, et confirment la valeur de vitesse de dépôt mesurée par profilométrie pour des films de SiO₂ nettement plus épais. Comme décrit précédemment, la teneur exacte en oxygène des films d'oxyde de silicium ne peut être déterminée par RBS, le terme de silice étant employé. Dans le cas des bicouches analysées par RBS, le mince film de silice n'est pas discernable du substrat s'il est situé en dessous de la couche de BST. C'est la raison pour laquelle des empilements SiO₂/BST, pour lesquels la silice est la couche supérieure, ont également été préparés (cf. Figure V-18a).

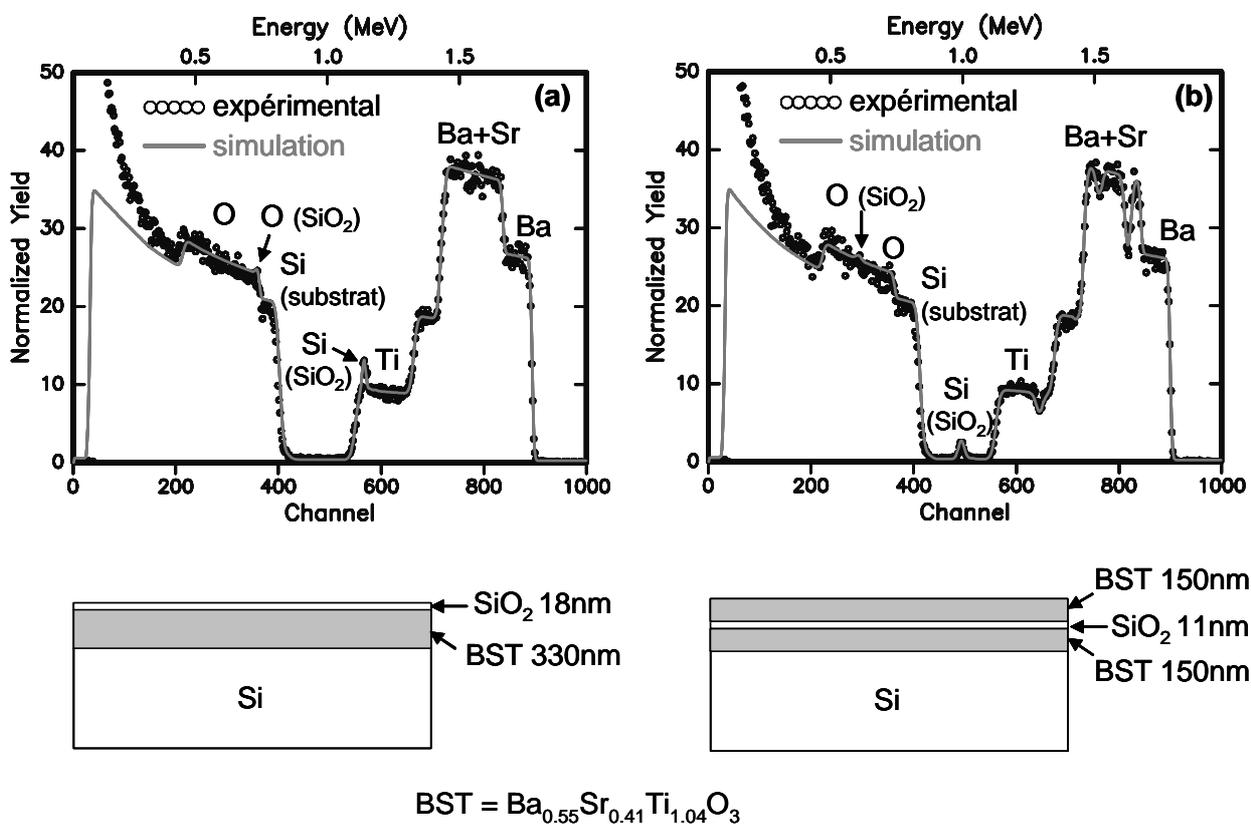


Figure V-18 : Spectres RBS et leur simulation pour deux types d'empilements déposés à 600°C :

(a) : bicouche SiO₂(18nm) / "Ba_{0.55}Sr_{0.41}Ti_{1.04}O₃"(330nm) / Si

(b) : tricouche "Ba_{0.55}Sr_{0.41}Ti_{1.04}O₃"(150nm) / SiO₂(11nm) / "Ba_{0.55}Sr_{0.41}Ti_{1.04}O₃"(150nm) / Si
 Le " trou " dans la raie Ba+Sr pour une tricouche est lié à l'absence de ces éléments sur une certaine épaisseur au milieu de l'empilement du fait de la présence de silice.

V.B.5. Mesures diélectriques sur les multicouches :

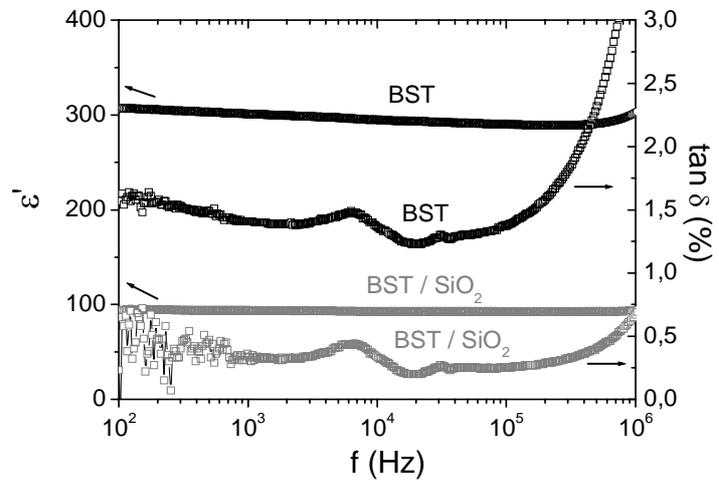
Les propriétés diélectriques des multicouches ont été mesurées de la même manière que celles des monocouches, grâce à un dépôt de plots de platine et après un recuit rapide de l'ensemble substrat-empilement-électrodes (RTA à 600°C pendant 1 minute).

V.B.5.a. Permittivité et pertes diélectriques:

L'insertion d'une mince barrière de silice entre la couche de BST et l'électrode inférieure de platine permet comme souhaité d'abaisser très nettement les pertes diélectriques (cf. Figure V-19). On passe ainsi à 100kHz de près de 1.4 % pour BST à environ 0.3 % pour une bicouche comprenant un film de SiO₂ d'environ 11nm. L'impact sur la permittivité est évidemment néfaste puisque celle-ci est dans le même temps divisée par 3.

Néanmoins, un tel échantillon possède une permittivité proche de 100 et extrêmement stable en fréquence, et ses pertes sont très inférieures à 1%.

Figure V-19 : Comparaison des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence pour une couche de BST (300nm) et une bicouche BST(330nm)/SiO₂(11nm) déposées à 600°C sur silicium platiné.



Lorsque l'épaisseur de cette barrière diélectrique augmente, les pertes diminuent continuellement pour les deux types d'architectures considérées (cf. Figure V-20). Une valeur de 0.1% est atteinte pour une bicouche possédant une épaisseur de silice environ dix fois plus faible que celle de BST. Cependant, à épaisseur de silice équivalente, elles sont supérieures pour une tricouche par rapport à une bicouche.

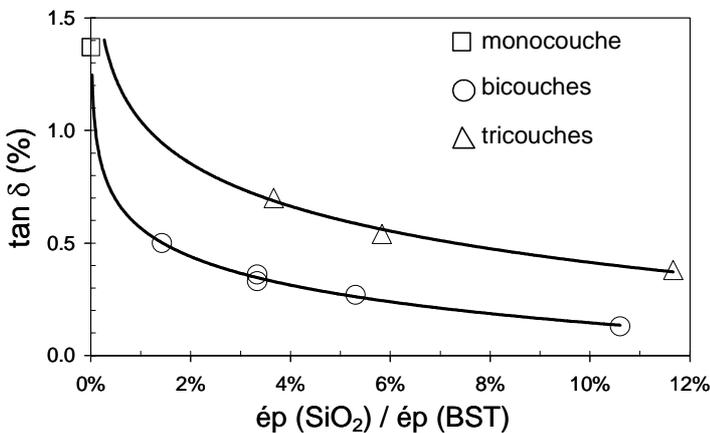


Figure V-20 : Evolution des pertes diélectriques à 100kHz en fonction du rapport des épaisseurs de silice et de BST pour différentes architectures multicouches et pour une référence de BST (dépôts à 600°C).

Cette dépendance des pertes avec la position du film de silice peut s'expliquer par un nombre différent d'interfaces BST/SiO₂: une seule dans le cas d'une bicouche au lieu de deux interfaces pour une tricouche. Cette hypothèse pourrait être vérifiée en préparant des hétérostructures avec 4 couches ou plus. La forte texturation dans le cas de tricouches (cf. figure V-20b) peut également entraîner une rugosité plus élevée, une moins bonne qualité d'interface BST/Pt et donc des pertes plus élevées.

La permittivité est elle aussi fortement liée à l'épaisseur de la couche de silice et présente une évolution similaire aux pertes (cf. Figure V-21a). Par contre, elle ne dépend pas de la position de la barrière diélectrique puisque les valeurs sont identiques pour des bi- ou des tricouches. Si on apparente ces multicouches à une association parfaite en série de condensateurs à base de BST et de SiO₂, on peut calculer leur permittivité théorique, connaissant les épaisseurs individuelles. On peut alors en effet écrire pour une bicouche :

$$1/C_1 + 1/C_2 = 1/C \text{ soit } \frac{e_1}{\epsilon'_1} + \frac{e_2}{\epsilon'_2} = \frac{e}{\epsilon'} \quad \text{Eq. V-1.}$$

où les indices 1 et 2 désignent respectivement SiO₂ et BST, C les capacités, ϵ' les permittivités, e les épaisseurs et avec $e = e_1 + e_2$.

En considérant des valeurs de permittivité de 4 et de 300 respectivement pour des monocouches de SiO₂ et de BST, l'éq. V-1 s'écrit :

$$\epsilon' = 1200 \cdot e / (300 \cdot e_1 + 4 \cdot e_2) \quad \text{Eq. V-2.}$$

Le même raisonnement est valable pour les tricouches, les épaisseurs des deux films de BST étant égales.

La figure V-21b montre que les permittivités mesurées correspondent presque parfaitement aux valeurs calculées : les couches de BST et de silice incluses dans les empilements présentent les valeurs de permittivité attendues.

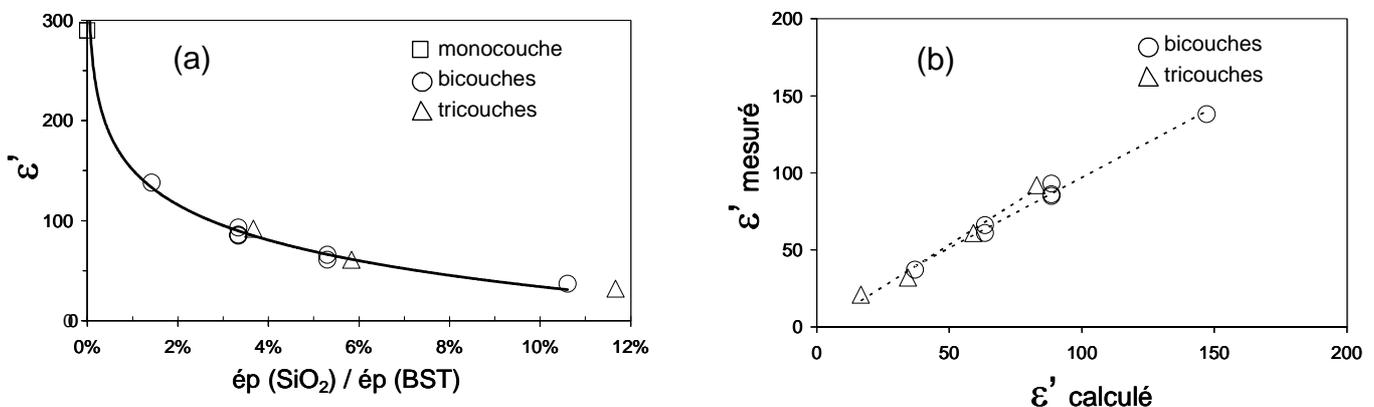


Figure V-21 : Impact de l'épaisseur de silice sur la permittivité à 100kHz de multicouches (a) (dépôts à 600°C) et lien entre la permittivité mesurée et celle déduite d'un modèle d'association série de condensateurs (b).

Pour les films de BST comme pour les bicouches BST/SiO₂, une élévation de la température de substrat de 600 à 700°C se traduit par une permittivité plus importante de près de 50%, du fait d'une meilleure cristallisation de la phase perovskite. Le même type d'évolution des propriétés diélectriques avec l'épaisseur de silice que celui décrit précédemment est observé pour les empilements BST/SiO₂ déposés à plus haute température. Cependant, comme pour les films de BST, leurs pertes sont plus importantes de 50 à 100% lorsqu'on chauffe le substrat à 700°C, ce qui limite l'intérêt d'une telle augmentation de la température de dépôt.

V.B.5.b. Dépendance sous champ électrique :

La figure V-22a confirme l'intérêt de la barrière diélectrique sur les pertes des empilements : celles-ci sont non seulement nettement plus faibles, mais dépendent également beaucoup moins du champ appliqué. L'addition d'une mince couche isolante ne possédant pas de propriétés non linéaires se traduit également par une diminution de l'accordabilité (cf. Figure V-22b). Celle-ci présente le même comportement que la permittivité en fonction de l'épaisseur de silice dans les hétérostructures (cf. Figure V-23a) : elle est d'autant plus réduite que l'épaisseur de la barrière diélectrique est grande. En effet, lorsqu'on applique un champ électrique sur une association en série de 2 condensateurs, ce champ est essentiellement appliqué à la capacité la plus faible, c'est-à-dire à la couche de SiO₂ non accordable.

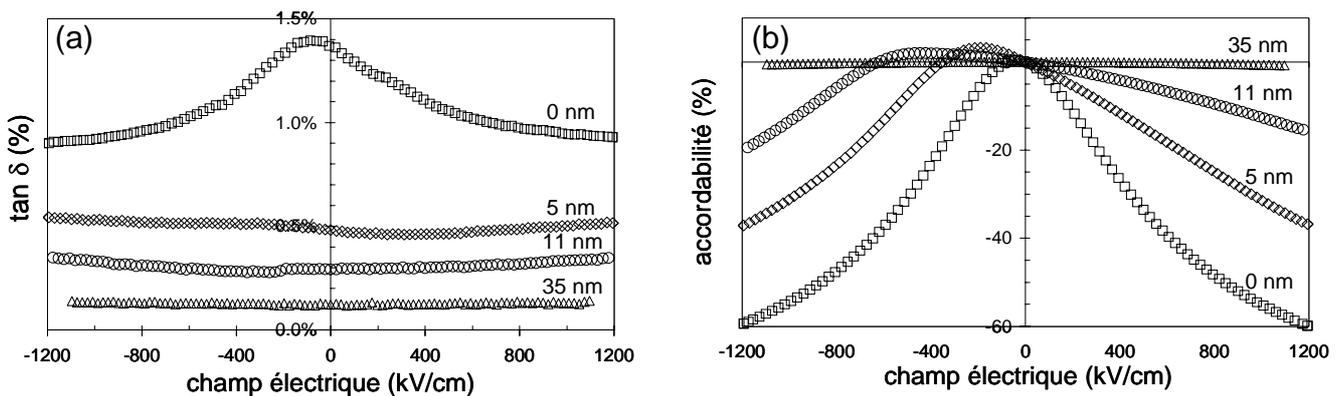


Figure V-22 : Dépendance sous champ électrique des pertes (a) et de l'accordabilité (b) pour des bicouches BST/SiO₂ avec différentes épaisseurs de silice (valeurs indiquées) et pour une référence de BST seul.

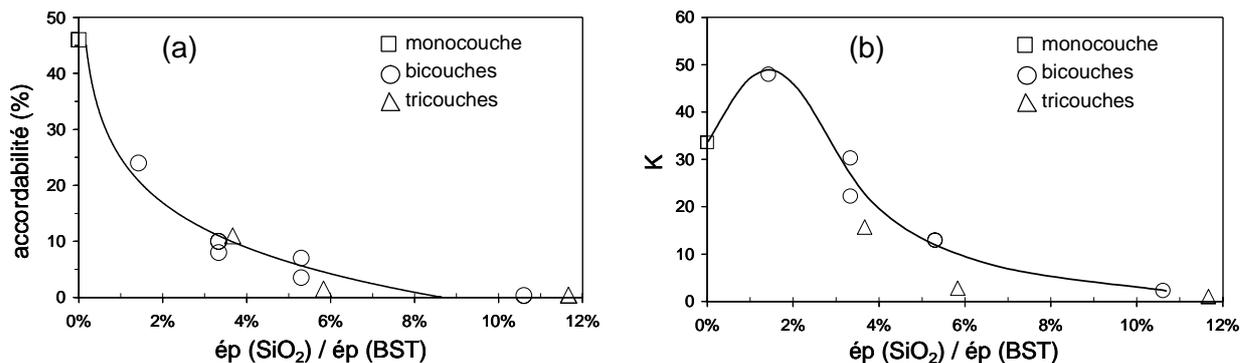


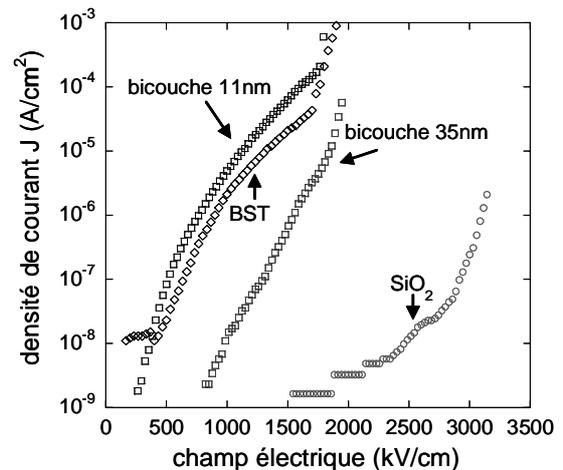
Figure V-23: Impact de l'épaisseur de silice sur l'accordabilité (a) et le facteur de mérite (b) mesurés à 100kHz, sous 800kV/cm pour des multicouches et la référence de BST.

L'évolution du facteur de mérite K avec l'épaisseur de silice (cf. Figure V-23b) indique qu'un compromis peut être atteint en vue de conserver une accordabilité satisfaisante tout en abaissant nettement les pertes. Ainsi, une très mince couche de silice d'environ 5nm située en dessous du film de BST permet d'augmenter son facteur K de moins de 35 à près de 50. Des valeurs similaires sont obtenues pour les dépôts de bicouches à 700°C, l'accordabilité et les pertes étant toutes deux accrues dans des proportions similaires lorsqu'on augmente la

température de substrat. Pour des applications technologiques, un autre compromis semble intéressant : une couche de silice représentant 3% de l'épaisseur de celle de BST permet de conserver une permittivité proche de 100 et une accordabilité de 10% sous 800kV/cm tout en abaissant les pertes à 0.3%.

L'effet favorable de la barrière diélectrique sur la densité de courant de fuite ne semble cependant apparaître que pour une épaisseur de silice suffisante (cf. Figure V-24). En effet, cette densité J pour une bicouche BST(330nm)/SiO₂(11nm) est similaire à celle d'une monocouche de BST alors qu'elle est nettement plus faible pour une épaisseur de silice de 35nm. Les champs de claquage sont sensiblement identiques et proche de 2MV/cm pour ces différentes structures.

Figure V-24 : Evolution de la densité de courant (J) en fonction du champ électrique DC pour des bicouches BST/SiO₂ avec différentes épaisseurs de silice et pour les monocouches de référence.



V.B.5.c. Dépendance en température :

L'évolution en température de la réponse diélectrique d'un empilement BST/Si₂ est différente de celle d'une monocouche de BST : le maximum de la partie réelle de la permittivité observé pour cette dernière (cf. Figure III-28) est conservé par ajout d'une barrière de silice, mais il est nettement atténué et décalé vers les hautes températures (cf. Figure V-25). L'atténuation se traduit par une variation de seulement 4% de la valeur de ϵ' sur la gamme de température testée, contre près de 20% pour une monocouche de BST. Cette stabilisation en température est intéressante d'un point de vue des applications, et était prédictible dans la mesure où la silice, dont la réponse est indépendante de la température, masque celle du BST. Cet effet est à relier au masquage de la texturation induit par l'ajout de cette barrière diélectrique (cf. Figure V-17a).

L'origine du décalage du maximum de ϵ' de 275 à 300 K n'est pas clairement établie et son interprétation mériterait des mesures complémentaires. L'absence déjà mentionnée de différence de paramètre de maille pour la phase perovskite entre une mono- et une bicouche exclut a priori de pouvoir incriminer une différence de contraintes pour expliquer ce décalage. L'effet conjugué de l'abaissement des pertes et de la partie réelle de la permittivité par insertion de silice se traduit par une diminution de la partie imaginaire par un facteur 10. Celle-ci évolue globalement peu en température, mais montre de façon étonnante une légère augmentation à hautes températures, signe d'une contribution de la conductivité. Celle-ci était également décelable pour BST seul, mais uniquement à des fréquences plus basses (cf. Figure III-29). Cependant, si on considérait la même échelle pour les deux courbes de la figure V-25b, aucune évolution ne serait décelable pour une bicouche.

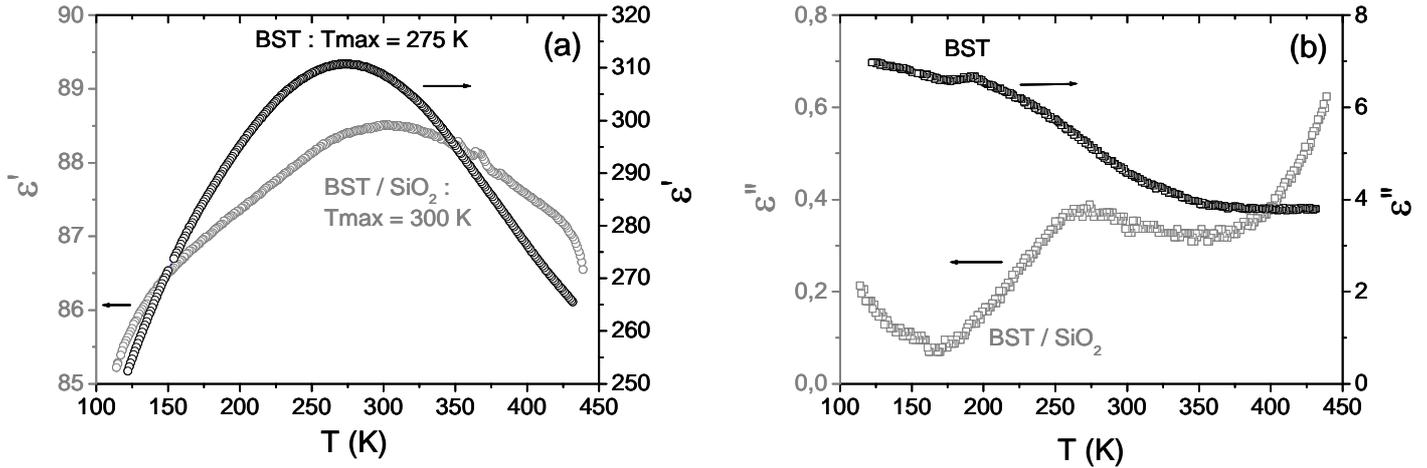


Figure V-25 : Comparaison sur 2 échelles distinctes des dépendances en température des parties réelle (a) et imaginaire (b) à 100kHz de la permittivité pour une bicouche BST(330nm)/SiO₂(11nm) et une référence de BST seul (300nm).

De plus, la comparaison de telles mesures à différentes fréquences (cf. Figure V-26) semble indiquer la présence d'une relaxation associée au maximum de permittivité. Cet effet est peut-être lié à l'apparition de défauts dans la couche de BST lorsqu'un mince film de silice est inséré entre elle et le substrat, ou à un effet intrinsèque qui serait masqué par d'autres contributions dans le cas de BST seul.

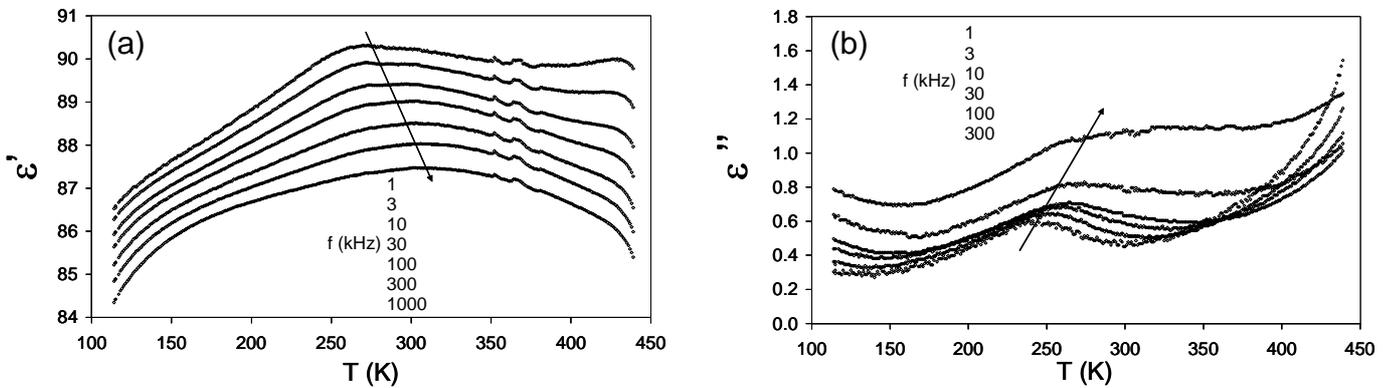


Figure V-26 : Evolutions des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité en fonction de la température (chauffage 0.5 K/min) à différentes fréquences pour une bicouche BST(330nm)/SiO₂(11nm). Le léger accident aux alentours de 370K est dû à un accident sur la rampe thermique.

V.B.6. Bilan et perspectives :

Nous avons montré que l'utilisation d'une mince barrière de silice amorphe combinée au matériau de référence qu'est le BST permet d'atteindre pour les empilements formés des pertes diélectriques nettement inférieures à 0.5%, tout en conservant des valeurs de

permittivité et d'accordabilité acceptables. La première étape a consisté à déposer des monocouches d'oxyde de silicium par pulvérisation réactive d'une cible de silicium et a permis de montrer que leurs propriétés diélectriques sont similaires à celles attendues pour de la silice.

Deux types d'architectures ont ensuite été envisagés, la barrière diélectrique pouvant être située soit en dessous de la couche de BST, soit entre deux films de cette phase perovskite. Cette position n'a montré aucun effet sur les valeurs de permittivité et d'accordabilité, mais a une influence sur celle des pertes diélectriques. Celles-ci sont en effet plus élevées dans le cas des tricouches, du fait du nombre d'interfaces alors créées. Lorsqu'elle est déposée préalablement au BST, cette couche tampon a un impact sur la cristallisation de celui-ci, jouant le rôle de barrière à la texturation. L'effet du rapport des épaisseurs entre les films de silice et de BST sur les propriétés diélectriques des empilements a été étudié en détail. Ceci permet d'envisager différents compromis, selon les valeurs souhaitées pour ces propriétés. Ainsi, une couche tampon de silice dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 4 % de celle du film de BST permet :

- ◆ d'abaisser les pertes de l'ensemble entre 0.3 et 0.5%, partant d'une valeur de 1.5% pour BST,
- ◆ de conserver une permittivité comprise entre 80 et 140 et une accordabilité supérieure à 10% sous 800kV/cm.

Les premières analyses de la dépendance en température des propriétés de ces multicouches indiquent une atténuation et un décalage du maximum de ϵ' par ajout d'une barrière de silice. L'effet de celle-ci sur la texturation et probablement sur les contraintes peut être mis en avant pour expliquer cette observation, mais d'autres expérimentations s'avèrent nécessaires. La possibilité de modifier les propriétés diélectriques de couches de BST par des épaisseurs de silice encore plus faibles pourrait également être étudiée.

De plus, de nouvelles hétérostructures peuvent être envisagées afin de s'affranchir de l'impact négatif de la barrière de silice sur la valeur de l'accordabilité pour l'empilement. Celle-ci étant fortement réduite du fait de l'application du champ électrique continu principalement à la couche de silice, on peut imaginer n'appliquer ce champ que sur le film de BST tout en mesurant toujours la réponse de l'empilement entier (cf. Figure V-27a).

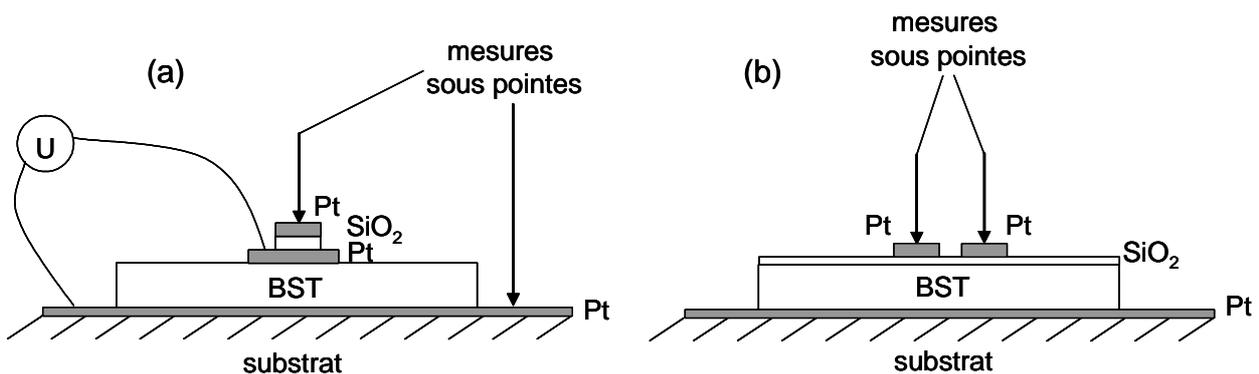


Figure V-27 : Schémas présentant deux types de propositions de nouvelles hétérostructures en vue de l'optimisation de leurs propriétés diélectriques.

En principe, il suffirait de déposer une électrode de platine de taille suffisante à la surface d'un film de BST, puis de la recouvrir partiellement d'un plot de silice et enfin d'une dernière électrode de platine. Ainsi, il serait possible de conserver une accordabilité importante grâce au BST et des pertes très faibles grâce à la barrière diélectrique.

L'idéal serait de recouvrir l'ensemble du film de BST par ces 2 couches, mais les courts circuits seraient alors inévitables. Des essais avec ce type d'architecture ont été réalisés, mais la difficulté de contrôler les dépôts successifs à travers des masques de tailles différentes n'ont pas permis d'aboutir à des résultats concluants. Le recours à des technologies de lithographie et gravure apparaît alors nécessaire. Ces méthodes permettraient aussi de réaliser un deuxième type d'architecture (cf. Figure V-27b), dans laquelle la mesure diélectrique sur les empilements serait réalisée par la technique coplanaire (décrite brièvement au II.C.1.b). Pour pouvoir bénéficier de l'intérêt de la mince couche de silice, celle-ci devrait obligatoirement être déposée sur le film de BST (et non en-dessous). Ces propositions pourraient à l'avenir faire l'objet de collaborations avec des laboratoires maîtrisant les mesures coplanaires sur couches minces, ce qui permettrait également de pouvoir tester la réponse des empilements dans la gamme du GHz.

V.C. Références bibliographiques :

- [Ahn1998]: J-H. Ahn, W-J. Lee et H-G. Kim, “Effects of the interfacial layers on the time-dependent leakage current characteristics of (Ba,Sr)TiO₃ thin films”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (12A), part 1, p. 6472-6475, **1998**.
- [Benedict1958]: T.S. Benedict et J.L. Durand, “Dielectric properties of single domain crystals of BaTiO₃ at microwave frequencies”, *Phys. Rev.* **109**, p. 1091-1093, **1958**.
- [Chang2002]: W. Chang et L. Sengupta, “MgO-mixed Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ ceramics and thin films for tunable microwave applications”, *J. Appl. Phys.* **92** (7), p. 3941-3946, **2002**.
- [Cramer2004]: N. Cramer, E. Philofsky, L. Kammerdiner et T.S. Kalkur, “Low temperature deposited Ba_{0.96}Ca_{0.04}Ti_{0.84}Zr_{0.16}O₃ thin films on Pt electrodes by radio frequency magnetron sputtering”, *Appl. Phys. Lett.* **84** (5), p. 771-773, **2004**.
- [Halder2002]: S. Halder, P. Victor, A. Laha, S. Bhattacharya, S.B. Krupanidhi et al., “Pulsed excimer laser ablation growth and characterization of Ba(Sn_{0.1}Ti_{0.9})O₃ thin films”, *Solid. State Commun.* **121**, p. 329-332, **2002**.
- [Huber2003]: C. Huber, “Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences”, *Thèse*, Université Bordeaux 1, **2003**.
- [Huber2003]: C. Huber, M. Treguer-Delapierre, C. Ellisalde, F. Weill et M. Maglione, “New Application of the core-shell concept to ferroelectric nano-powders”, *J. Mater. Chem.* **3**, p. 650-653, **2003**.
- [Im2002]: J. Im, O. Auciello et S.K. Streiffer, “Layered (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films for high frequency tunable devices”, *Thin Solid Films* **413**, p. 243-247, **2002**.
- [Jain2002]: M. Jain, S.B. Majumder, R.S. Katiyar et D.C. Agrawald, “Dielectric properties of sol-gel-derived MgO:Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin-film composites”, *Appl. Phys. Lett.* **81** (17), p. 3212-3214, **2002**.
- [Jain2003]: M. Jain, S.B. Majumder, R.S. Katiyar et A.S. Bhalla, “Novel barium strontium titanate Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃/MgO thin film composites for tunable microwave devices”, *Mater. Lett.* **57**, p. 4232-4236, **2003**.
- [Jankowski2002]: A.F. Jankowski, J.P. Hayes, T.E. Felter, C. Evans et A.J. Nelson, “Sputter deposition of silicon-oxide coatings”, *Thin Solid Films* **420-421**, p. 43-46, **2002**.
- [Lee2002]: S.Y. Lee et T.Y. Tseng, “Electrical and dielectric behavior of MgO doped Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films on Al₂O₃ substrate”, *Appl. Phys. Lett.* **80** (10), p. 1797-1799, **2002**.
- [Mitsui1969]: T. Mitsui, Landolt-Börnstein vol. 3, “Ferro- and Antiferroelectric Substances”, Springer Verlag, Berlin, **1969**.
- [Noda2002]: M. Noda, T. Miyamoto, S. Murakami, T. Nomura, K. Inoue et M. Okuyama, “A dielectric bolometer mode of infrared sensor using a new Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ thin film with a high temperature coefficient of dielectric constant”, *Integr. Ferroelectr.* **49**, p. 305-314, **2002**.
- [Park2001]: S-S. Park et S-G. Yoon, “Structure and electrical properties of sputter deposited (Ba_{1-x}Sr_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ thin films”, *J. Electrochem. Soc.* **148** (8), p. F155-F158, **2001**.
- [Reymond2004]: V. Reymond, D. Michau, S. Payan et M. Maglione, “Improving the dielectric losses of (Ba,Sr)TiO₃ thin films using a SiO₂ buffer layer”, *Ceram. Int.* **30** (7), p. 1085-1087, **2004**.
- [Sengupta1995a]: L.C. Sengupta, S. Stowell, E. Ngo et M.E. O'Day, “Barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide ceramic composites for use in phase array antennas”, *Integr. Ferroelectr.* **8**, p. 77-88, **1995**.
- [Sengupta1995b]: L.C. Sengupta, E. Ngo, S. Stowell et M.E. O'Day, “Ceramic ferroelectric composite material BSTO-MgO”, *Brevet U.S.* 5 427 988, **1995**.
- [Sengupta1996]: S. Sengupta, L.C. Sengupta, D.P. Vijay et S.B. Desu, “Thin films of novel ferroelectric composites”, *Integr. Ferroelectr.* **13**, p. 239-245, **1996**.
- [Sengupta1998]: S. Sengupta et S.M. Green, “Pulsed laser ablation of ferroelectric composites for phased array antenna applications”, *Appl. Surf. Sci.* **127-129**, p. 486-490, **1998**.
- [Sugii1998]: N. Sugii et K. Takagi, “Change in surface morphologies with pulsed-laser-deposition-temperature for SrTiO₃ and Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films on Pt electrodes”, *Thin Solid Films* **323**, p. 63-67, **1998**.
- [Torii1992]: K. Torii, T. Kaga et E. Takeda, “Dielectric properties of RF-magnetron-sputtered (Ba,Pb)(Zr,Ti)O₃ thin films”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (9B), Part 1, p. 2989-2991, **1992**.
- [Tsukada1996]: M. Tsukada, M. Mukaida et S. Miyazawa, “Structural and dielectric properties of Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ thin films”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (9B), Part 1, p. 4908-4912, **1996**.
- [VonDerMühl12004]: R. von der Mühl, A. Simon, C. Ellisalde et A. Villesuzanne, “Dielectric investigation of a new TKWB lead free relaxor”, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, p. 1039-1043, **2004**.

- [VonHippel1950]**: A. Von Hippel, "Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate", *Rev. Mod. Phys.* **22** (3), p. 221-237, **1950**.
- [Wang2002a]**: M-C. Wang, C-C. Tsai, K-M. Hung et N-C. Wu, "Preparation and characterization of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by RF magnetron sputtering", *J. Cryst. Growth* **241**, p. 439-447, **2002**.
- [Wang2002b]**: M-C. Wang, C-C. Tsai, N-C. Wu et K-M. Hung, "Structural and dielectric characterization of the $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by radio frequency magnetron sputtering", *J. Appl. Phys.* **92** (4), p. 2100-2107, **2002**.
- [Wang2004]**: C. Wang, B.L. Cheng, S.Y. Wang, H.B. Lu, Y.L. Zhou et al, "Improved dielectric properties and tunability of multilayered thin films of $(\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ with compositionally graded layer", *Appl. Phys. Lett.* **84** (5), p. 765-767, **2004**.
- [Yan2002]**: F. Yan, H.L.W. Chan, C-L. Choy, W. Wu et Y. Wang, "Leakage current of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin film prepared by pulsed-laser deposition", *Thin Solid Films* **406**, p. 200-203, **2002**.
- [Yasuda1996]**: N. Yasuda, H. Ohwa et S. Asano, "Dielectric properties and phase transitions of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ solid solution", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (9B), Part 1, p. 5099-5103, **1996**.
- [Zhang1997]**: J. Zhang, D. Cui, H. Lu, Z. Chen, Y. Zhou, L. Li et al., "Structural behavior of thin BaTiO_3 film grown at different conditions by pulsed laser deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1A), Part 1, p. 276-283, **1997**.

CONCLUSION

Ce travail a été consacré à l'élaboration et à la caractérisation de nouvelles couches minces de matériaux dérivés de BaTiO_3 , en vue d'applications dans les domaines de la microélectronique et des télécommunications. La permittivité de ce type de composants est en effet non seulement parmi les plus élevées, mais présente également une variation importante sous champ électrique, qui permet d'imaginer une multitude de nouvelles fonctions. Cependant, un des inconvénients majeurs d'un matériau comme le titanate de baryum et strontium (BST) est la valeur de ses pertes diélectriques, qui pénalisent son intégration dans l'industrie des semi-conducteurs. Notre objectif était donc d'étudier les propriétés de nouvelles couches minces exemptes de plomb et de proposer de nouvelles solutions pour résoudre le problème des pertes diélectriques, en conservant des valeurs suffisamment élevées de permittivité et d'accordabilité.

La technique de pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence en mode réactif a été retenue au cours de cette étude pour des raisons de disponibilité et parce qu'elle est la plus répandue en milieu industriel pour le dépôt de couches minces. Après une phase de mise en place de la chaîne de synthèse (essentiellement sur des substrats de silicium et silicium platiné) et de caractérisations, en particulier diélectriques, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la préparation de couches minces de $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$, matériau étudié depuis de nombreuses années et considéré dans ce travail comme une référence. Cette étude nous a permis de prendre conscience de l'importance des paramètres de dépôt sur la qualité des échantillons. En effet, la préparation de couches cristallisées nécessite non seulement une température de substrat suffisante, mais également dans notre cas des conditions de pression particulières : une pression totale de pulvérisation de l'ordre de 5 Pa ainsi qu'une faible teneur du mélange gazeux en oxygène s'avèrent nécessaires. L'optimisation en terme de cristallinité ainsi atteinte est intimement liée à celle de la composition des films de BST. Celle-ci tend vers la stoechiométrie de la cible lorsqu'on augmente la pression de travail, l'excès de titane et le défaut de baryum observés à basses pressions étant alors nettement réduits. Ce sont précisément ces écarts de composition qui sont responsables du caractère globalement amorphe des échantillons déposés dans des conditions de pression non optimales. Des rendements de pulvérisation différents, ainsi que des comportements distincts et dépendant de la pression dans le plasma pour les espèces arrachées à la cible peuvent expliquer ces observations.

Les propriétés diélectriques à basses fréquences des couches de BST sont intimement liées à leur cristallinité et à leur composition : les dépôts optimisés d'un point de vue structural et stoechiométrique le sont également en terme de permittivité et d'accordabilité. Les meilleurs résultats sont donc obtenus pour des couches synthétisées sous les pressions totales les plus importantes (5 Pa) et pour une température de substrat supérieure ou égale à 600°C . Une étude de l'impact de l'épaisseur des dépôts sur ces propriétés a permis de confirmer l'évolution observée dans la littérature : la permittivité a tendance à décroître pour les faibles épaisseurs, probablement du fait de la plus forte contribution des interfaces (couche intermédiaire à faible permittivité). Le rôle bénéfique d'un recuit rapide de l'ensemble de la structure substrat-couche-électrodes sur les pertes diélectriques a été mis en évidence, et a été

attribué à une amélioration de l'interface entre les plots supérieurs et la couche testée. Ainsi, des propriétés diélectriques comparables à celles présentées dans la littérature ont été atteintes pour nos couches minces de BST : à 100kHz, une permittivité supérieure ou égale à 300, associée à une accordabilité supérieure à 50% (sous 800kV/cm) et à des pertes proches de 1.5% ont été obtenues de façon reproductible sur des échantillons de 300 à 500nm.

L'évolution mesurée à basses fréquences de la permittivité des films de BST avec la pression de travail dans l'enceinte de pulvérisation a été confirmée dans la gamme du THz par une méthode de spectroscopie en transmission disponible au CPMOH. Ces premiers résultats, particulièrement originaux, semblent également montrer que les propriétés de ce type de couches minces ne sont pas fondamentalement différentes dans cette gamme de fréquences comprise entre les micro-ondes et l'infrarouge.

La dépendance en température des propriétés diélectriques de couches minces de BST a été étudiée en détail : un maximum très diffus de la partie réelle a été mis en évidence aux alentours de 275K, mais celui-ci ne peut être associé à une transition de phase ferroélectrique, aucun signal pyroélectrique ne lui étant associé. Il est pourtant associé à un maximum d'accordabilité, c'est-à-dire de caractère non-linéaire des couches minces, comme prévu par la théorie de Landau pour les matériaux ferroélectriques. La question du caractère ferroélectrique de nos échantillons à basse température n'est donc pas réellement tranchée, mais l'objectif initial de préparation de films minces de BST de bonne qualité est atteint.

L'étape suivante a consisté à transférer en couches minces la solution solide $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BTZ_x), dont il avait été montré pour la première fois au laboratoire qu'elle présente pour certaines compositions un caractère relaxeur sous forme de céramique massive. Des cibles présentant différentes teneurs en zirconium ont été pulvérisées et dans tous les cas, les conditions optimales de dépôt sont similaires à celles du matériau de référence BST. Ainsi, une pression totale élevée permet d'atteindre une meilleure microstructure pour les films de BTZ, ce qui semble confirmé par spectroscopie Raman.

L'analyse de la composition des films montre la présence systématique d'un très net excès de zirconium au lieu de celui en titane observé pour BST. La qualité des dépôts en terme de stoechiométrie, définie par le rapport $\text{Ba}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ est néanmoins améliorée par une synthèse sous une pression totale élevée, comme dans le cas du matériau de référence. De plus, le baryum étant toujours déficitaire dans les dépôts, la pulvérisation d'une cible enrichie en cette espèce a été réalisée et a montré des résultats intéressants du point de vue de la composition des films.

Contrairement au matériau massif, l'ensemble des propriétés diélectriques des couches de BTZ_x dépend peu de leur composition. Des valeurs de permittivité et d'accordabilité légèrement plus élevées pour les films les moins riches en zirconium ont cependant été mises en évidence. Si ces grandeurs sont dans l'ensemble nettement plus faibles que celles des couches de B_{60}ST , les pertes diélectriques et les courants de fuite de BTZ_x en couche mince sont également moindres.

L'effet relaxeur, qui se traduit par une diminution et un décalage du maximum diffus de permittivité vers les hautes températures lorsque la fréquence de mesure augmente, n'a jusqu'à présent pratiquement été observé en couches minces que pour des composés à base de plomb. Cette propriété n'est pas identifiable dans tous nos échantillons possédant plus de 25% en zirconium comme c'est le cas pour un matériau massif, mais seulement pour les couches très riches en zirconium (65%). Une microstructure texturée ou avec une nette orientation préférentielle, comme celle obtenue dans notre cas du fait de la technique et du type de substrat employés, ne semble pas favorable à l'effet relaxeur, même si elle ne l'exclut pas. Ainsi, les mesures réalisées sur des échantillons déposés par pulvérisation cathodique d'un

matériau exempt de plomb et montrant clairement une dépendance en fréquence du maximum de permittivité, sont totalement inédites.

Afin de pouvoir transférer rapidement l'ensemble de la solution solide BTZ_x en couches minces, la pulvérisation simultanée de deux cibles de $BaTiO_3$ et $BaZrO_3$ a été mise en œuvre. Cette technique de copulvérisation permet en effet de s'affranchir du grand nombre de synthèses par voie solide nécessaires à la fabrication d'un ensemble des cibles céramiques. Elle s'est révélée particulièrement bien adaptée au dépôt de couches de BTZ (qui n'avait encore jamais été réalisé de cette manière) : le contrôle de la puissance appliquée à chacune des deux cibles autorise en effet l'ajustement de la composition des films minces. Des échantillons cristallisés et balayant l'ensemble des compositions possibles ont ainsi été déposés. Leurs propriétés diélectriques sont semblables à celles des couches de même composition déposées par pulvérisation à partir d'une unique cible de BTZ. Des teneurs en zirconium très différentes dans les dépôts se traduisent par des dépendances distinctes de la permittivité sous champ électrique, qui auraient pu être confirmées par des mesures de cycles d'hystérésis.

Les deux objectifs de l'étude des films de BTZ ont donc été en grande partie atteints : même si leur permittivité et leur accordabilité sont moindres, ils présentent des pertes plus faibles que le BST, et montrent en outre pour certains un caractère relaxeur.

L'exploration de nouvelles voies d'amélioration des pertes diélectriques en couches minces a ensuite été menée.

Une nouvelle composition basée sur une substitution partielle d'étain en site titane dans la structure de BST a été proposée. L'idée était qu'en affectant la corrélation des ions Ti^{4+} , un tel ajout devrait avoir un effet sur la dynamique du réseau, potentiellement intéressant du point de vue des pertes. Une cible de $Ba_{0.7}Sr_{0.3}Ti_{0.9}Sn_{0.1}O_3$ (BSTS) a été transférée avec succès en couches minces : les conditions optimales de dépôt sont là aussi semblables à celles de BST, mais une température de substrat de $500^\circ C$ semble suffisante à la cristallisation des films. Un excès de titane et un défaut de baryum sont toujours présents, mais peuvent également être atténués par un dépôt sous des pressions totales relativement élevées. Les films possèdent alors des pertes nettement plus faibles que celles de BST, les meilleures valeurs obtenues à 100kHz étant proches de 0.6%. Cependant, cet ajout d'étain se traduit aussi par une diminution de la permittivité et de l'accordabilité d'un facteur voisin de deux.

L'évolution en température de la permittivité a été étudiée dans un premier temps pour la cible céramique de BSTS : elle montre que l'étain provoque un décalage du maximum de permittivité vers les basses températures, confirmant ainsi les résultats déjà obtenus pour le composé $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$. Dans les couches minces de BSTS, ce maximum est situé à beaucoup plus basse température qu'en massif, ce qui n'était pas le cas pour BST. L'origine de la profonde différence du comportement en température de ces deux compositions en couches minces n'est pas clairement établie.

Des architectures totalement inédites sont également mises en avant dans le but d'abaisser les pertes du matériau de référence en couches minces. L'association à une couche de BST d'un mince film de silice vise ainsi à bénéficier des très faibles pertes diélectriques de ce dernier pour abaisser celles des empilements, l'oxyde à très faibles pertes agissant alors comme une barrière diélectrique. Après avoir préparé des monocouches de SiO_2 par pulvérisation à partir d'une cible de silicium, nous nous sommes focalisés sur deux types d'hétérostructures : des bicouches pour lesquelles la barrière de silice est située sous le film de BST, et des tricouches dans lesquelles la silice est située entre deux films de BST. L'objectif étant d'abaisser les pertes tout en conservant une permittivité et une accordabilité satisfaisantes, l'épaisseur maximale de la barrière diélectrique a été fixée à environ 10% de celle de BST. Pour les deux types d'empilements, les pertes sont très fortement diminuées par ajout de silice, mais l'effet

est encore plus favorable dans le cas des bicouches, ce qui montre l'influence du nombre d'interfaces BST/SiO₂. La permittivité et l'accordabilité ne sont pas sensibles à ce critère, mais sont naturellement très affectées par la présence d'une couche de silice. Celle-ci semble également avoir un rôle de barrière à la texturation du film de BST. L'impact du rapport des épaisseurs de silice et de BST sur les propriétés des empilements permet d'envisager différents compromis, en particulier en considérant un facteur de mérite défini par le rapport de l'accordabilité sur les pertes diélectriques. Pour une épaisseur limitée à quelques % de celle de BST, une couche tampon de silice permet en effet d'atteindre des pertes inférieures à 0.5% et de conserver une permittivité proche de 100 et une accordabilité supérieure à 10%. Un facteur de mérite de 50 pour un champ de 800kV/cm (contre 35 pour le BST optimisé) est obtenu pour une très mince couche de silice de 5nm déposée sous un film de BST d'environ 300nm. L'utilisation d'une telle barrière de pertes permet donc d'obtenir des résultats au moins aussi favorables que pour la composition substituée à l'étain, et autorise en outre l'ajustement des pertes par le contrôle de l'épaisseur de silice.

Si les premières analyses des propriétés de tels empilements en fonction de la température semble montrer un impact de l'ajout de silice sur la position du maximum de la permittivité, elles indiquent surtout que celle-ci est extrêmement stable sur toute la gamme explorée.

Ces différents résultats ouvrent de nombreuses perspectives, dont l'une des principales concerne la caractérisation à hautes fréquences des différentes solutions proposées en couches minces, et en particulier des empilements BST/SiO₂. En effet, les applications visées, spécialement dans le domaine des télécommunications, nécessitent des pertes très faibles jusqu'à des fréquences de quelques GHz. Les premières mesures par spectroscopie THz pourraient être étendues aux multicouches, et des architectures d'électrodes différentes pourraient permettre la caractérisation à hautes fréquences par une technique coplanaire.

La comparaison des propriétés de ces multicouches avec des empilements préparés par voie sol-gel est également à l'étude dans notre groupe. La microstructure généralement totalement désorientée des couches minces déposées par cette méthode aurait probablement un effet sur la dépendance en fréquence des différentes compositions présentées au cours de ce travail.

La compréhension des mécanismes à l'œuvre dans le plasma au cours de la pulvérisation reste un challenge particulièrement délicat à relever. Des analyses préliminaires des espèces présentes dans le plasma par spectroscopie d'émission optique ont été réalisées au cours de ce travail. Cependant, la multitude de raies et notre manque d'expérience dans ce domaine ne nous ont pas permis pour l'instant d'apporter d'explication définitive à l'impact de la pression totale de pulvérisation sur la stoechiométrie des dépôts.

Enfin, les mécanismes à l'origine des pertes diélectriques dans les couches minces ne sont toujours pas définitivement établis. Des analyses plus rigoureuses par réactions nucléaires à l'intérieur des films minces pourraient éventuellement apporter des réponses quant à l'impact du taux de lacune d'oxygène sur les pertes.

ANNEXE

Principe de la spectroscopie terahertz

Cette méthode permet d'étudier la réponse diélectrique d'échantillons dans le domaine millimétrique et sub-millimétrique. Les expériences ont été réalisées au laboratoire CPMOH de l'Université Bordeaux 1 par P. Mounaix. Le rayonnement THz est généré par un laser femtoseconde (saphir dopé titane), qui excite un matériau semi-conducteur (Arséniure de Gallium GaAs) par des pulses d'une centaine de fs, émises à une cadence de 76 MHz. Par absorption du pulse optique, des paires électrons-trous sont créées et les électrons plus mobiles sont accélérés par un champ électrique statique. Le courant transitoire ultracourt résultant ($<1\text{ps}$) est responsable du rayonnement d'un champ THz qui se propage dans l'espace. L'émission dipolaire est générée par l'emploi d'un photodétecteur ultrarapide réalisé sur GaAs Basse Température. Le faisceau est mis en forme par des moyens d'optique et l'échantillon à caractériser est localisé au point focal du faisceau THz. Le faisceau transmis est alors détecté et analysé. L'évolution temporelle du signal THz détecté est régie par les processus physiques inhérents à ce matériau semi-conducteur, dont les durées de vie des porteurs sont de 0.6 à 1 ps. Grâce à un échantillonnage photoconductif, on peut reconstruire le signal temporel du champ rayonné. Notons cependant une des caractéristiques remarquables de ce dispositif : contrairement aux détecteurs optiques habituellement utilisés, le semi-conducteur récepteur restitue directement le champ électrique émis avec la résolution temporelle. Les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction sont donc directement accessibles. La gamme spectrale couverte par cette technique constitue un pont entre l'infrarouge et les fréquences accessibles par techniques à micro-ondes (cf. Figure A-1).

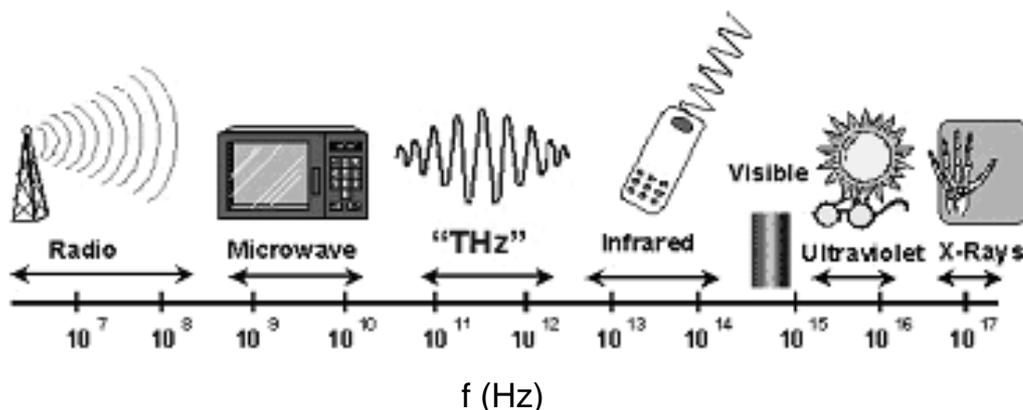


Figure A-1 : Ensemble du spectre des ondes électromagnétiques

Typiquement, le spectre obtenu s'étend de 100GHz à 1 THz. La Figure A-2 présente le schéma synoptique du banc optique.

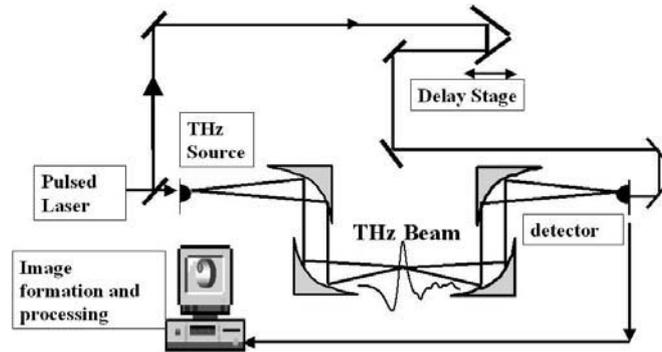


Figure A-2 : Montage optique de spectroscopie terahertz.

La spectroscopie consiste à mesurer le signal $E_s(t)$ dû à l'échantillon et à le comparer à une onde de référence $E(t)$. Les composantes spectrales des deux signaux sont obtenues par transformées de Fourier et définissent la fonction de transmission complexe de l'échantillon.

Dans le cas d'un échantillon homogène, l'indice de réfraction complexe $N = n + ik$ est rapproché de la transmission complexe:

Si le champ électrique s'exprime par :

$$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot E(t) \cdot e^{i\omega t} \quad (1)$$

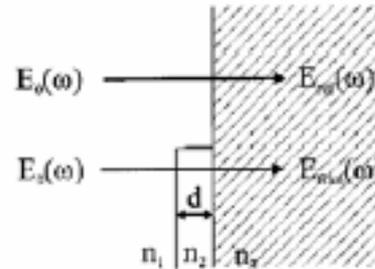


Figure A-3 : notation utilisée

On peut définir la fonction de transfert de l'échantillon par le rapport entre le champ référence incident et le champ ayant traversé l'échantillon. On a alors:

$$E_{film}(\omega) = \frac{t_{12} \cdot t_{23} \cdot \exp[i\delta(\omega) - \alpha(\omega)d]}{1 - r_{21} \cdot r_{23} \cdot \exp[2i\delta(\omega) - 2\alpha(\omega)d]} E_0(\omega) \quad (2)$$

avec, t_{13} et t_{23} correspondant aux coefficients de transmission à chaque interface, $\alpha(\omega)$ et $\delta(\omega)$ aux variations de phase et d'absorption dues au film mince.

La méthodologie repose donc sur l'acquisition de trois signaux : le signal THz de référence, celui du substrat de silice seul, et enfin celui du film mince sur silice. On peut alors en déduire l'absorption et l'indice optique par la résolution des équations couplées:

$$\alpha(\omega) = -\frac{2}{l} \ln \left| \frac{E(\omega)}{E_{ref}(\omega)} \right| \quad (3)$$

$$n(\omega) = n_s - \frac{ic}{l\omega} \ln \left[\frac{E(\omega)/E_{ref}(\omega)}{|E(\omega)/E_{ref}(\omega)|} \exp\left[-i\frac{\omega}{c}(n_s - 1)\right] \right] \quad (4)$$

où l est l'épaisseur de l'échantillon, c la vitesse de la lumière et n_s l'indice du substrat.

On déduit alors la permittivité par :

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad \varepsilon' = n^2 - k^2 \quad \varepsilon'' = -2nk$$

Les équations peuvent alors être résolues numériquement pour extraire n et k . La situation devient plus compliquée quand le spectre THz de l'échantillon présente une résonance diélectrique très étroite, ou pour un matériau à forte absorption ou de faible épaisseur (par rapport à la longueur d'onde THz). On doit en effet prendre en compte des effets de type Fabry-Perrot et les variations de phase faibles deviennent délicates à résoudre temporellement. Toutefois, une méthode différentielle permet alors la caractérisation du film mince [*Pashkin2004*].

[Pashkin2004] : A. Pashkin, "Terahertz spectroscopy of ferroelectrics and related materials ", *Thèse*, Charles University, Prague, **2003**.

Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO₃ : optimisation des propriétés diélectriques.

Les couches minces dérivées du matériau ferroélectrique BaTiO₃ présentent un grand intérêt en vue de l'élaboration de composants intégrés pour la microélectronique et les télécommunications. Ainsi, des films de Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ (BST) possèdent une forte permittivité dont la valeur peut être modulée sous champ électrique, ce qui permet d'envisager leur utilisation dans des condensateurs aux propriétés ajustables. Cependant, le principal frein à leur intégration est l'importance de leurs pertes diélectriques. Des couches de BST déposées par pulvérisation magnétron radiofréquence ont été caractérisées d'un point de vue structural, chimique et diélectrique afin d'établir une référence. De nouvelles compositions exemptes de plomb, comme le BTZ (BaTi_{1-x}Zr_xO₃) et le BST substitué avec de l'étain, ont été synthétisées en vue d'abaisser les pertes. Des mesures diélectriques en température ont mis en évidence le caractère relaxeur des couches minces de BTZ riches en zirconium, et la copulvérisation a permis d'étudier l'ensemble de la solution solide BaTiO₃-BaZrO₃. Enfin, un nouveau type d'hétérostructures alliant le BST à une barrière diélectrique de SiO₂ a permis d'atteindre des pertes très inférieures à 0.5% tout en conservant une permittivité et une accordabilité satisfaisantes.

New BaTiO₃-derived thin films and multilayers : optimization of the dielectric properties.

Thin films derived from the ferroelectric material BaTiO₃ have a great importance in the processing of integrated components for microelectronics and telecommunications. In this way, Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ (BST) films show a high permittivity which can be adjusted by an external electric field. This allows to consider their use as tunable capacitors, but the most difficult issue to overcome is then linked to their dielectric losses. Thin films of BST have been prepared by radiofrequency magnetron sputtering and their structural, chemical and dielectric properties have been characterized in order to draw up a reference. New lead-free compositions, like BTZ (BaTi_{1-x}Zr_xO₃) and tin-substituted BST have been deposited with the aim of decreasing the losses. Dielectric measurements have revealed the relaxor behaviour of Zr-rich BTZ layers and cosputtering allowed the transfer in thin film of the whole BaTiO₃-BaZrO₃ solid solution. Finally, losses well below 0.5% have been achieved using a new type of heterostructures with BST and a SiO₂ dielectric barrier, and keeping the permittivity and the tunability of the stacks within useful range.