HAL open science

Caractérisation diélectrique de couches minces de PZT

Caroline Borderon, Dominique Averty, Raphaël Renoud, Hartmut Wolfgang Gundel

To cite this version:

Caroline Borderon, Dominique Averty, Raphaël Renoud, Hartmut Wolfgang Gundel. Caractérisation diélectrique de couches minces de PZT. Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, Mar 2010, Brest, France. pp.1-4. hal-00991513

HAL Id: hal-00991513

https://hal.science/hal-00991513v1

Submitted on 3 Dec 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CARACTERISATION DIELECTRIQUE DE COUCHES MINCES DE PZT

Caroline BORDERON, Dominique AVERTY, Raphaël RENOUD, Hartmut W. GUNDEL
IREENA – Université de NANTES – 2 rue de la houssinière, 44322 Nantes cedex 3
caroline.borderon@univ-nantes.fr, dominique.averty@univ-nantes.fr, raphael.renoud@univ-nantes.fr, hartmut.gundel@univ-nantes.fr

1. INTRODUCTION

Récemment, les matériaux ferroélectriques en couches minces ont suscité un intérêt particulier du fait de l'accordabilité de leur permittivité, ce qui permet d'envisager l'utilisation de ces matériaux dans différentes applications en radio- et en hyperfréquence [1,2]. Plusieurs équipes ont mené des études sur des matériaux tel que $BaSrTiO_3$ [3-5], $PbTiO_3$ [6] ou encore $SrBi_2Nb_2O_9$ [7] et des efforts d'intégration pour la réalisation de filtres accordables ont été effectué [2,8]. Par exemple, des déphaseurs à base de $BaSrTiO_3$ allant jusqu'à 30 GHz ont ainsi été réalisés [9]. Ce type de dispositif est intéressant si les pertes associées à leur fonctionnement restent les plus faibles possibles. Dans ce but, on utilise souvent des substrats monocristallins permettant l'élaboration par voie physique (ablation laser, pulvérisation magnétron…) de matériaux ferroélectriques texturés ou épitaxiés. Les inconvénients sont alors une complexité accrue de la réalisation et un coût élevé.

Une solution alternative consiste à élaborer des matériaux ferroélectriques par voie chimique et à déposer des couches minces par centrifugation sur un substrat d'inox [10]. Ce procédé de fabrication présente l'avantage d'être simple et peu onéreux. En outre, il est facile d'intégrer les films minces dans une géométrie MIM (métal – isolant – métal) par dépôt d'électrodes afin de procéder à des caractérisations diélectriques à basses fréquences à l'aide d'un pont d'impédance (typiquement de 100 Hz à 100 MHz) [11]. Il convient également de noter qu'une géométrie MIM permet d'appliquer une tension continue sur le film ferroélectrique et d'en mesurer l'accordabilité. Si l'utilisation d'un substrat d'inox semble avantageuse, elle devient un inconvénient dès lors que l'on cherche à réaliser ces caractérisations à des fréquences plus élevées. Celles-ci sont généralement conduites à l'aide d'une ligne coplanaire et la présence du plan de masse que constitue le substrat d'inox n'est alors pas souhaitable. Si l'on veut réaliser des caractérisations diélectriques sur une large gamme de fréquences, il devient nécessaire de disposer d'une méthode utilisant la géométrie MIM dans le domaine des hautes fréquences. Une telle méthode existe et repose sur des mesures par réflexion à l'aide d'un analyseur de réseau [12]. La gamme des fréquences que l'on peut atteindre est de 10 MHz à 10 GHz (voire au-delà). Nous présentons dans ce qui suit le principe de la caractérisation diélectrique ainsi que les résultats obtenus par cette méthode sur des films minces de $Pb(ZrTi)O_3$ (PZT).

2. METHODES EXPERIMENTALES

Les couches minces de PZT sont réalisées par un procédé sol-gel modifié fondé sur des précurseurs alkoxydes (CSD, *chemical solution deposition*). L'acétate de plomb tri-hydraté est introduit dans de l'acide acétique, puis chauffé à 110°C jusqu'à dissolution complète. La solution est ensuite refroidie à température ambiante. Parallèlement, des solutions de n-propoxyde de zirconium et de n-propoxyde de titane sont mélangées afin d'obtenir une proportion de Zr/Ti de 57/43. Le mélange des deux solutions est effectué tout en y adjoignant de l'éthylène glycol afin d'éviter que des craquelures ne se forment lors de la cristallisation du film [10,13]. La solution ainsi obtenue est déposée par centrifugation (*spin-coating*) à 6000 tours/min pendant 20 secondes sur un substrat d'inox. Un traitement thermique à 650°C dans un four ouvert pendant deux minutes permet la cristallisation dans la structure pérovskite. Les couches minces obtenues ont alors une épaisseur d'environ 430 nm. En répétant l'opération de dépôt et de cristallisation trois fois de suite, une épaisseur totale du film *e* de 1,3 µm est atteinte. On pourra trouver les détails du procédé dans [10].

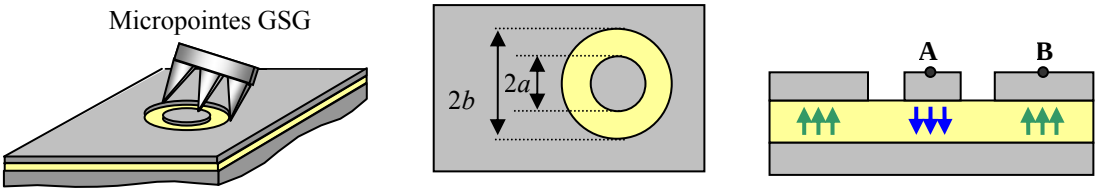

Figure 1 : *Schéma de la structure de test*

La structure MIM utilisée pour les caractérisations diélectriques est présentée sur la figure 1. Elle est composée d'un substrat métallique continu, de la couche mince ferroélectrique et d'une électrode supérieure entourée d'un large plan de masse, tous deux en aluminium, réalisés par un procédé de photolithographie et de gravure chimique. Le diamètre de l'électrode circulaire est de 2*a* et celui du cercle extérieur est de 2*b*. Les caractérisations aux basses fréquences (f < 10 MHz) sont effectuées à l'aide d'un pont d'impédance (*Agilent 4294 A*). Les contacts sont assurés sur la face arrière (substrat d'inox porté à la masse) et sur l'électrode supérieure (au point *A* de la figure 1) grâce à une micropointe. Aux hautes fréquences (f > 10 MHz), les caractérisations sont effectuées à l'aide d'un analyseur de réseau (*Agilent E8364B*). Une micropointe GSG (Ground – Signal – Ground) permet de prendre les contacts sur la partie supérieure de l'échantillon (aux points *A* et *B*), tandis que le substrat d'inox représente un plan de masse flottant.

3. PRINCIPE DES DEUX TECHNIQUES DE MESURE

Pour modéliser le ferroélectrique par un circuit électrique, on prend en compte une capacité *C* mise en parallèle avec une résistance *R* symbolisant les pertes dans le matériau (Figure 2) [14, 15]. Cette résistance est parcourue par un courant de fuite I_f. Le courant total I_t à la sortie du circuit est la somme du courant de fuite et du courant de charge I_c de la capacité *C*. L'impédance complexe du condensateur ferroélectrique en régime sinusoïdal peut être exprimée par :

$$\frac{1}{\underline{Z}} = \frac{1}{R} + jC\omega \,, \tag{1}$$

soit

$$\underline{Z} = \frac{R}{1+(RC\omega)^2}(1 - jRC\omega) = |\underline{Z}|(\cos\theta - j\sin\theta) = |\underline{Z}|\, e^{-i\theta} = X + jY \,. \tag{2}$$

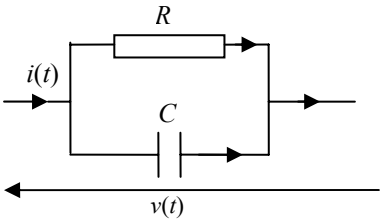

Figure 2 : *Circuit équivalent à la couche mince ferroélectrique.*

Aux basses fréquences, l'impédance est déterminée à partir du rapport des amplitudes de la tension $v(t)$ et de l'intensité $i(t)$. Les pertes sont mesurées à partir du déphasage $\theta = \pi / 2 - \delta$ entre la tension aux bornes de l'échantillon $v(t)$ et le courant de sortie $i(t)$ et l'on a la relation

$$\tan\delta = \frac{1}{Q} = \frac{\cos\theta}{\sin\theta} = -\frac{X}{Y} = \frac{1}{RC\omega} \,, \tag{3}$$

où *Q* est le facteur de qualité du matériau. Les dimensions du condensateur n'interviennent pas dans la valeur des pertes. Ainsi, plus la résistance du ferroélectrique est grande, plus le courant de fuite est faible et moins il y a de pertes au sein du matériau. La valeur de *R* dépend de la qualité du matériau, notamment des impuretés et des défauts présents car ces derniers favorisent l'apparition de courants de fuite.

Aux hautes fréquences, le paramètre de réflexion S_{11} permet d'obtenir l'impédance du dispositif par la relation

$$\underline{Z} = Z_0 \frac{1+S_{11}}{1-S_{11}} = X + jY \,, \tag{4}$$

où Z_0 = 50 Ω est l'impédance caractéristique du port d'entrée de l'analyseur. Les pertes sont toujours déduites à partir de la relation (3) et la capacité est égale à :

$$C = \frac{1}{\omega Y} \,, \tag{5}$$

Dans la géométrie condensateur plan, la capacité est directement proportionnelle à la permittivité du diélectrique d'épaisseur *e* disposé entre les deux armatures de surface *S*

$$C = \varepsilon' \frac{S}{e} = \varepsilon_r' \varepsilon_0 \frac{S}{e}, \tag{6}$$

avec ε_0, la constante diélectrique du vide (ε_0 = 8,85×10^{-12} F·m^{-1}) et ε_r' la permittivité relative réelle du matériau ($\varepsilon' = \varepsilon_r' \times \varepsilon_0$).

4. MESURE DE LA PERMITTIVITE RELATIVE ET DES PERTES DIELECTRIQUES DU PZT

L'évolution de la permittivité relative et des pertes du PZT(57/43) en fonction de la fréquence est reportée sur la figure 3 pour une gamme de fréquences allant de 100 Hz à 10 GHz. On a reporté les mesures effectuées à partir de la méthode par pont d'impédance pour les fréquences inférieures à 10 MHz, et celles obtenues par réflexion pour les fréquences plus élevées.

On peut constater le bon raccordement existant entre les valeurs obtenues par les deux méthodes aussi bien pour la permittivité relative ε_r' que pour les pertes tan δ. Cependant, on peut noter une perte de précision sur la valeur de ε_r' aux hautes fréquences, ce qui pour l'instant limite sa mesure à 10 GHz. Une meilleure calibration de l'appareillage utilisé ainsi que la prise en compte d'éléments supplémentaires dans la modélisation par circuit équivalent (résistance de contact …) seraient probablement nécessaire pour effectuer des mesures à des fréquences supérieures. Ces améliorations permettraient également d'augmenter la précision sur les valeurs mesurées de tan δ.

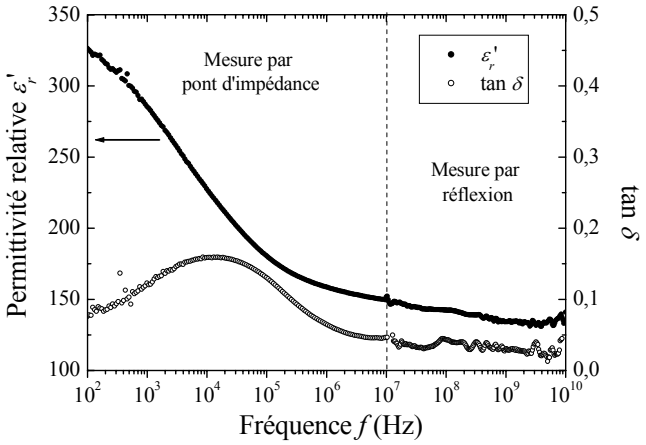

Figure 3 : *Évolution de la permittivité relative et des pertes du PZT(57/43) en fonction de la fréquence f*

Les variations de la permittivité relative et des pertes sont liées à la relaxation des parois de domaines [16]. Comme tout phénomène de relaxation mettant en jeu des dipôles électriques, on peut modéliser l'évolution des parties réelle ε_r' et imaginaire ε_r'' de la permittivité complexe en fonction de la pulsation ω par un modèle de relaxation de type Debye. Plus précisément, il semblerait que les courbes $\varepsilon_r'(\omega)$ et $\varepsilon_r''(\omega)$ puisent être convenablement ajustées par les formules de Cole et Cole [17] :

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2}\left[1 - \frac{\sinh(1-\beta)x}{\cosh(1-\beta)x + \cos(\beta\pi/2)}\right] \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2}\left[\frac{\cos(\beta\pi/2)}{\cosh(1-\beta)x + \sin(\beta\pi/2)}\right] \end{aligned}, \tag{7}$$

On a posé dans ce qui précède $x = \exp(\omega\tau)$ où τ est le temps de relaxation. ε_s et ε_∞ représentent la permittivité relative à basse et haute fréquences respectivement (bien au-delà et en deçà de la pulsation de relaxation) et β un paramètre de dispersion (on retrouve l'approche de Debye lorsque β = 0). Les ajustements des courbes $\varepsilon_r'(\omega)$ et $\varepsilon_r''(\omega)$ par les formules (7) sont reportés sur la figure 4. Ils permettent de trouver $\varepsilon_s \approx 360$ et $\varepsilon_\infty \approx 140$ pour un temps de relaxation $\tau \approx 4\times10^{-5}$ s. Le paramètre de dispersion β est de l'ordre de 0,4. En outre, il est actuellement difficile d'ajuster la fonction $\varepsilon_r''(\omega)$ avec les paramètres cités ci-dessus sans ajouter un terme supplémentaire à la formule (7). Celui-ci est sans doute relié aux pertes occasionnées par les résistances de contact. Des études plus approfondies sur ce point sont à conduire.

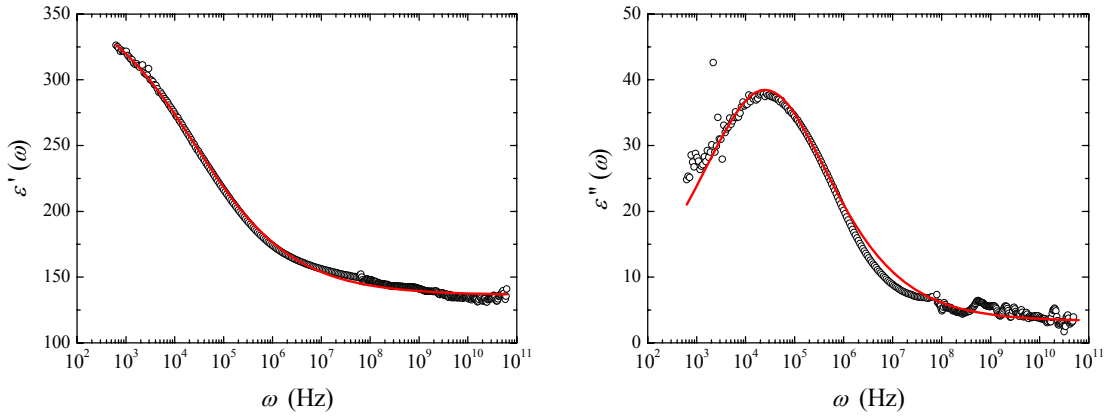

Figure 4 : *Courbes $\varepsilon_r'(\omega)$ (à gauche) et $\varepsilon_r''(\omega)$ (à droite) et ajustements correspondants en fonction de la pulsation ω*

5. CONCLUSIONS

Nous avons présenté une méthode de caractérisation permettant de déterminer la permittivité complexe de couches minces ferroélectriques dans une gamme étendue de fréquences, allant de 100 Hz à 10 GHz. Réalisées dans une géométrie MIM, les mesures aux basses fréquences avec un pont d'impédance se raccordent à celles obtenues aux hautes fréquences à l'aide d'un analyseur de réseau. L'intérêt de la méthode employée réside dans la possibilité de déterminer les propriétés diélectriques sur des échantillons élaborés dans des conditions réelles d'utilisation comme par exemple lorsque le dispositif inclut un plan de masse inférieur. Le substrat jouant en effet un rôle déterminant sur le mode de croissance cristalline, le remplacement d'un substrat métallique par un substrat isolant pour réaliser une mesure à l'aide d'une ligne coplanaire conduirait nécessairement à des résultats différents. L'extension des mesures vers les hautes fréquences permet également de mieux modéliser les phénomènes observés et ouvre des perspectives pour l'étude fondamentale des couches minces ferroélectriques.

6. REFERENCES

[1] *Electroceramic-based MEMS* par N. Setter, Springer (2005)

[2] M. Ouaddari, S. Delprat, F. Vidal, M. Chaker et K. Wu, IEEE Trans. Microwave Th. Tech. **53(4)** 1390-1397 (2005)

[3] A. Outzourhit, J.U. Trefny, T. Kito, B. Yarar, A. Naziripour et A.M. Hermann, Thin Solid Films **259(2)** 218-224 (1995)

[4] A. Tombak, J.P. Maria, F.T. Ayguavives, J. Zhang, G.T. Stauf, A.I. Kingon et A. Mortazawi, IEEE Trans. Microwave Th. Tech. **51(2)** 462-467 (2003)

[5] A. Vorobiev, P. Rundqvist, K. Khamchane et S. Gevorgian, JAP **96(8)** 4642-4649 (2004)

[6] Y. Kim, D. Lee et B. Park, Appl. phys. Lett. **85(12)** 2328-2330 (2004)

[7] M. Guilloux-Viry, J.R Duclère, A. Rousseau, A. Perrin, D. Fasquelle, J.C. Carru, E. Cattan, C. Soyer et D. Rèmiens, JAP **97(11)** 114102/1-7 (2005)

[8] G. Subramanyam, F.W. Van Keuls, F.A. Miranda, R.R. Romanofsky et J.D. Warner, Mat. Chem. Phys. **79(2-3)** 147-150 (2003)

[9] G. Velu, L. Burgnes, J.C. Carru, K. Blary, E. Delos, D. Lippens, 14ème JNM, Nantes (2005) 8D5

[10] R. Seveno, P. Limousin, D. Averty, J.L. Chartier, R. LeBihan et H.W. Gundel, J. Eur. Ceram. Soc. **20(12)** 2025-2028 (2000)

[11] C. Menguy, Les techniques de l'ingénieur D 2 310

[12] M. Zhengxiang, A.J. Becker, P. Polakos, H. Huggins, J. Pastalan, W. Hui, K. Watts, Y.H. Wong, P. Mankiewich, IEEE Trans. elec. dev. **45(8)** 1811-1816 (1998)

[13] Z. Jiwei, Y. Xi, Z. Liangying, S. Bo et H. Chen, J. Cryst. Growth **262(1-4)** 341-347 (2004)

[14] A. Kozyrev, A. Ivanov, T. Samoilova, O. Soldatenkov, K. Astafiev et L.C. Sengupta, JAP **88(9)** 5334-5342 (2000)

[15] T. Delage, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2003) France

[16] C. Borderon, Thèse de doctorat, Université de Nantes (2008) France

[17] *Dielectric relaxation in solids* par A.K. Jonscher, Chelsea Dielectrics Press (1983)