



**HAL**  
open science

# Etude de l'accordabilité des matériaux ferroélectriques

Caroline Borderon, D Averty, H W Gundel

► **To cite this version:**

Caroline Borderon, D Averty, H W Gundel. Etude de l'accordabilité des matériaux ferroélectriques. Journées Couches Minces Ferroélectriques 2005, Nantes, Sep 2005, Nantes (44000), France. hal-03951408

**HAL Id: hal-03951408**

**<https://hal.science/hal-03951408>**

Submitted on 23 Jan 2023

**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.

# Etude de l'accordabilité des matériaux ferroélectriques

C. Borderon \*, D.Averty , H.W. Gundel

Université de Nantes,

IREENA – Institut de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nantes Atlantique, Faculté des Sciences et des Techniques, 2 rue de la Houssinière 44322 Nantes Cedex3, France

\* Mail : caroline.borderon@univ-nantes.fr,

Téléphone : +33 (0)2 51 12 55 41, Fax : +33 (0)2 40 14 09 87

**Mots Clefs :** ferroélectrique, PZT, accordabilité, polarisation linéaire, polarisation non-linéaire, filtre passe-bande accordable.

## Résumé :

*Dans le cadre de nos travaux, des couches minces de  $PbZr_{0,57}Ti_{0,43}O_3$  ont été réalisés par un procédé sol-gel modifié basé sur des précurseurs alkoxydes. L'accordabilité et les pertes ( $\tan \delta$ ) à des fréquences allant jusqu'à 100 kHz sous une tension  $V(t) = V_a \sin(\omega t) + V_{bias}$  ont été étudiées en fonction de la valeur de la tension alternative, de la tension de bias et de la fréquence. La comparaison du cycle d'hystérésis en polarisation avec celui en capacité permet de décomposer la partie linéaire et non linéaire du cycle d'hystérésis en s'appuyant sur le modèle de Rayleigh. Finalement, le film dans une géométrie condensateur plan est intégré dans un circuit RLC constituant ainsi un filtre passe bande accordable en fréquence.*

## I- Introduction

Les applications en télécommunications n'ont cessé de croître ces dix dernières années, augmentant ainsi les exigences en matière de nouvelles technologies, de nouveaux matériaux et de solutions faible coût. Récemment, un intérêt général pour les matériaux ferroélectriques pour des applications en radiofréquence est apparu. Ces matériaux ont la propriété intéressante d'avoir une constante diélectrique variable sous l'effet d'une tension continue appliquée. Des études ont été menées sur différents matériaux tels que le  $BaSrTiO_3$  [1,2],  $SrBi_2Nb_2O_9$  [3] ou encore  $PbTiO_3$  [4], et un effort d'intégration pour la réalisation de filtre accordable pour les radiofréquences a été réalisé [5]. Dans le cadre de cette étude, les couches minces de  $PbZr_{0,57}Ti_{0,43}O_3$  ont été réalisé par spin-coating sur un substrat métallique dans une géométrie de type condensateur plan afin de réaliser un dispositif faible coût. La dépendance des valeurs d'accordabilité par rapport aux différents paramètres de mesure a été étudiée et une comparaison du cycle en capacité (C-V) avec le cycle en polarisation (P-E) est proposé en s'appuyant sur le modèle de Rayleigh. L'intégration du film mince ferroélectrique dans un circuit RLC pour l'application en filtre passe-bande accordable est ensuite présentée.

## II- Méthode expérimentale

Dans le cadre de cette étude, des couches minces de PZT sont réalisés par un procédé sol-gel modifié basé sur des précurseurs alkoxydes. L'acétate de plomb tri-hydraté  $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$  est introduit dans de l'acide acétique puis chauffé à 110°C jusqu'à dissolution complète dans un récipient fermé pour éviter l'évaporation de l'acide. La solution est ensuite refroidie à température ambiante. Parallèlement, des solutions de n-propoxyde de zirconium  $Zr(C_3H_7O)_4$  et de n-propoxyde de titane  $Ti(C_3H_7O)_4$  sont mélangées dans les proportions appropriées pour obtenir un ratio de Zr/Ti de 57/43. Le mélange des deux solutions sous agitation magnétique est ensuite effectué pour obtenir une solution homogène et de l'éthylène glycol est ajouté pour éviter les craquelures du PZT lors de la cristallisation du film [6, 7]. Le dépôt de la solution est réalisé par spin-coating à 6000 tours/min pendant 20 secondes sur un substrat inox, ce dernier étant directement utilisé comme électrode inférieure pour les caractérisations électriques. Une couche d'interface de dioxyde de ruthénium  $RuO_2$  placée entre le substrat et

le ferroélectrique permet de limiter les lacunes d'oxygène à l'interface RuO<sub>2</sub>/PZT lors du traitement thermique et joue le rôle de barrière de diffusion. Ceci a pour effet d'améliorer les propriétés ferroélectriques des échantillons et d'obtenir un champ coercitif et une polarisation rémanente comparables à celles de couches minces élaborées sur silicium. Un traitement thermique des couches est effectué dans un four ouvert à 650°C pendant 7 minutes permettant ainsi la cristallisation des films dans la structure pérovskite.

Les échantillons sont caractérisés par diffraction X (*Siemens D5000*) puis observés sous microscope électronique à balayage (*Jeol 6400*) afin de déterminer l'épaisseur des couches. Pour effectuer les caractérisations électriques et obtenir une géométrie de type condensateur plan, des électrodes d'or de diamètre  $d = 0,5$  mm sont évaporées sur la surface du film. Le cycle en polarisation (P-E) à 50 Hz est obtenu à partir d'un circuit de type Sawyer-Tower. La capacité des échantillons est mesurée à l'aide d'un capacimètre *Keithley 3330 LCZ meter* qui permet d'obtenir des cycles en capacité ( $C-V_{bias}$ ) en modifiant l'état de polarisation de l'échantillon à partir d'une tension continue  $V_{bias}$ .

### III- Résultats et discussion

#### III-1- Influence des paramètres de mesures sur l'accordabilité

Pour des applications en radiofréquence, il est important d'obtenir des dispositifs agiles à partir de condensateurs accordables par une tension. L'aptitude du matériau ferroélectrique à changer la valeur de sa capacité sur un intervalle [ $C_{min}$ -  $C_{max}$ ], est défini par l'accordabilité [8] :

$$\% \text{accordabilité} = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{\max}} \times 100 \quad (1)$$

Remarquons que la qualité du matériau ne dépend pas seulement de son accordabilité mais aussi des pertes qui doivent être les plus faibles possibles. Ainsi, pour traduire ces deux contraintes, une figure de mérite est définie par [8] :

$$F.O.M. = \frac{\% \text{accordabilité}}{\tan \delta_{\text{moy}} (\%)} \quad (2)$$

où le facteur de dissipation moyen,  $\tan \delta_{\text{moy}}$ , est donné en pourcentage. Plus cette figure de mérite est élevée, plus l'échantillon possède des caractéristiques avantageuses.

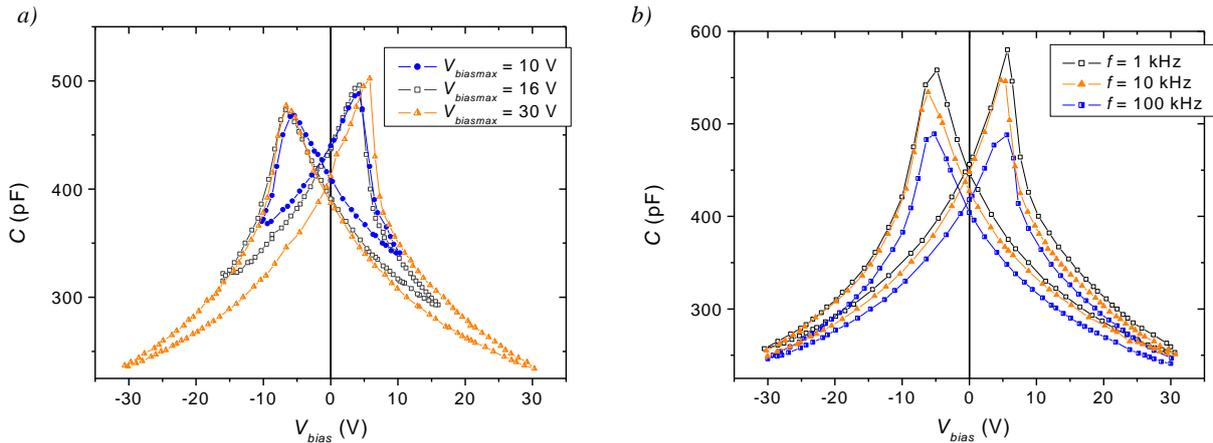
Pour étudier l'évolution de la capacité du ferroélectrique, la tension alternative de mesure  $V_{alt}$  est superposée à une tension continue  $V_{bias}$  qui modifie l'état de polarisation du matériau et, donc, la valeur de la capacité. La tension totale appliquée aux bornes du condensateur est alors :

$$V(t) = V_{alt} + V_{bias} = V_a \sin(\omega t) + V_{bias} \quad (3)$$

avec  $V_a$  l'amplitude de la tension de mesure. Pour déterminer l'influence de la valeur maximale de la tension de bias, la caractéristique en tension de la capacité (cycle C-V) a été mesurée pour trois valeurs maximales différentes : 10, 16 et 30 V. La figure 1a représente l'évolution de la capacité en fonction la tension de bias pour une amplitude de mesure  $V_a = 0,5$  V et une fréquence de 10 kHz.

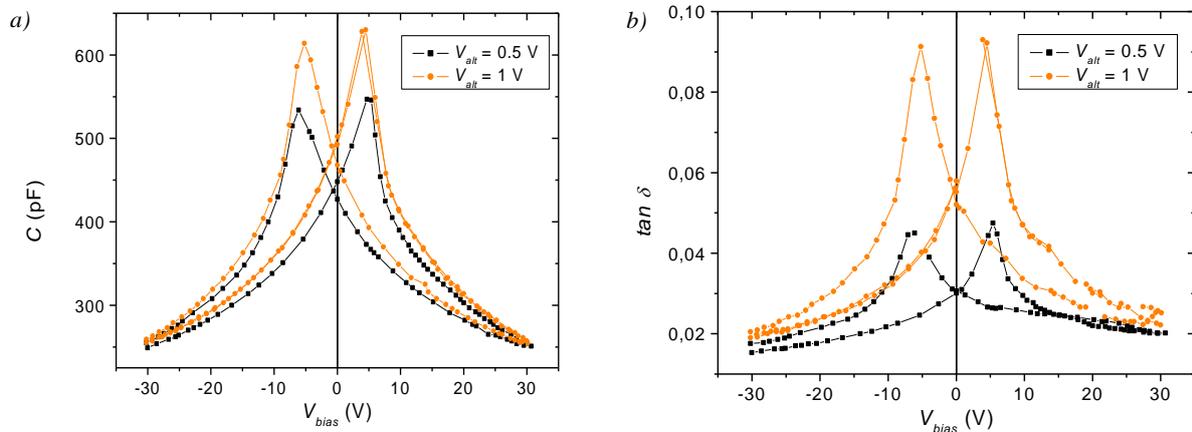
On constate que la valeur maximale de la capacité n'est pas influencée par le choix de la tension de bias maximale appliquée et que le matériau se trouve toujours dans la même configuration au champ coercitif. Par contre, la valeur minimale de la capacité est modifiée en fonction de la tension de bias. En conséquence, l'accordabilité varie de 30,0% pour une tension de bias de 10V à 54,5% pour  $V_{bias} = 30V$ .

Afin de connaître l'influence de la fréquence de mesure, la variation de la capacité est donnée sur la figure 1b suivant trois fréquences de mesures différentes : 1, 10 et 100 kHz. On constate que plus la fréquence de mesure est élevée, plus l'accordabilité diminue. Il s'agit ici d'une tendance déjà observée [9]. Dans un ferroélectrique displacif, la polarisation est essentiellement due au moment dipolaire électrique permanent créé par un déplacement des atomes suivant le champ électrique appliqué. Lorsque la fréquence est augmentée de moins en moins d'atomes présents dans le matériau parviennent à suivre les oscillations du champ électrique appliqué. Il en résulte un déclin de l'accordabilité qui, dans notre cas, passe de 57,2 % à 1 kHz, à 51,5 % à 100 kHz.



**Figure 1 :** a) Evolution de la capacité pour différentes valeurs maximales de la tension de bias. b) Evolution de la capacité pour  $V_a = 0,5V$  pour différentes valeurs de la fréquence de mesure

L'influence de la valeur de la tension alternative de mesure est montrée sur la figure 2a pour deux tensions différentes  $V_{alt} = 0,5 V$  et  $V_{alt} = 1 V$ . La capacité est d'autant plus grande que la tension alternative est élevée, pour une tension de bias égale à la tension coercitive. L'accordabilité obtenue est de 54,5% pour  $V_a = 0,5 V$  contre une accordabilité de 59,4% pour  $V_a = 1 V$ . Cependant, en augmentant la valeur de la tension alternative, les pertes au sein du matériau sont accentuées (figure 2b). Cependant, les pertes semblent s'accroître plus rapidement que l'accordabilité. Une tension alternative faible paraît donc le mieux convenir pour obtenir une F.O.M. la plus élevée possible. Pour les deux exemples, nous obtenons une F.O.M. de 22,0 pour une tension alternative de 0,5 V contre une F.O.M. de 17,1 pour  $V_{alt} = 1 V$



**Figure 2 :** a) Evolution de la capacité pour deux valeurs différentes de la tension alternative. b) Evolution des pertes pour deux valeurs différentes de la tension alternative

En conclusion, on remarque que l'accordabilité est fonction des paramètres de mesures et il est particulièrement important de préciser ceux-ci afin de pouvoir comparer les résultats sur l'accordabilité entre différents matériaux.

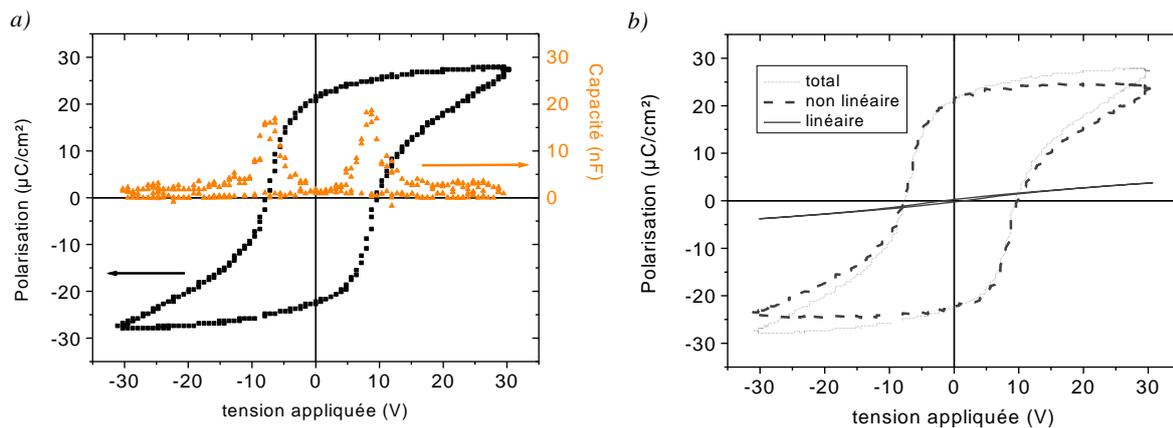
### III-2- Comparaison des cycles d'hystérésis en polarisation et en capacité

La capacité d'un ferroélectrique est directement influencée par l'état de la polarisation. Dans le cas de matériaux non linéaires, la polarisation est définie par [10] :

$$P(V) = \frac{Q(C,V)}{S} = \frac{1}{S} \int C(V) dV \quad (4)$$

Le cycle de polarisation (cycle d'hystérésis) des couches minces de PZT est présenté sur la figure 3a sous une tension de  $\pm 30$  Volts à 50 Hz. En dérivant ce cycle, un cycle en capacité est obtenu présentant deux pics similaires à ceux des cycles en capacité présentés précédemment à partir de la mesure directe (figure 1). Cependant, il existe deux différences majeures : les valeurs de capacité obtenues ici à partir du cycle en polarisation sont supérieures à celles mesurées directement. Les deux maxima situés à une valeur correspondant à celle du champ coercitif sont elles aussi supérieures.

La dépendance en fréquence de la valeur du champ coercitif semble, en partie, à l'origine de cette différence [11, 12]. Dans le cadre de la mesure directe de la capacité, les mesures sont effectuées avec une tension de biais, ce qui correspond à un régime quasi-statique (donc à fréquence nulle). En effectuant des mesures de polarisation dans les mêmes conditions, une valeur du champ coercitif identique est trouvée dans les deux types de manipulations [12]. La disparité dans les valeurs de capacité entre les deux expériences provient d'une différence dans la méthode de mesure. Pour la mesure de capacité, une faible tension alternative est utilisée (0,5 V), ce qui ne modifie pas la polarisation mais a pour effet, uniquement d'exciter les parois de domaines réversibles. La polarisation est modifiée seulement à partir de la tension de biais beaucoup plus importante. On distingue ainsi la partie non - rémanente et rémanente du ferroélectrique. La contribution non - rémanente correspond, au déplacement diélectrique linéaire et l'effet sous faible champ électrique est donc réversible. La contribution rémanente de la polarisation est irréversible sous faible tension. La variation de la capacité en fonction de la tension  $V_{bias}$  montre qu'il existe cependant un lien entre la capacité et la configuration des parois de domaines du matériau. Lorsque ce champ appliqué prend une valeur voisine de celle du champ coercitif, il y a une variation importante de cette configuration ce qui entraîne à une variation de la capacité.



**Figure 3 :** a) Evolution de la capacité en fonction de la tension appliquée calculée à partir du cycle en polarisation.  
b) Représentation du cycle en polarisation total et décomposition en partie linéaire et non-linéaire.

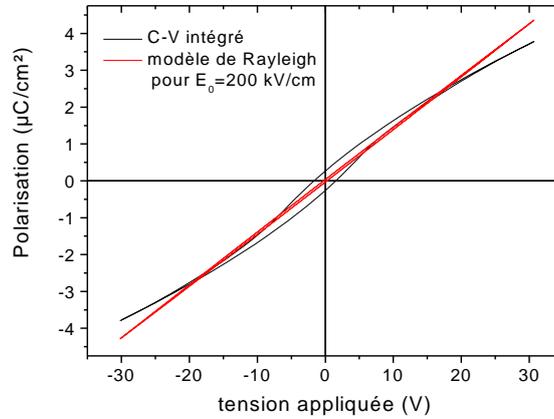
En intégrant le cycle C-V expérimental de la figure 1a (équation 4), il est possible de tracer la polarisation linéaire (en trait plein sur la figure 3b). En soustrayant celui-ci au cycle en polarisation (en pointillé sur la figure 3b), le cycle en polarisation associé à la partie non linéaire du ferroélectrique est obtenu (figure 3b en tiret). On remarque que la pente de la contribution linéaire est identique à celle de la partie à saturation du cycle total. Des résultats similaires ont déjà été exposés [10, 12] et montre que la polarisation à saturation est une polarisation non - rémanente. La pente du cycle de polarisation totale dans cette zone est due uniquement à la partie linéaire du matériau. Cette partie linéaire peut être modélisé suivant la formule semi-empirique de Rayleigh [10, 13, 14] :

$$P_{lin} = (\varepsilon_{init} + \alpha E_0)E \pm \frac{\alpha}{2}(E_0^2 - E^2) \quad (5)$$

où  $\varepsilon_{init}$  est la permittivité pour une tension alternative appliquée nulle et  $\alpha$  est le coefficient de Rayleigh coefficient intrinsèque au matériau et représentant l'influence de la partie non-linéaire.  $E_0$  est l'amplitude de la tension alternative appliquée ( $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$ ).

Dans le cas présenté,  $\alpha = 2,0 \times 10^{-16}$  F/V ainsi que  $\varepsilon_{init} = 230,7 \times 10^{-11}$  F/m. Les valeurs de  $\alpha$  et  $\varepsilon_{init}$ , qui dépendent de la fréquence [13], sont données ici pour 10 kHz afin de pouvoir comparer le cycle linéaire et celui issu du modèle de Rayleigh (figure 4). Contrairement à ce que prédit ce modèle, le cycle tracé par intégration du

cycle C-V présente une forme non parabolique. La capacité linéaire est, en fait, influencée par la configuration du matériau qui varie selon la tension de bias appliquée, notamment aux alentours du champ coercitif. De plus, si la formule de Rayleigh présente l'avantage de donner la contribution linéaire de la polarisation, elle n'est cependant applicable que pour de petits champs électriques alternatifs ( $E_0 < 0,5 E_C$  [14]). Elle ne peut donc pas rendre compte de l'évolution de  $\pm 30$  Volts due à la tension de bias du cas que nous avons traité.



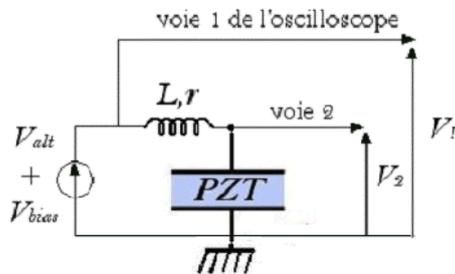
**Figure 4 :** Représentation du cycle en polarisation intégré à partir du cycle C-V expérimental et présentation du cycle de Rayleigh pour une tension  $V_{alt} = \pm 30$  Volts.

On remarque, cependant, que la pente du cycle donnée par le modèle de Rayleigh reste dans le même ordre de grandeur que celle du cycle expérimental. Cette pente apparaît, par ailleurs, identique à celle du cycle représentant la partie linéaire pour une valeur de bias  $V_{bias} = 0$  V, ce qui correspond à la tension utilisée lors des mesures des deux coefficients. Ceci montre que la mesure effectuée concerne effectivement la capacité linéaire, capacité dont le modèle de Rayleigh fait l'objet. Il apparaît que les deux coefficients de Rayleigh sont dépendants de la tension de bias. Une étude sur l'évolution de ces deux paramètres en fonction de celle-ci reste donc à réaliser afin de tenir compte de ces influences sur la capacité linéaire.

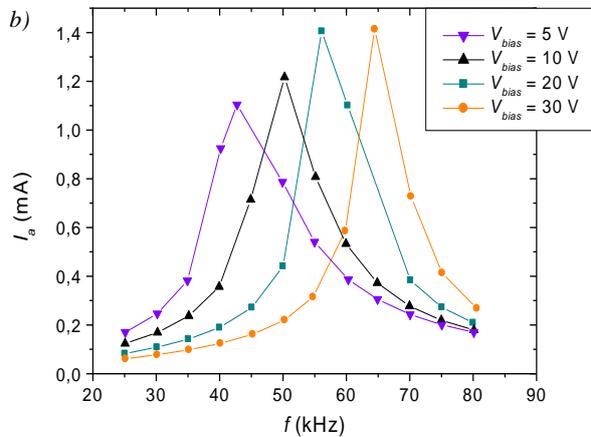
### III-3- Création d'un filtre passe-bande

Pour montrer l'utilité d'une capacité accordable, les échantillons de PZT ont été insérés dans un circuit RLC constituant ainsi un filtre passe-bande. Le schéma du montage utilisé est donné par la figure 5a. La tension  $V(t) = V_{alt} + V_{bias} = V_a \sin(\omega t) + V_{bias}$  est appliquée aux bornes du circuit pour différentes fréquences. La tension d'entrée est visualisée par la voie 1 de l'oscilloscope tandis que la voie 2 permet d'obtenir la tension aux bornes de la capacité ferroélectrique.

a)



b)



**Figure 5 :** a) Schéma du circuit RLC utilisé pour obtenir un filtre passe-bande. b) Observation du décalage du pic de résonance en fonction de la tension de bias appliquée.

L'intensité parcourant le circuit est alors déduite des oscillogrammes obtenus en dérivant la tension aux bornes du condensateur. Elle est ensuite modélisée par une fonction sinusoïdale  $I(t) = I_a \sin(\omega t - \varphi)$  qui permet d'obtenir l'amplitude  $I_a$  en fonction de la fréquence de mesure (figure 5b). Pour une fréquence égale à la fréquence de résonance, l'intensité  $I_a$  est maximale. Pour un circuit RLC, la fréquence de résonance dépend de la valeur de la capacité et de l'inductance. Lorsque la tension de bias varie, la valeur de la capacité ferroélectrique se modifie en décrivant la courbe C-V étudiée auparavant. La bande passante se décale, permettant au filtre de s'accorder sur une fréquence différente. En utilisant une inductance de 10mH, il est ainsi possible de faire varier le pic de résonance de 40kHz à 65kHz avec une bande passante de 7kHz.

#### IV- Conclusion

Ce travail effectué a été orienté vers l'étude de l'accordabilité des couches minces ferroélectriques. Dans cet objectif, nous avons élaboré des échantillons de PZT dans une géométrie condensateur plan.

Nous avons étudié l'influence des différents paramètres de mesures sur l'évolution de l'accordabilité. Nous sommes arrivés à la conclusion que la variation de la capacité était fortement dépendante de ceux-ci. Il apparaît ainsi nécessaire de travailler à une tension de bias suffisamment élevée pour atteindre la polarisation à saturation du matériau. De plus, une dépendance en fréquence a été observée et il semble nécessaire de trouver un bon compromis, lors de l'application de la tension alternative, entre l'accroissement de l'accordabilité et la minimisation des pertes. Il reste aussi à étudier systématiquement l'influence des caractéristiques des couches minces sur l'accordabilité.

Les parties linéaire et non-linéaire des propriétés du ferroélectrique ont ensuite été distinguées. Une interprétation de nos résultats par le modèle de Rayleigh a permis de conforter l'hypothèse que la variation de la capacité était la conséquence de l'état de polarisation du matériau. Cependant, nous avons également constaté que le modèle de Rayleigh n'était pas complètement adapté à nos mesures. Les deux coefficients de Rayleigh semblent, en effet, être dépendants de la tension de bias et une étude approfondie sur la variation de ces deux coefficients reste à réaliser.

Finalement, pour montrer l'intérêt de réaliser des capacités accordables à partir de matériaux ferroélectriques, nous avons inséré un condensateur ferroélectrique accordable dans un filtre passe-bande RLC afin de constituer une application simple. Le circuit ainsi constitué nous a permis de faire varier la fréquence de résonance du filtre. Des études complémentaires restent à réaliser mais cette première approche nous permet d'envisager qu'une intégration des matériaux ferroélectriques dans un système radiofréquence est possible.

#### Références :

- [1] Vorobiev A., Rundqvist P., Khamchane, K. et Gevorgian S. *Journal of Applied Physics*, **96** (8) (2004) 4642-4649
- [2] Outzourhit A., Trefny J.U., Kito T., Yasar B., Naziripour A. et Hermann A.M., *Thin Solid Films*, **259** (1995) 218-224
- [3] Guilloux-Viry M., Duclère J.R., Rousseau A., Perrin A., Fasquelle D., Carru J.C., Cattan E., Soyer C. et Rèmiens D., *Journal Applied of Physics*, **97** (2005) 114102/1-1014102/7
- [4] Kim Y., Lee D. et Park B., *Applied Physics letters*, **85** (12) (2004) 2328-2330
- [5] Tombak A., Maria J.P., Ayguavives F.T., Zin J., Stauf G.T., Kingon A.I. et Mortazawi A., *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **51** (2) (2003) 462-466
- [6] Seveno R., « Réalisation et caractérisation de couches minces ferroélectriques et antiferroélectriques de PZT », PhD thesis, Université de Nantes, (2004) France
- [7] Jiwei Z., Xi Y., Liangying Z., Bo S. et Chen H., *Journal of Crystal Growth*, **262** (2004) 341-347
- [8] Al-Shareef H.N., Dimos D., Raymond M.V. et Schartz R.W., *Journal of Electroceramics*, **1:2** (1997) 145-153
- [9] Pacaud A., « Electronique radiofréquence », *Technosup – ellipses*, Paris, (2000) ISBN 2-7298-0073-5
- [10] Bhattacharyya S., Saha S. and. Krupanidhi S.B., *Thin Solid Films*, **422** (2002) 155-160
- [11] Li J., Zhang L., Yao X. and Wang J., *Ceramics International*, **30** (2004) 1509-1512
- [12] Bolten D., Lohse O., Grossmann M. and Waser R., *Ferroelectrics*, **221** (1999) 251-257
- [13] Bhaskar S., Majumber S.B., Dobal P.S., Katiyar R.S. et Krupanidhi S.B., *Journal of Applied Physics*, **89** (2001) 5637-5643,
- [14] Boser O., *Journal of Applied Physics*, **62** (4) (1987) 1345-1348