Films minces ferroélectriques $\text{Ba}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$ par ablation laser pour applications hyperfréquences

T. Delage, C. Champeaux, A. Catherinot, J.F. Seaux¹,
V. Mdrangeas¹ et D. Cros¹

*SPCTS, UMR 6638 du CNRS, Faculté des Sciences et Techniques,
123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France*

¹ *IRCOM, UMR 6615 du CNRS, Faculté des Sciences et Techniques,
123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France*

Résumé. Les matériaux oxydes ferroélectriques semblent des candidats potentiels intéressants pour les composants d'application dans le domaine des télécommunications. Parmi les matériaux ferroélectriques, le Titanate de Baryum Strontium $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ a l'avantage d'avoir une température de transition qui varie suivant son taux x de substitution en baryum. Les films de $\text{Ba}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$ sont élaborés sur substrats monocristallins MgO par ablation laser pulsée avec un laser KrF (248 nm, durée d'impulsion 14 ns), à un taux de répétition de 10 Hz avec une fluence de 3 J/cm² sur la surface de la cible et sous une atmosphère d'oxygène de 3.10⁻¹ mbar. Les échantillons réalisés ont été étudiés en diffraction des rayons X en configuration θ -2 θ afin de déterminer l'orientation des films déposés. Les échantillons sont ensuite caractérisés dans une cavité résonante en hyperfréquence (12.5 GHz) afin de déterminer leur permittivité diélectrique. L'introduction d'une sous-couche de $\text{Ba}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$ déficitaire en oxygène permet d'obtenir des films d'épaisseur micronique possédant de bonnes caractéristiques cristallines et diélectriques.

1 INTRODUCTION

L'électronique d'aujourd'hui impose de réduire de plus en plus la taille des composants dans les télécommunications. Dans le cas des capacités, des oxydes de constante diélectrique élevée sont de bons candidats. Parmi ces matériaux, les ferroélectriques tels que le titanate de baryum strontium $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ont une constante diélectrique ϵ élevée à la température de transition. Celle ci varie suivant le taux de substitution en baryum [1]. Il est donc intéressant d'étudier le dépôt de ce matériau en films minces (typiquement d'épaisseur 0,3 à 1 μm) et d'en déterminer ses caractéristiques hyperfréquences (12.5 GHz). Le dépôt par ablation par laser (PLD) paraît être une des méthodes les plus appropriées.

2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

2.1 La préparation des cibles

Le dépôt de films minces par PLD est connu pour être très sensible aux caractéristiques des cibles utilisées. L'éjection de gouttelettes, une mauvaise stœchiométrie ou un mauvais état de surface de celle-ci sont rédhibitoires pour l'obtention de films de bonne qualité [2].

La préparation des cibles se fait par frittage en phase solide. Les poudres de BaCO_3 , TiO_2 et de SrCO_3 sont mélangées afin d'obtenir la composition choisie $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ avec $x = 2/3$. Le mélange de poudres est une première fois fritté dans un creuset en alumine à 1200 °C pendant 5 heures, puis est broyé et mélangé de manière à obtenir une poudre homogène. Cette poudre est ensuite mise en forme de pastilles de 2 centimètres de diamètre et 2 millimètres d'épaisseur avant d'être frittée une dernière fois à 1170 °C pendant 0.5 heure. Afin de maintenir la pastille en forme, un ajout est incorporé à hauteur de 5 % à la poudre avant le pastillage.

On obtient alors une pastille de $\text{Ba}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$ avec une taille de grain d'environ $1\ \mu\text{m}$ permettant l'obtention d'un dépôt de même stœchiométrie que la cible. La proportion du taux de substitution x de $2/3$ a été choisie pour avoir une température de transition du matériau et donc sa valeur maximale de permittivité ϵ , à température ambiante.

2.2 La réalisation des couches

Les films ont été réalisés par ablation laser excimère KrF (longueur d'onde $248\ \text{nm}$, durée d'impulsion de $14\ \text{ns}$, taux de répétition de $10\ \text{Hz}$). La fluence est de $3\ \text{J}/\text{cm}^2$ sur la surface de la cible. Le substrat est un monocristal d'oxyde de magnésium (MgO), orienté 100 , de paramètre de maille $4.212\ \text{\AA}$ [3]. Il présente un désaccord de maille d'environ $5.7\ \%$ avec le $\text{Ba}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$ ($a = b = 3.9724$ [3]). Avant dépôt, le substrat est nettoyé dans trois bains successifs de trichloréthylène d'acétone et d'alcool pendant 5 minutes. Il est ensuite placé dans l'enceinte ultra vide d'ablation, à $4\ \text{cm}$ de la cible. Les dépôts sont effectués sous une pression d'oxygène comprise entre 1.10^{-2} et $4.10^{-1}\ \text{mbar}$. Le substrat est chauffé à des températures allant de 500 à $800\ ^\circ\text{C}$ pendant le dépôt et est ensuite toujours refroidi sous oxygène à $250\ \text{torr}$. Le taux de dépôt est d'environ $5\ \text{\AA}$ par seconde.

2.3 Caractérisation des films

L'épaisseur des couches est déterminée à l'aide d'un profilomètre Dektak II A. La structure des films est analysée par diffraction des rayons X en montage θ - 2θ . Les caractéristiques diélectriques des films sont mesurées par une méthode de cavité résonante à $12.5\ \text{GHz}$.

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'objectif de réalisation de composants passifs hyperfréquences nous a conduit à étudier l'influence de l'épaisseur sur les caractéristiques des films.

3.1 Les échantillons de $300\ \text{nm}$

3.1.1. Etude en fonction de la température

La température optimale de croissance des films a été déterminée en réalisant une série d'échantillons dans une gamme de températures allant de $500\ ^\circ\text{C}$ à $800\ ^\circ\text{C}$. La pression d'oxygène est maintenue pour tous les films à $3.10^{-1}\ \text{mbar}$ lors du dépôt.

Figure 1 : Diffraction X de films de BST à différentes températures

Sur la Figure 1, on observe qu'à partir de $600\ ^\circ\text{C}$ la couche est cristallisée. Plus la température croît plus le film devient mono orienté, ce qui s'explique par une augmentation de la mobilité des espèces en surface, conduisant à une meilleure organisation cristallographique du matériau. Une excellente orientation des films est obtenue à $800\ ^\circ\text{C}$.

3.1.2. Etude en fonction de la pression d'oxygène

Comme pour tous les oxydes déposés en couches minces par ablation laser, la pression d'oxygène dans l'enceinte pendant le dépôt s'est révélée être un facteur déterminant pour la qualité des dépôts obtenus [10]. Les résultats en diffraction des rayons X pour une série d'échantillons où seule la pression d'oxygène a varié de 1.10^{-2} mbar à 3.10^{-1} mbar sont présentés sur la figure 2a.

Figure 2a : diffraction X de films de BST à différentes pressions d'oxygène

Figure 2b : Evolution du paramètre de maille c en fonction de la pression d'oxygène

Nous observons que, lorsque la pression d'oxygène diminue, les pics 00l de diffraction se décalent vers les petits angles, montrant une augmentation du paramètre de maille (figure 2b). La pression d'oxygène est donc bien déterminante pour les caractéristiques cristallographiques des films. Les premières couches sont très fortement influencées par le substrat et notamment par le désaccord de maille film/substrat. Une baisse de la pression d'oxygène permet aux premières couches atomiques de relâcher les contraintes en tension en ajoutant des lacunes d'oxygène VO^{3+} dans le film. Celles-ci donnent de l'élasticité à la maille de $Ba_{2/3}Sr_{1/3}TiO_3$, ce qui se traduit par une augmentation de son volume suivant ses trois axes [4] et explique le décalage des pics de diffraction vers les petits angles.

Cependant, même si l'insertion de ces lacunes d'oxygène favorise la croissance des films, elle apparaît néfaste aux propriétés diélectriques dans le domaine hyperfréquence. En effet, les mesures de permittivité donnent respectivement $\epsilon = 564$ et $\epsilon = 432$ pour des dépôts réalisés sous 3.10^{-1} mbar et 5.10^{-2} mbar d'oxygène, tous les autres paramètres de dépôts étant identiques. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la conduction ionique avec les lacunes dans le matériau [9].

3.2 Influence de l'épaisseur des films

Comme précédemment, une analyse comparative par diffraction de rayons X a été effectuée sur des échantillons d'épaisseurs différentes.

Figure 3 : diffraction X de films de BST de différentes épaisseurs

Nous observons que lorsque l'épaisseur augmente, le film a tendance à cristalliser avec plusieurs orientations. Nous avons attribué cette poly-orientation des films à l'effet conjugué des contraintes en tension à l'interface film/substrat décrites précédemment, jointes aux contraintes en compression engendrées par le refroidissement du dépôt [6]. En accord avec les résultats présentés dans les références [7,8], nous avons constaté que l'apparition de cette poly orientation lors de l'augmentation en épaisseur induit une diminution des qualités diélectriques des couches obtenues. En effet, les mesures hyperfréquences à 12.5 GHz montrent que la constante diélectrique passe d'une valeur $\epsilon = 1200$ pour un échantillon de 300 nm ($\text{PO}_2 \approx 3.10^{-1}$ mbar et une température de 800 °C) à une valeur $\epsilon = 564$ pour un échantillon de 900 nm réalisé dans les mêmes conditions. Nous avons attribué cette diminution de permittivité à l'apparition de cristallites d'orientations différentes qui tendent à s'opposer les unes aux autres, ainsi qu'à celle de joints de grains engendrant des courants de fuite plus importants dans la couche.

3.3. Obtention de films mono-orientés de forte épaisseur

Une première solution, souvent envisagée, consiste à déposer une sous couche d'adaptation constituée d'un autre matériau tel que YSZ [5]. Dans la mesure où nous avons montré qu'une diminution de la pression d'oxygène induit une limitation des contraintes liées au désaccord de maille film/substrat, il nous est apparu intéressant de tenter d'insérer une couche de $\text{Ba}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$ déposée à faible pression (5.10^{-2} mbar) puis de réaliser un dépôt de $\text{Ba}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$ à pression élevée ($\approx 3.10^{-1}$ mbar).

En terme de structure cristalline nous avons obtenu des multicouches mono orientés 001. A titre d'exemple, pour un échantillon de $\text{Ba}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$ d'épaisseur totale 900 nm (25 nm déposés à 5.10^{-2} mbar suivis de 875 nm déposés à 3.10^{-1} mbar), la constante diélectrique mesurée à 12,5 GHz est de 1114. Cette valeur est à comparer à $\epsilon = 500$ à 10 GHz obtenu par Kim et al. [4] pour des films de $\text{Ba}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$ de 300 nm seulement.

4 CONCLUSION

Les conditions nécessaires à la réalisation de films ferroélectriques $\text{Ba}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$ mono orientés 001 de 300 nm par ablation laser ont été déterminées. Pour les applications dans le domaine hyperfréquence, la principale difficulté est de conserver l'orientation cristallographique pour des épaisseurs élevées. En effet, nous avons montré que l'accroissement du désordre cristallographique avec l'épaisseur du film entraîne une diminution de la permittivité des films. Les contraintes induites à l'interface par le désaccord de maille jouent un rôle déterminant, elles peuvent être en partie relaxées par l'introduction de lacunes en oxygène. Le dépôt d'une sous couche de BST à faible pression d'oxygène permet une adaptation du paramètre de maille entre le substrat et une couche déposée à pression plus élevée, l'ensemble possédant une constante diélectrique très élevée.

Références

- [1] L.Davis, L.G.Rubin, J. Appl. Phys. 24, (1953) 1194
- [2] T.P.O'Brien, J.F. Lawler, Mat. Sci. Eng. B 13 (1992) 9
- [3] Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card N°. 89-0274 for BSTO (67:33) and N°.45-946 for MgO
- [4] W.J. Kim, W. Chang, Appl. Phys. Lett. **76** (9), (2000) 1185-1187
- [5] Sungjin Jun, Young Sung Kim, Appl. Phys. Lett. **78** (17), (2000) 2542-2544
- [6] J.S. Horwitz, W.Chang, Journal of electroceramics **4**, (2000) 357-363
- [7] R.A.Roy, K.F.Hetzold, Mat. Res. Soc. Proc. **200**, (1990) 141
- [8] N.J.Wu, H.Lin, Physica C **232**, (1994) 151-157
- [9] S.Zafar, R.E.Jones, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 175
- [10] L.A.Knauss, J.M.Pond, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 25