



**HAL**  
open science

# Nouvelle génération de capacités intégrées : influence des matériaux sur les performances diélectriques des capacités en couches minces

Delphin Levasseur

## ► To cite this version:

Delphin Levasseur. Nouvelle génération de capacités intégrées : influence des matériaux sur les performances diélectriques des capacités en couches minces. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14921 . tel-01236620

**HAL Id: tel-01236620**

**<https://theses.hal.science/tel-01236620>**

Submitted on 2 Dec 2015

**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.

# THÈSE

PRÉSENTÉE À

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Delphin LEVASSEUR**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

## **Nouvelle génération de capacités intégrées : influence des matériaux sur les performances diélectriques des capacités en couches minces**

Soutenue le 26 novembre 2013

Après avis de :

<b>Mme DUBOURDIEU Catherine</b>	Directeur de Recherche – INL Lyon	Rapporteur
<b>Mme GUILLOUX-VIRY Maryline</b>	Professeur – Université de Rennes 1	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

<b>M. GUNDEL Hartmut</b>	Professeur – Université de Nantes	Président
<b>Mme DUBOURDIEU Catherine</b>	Directeur de Recherche – INL Lyon	Rapporteur
<b>Mme GUILLOUX-VIRY Maryline</b>	Professeur – Université de Rennes 1	Rapporteur
<b>M. MAUVY Fabrice</b>	Professeur – Université Bordeaux 1	Examineur
<b>M. BOUYSSOU Emilien</b>	Ingénieur STMicroelectronics Tours	Examineur
<b>Mme PAYAN Sandrine</b>	Maître de Conférence – Université Bordeaux 1	Directrice de thèse
<b>M. MAGLIONE Mario</b>	Directeur de recherche – ICMCB Bordeaux	Directeur de thèse
<b>M. GUEGAN Guillaume</b>	Ingénieur STMicroelectronics Tours	Directeur de thèse

-2013-



# Remerciements

De nombreuses personnes ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, je tiens à les remercier au travers de ces quelques lignes.

Je voudrais avant tout remercier Catherine Dubourdieu, Directeur de recherche à l'INL de Lyon et Maryline Guilloux-Viry, Professeur à l'Université de Rennes 1, d'avoir accepté de juger ce travail de thèse. Un grand merci également à Hartmut Gundel, Professeur à l'Université de Nantes, pour avoir présidé le jury, ainsi qu'à Fabrice Mauvy, Professeur à l'Université de Bordeaux 1 et Emilien Bouyssou, Ingénieur STMicroelectronics Tours pour avoir participé au jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Claude Delmas, Directeur de l'ICMCB lors de mon arrivée au laboratoire, de m'avoir accepté au sein de son établissement, ainsi qu'à Patrick Galloy, Directeur du Site de Tours de la société STMicroelectronics, pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans son entreprise.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers mes directeurs de thèse, Sandrine Payan et Mario Maglione à l'ICMCB et Guillaume Guegan à STMicroelectronics. Vous étiez tous les trois parfaitement complémentaires et vous m'avez énormément apporté durant ma thèse.

Merci Sandrine pour m'avoir fait confiance tout au long de ces trois années. Tu as su me soutenir et me conseiller dans les moments de doute, m'aiguiller avec beaucoup de discernement et me donner les moyens de mener à bien ce projet de recherche.

Mario, tu as su me transmettre ta passion pour la ferroélectricité. Je garderai en mémoire les discussions que j'ai eues avec toi, où j'arrivais avec de nombreuses questions et beaucoup de confusion, et je ressortais avec plein d'idées et un sentiment de limpidité.

Guillaume, merci pour ta confiance, tu as su me guider et me soutenir tout au long de la thèse. Ce fut un grand plaisir de travailler avec toi, d'un point de vue professionnel et humain. Je n'oublierai pas toutes mes missions à Tours et nos nombreuses discussions extra-professionnelles.

J'espère avoir de nouveau l'occasion de collaborer avec vous trois par la suite.

Je voudrais également remercier deux personnes à qui je dois beaucoup pour ce travail. Un grand merci à Anthony Rousseau, post-doc à l'ICMCB, qui m'a formé sur de nombreuses manip à mes débuts, et donné de précieux conseils avec une grande lucidité tout au long des trois années de thèse. Merci à Emilien Bouyssou, qui a pu me faire partager sa grande

expérience sur les mesures de courants de fuite et sur les mécanismes de conduction lors de discussions très constructives, avec toujours beaucoup d'enthousiasme.

Ce travail de thèse n'aurait pu être réalisé sans différentes collaborations scientifiques. Je voudrais donc exprimer toute ma gratitude envers les personnes du LAAS qui ont participé aux mesures radiofréquences, dans le cadre du projet ANR ABSYS 2 : Heba El Shaarawi, Sébastien Pacchini, Pierre-François Calmon et particulièrement Rosa De Paolis et Fabio Coccetti. Je leur suis reconnaissant pour tout le travail et le temps passé pour préparer les échantillons, pour les mesures et leur exploitation.

Je remercie également Christine Labrugère et Michel Lahaye, du CeCaMA, respectivement pour les analyses par XPS, et les analyses par spectroscopie Auger et spectroscopie dispersive en longueur d'onde, ainsi que pour l'accès à l'AFM.

Merci de même à Frédéric Adamietz de l'ISM pour m'avoir aidé sur les mesures d'ellipsométrie.

Je suis également très reconnaissant envers Romain Métivier et Pierre Ginestet, stagiaires IUT (Département MP et Licence Pro CRED), qui ont apporté une contribution importante à ce travail sur la partie céramique, et avec qui ce fut un plaisir de travailler.

Je voudrais remercier tous les membres (et ex-membres) de l'équipe des matériaux ferroélectriques, et particulièrement Catherine Elissalde qui a pu m'aider pour la réalisation des céramiques, ainsi que Michaël Josse, Annie Simon, Dominique Michau, U-Chan Chung Seu, Romain Bodeux, et également Sébastien Fourcade, Fabrice Mauvy du groupe 1 qui ont pu contribuer à certains points de ma thèse.

Je souhaite vivement remercier les membres des services communs et centres de ressources de l'ICMCB, notamment Eric Lebraud et Stanislav Pechev de la DRX, Lionel Teule-Gay du service couches-minces, Dominique Denux des analyses thermiques, Rodolphe Decourt et Alain Larroche pour leur aide en électronique et Bertrand Guillaume de l'atelier. Je tiens à remercier également Stéphane Toulin de la bibliothèque, Carole Malburet du service mission, Christine Sanz et Gérard Lebreton du service gestion, ainsi que le personnel du service informatique et de l'infrastructure.

J'adresse mes sincères remerciements aux personnes d'STMicroelectronics ayant contribué à mes travaux, et particulièrement Céline Bondoux pour avoir participé aux dépôts des couches minces et Yohan Buvat pour m'avoir aidé sur les caractérisations électriques. Je souhaite remercier aussi tous les membres de la R&D avancée, pour leur super accueil à chacune de mes venues : Jean-Christophe Houdbert, Abdel Zaid, Sophie Ngo, Delphine Guy-Bouyssou, Fabien Pierre, Marina Proust et Eric Vigouroux ainsi que les membres de la WLR.

Ces trois années m'ont également permis de faire de très belles rencontres. Je commencerai par Pierre avec qui j'ai partagé mon bureau pendant trois ans et passé de très bon moments, qu'ils soient drôles, musicaux, sportifs ou absurdes, tout se résume en un mot : « Ouss » !

Marjorie et Anthony, Anand et Quentin pour tous les très bons moments partagés en manip, au café et en dehors ainsi que Romain, David, Feres, Ahmad et les différents non permanents du groupe. Je pense également à Thomas, Seb, Matthieu, Solange, Baptiste, Filou, Philippe, Lionel et Sonia. Je n'oublierai pas les Tourangeaux qui ont su m'accueillir comme il se doit lors de mes séjours à ST : Hanh, Laurent, Dimitri, Sophie, Marianne, Yohan, Soline, Marie, Séverin et Robin.

Que ceux que j'oublie me pardonnent, ce fut trois merveilleuses années passées en votre compagnie.

Je souhaiterais enfin remercier ma famille et mes amis proches pour leur soutien et leur confiance depuis toutes ces années. Le mot de la fin sera pour celle avec qui je partage ma vie et qui m'a soutenu, conseillé, encouragé pendant ces trois années de thèse, merci Laura.



# Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 – Etude bibliographique.....</b>	<b>5</b>
<b>I. Etat de l’art sur les condensateurs accordables .....</b>	<b>6</b>
I.A. Concepts de base et spécifications.....	6
I.B. Semi-conducteurs .....	8
I.C. MEMS.....	11
I.D. Ferroélectriques.....	12
I.E. Conclusion.....	14
<b>II. Propriétés diélectriques des matériaux ferroélectriques .....</b>	<b>15</b>
II.A. La ferroélectricité .....	15
II.B. Propriétés diélectriques et non linéarité .....	17
II.B.1) Mécanismes de polarisation.....	17
II.B.2) Permittivité.....	18
II.B.3) Réponse en fréquence.....	19
II.B.4) Non-linéarité.....	20
II.B.5) Pertes diélectriques .....	21
II.C. La ferroélectricité dans le BaTiO <sub>3</sub> .....	22
II.C.1) Structure pérovskite .....	23
II.C.1) Transitions de phase .....	23
II.D. Titanate de Baryum Strontium.....	25
II.E. Conclusion.....	26
<b>III. Intégration du BST en couche mince .....</b>	<b>27</b>
III.A. Introduction .....	27
III.B. Techniques de dépôts.....	27
III.B.1) Méthodes de dépôt physiques.....	27

III.B.2) Méthodes de dépôt chimiques .....	29
III.C. Choix du substrat.....	30
III.D. Dégradation des propriétés.....	31
III.D.1) Permittivité et accordabilité .....	31
III.D.2) Pertes diélectriques .....	35
III.D.3) Courants de fuite.....	36
III.E. Conclusion.....	40
<b>IV. Stratégie pour améliorer les propriétés .....</b>	<b>41</b>
IV.A. Etat de l'art.....	41
IV.A.1) Ajout d'un matériau diélectrique à faibles pertes.....	41
IV.A.2) Couche d'interface .....	42
IV.A.3) Pressions partielle d'oxygène .....	43
IV.A.4) Dopage cationique .....	44
IV.B. Le dopage : discussion .....	45
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>46</b>
<b>Chapitre 2 – Optimisation des couches minces de <math>Ba_xSr_{1-x}TiO_3</math>.....</b>	<b>49</b>
<b>I. Présentation de l'étude.....</b>	<b>50</b>
<b>II. Propriétés physico-chimiques.....</b>	<b>52</b>
II.A. Analyses structurales.....	52
II.A.1) Technique de Diffraction des Rayons X (DRX) .....	52
II.A.2) Résultats expérimentaux et discussion .....	53
II.B. Analyses microstructurales .....	54
II.B.1) Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	54
II.B.2) Résultats expérimentaux.....	56
II.C. Analyses chimiques.....	58
II.C.1) Principe de la spectroscopie dispersive en longueur d'onde.....	58
II.C.2) Résultats expérimentaux.....	59
II.D. Discussion.....	59
<b>III. Propriétés fonctionnelles .....</b>	<b>61</b>
III.A. Propriétés diélectriques .....	61
III.A.1) Principe de la mesure .....	61
III.A.2) Propriétés diélectriques en fonction de la température .....	62

III.A.3) Propriétés diélectriques sous champ électrique.....	65
III.A.1) Discussion.....	68
III.B. Propriétés électriques .....	69
III.B.1) Problématique de la mesure de courants de fuite .....	69
III.B.2) Résultats expérimentaux.....	71
III.C. Propriétés optiques.....	72
III.C.1) Principe de l'ellipsométrie spectroscopique .....	72
III.C.1) Résultats expérimentaux.....	75
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>77</b>
<b>Chapitre 3 – Etude du dopage Mn du <math>Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3</math> : de la céramique à la couche mince .....</b>	<b>79</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>80</b>
<b>II. Etude des céramiques de BST70 dopé Mn .....</b>	<b>81</b>
II.A. Préparation des céramiques.....	81
II.B. Propriétés physico-chimiques .....	82
II.B.1) Analyses structurales.....	82
II.B.2) Analyses microstructurales .....	83
II.B.3) Analyses de la composition chimique.....	86
II.C. Propriétés diélectriques .....	87
II.D. Conclusion.....	89
<b>III. Etude des couches minces de BST70 dopé Mn.....</b>	<b>90</b>
III.A. Propriétés physico-chimiques .....	90
III.A.1) Analyses structurales.....	90
III.A.2) Analyses microstructurales .....	91
III.A.3) Analyses de la composition chimique.....	92
III.A.4) Analyses de la structure électronique .....	93
III.B. Propriétés physiques .....	96
III.B.1) Propriétés diélectriques .....	96
III.B.2) Propriétés électriques.....	101
III.C. Discussion.....	110
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>114</b>

**Chapitre 4 – Etude du dopage Cu du  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$  : de la céramique à la couche mince ..... 117**

<b>I. Introduction .....</b>	<b>118</b>
<b>II. Etude des céramiques de BST70 dopé Cu .....</b>	<b>120</b>
II.A. Préparation des céramiques.....	120
II.B. Propriétés physico-chimiques .....	120
II.B.1) Analyses structurales.....	120
II.B.2) Analyses microstructurales .....	122
II.B.3) Analyses de la composition chimique.....	124
II.C. Mesures diélectriques .....	126
II.D. Conclusion.....	127
<b>III. Etude des couches minces de BST70 dopé Cu .....</b>	<b>129</b>
III.A. Propriétés physico-chimiques .....	129
III.A.1) Analyses structurales.....	129
III.A.2) Analyses microstructurales .....	130
III.A.3) Analyses de la composition chimique.....	131
III.A.4) Analyses de la structure électronique .....	132
III.B. Propriétés physiques.....	135
III.B.1) Propriétés diélectriques .....	135
III.B.2) Propriétés électriques.....	138
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>143</b>

**Chapitre 5 – Etude du codopage Mn et Cu du  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$  en couche mince..... 145**

<b>I. Introduction .....</b>	<b>146</b>
<b>II. Etude du codopage homogène et hétérogène.....</b>	<b>147</b>
II.A. Dépôt de couches minces homogènes et hétérogènes .....	147
II.B. Propriétés physico-chimiques .....	149
II.B.1) Analyses structurales.....	149
II.B.2) Analyses microstructurales .....	150
II.C. Propriétés physiques.....	151
II.C.1) Propriétés diélectriques .....	151
II.C.2) Propriétés électriques .....	154

---

III. Discussion et perspectives.....	156
IV. Conclusion.....	158
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>159</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>163</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>177</b>
Annexe 1 : Description des condensateurs intégrés à STMicroelectronics .....	178
Annexe 2 : Principe du Microscope à Force Atomique (AFM).....	179
Annexe 3 : Principe de la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).....	180
<b>Glossaire .....</b>	<b>181</b>



# Introduction

Les premières décennies après leur découverte par Valasek en 1920 [1], les matériaux ferroélectriques ne représentaient qu'une curiosité pour la communauté scientifique. Seuls quelques pionniers s'intéressaient alors à ces matériaux, encore peu stables, présentant une hystérésis de leur polarisation sous l'effet d'un champ électrique [2]. Un premier essor a eu lieu à partir des années 1940, avec la découverte du  $\text{BaTiO}_3$ , puis de nombreux nouveaux matériaux ferroélectriques. Cette période majeure a laissé entrevoir un fort intérêt pour des applications industrielles. Durant les vingt-cinq dernières années, des avancées capitales ont été réalisées dans la compréhension de ces matériaux, tant sur le plan théorique qu'expérimental. L'apparition des premières couches minces ferroélectriques dans les années 1980, et leur intégration dans les puces électroniques ont permis à ces matériaux de faire leur entrée dans l'industrie du semi-conducteur. Des recherches intensives furent alors menées, et de nouvelles applications virent le jour dans la microélectronique [3], telles que des mémoires ferroélectriques FeRAM, des capteurs de température, des oxydes de grilles de transistors, ou récemment des dispositifs reconfigurables hyperfréquences pour le marché des télécommunications.

Les systèmes de communication sans fil actuels fonctionnent en effet dans le domaine des hyperfréquences. Ces dernières années, la multiplication des fonctionnalités proposées dans un téléphone portable, telles que la 3G, le Bluetooth, le GPS, le Wifi, n'a cessé d'augmenter la plage de fréquence des antennes et leur complexité. Pour assurer leur efficacité, les téléphones doivent inclure des circuits d'adaptation dynamique de l'impédance des antennes. L'une des méthodes permettant de réaliser de tels dispositifs, est l'intégration de condensateurs radiofréquences à capacité variable, dits condensateurs accordables RF [4].

Les matériaux ferroélectriques possèdent une très forte permittivité diélectrique, qui varie fortement sous l'effet d'un champ électrique. Ils représentent donc une solution idéale pour réaliser des condensateurs accordables, contrôlables à l'aide d'une tension. Cependant, leur intégration dans les composants électroniques de taille micrométrique, nécessite de les déposer sous forme de couche mince. Cette réduction d'échelle a pour conséquence de dégrader la réponse diélectrique du matériau, en réduisant son accordabilité et en augmentant les pertes diélectriques et les courants de fuite, néfastes pour l'application. L'intégration de ces capacités accordables RF reste donc à ce jour un challenge technologique, auquel participent de nombreux laboratoires de recherche et entreprises, dont la société STMicroelectronics.

Pour parvenir à l'industrialisation de ces composants et atteindre les performances radiofréquences requises, un effort simultané est nécessaire pour développer des matériaux innovants, et de nouveaux procédés d'intégration. C'est pourquoi, STMicroelectronics collabore depuis plusieurs années avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), une unité propre de recherche du CNRS, spécialisée dans les matériaux, et notamment les oxydes ferroélectriques. Cette association est soutenue par l'Agence Nationale de Recherche, dans le cadre d'un projet avec le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes de Toulouse (LAAS - UPR CNRS), spécialisé dans les mesures

radiofréquences. C'est dans ce contexte industriel de développement d'une nouvelle génération de condensateurs accordables intégrés, en partenariat avec l'ICMCB, que s'inscrit ce travail de thèse.

Le matériau étudié dans ce travail est le titanate de baryum et strontium  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST). Le potentiel de cette solution solide n'est plus à démontrer, comme l'attestent de nombreuses publications [5, 6] et thèses à ce sujet [7, 8, 9]. Il est en effet possible d'ajuster ses propriétés en faisant varier sa composition chimique  $x$ , et ainsi d'obtenir une très forte accordabilité ou de minimiser les pertes diélectriques. Néanmoins, les performances idéales du matériau sous forme massive sont dégradées lors de sa mise sous forme de couche mince. Malgré tous les progrès réalisés à ce jour, ce problème reste un frein à l'industrialisation de ce matériau pour des dispositifs agiles. L'enjeu industriel principal est de réussir à développer un composant avec une accordabilité RF élevée, de faibles pertes diélectriques RF et de faibles courants de fuites. Ce travail de thèse porte donc sur la compréhension des mécanismes de dégradation des propriétés diélectriques et électriques, afin de proposer des solutions innovantes pour améliorer les performances du matériau et atteindre les spécifications techniques.

Ce mémoire est articulé en cinq chapitres.

Le **premier chapitre**, consacré à l'introduction générale du sujet, est divisé en quatre sections. Dans un premier temps, les principales technologies permettant de réaliser des condensateurs accordables intégrés seront présentées, afin de montrer l'intérêt particulier que représentent parmi elles les matériaux ferroélectriques. Les principales notions essentielles à la compréhension du manuscrit seront ensuite expliquées dans la deuxième section, avant de discuter le choix du matériau  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  et de décrire ses propriétés générales. La troisième section exposera la problématique d'intégration de ce matériau en couches minces, et le choix de la méthode de dépôt par voie sol-gel. Puis, une importance particulière sera portée sur l'impact de la miniaturisation sur ses propriétés diélectriques et électriques. Enfin, une dernière partie présentera un état de l'art sur les stratégies envisageables pour améliorer les propriétés dégradées du matériau, afin de conserver une accordabilité élevée tout en diminuant les pertes diélectriques et les courants de fuites.

Dans un **deuxième chapitre**, une première étude systématique de la composition et de la température de recuit de couches minces de BST sera présentée afin d'optimiser les propriétés diélectriques des films. Les différentes techniques expérimentales utilisées systématiquement pour caractériser les échantillons seront également détaillées. Le lien étroit entre la composition et les propriétés physiques des films sera ainsi mis en évidence, et nous permettra de fixer la composition et la température de recuit idéale pour le reste de l'étude.

Le **troisième** et le **quatrième chapitre** seront tous deux consacrés à l'étude d'une première solution envisagée pour améliorer les propriétés du BST, le dopage simple du matériau.

Dans un premier temps, le **troisième chapitre** s'intéressera au cas du dopage Mn en substitution du Ti. Cette méthode permet de compenser les charges libres pour diminuer les pertes diélectriques et les courants de fuite des condensateurs. Afin de discriminer l'effet du dopage de l'effet de l'intégration en couche mince, l'étude sera réalisée sur des céramiques puis sur des films synthétisés à partir des mêmes solutions de départ. Cette démarche complète, allant du matériau massif jusqu'aux propriétés de l'application, nous permettra d'obtenir une compréhension approfondie des mécanismes induits par ce dopage sur les propriétés du matériau. Dans un second temps, le **quatrième chapitre** exposera une étude similaire sur un type de dopage différent, l'ajout de Cu au BST. A nouveau, ce travail porte sur des céramiques et des couches minces issues des mêmes solutions, et suit la même démarche expérimentale. En revanche, nous verrons que ce dopant apporte des points d'amélioration différents, complémentaires du dopage Mn.

Le **cinquième chapitre** clôture ce manuscrit, en explorant le codopage Mn et Cu du matériau. Après une discussion sur la stratégie à adopter pour conserver les atouts des deux dopants, une architecture originale de couches minces de BST codopé sera présentée. Cette structure offre en effet la possibilité de diminuer fortement les courants de fuites et les pertes diélectriques des condensateurs intégrés, tout en conservant une forte accordabilité aux radiofréquences, en bon accord avec le cahier des charges industriel.

# Chapitre 1 – Etude bibliographique

<b>I. Etat de l'art sur les condensateurs accordables .....</b>	<b>6</b>
I.A. Concepts de base et spécifications.....	6
I.B. Semi-conducteurs .....	8
I.C. MEMS.....	11
I.D. Ferroélectriques.....	12
I.E. Conclusions.....	14
<b>II. Propriétés diélectriques des matériaux ferroélectriques .....</b>	<b>15</b>
II.A. La ferroélectricité .....	15
II.B. Propriétés diélectriques et non linéarité .....	17
II.C. La ferroélectricité dans le BaTiO <sub>3</sub> .....	22
II.D. Titanate de Baryum Strontium.....	25
II.E. Conclusions.....	26
<b>III. Intégration du BST en couche mince .....</b>	<b>27</b>
III.A. Introduction .....	27
III.B. Techniques dépôts.....	27
III.C. Choix du substrat.....	30
III.D. Dégradation des propriétés.....	31
III.E. Conclusions.....	40
<b>IV. Stratégie pour améliorer les propriétés .....</b>	<b>41</b>
IV.A. Etat de l'art.....	41
IV.B. Le dopage : discussion .....	45
<b>V. Conclusions .....</b>	<b>46</b>

## I. Etat de l'art sur les condensateurs accordables

Les systèmes de communication et d'information sans fil actuels sont amplement basés sur des technologies hyperfréquences. Avec la rapidité des progrès dans le secteur des nouvelles technologies et les problématiques sociétales, ces systèmes doivent être performants, multifonctionnels, connectés et à bas coup. Les téléphones portables illustrent pleinement cette tendance, incluant désormais de nouvelles fonctionnalités telles qu'Internet, le GPS, la télévision. Les réseaux et la bande passante, définie comme la quantité d'informations pouvant transiter sur une liaison donnée, ne cessent d'évoluer pour répondre à la demande. La complexité des antennes augmente donc pour que ces systèmes communiquent efficacement. Cependant, les signaux RF doivent être couplés efficacement à l'antenne et toute puissance réfléchiée doit être minimisée et ceci dans un encombrement sans cesse plus réduit.

Pour subvenir à ces exigences, les téléphones doivent inclure des circuits d'adaptation dynamique de l'impédance des antennes. Différentes technologies existent pour développer de tels dispositifs accordables, et notamment l'utilisation de condensateurs à capacité variable appelés varactor. Cette section expose les trois grandes méthodes pouvant être utilisées pour réaliser des varactors RF intégrés répondant au mieux au cahier des charges.

### I.A. Concepts de base et spécifications

Pour comprendre le fonctionnement des différents types de varactors intégrés, il faut dans un premier temps revenir sur la définition d'un condensateur. L'exemple le plus simple consiste en un empilement électrode/isolant/électrode, appelé condensateur plan, tel qu'illustré en Figure 1.1. Dans le cas d'un condensateur intégré dans un circuit, celui-ci repose sur un substrat. Le condensateur est défini par sa valeur de la capacité  $C$  :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{S}{e} \quad (1.1)$$

Où  $\varepsilon_0$  correspond à la permittivité diélectrique du vide,  $\varepsilon$  et  $e$  respectivement à la permittivité et l'épaisseur de l'isolant, et  $S$  à la surface en vis-à-vis des électrodes.

La réalisation d'un condensateur accordable, pour lequel on peut contrôler la valeur de la capacité, va donc être possible en modifiant soit la géométrie du condensateur, soit la permittivité du matériau isolant, au moyen d'une tension. L'accordabilité est alors définie comme la variation relative de la valeur de capacité à une tension donnée :

$$Acc. (\%) = \frac{C(0) - C(V)}{C(0)} \quad (1.2)$$

où  $C(0)$  correspond à la valeur de capacité initiale, et  $C(V)$  la capacité pour une tension donnée  $V$ .

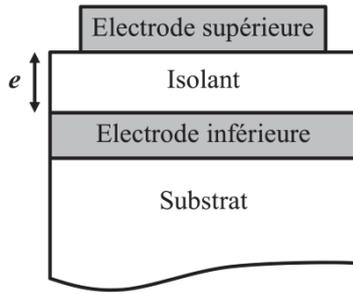


Figure 1.1 : Schéma d'une vue en coupe d'un condensateur plan.

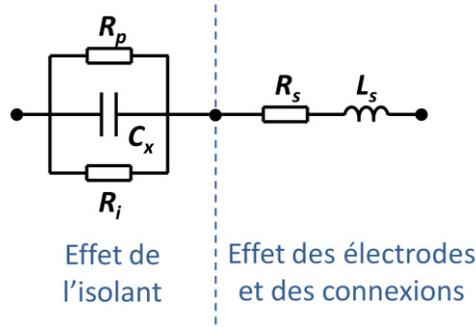


Figure 1.2 : Schéma équivalent d'un condensateur réel.

- $C_x$  : capacité pure
- $R_p$  : résistance parallèle
- $R_i$  : résistance isolement
- $R_s$  : résistance série
- $L_s$  : inductance

Dans le cas d'un condensateur réel, l'application d'une tension alternative va cependant affecter la résistance du condensateur, dû à l'existence de pertes. Les pertes regroupent les pertes d'énergie électrique de toutes origines qui se produisent en cours d'utilisation. Elles proviennent d'une part de la résistance des armatures et des connexions, et d'autre part de l'isolant lui-même, de sa résistance électrique et des interfaces avec les électrodes. La valeur de cette résistance doit être maximale pour obtenir des performances optimales à haute fréquence. Un schéma équivalent du condensateur réel peut être tracé pour prendre en compte ces paramètres, comme le montre la Figure 1.2. La résistance parallèle  $R_p$  correspond aux charges localisées de l'isolant, et la résistance d'isolement  $R_i$  représente les charges libres.  $R_i$  trouve donc son origine dans les défauts de l'isolant, qui entraînent une certaine conductivité électrique [10].

L'impédance complexe  $\bar{Z}$  du système, soumis à une tension alternative, peut alors s'écrire :

$$\bar{Z} = R + jX \tag{1.3}$$

Avec  $R$  la résistance placée en parallèle du condensateur et  $X$  la réactance. Les pertes peuvent être exprimées par :

$$\tan\delta = \frac{X}{R} = \frac{1}{RC\omega} \tag{1.4}$$

En se référant au schéma de la Figure 1.2, les pertes peuvent être considérées comme la somme d'une contribution sous champ électrique continu (DC) et d'une contribution sous champ alternatif (AC) [10] :

$$\tan\delta = \text{pertes}_{DC} + \text{pertes}_{AC} \tag{1.5}$$

$$\tan\delta = \frac{(R_s + R_p)}{\left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)} \tag{1.6}$$

Dans le domaine des hautes fréquences, le facteur de qualité (facteur Q) est utilisé, représentant le rapport de l'énergie stockée à l'énergie dissipée. :

$$Q = 1/\tan\delta \tag{1.7}$$

Le facteur Q va être un paramètre important pour comparer les différents dispositifs permettant de réaliser des condensateurs accordables RF.

Ces différents paramètres sont repris par un cahier des charges du composant, dont les spécifications ont été rassemblées dans le tableau suivant.

Paramètre	Unité	Minimum	Maximum
Plage de fonctionnement en tension	V	2	20
Plage de fonctionnement en fréquence	GHz	0,8	2,4
Plage de fonctionnement en température	°C	-35	85
Accordabilité *		75%	--
Pertes diélectriques *	%	--	1
Densité de courant de fuite *	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	--	10
Facteur qualité @ 0,8 GHz *		70	--
Facteur qualité @ 2.4 GHz *		60	--
Variation de permittivité en température *	%	-10	10
Variation d'accordabilité en température *	%	-10	10
Intégrabilité : épaisseur	nm	100	300

**Tableau 1.1 : Cahier des charges STMicroelectronics du condensateur accordable, à Janvier 2011 (\* sur les plages de fonctionnement définies en début de tableau).**

Dans la suite, trois types de technologies sont présentés, utilisant des mécanismes de contrôle de la capacité différents, les matériaux semi-conducteurs, les MEMS (MicroElectroMechanical System) ainsi que les matériaux ferroélectriques.

### **I.B. Semi-conducteurs**

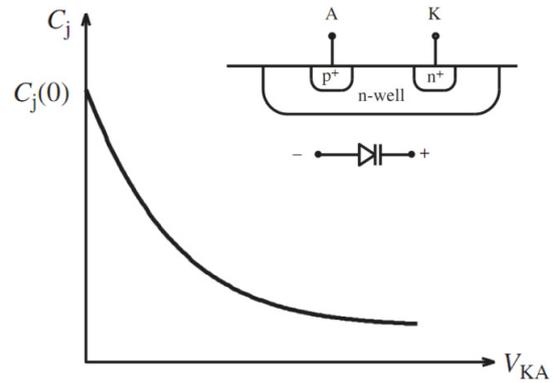
Il existe différents types de varactors semi-conducteurs, mais la classe la plus utilisée est basée sur la jonction  $p-n$  polarisée en inverse.

La jonction  $p-n$  est la zone d'interface entre une région d'un semi-conducteur type  $n$ , c'est à dire une zone dopée par des donneurs d'électrons, et une zone type  $p$ , par des accepteurs d'électrons. Dans le type  $p$ , les porteurs de charge positive sont appelés des trous. Au niveau de la jonction, en l'absence d'un champ électrique, les électrons et les trous interagissent et forment une zone de charges d'espace [11]. Ainsi, les potentiels chimiques s'égalisent, formant une structure de bandes caractéristique, avec une barrière de potentiel entre les deux zones. L'application d'une tension de polarisation inverse, soit une tension négative, permet d'augmenter la barrière de potentiel, alors qu'une tension de polarisation directe permet de diminuer la barrière de potentiel. C'est le principe de fonctionnement d'une diode. Ce phénomène permet donc de contrôler, avec une tension, la densité de charge dans la zone de charge d'espace, ainsi que son épaisseur.

Lorsque l'on augmente la tension de polarisation négative, la largeur de la charge d'espace augmente, faisant évoluer la capacité de transition de la jonction suivant l'équation [12] :

$$C_j(V) = C_j(0) \left(1 - \frac{V}{\varphi_B}\right)^{-m} \quad (1.8)$$

où  $C_j(0)$  est la valeur de la capacité à 0V,  $\varphi_B$  est le potentiel de jonction et  $m$  le coefficient de gradient de la jonction dont la valeur varie de 1/3 à 1/2 suivant le profil de dopage. Un schéma de la vue en coupe d'un varactor à jonction  $p-n$ , ainsi que sa courbe typique décrite par l'équation (1.8) sont présentés en Figure 1.3. Cependant, ce type de varactor requiert de fortes tensions de contrôle, pour des variations de capacité limitées [13].



**Figure 1.3 : Schéma d'une vue en coupe d'un varactor à jonction  $p-n$  et sa courbe typique de variation de la capacité en fonction de la tension de contrôle [12].**

L'association de deux jonctions  $p-n$ , reliées par un condensateur métal-oxyde-semi-conducteur (MOS) forme un transistor CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). L'empilement MOS correspond à la superposition de la grille métallique du transistor, à l'oxyde de grille et au semi-conducteur comme le montre la Figure 1.4 (a). Due à la nature du diagramme de bandes du système, une zone de charge d'espace va se créer à l'interface oxyde/semi-conducteur, où des charges positives ou négatives vont venir s'accumuler suivant la polarité de la tension  $V_G$  appliquée à la grille [14]. Deux capacités en série sont donc mises en jeu,  $C_{ox}$  la capacité de l'oxyde qui est fixe, et  $C_{sc}$  la capacité du semi-conducteur qui varie en fonction de la tension.

Dans le cas d'un MOS idéal, si on considère un semi-conducteur dopé  $p$  formant donc un transistor pMOS, la capacité totale évolue en fonction de la tension de grille tel que le montre la Figure 1.4 (b). Lorsqu'une tension de grille négative est appliquée, des charges positives vont s'accumuler à l'interface oxyde/semi-conducteur. Cette couche se comporte alors comme une électrode, et la capacité totale est égale à celle de l'oxyde, c'est le régime d'accumulation.

Lorsque la tension négative est réduite suffisamment, les porteurs majoritaires  $p$  sont repoussés. Une zone de déplétion se forme à l'interface, se comportant comme un diélectrique en série avec l'oxyde et la capacité totale diminue jusqu'à atteindre un minimum. L'épaisseur de cette couche de déplétion et par conséquent la capacité peuvent donc être contrôlées par la tension de grille dans ce régime.

En augmentant davantage la tension, la capacité augmente à nouveau, due à l'augmentation de la concentration d'électrons. Ces porteurs jusqu'alors minoritaires forment une couche d'inversion à l'interface oxyde/semi-conducteur. Cependant, cette augmentation de la

capacité durant le régime d'inversion a lieu uniquement à basse fréquence. En effet le taux de recombinaison-génération des porteurs minoritaires, thermiquement activés, s'établit avec une constante de temps élevée, soit pour des fréquences de l'ordre de 5 à 100Hz [14]. Par conséquent, à haute fréquence pour les tensions  $V_G$  positives élevées, la capacité reste faible, résultant uniquement de la contribution des charges de déplétion.

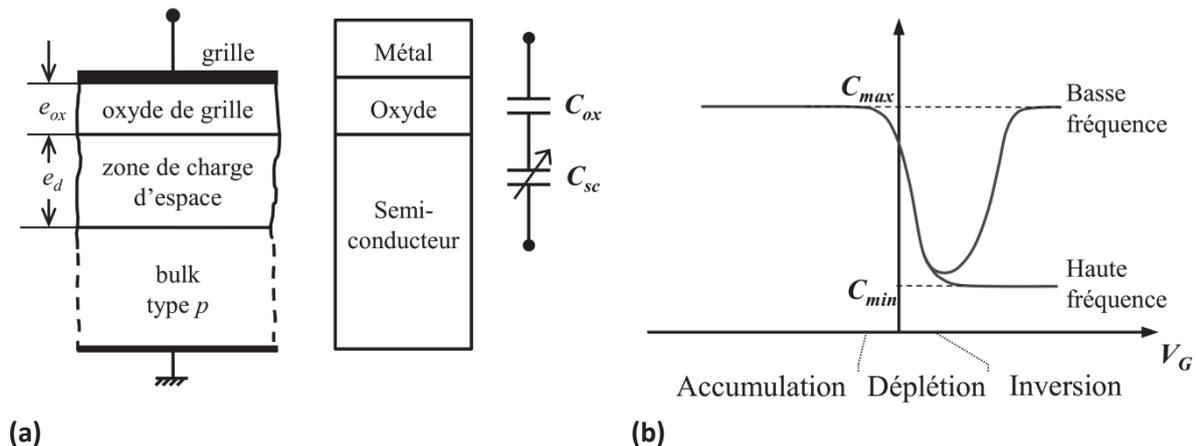


Figure 1.4 : (a) Schéma d'une vue en coupe d'un condensateur MOS, (b) Courbe typique de la capacité d'un transistor pMOS en fonction de la tension de grille.

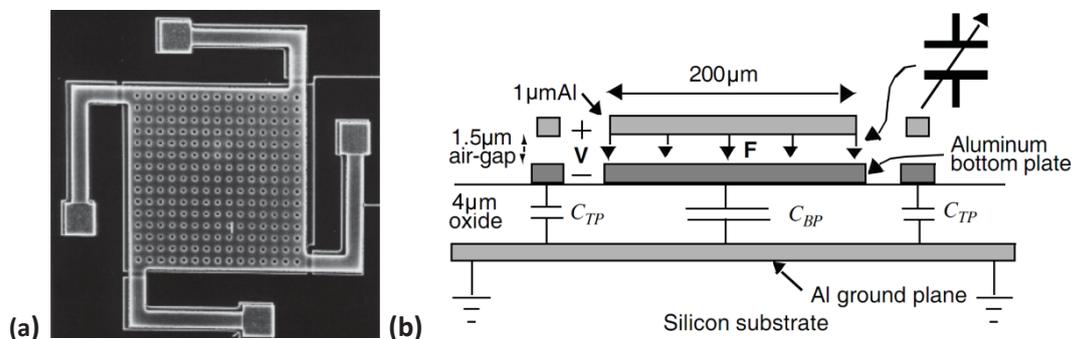
Avec de tels dispositifs, une accordabilité de 51% sous une tension de contrôle de 2V peut être obtenue à 1,8GHz [15]. D'après Pedersen [16], qui compare les performances des différents types de varactor CMOS, le nMOS standard constitue le meilleur choix pour des applications RF avec une accordabilité de 53% pour une tension de 1,8V.

Afin de modifier la courbe présentée en Figure 1.4 (b) vers une forme plus optimale pour le contrôle de la capacité avec une tension, et afin d'augmenter le facteur de qualité, certaines modifications sont possibles. Bunch *et al.* ont montré qu'il est possible de modifier la structure en connectant ensemble la source, le drain et le bulk d'un pMOS, ou encore d'utiliser un condensateur MOS inversé (I-MOS) permettant d'utiliser de très faibles tensions de contrôle [17]. D'après ces auteurs, la structure permettant d'obtenir la meilleure accordabilité est un pMOS en mode accumulation (A-MOS) pour lequel la source et le drain sont remplacés par des zones dopées  $n$ . A l'aide d'un tel dispositif, une accordabilité de 69% a pu être atteinte sous 2,5V [18].

Ces composants semi-conducteurs ont donc pour avantage d'être contrôlables par des faibles tensions, et de permettre une très haute densité d'intégration. Le point faible des varactors MOS reste leurs pertes élevées, dues à la faible résistivité des substrats silicium. Ainsi le facteur Q de ces condensateurs diminue avec la fréquence. Selon Gevorgian, le facteur Q et l'accordabilité de ces composants restent trop faibles pour des applications radio fréquence [4].

## I.C. MEMS

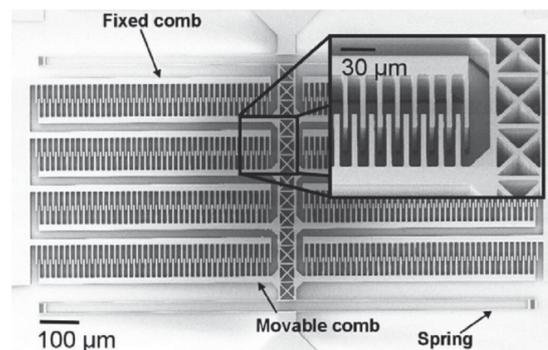
Les condensateurs MEMS accordables sont basés sur un contrôle mécanique de la géométrie de la capacité. L'un des premiers a été proposé par Young *et al.*, [19]. Sa structure simple est présentée dans la Figure 1.5. Il est constitué d'une fine plaque d'aluminium suspendue  $1,5\mu\text{m}$  au dessus d'une électrode inférieure en aluminium. La plaque supérieure est maintenue par quatre suspensions mécaniques agissant comme des ressorts. La partie diélectrique du condensateur est donc assurée par l'air qui sépare les deux plaques. Les dimensions de  $200\times 200\mu\text{m}^2$  et le gap de  $1,5\mu\text{m}$  permettent d'obtenir des valeurs de capacité nominale d'environ 200fF. En appliquant une tension continue aux bornes du condensateur, l'électrode supérieure va être attirée vers le bas par la force électrostatique alors générée, réduisant l'épaisseur du « gap d'air », et augmentant ainsi la valeur de capacité. D'après les auteurs, ce dispositif peut atteindre une augmentation maximum de 50% de la capacité en réduisant le gap original d'un tiers.



**Figure 1.5 : Exemple d'une capacité variable MEMS [19]. (a) Vue du dessus. (b) Vue en coupe.**

Afin d'augmenter cette accordabilité, le design peut être modifié en ajoutant une troisième électrode mobile au milieu des électrodes inférieure et supérieure, toutes les deux fixes [20]. La valeur de capacité initiale peut être augmentée comme précédemment en rapprochant l'électrode mobile de l'électrode inférieure ou diminuée en l'écartant. L'accordabilité obtenue avec des tels dispositifs est variable suivant la topologie, allant de 16% [19] à 66% [21].

Des configurations plus sophistiquées ont ensuite vu le jour, telles que des condensateurs interdigités [22]. Une micrographie du système est présentée en Figure 1.6. Les franges du « peigne » sont fixes d'un côté, et mobiles de l'autre, formant également des condensateurs avec l'air. En appliquant une tension, les deux parties sont attirées entre elles, modifiant l'engagement de la partie mobile, et donc la surface en vis-à-vis des électrodes. Ce dispositif de grandes dimensions, possède une capacité dans le domaine du pF, et une accordabilité de 50% pour une tension inférieure à 3V à 1MHz. Gu *et al.* ont également obtenu 68% de variation à 2GHz pour un dispositif similaire [23].



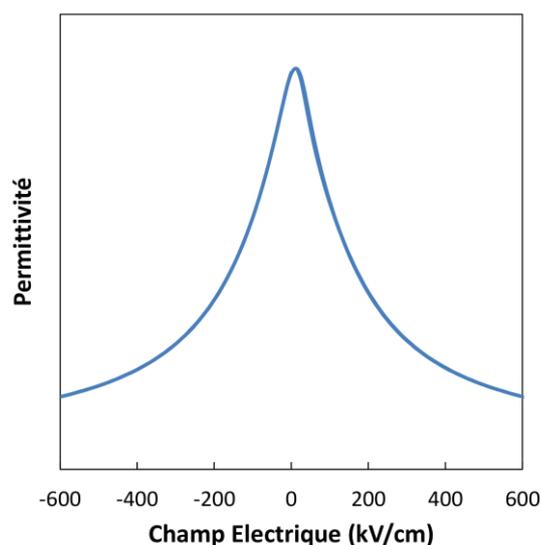
**Figure 1.6 : Image d'un condensateur MEMS interdigité, en appliquant une tension entre la partie fixe et la partie mobile, elles sont attirées entre elles, faisant augmenter la capacité [22]**

Enfin, d'autres solutions ont été proposées, telles que l'introduction d'une micropoutre diélectrique en suspension entre deux électrodes de cuivre, modifiant la constante diélectrique du système sous l'application d'un champ électrique [24]. Autre exemple, un condensateur plan dont l'électrode supérieure se déplace horizontalement au-dessus de l'électrode inférieure, fixe. Les plans métalliques en V permettent de réduire l'encombrement [25].

Bien que le concept des varactors MEMS soit simple, leur commercialisation à large échelle s'avère être compliquée. Ces composants nécessitent une encapsulation sous vide et souffrent de problèmes de fiabilité [4]. Leur durée de vie est assez faible en raison de la configuration de ces dispositifs et de la présence d'éléments mobiles. De plus, la mise en œuvre de MEMS à l'architecture souvent complexe, demande de nombreuses étapes d'intégration, pouvant remettre en cause la viabilité de leur industrialisation. Cette architecture peut également être source de parasites. Enfin, le temps de réponse de ces composants, dépendant du déplacement d'un objet, reste encore élevé. Cependant, les NEMS (NanoElectroMechanical System) commencent à faire leurs preuves. Jusqu'à présent, aucun NEMS accordable RF n'est reporté dans la littérature, mais ce type de dispositif pourrait probablement percer dans le futur.

### I.D. Ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques font l'objet de nombreuses études pour réaliser des condensateurs accordables, pour l'une de leur propriété intrinsèque : la variation de leur permittivité diélectrique sous l'effet d'un champ électrique. La Figure 1.7 montre une courbe typique de contrôle de la permittivité en fonction du champ électrique pour ce type de matériau, dans leur phase paraélectrique. Le comportement est entièrement symétrique dans les deux polarités du champ.



**Figure 1.7 : Courbe typique de variation de la permittivité d'un matériau ferroélectrique en phase paraélectrique, en fonction du champ électrique.**

Les condensateurs accordables RF utilisant des matériaux ferroélectriques peuvent être réalisés suivant deux configurations de base, les condensateurs à électrodes parallèles (PPC pour Parallel Plate Capacitor) ou les condensateurs à lignes coplanaires, pouvant avoir différentes géométries.

Dans le cas des PPC, la structure la plus utilisée a été développée par Ma *et al.* [26]. Ce motif est désormais commun dans la littérature pour les condensateurs plans [27, 28, 29]. La Figure 1.8 schématise la structure de ce condensateur. L'électrode supérieure est constituée de deux parties, une centrale à laquelle est appliqué le signal, et une annulaire à l'extérieur à laquelle est appliquée la masse. L'électrode inférieure agit quant à elle comme une masse virtuelle. Le champ électrique appliqué est donc perpendiculaire à la couche. Ces condensateurs ont pour avantage d'avoir une plus petite taille que les lignes coplanaires, ils nécessitent des champs électriques plus faibles et permettent d'obtenir une plus forte accordabilité. Cependant, ils nécessitent la présence d'une électrode inférieure sous la couche diélectrique.

Les lignes coplanaires constituent la méthode la plus simple pour réaliser des condensateurs RF. Trois bandes métalliques sont déposées à la surface du matériau ferroélectrique, le signal est appliqué à la ligne centrale, et les deux lignes extérieures sont à la masse. Les lignes de champ électrique se situent entre la ligne centrale et les lignes de masse, elles sont donc appliquées dans le plan de la couche. Les lignes coplanaires sont faciles à intégrer car elles ne nécessitent pas d'étape de gravure. Cependant, les champs électriques pouvant être appliqués restent plus faibles que pour les PPC, dû à l'écart important entre les lignes de quelques microns au minimum.

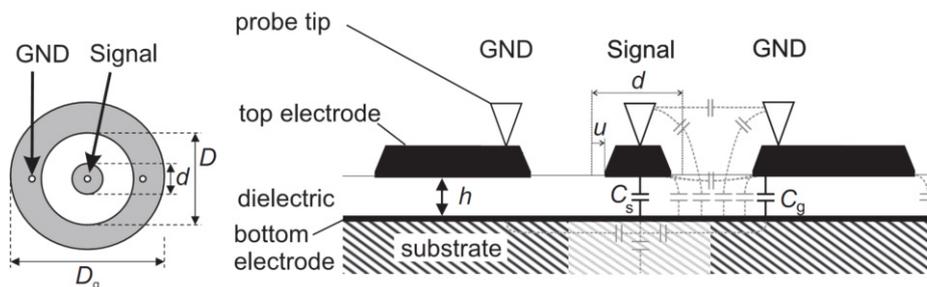


Figure 1.8 : Schéma de la structure PPC développée par Ma [26]. A gauche, vue du dessus, l'électrode centrale permet d'appliquer le signal, autour d'elle l'électrode en forme d'anneau est à la masse. A droite, vue en coupe de la structure. Schéma d'après la référence [30].

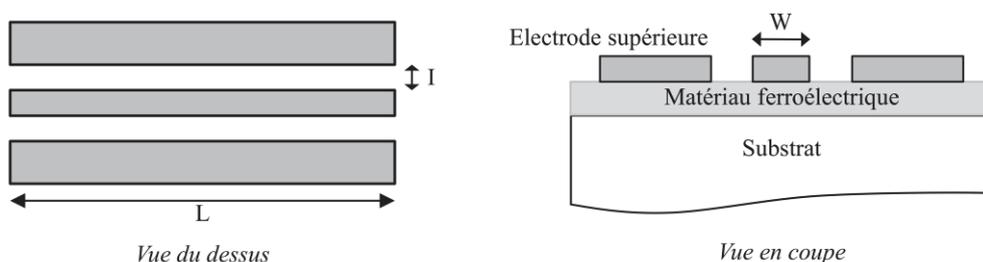


Figure 1.9 : Schéma d'une structure de lignes coplanaires de longueur  $L$ , de largeur  $W$  et d'interligne  $I$ . A gauche, vue du dessus, et à droite vue en coupe.

Les matériaux ferroélectriques présentent donc un certain nombre d'avantages : ils possèdent une forte accordabilité, ils sont aisément intégrables avec les technologies silicium et AsGa, les plus répandues dans la microélectronique, dans des configurations robustes, et de part leur forte permittivité, la taille des condensateurs à base de matériau ferroélectrique pourrait être diminuée comparée aux autres technologies.

### I.E. Conclusion

Afin de comparer les différentes technologies abordées, un tableau récapitulatif de leurs performances a été dressé :

	Technologie	Consommation	Tension de contrôle	Vitesse	Facteur Q à 10GHz
Semi-conducteurs	Jonction <i>pn</i> GaAs	<5mW	<30V	<10ns	30
MEMS	MEMS	Négligeable	<50V	>10 $\mu$ s	>200
Ferroélectriques	Massique	Négligeable	<15kV	>1 $\mu$ s	>100
	Couche épaisse	Négligeable	<1000V	<10ns	<100
	Couche mince	Négligeable	<30V	<1ns	>500

**Tableau 1.2 : comparaison des performances des différentes technologies abordées [4].**

En résumé, toutes les technologies ont aujourd'hui le potentiel d'être développées industriellement pour réaliser des composants reconfigurables RF. Néanmoins les matériaux ferroélectriques présentent un certain nombre d'avantages pour réaliser des condensateurs accordables : une vitesse d'accès exceptionnelle, une consommation très faible, une forte permittivité associée à une forte accordabilité.

La suite du chapitre a pour but d'exposer plus en détail le potentiel de ces matériaux ferroélectriques, à travers une présentation de leurs propriétés, sous forme massive puis de couches minces, ainsi que des stratégies envisageables pour améliorer leurs performances.

## II. Propriétés diélectriques des matériaux ferroélectriques

Depuis la découverte de la ferroélectricité dans les matériaux à liaison hydrogène, tels que le sel de Rochelle dans les années 1920 [1], puis les dihydrophosphates de potassium KDP dans les années 1930, les recherches dans ce domaine se sont orientées par phases, comme l'ont retracé Cross et Newnham [2]. Ces périodes majeures ont été résumées dans le Tableau 1.3. La reconnaissance de l'aptitude des matériaux ferroélectriques pour réaliser des dispositifs reconfigurables haute-fréquence remonte au début des années 1960 avec le titanate de baryum [31]. Cependant, pour différentes raisons liées au développement des technologies de la microélectronique, ce n'est que depuis les deux dernières décennies que des recherches intensives sur ce sujet ont été menées. Cet essor est principalement lié, comme abordé dans la partie précédente, au potentiel considérable de ces matériaux pour miniaturiser les composants RF, et à leur facilité d'intégration dans les circuits de la microélectronique sous forme de couches minces.

1920-1930	La période du Sel de Rochelle : découverte de la ferroélectricité
1930-1940	L'âge du KDP : modèles thermodynamiques et atomistiques de la ferroélectricité
1940-1950	L'ère du Titanate de Baryum : développement des condensateurs « High K »
1950-1960	Période de prolifération : découverte de nombreux ferroélectriques
1960-1970	L'âge de la haute science : théorie des modes mous, et des paramètres d'ordre
1970-1980	L'âge de la diversification : ferroïques, électrooptique, thermistors
1980-1990	L'âge de l'intégration : multicouches, composites, résistances, condensateurs
1990-2000	L'âge de la miniaturisation

**Tableau 1.3 : les périodes majeures dans l'histoire de la ferroélectricité [2].**

Cette partie s'attache à exposer le principe de la ferroélectricité, les propriétés diélectriques et certains concepts de base essentiels à la compréhension du manuscrit, ainsi qu'à démontrer l'intérêt des matériaux ferroélectriques pour réaliser des condensateurs accordables. Parmi le grand nombre de matériaux ferroélectriques, seul un nombre limité peut être considéré pour de telles applications ; le choix d'un matériau adapté sera donc ensuite discuté.

### II.A. La ferroélectricité

Dans un matériau ferroélectrique, les barycentres des charges négatives et des charges positives ne coïncident pas, formant ainsi un moment dipolaire électrique. Ce moment dipolaire, également appelé polarisation spontanée, est stable en l'absence de champ électrique  $E$ . La marque de la ferroélectricité est l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique à l'échelle macroscopique, présentée en Figure 1.10 (a). L'application du champ va en effet pouvoir renverser la direction de la polarisation spontanée, comme le traduit ce cycle d'hystérésis.

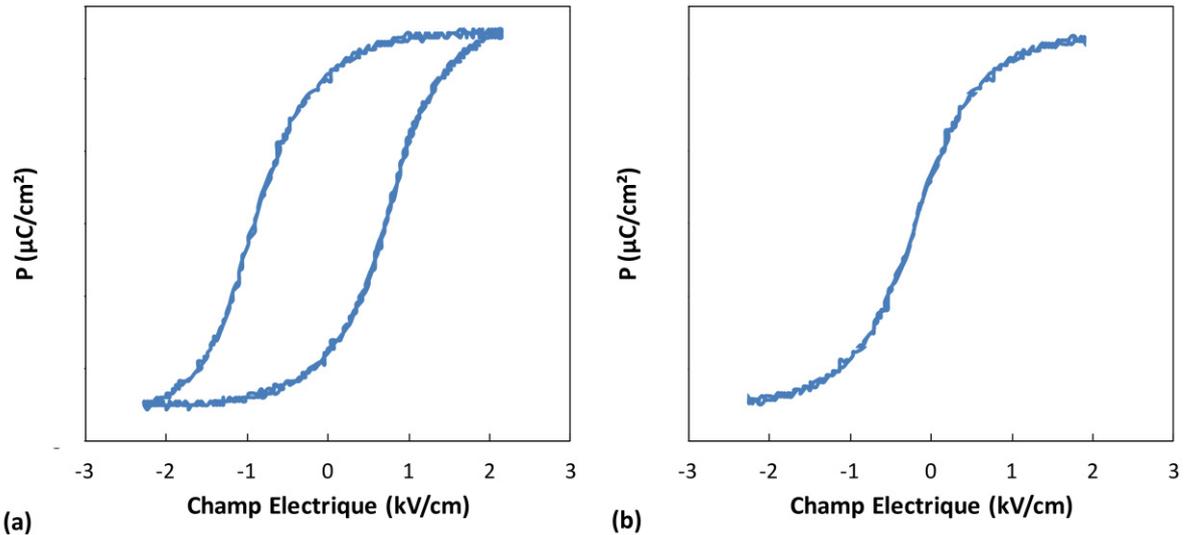


Figure 1.10 : (a) Cycle d'hystérésis ferroélectrique. (b) Etat paraélectrique, pas d'hystérésis.

Un matériau ferroélectrique est généralement formé de régions, appelées domaines, dans lesquels la polarisation est uniforme suivant une direction, et différente de celle des domaines adjacents. La polarisation globale du matériau résulte de la direction moyenne des différents domaines. Lors de l'application d'un champ électrique, la variation de la polarisation est l'effet du déplacement des parois entre les domaines, ou de la création de nouveaux domaines.

Dans tous les ferroélectriques, une disparition de la ferroélectricité se produit au delà d'une certaine température, lors d'une transition vers un état paraélectrique non polaire, de haute symétrie structurale. Dans l'état paraélectrique, les charges positives du matériau se déplacent selon la direction du champ et les charges négatives suivant la direction opposée, créant ainsi des dipôles électriques comme le montre la Figure 1.10 (b). En l'absence de champ électrique, les charges reprennent leur position d'équilibre, et la polarisation redevient nulle. La température de transition de l'état ferroélectrique vers l'état paraélectrique est appelée température de Curie notée  $T_C$ , elle varie suivant les matériaux, dans une gamme très étalée, allant de 1K à plus de 1000K [32]. Dans certains cas, le matériau fond avant d'atteindre la température de transition, et ne possède donc pas d'état paraélectrique.

Malgré le préfixe « ferro », les matériaux ferroélectriques peuvent ne pas contenir de fer du tout. Ce préfixe est apparu dès les premières études, où des matériaux ont montré des caractéristiques similaires aux propriétés magnétiques des ferrites, comme le cycle d'hystérésis. Certaines propriétés des matériaux ferroélectriques, découlant de la ferroélectricité, vont permettre leur utilisation dans des condensateurs accordables : leurs propriétés diélectriques et leur non linéarité en fonction du champ électrique.

## II.B. Propriétés diélectriques et non linéarité

Les matériaux ferroélectriques constituent une catégorie particulière des matériaux diélectriques, et sont connus pour leurs propriétés diélectriques exacerbées. Les matériaux diélectriques sont des matériaux isolants, qui possèdent des charges électriques localisées. Sous l'action d'un champ électrique, ces charges peuvent se déplacer très faiblement par rapport à leur centre d'équilibre, créant un moment dipolaire.

### II.B.1) Mécanismes de polarisation

Comme abordé précédemment pour les matériaux ferroélectriques, la polarisation se résume à l'orientation d'un dipôle dans un champ électrique. De manière générale, un dipôle électrique est constitué de deux charges  $q$  de signes opposés séparés d'une distance  $l$ . La polarisation macroscopique  $\vec{P}$  est alors la somme de tous les moments dipolaires individuels  $\vec{p}_j$ , par unité de volume :

$$\vec{P} = \frac{1}{\Omega} \sum_{j \in \Omega} p_j \quad (1.9)$$

Généralement, pour les matériaux diélectriques, en l'absence de champ extérieur, la polarisation globale est nulle, à cause de l'orientation aléatoire des dipôles. Ce n'est que pour les matériaux polaires tels que les matériaux ferroélectriques qu'une polarisation spontanée est observée.

Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de la polarisation d'un matériau diélectrique.

- **Polarisation électronique :**

Elle existe dans tous les diélectriques. Elle est due à la distorsion du nuage électronique par rapport au noyau sous l'effet d'un champ électrique. A l'échelle de l'atome, la polarisation s'écrit :

$$\vec{p} = \alpha_e \vec{E} \quad (1.10)$$

où  $\alpha_e$  est la polarisabilité électronique. Elle est constante jusqu'aux champs électriques supérieures au MV/cm. Les valeurs de  $\alpha_e$  sont faibles, de l'ordre  $10^{-40}$  F.m<sup>2</sup>, et dépendent entre autre du rayon atomique.

- **Polarisation ionique :**

Elle est observée dans les cristaux ioniques, et décrit le déplacement d'un atome chargé au sein de la maille cristalline, déformant celle-ci. La polarisabilité ionique  $\alpha_i$  est en général du même ordre de grandeur que  $\alpha_e$  mais peut atteindre des valeurs beaucoup plus grandes pour les matériaux ferroélectriques.

- **Polarisation d'orientation :**

Elle décrit l'alignement des dipôles permanents à l'échelle d'une molécule ou d'une maille unitaire d'un réseau cristallin. L'exemple le plus courant est celui de la molécule d'eau H<sub>2</sub>O, portant un dipôle électrique car les barycentres des charges négatives et positives ne coïncident pas.

D'après la fonction de Langevin [11], la polarisation d'orientation s'écrit, pour un champ électrique faible par rapport à l'énergie thermique  $kT$ :

$$\vec{P} = \frac{N\mu^2}{3kT}\vec{E} \quad (1.11)$$

où  $\mu$  correspond au dipôle ionique local, et  $N$  le nombre de molécules par unité de volume.

▪ **Polarisation interfaciale :**

Elle résulte de l'accumulation de charges libres aux interfaces avec les électrodes ou aux joints de grains, pouvant être des électrons ou des ions, c'est donc un cas particulier qui n'est pas présent dans tous les matériaux diélectriques. Dans ce cas, c'est la mobilité des charges libres d'une interface à une autre qui permet d'augmenter très fortement la polarisation globale du matériau. L'origine de ces phénomènes est identique aux phénomènes de charge d'espace dans les semi-conducteurs, comme abordé précédemment pour varactors à jonction  $p-n$ , et décrits de manière plus complète par Sze [14].

La polarisation totale du matériau est la somme de chaque polarisation présentée ci-dessus. Ces mécanismes de polarisation vont également contribuer à la permittivité diélectrique du matériau.

## II.B.2) Permittivité

La permittivité diélectrique d'un matériau correspond à l'aptitude de celui-ci à accumuler des charges pour un champ électrique donné. Dans un milieu isotrope, la permittivité  $\epsilon$  relie le déplacement diélectrique  $D$  au champ électrique moyen  $E$  [11], et d'après les équations de Maxwell, elle peut s'écrire :

$$\epsilon = \frac{\vec{D}}{\vec{E}} = \epsilon_0 + \frac{\vec{P}}{\vec{E}} = (1 + \chi)\epsilon_0 = \epsilon_0\epsilon_r \quad (1.12)$$

Où  $\chi$  est la susceptibilité électrique,  $P$  la polarisation du matériau,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\epsilon_r$  la permittivité relative. La permittivité relative est une grandeur tensorielle, sans unité, se réduisant à un scalaire complexe dans les milieux isotropes. Comme il est souvent d'usage,  $\epsilon_r$  pourra être noté  $\epsilon$  dans la suite du document.

L'ordre de grandeur de la permittivité dépend de la nature du diélectrique, elle est de l'ordre de 1 pour les milieux dilués, de 2 à 10 pour la plupart des diélectriques sans moment dipolaire permanent. Les matériaux à moment polaire permanent possèdent une permittivité beaucoup plus élevée, autour de la centaine, et pouvant monter à l'ordre du millier dans le cas des ferroélectriques. Ceci s'explique par la relation :

$$\epsilon_r - 1 = \frac{N_p\mu^2}{3kT\epsilon_0} + \frac{N_l\alpha}{\epsilon_0} \quad (1.13)$$

où  $N_p$  est le nombre d'entités à polarisation permanente par unité de volume,  $N_l$  le nombre d'entités à polarisation induite [33]. En réalité, les atomes de l'échantillon influent sur le champ électrique et sur la polarisation, telle que le décrit la relation de Lorentz [11].

En prenant en compte cette considération, l'équation devient

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N_p \mu^2}{9kT\varepsilon_0} + \frac{N_l \alpha}{3\varepsilon_0} \quad (1.14)$$

Cette équation montre explicitement que pour une température  $T$  donnée, il y a une probabilité non nulle pour que  $\varepsilon_r - 1 = \varepsilon_r + 2$  existe, dont l'unique solution est  $\varepsilon_r = \infty$ . Cette « catastrophe de polarisation » a lieu pour les matériaux ferroélectriques à la température de Curie, où la permittivité peut atteindre plusieurs dizaines de milliers.

### II.B.3) Réponse en fréquence

Les différents mécanismes de polarisation listés plus haut sont issus de mouvements à courte distance de charges qui répondent à un champ électrique suivant différentes échelles de temps, et donc suivant différentes gammes de fréquence. Des mécanismes de relaxation, ainsi que des phénomènes de résonance vont donc se produire à certaines fréquences, propres à chaque mécanisme de polarisation.

Chacune des réponses en fréquence se retrouve dans la permittivité complexe, définie comme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (1.15)$$

dont l'évolution en fréquence est représentée schématiquement en Figure 1.11. Pour la partie réelle de la permittivité, les valeurs sont élevées à basse fréquence, car tous les mécanismes participent à la polarisation. Une diminution par marche est observée avec l'augmentation de la fréquence de plusieurs décades, traduisant les phénomènes de relaxation dipolaire. La partie imaginaire  $\varepsilon''$  est liée aux phénomènes d'absorption du champ électrique par le milieu.

Une première relaxation est observée pour des fréquences inférieures à 10kHz, correspondant aux mécanismes de polarisation interfaciale présentés plus haut. Ce sont donc les charges libres, et les hétérogénéités macroscopiques du matériau, qui ne sont plus à même de suivre le signal au-delà cette fréquence.

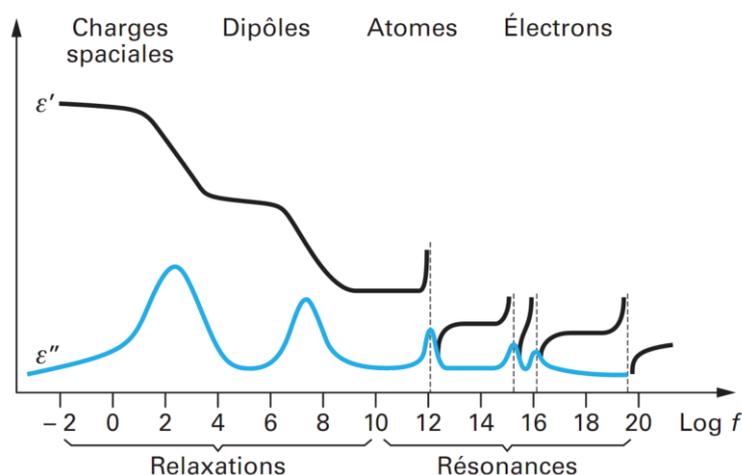


Figure 1.11 : Dépendance en fréquence de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité, mettant en évidence les différents mécanismes de polarisation [33].

L'intensité de la relaxation dépend de la densité et de la mobilité des porteurs libres. La fréquence à laquelle elle se produit peut être reliée à la conductivité du matériau par une loi d'Arrhenius :

$$f \propto e^{-\frac{E_a}{kT}} \propto \sigma \quad (1.16)$$

où  $E_a$  correspond à l'énergie d'activation et  $\sigma$  à la conductivité.

Une deuxième relaxation a lieu dans la gamme des radiofréquences entre 100kHz et 10MHz correspondant aux mécanismes d'orientation des dipôles microscopiques. La fréquence de relaxation suit également une loi d'Arrhenius, mais sans lien avec la conductivité du matériau.

Lorsque la fréquence devient supérieure à 1GHz, des phénomènes de résonance de la permittivité se produisent, entraînant également une diminution de la partie réelle. Une résonance correspond à une oscillation d'une espèce chargée :

- aux fréquences inférieures à  $10^{14}$ Hz, elle correspond aux vibrations de phonons.
- dans le domaine de l'optique visible entre  $10^{14}$ Hz et  $10^{15}$ Hz, elle est induite par les mécanismes d'excitation/désexcitation des électrons de valence. Dans cette gamme de fréquence, la permittivité correspond au carré de l'indice optique.
- dans le domaine des rayons X, elle est due à l'excitation des électrons des couches profondes.
- dans les fréquences supérieures à  $10^{19}$ Hz, elle correspond à des excitations de particules au sein du noyau.

Il est donc important de noter que pour des dispositifs tels que les condensateurs, les valeurs de capacité vont dépendre de ces mécanismes de relaxation de la permittivité, suivant la gamme de fréquence utilisée pour la mesure.

#### **II.B.4) Non-linéarité**

Lorsque les matériaux ferroélectriques sont soumis à un champ électrique, leur permittivité diminue, comme il a été présenté dans la partie I.D. Cette propriété, due à la non-linéarité diélectrique du matériau, est la caractéristique qui rend ces matériaux très attractifs pour des applications de condensateur accordable.

Dans la phase paraélectrique, la permittivité peut s'écrire comme un développement limité du champ électrique :

$$\varepsilon = \varepsilon_L(T) - \varepsilon_{NL}(T)E^2 + o(E^4) \quad (1.17)$$

avec  $\varepsilon_L$  la partie linéaire de la permittivité et  $\varepsilon_{NL}$  la partie non-linéaire, toutes les deux dépendantes de la température [34]. D'après le modèle de Landau, les deux paramètres peuvent s'exprimer :

$$\varepsilon_L(T) = \frac{C_1}{T - T_c} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{NL}(T) = \frac{C_1}{(T - T_c)^4} \quad (1.18)$$

La non linéarité augmente donc lorsque la température se rapproche de  $T_c$ . Dans la phase ferroélectrique, d'autres phénomènes liés aux murs de domaines ferroélectriques peuvent également contribuer à la valeur de la permittivité sous champ électrique[35].

Avec cette variation de la permittivité sous l'application d'un champ électrique, une valeur d'accordabilité peut alors être calculée pour un champ donné  $E$ , l'accordabilité directe :

$$Acc. \text{ directe} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(E)} \quad (1.19)$$

ou l'accordabilité relative, comme abordé précédemment avec les valeurs de capacité dans l'équation (1.2) :

$$Acc. (\%) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(E)}{\varepsilon(0)} \quad (1.20)$$

Dans la suite du manuscrit, toutes les valeurs d'accordabilité données seront des valeurs d'accordabilité relatives.

### **II.B.5) Pertes diélectriques**

Comme il a été abordé dans la partie I.A, un condensateur présente des pertes, dont l'origine peut provenir du matériau diélectrique. Ces pertes, notées  $\tan\delta$ , sont définies comme le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle de la permittivité :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.21)$$

Elles traduisent l'écart que présente ce matériau par rapport à l'isolant parfait : le vide.

#### ▪ **Contribution intrinsèque :**

Leur origine fondamentale vient de l'absorption du champ électromagnétique du matériau. Ce sont des pertes dites intrinsèques. Leurs mécanismes physiques font appel au modèle présenté ci-dessus.

Dans les matériaux centrosymétriques, le mécanisme de quasi-Debye ne contribue pas aux pertes en l'absence de champ électrique. Cependant, lors de l'application d'un champ DC, typiquement dans le cas d'un condensateur accordable, ce mécanisme devient dominant [36], et présente un maximum pour des champs électriques relativement faibles (*e.g.* autour de 50kV/cm pour  $\text{SrTiO}_3$  et 200kV/cm pour  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  [6]). Un maximum est observé également en fonction de la fréquence, dépendant de la nature du matériau, et se situant autour de la centaine de GHz. La contribution de ces pertes intrinsèques peut donc ne pas être négligeable dans les applications radiofréquences.

#### ▪ **Contribution extrinsèque :**

Une contribution extrinsèque aux pertes diélectriques peut être observée, dépendante de la qualité du matériau. Elle provient principalement de la présence de défauts chargés dans le matériau, rentrant en oscillation avec le champ électrique alternatif appliqué, et générant ainsi des ondes acoustiques [37]. D'après le modèle formulé ensuite par Vendik et Platonova, puis développé par Garin [38, 39], les pertes  $\tan\delta_{\text{défauts}}$  peuvent être approximées comme :

$$\tan\delta_{\text{défauts}} \propto \varepsilon n_d Z^2 \quad (1.22)$$

Avec  $n_d$  et  $Z$  respectivement la concentration atomique et la charge des défauts.

Une caractéristique essentielle de ces pertes est qu'elles sont proportionnelles à la permittivité diélectrique. Lors de l'application d'un champ électrique, la non-linéarité de la permittivité implique donc une diminution de cette contribution aux pertes.

La présence de régions polaires locales dans le matériau, induites par des défauts ou des imperfections structurales [40], peut également être responsable de pertes. Cette contribution extrinsèque est gouvernée par un mécanisme de quasi-Debye [41]. Elles sont également fortement dépendantes de la permittivité, et de la polarisation de ces inclusions polaires locales :

$$\tan\delta_{\text{QD}} \propto \varepsilon^{3/2} \langle P_{\text{loc}}^2 \rangle \quad (1.23)$$

De la même manière, lorsque le matériau se trouve dans sa phase ferroélectrique, la polarisation spontanée  $P_S$  va donc également induire des pertes de quasi-Debye, proportionnelles à  $\varepsilon^{3/2} P_S^2$  [41]. De plus, la présence des domaines ferroélectriques peut contribuer à augmenter les pertes diélectriques [42]. D'un point de vue applicatif, il va donc être beaucoup plus intéressant d'utiliser le matériau dans sa phase paraélectrique pour minimiser les pertes.

En résumé, à champ nul, les contributions extrinsèques vont dominer les pertes diélectriques du matériau, qui vont diminuer lors de l'application d'un champ électrique. Une transition va donc se faire au-delà d'un certain champ où les contributions intrinsèques vont cette fois être déterminantes. Nous verrons par la suite que le contrôle de ces pertes va être une étape clé pour la faisabilité de condensateurs accordables avec des matériaux ferroélectriques.

## II.C. La ferroélectricité dans le BaTiO<sub>3</sub>

Les matériaux ferroélectriques peuvent être regroupés en différentes classes. Comme il a déjà été abordé dans l'introduction de la partie II, on retrouve les matériaux du groupe du sel de Rochelle et autres isomorphes, les phosphates diacide de potassium, les perovskites, mais à cela s'ajoutent de nombreuses autres familles : les bronzes de tungstène, les boracites, les ilménites, les pyrochlores ou les phases d'Aurivillius.

Parmi toutes ces catégories, la ferroélectricité peut être induite par différents mécanismes de polarisation. D'après Tagantsev [6], seuls les matériaux ferroélectriques à transition displacive présentent une forte accordabilité associée à de relativement faibles pertes diélectriques aux fréquences RF. Les matériaux de type « ordre-désordre » sont inappropriés car, à cause d'une forte dispersion en fréquence, la permittivité est beaucoup plus faible à haute fréquence, impliquant une faible accordabilité. Seul un nombre limité de matériaux sont donc adaptés pour réaliser des condensateurs accordables RF, et les plus en vue sont les matériaux à structure type pérovskite. Les matériaux de références sont les dérivés du BaTiO<sub>3</sub>, très étudiés depuis plus de 50 ans, de très nombreux auteurs ont démontré leur fort potentiel pour réaliser des dispositifs reconfigurables à haute fréquence. Cependant, d'autres composés de la même structure sont également étudiés et représentent une alternative prometteuse, comme par exemple le tantalate niobate de potassium (KTN) [43, 44, 45].

Cette section se concentre uniquement sur la ferroélectricité dans le BaTiO<sub>3</sub>, afin de présenter sa structure cristallographique, et son évolution avec la température.

### II.C.1) Structure pérovskite

La structure pérovskite est à l'origine la structure du  $\text{CaTiO}_3$ . Le  $\text{BaTiO}_3$  dérive de la forme parfaite, qui possède une formule générale  $\text{ABO}_3$ , où A est un métal mono- ou divalent, et B est tétra- ou pentavalent. Dans sa forme cubique, les atomes A sont aux sommets du cube, les atomes B au centre du cube, et les oxygènes au centre des faces, comme le montre la Figure 1.12. L'atome B se trouve donc au centre d'un octaèdre d'oxygènes.

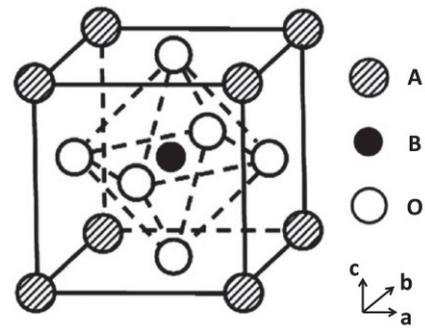


Figure 1.12 : structure de type pérovskite  $\text{ABO}_3$  de symétrie cubique [46].

### II.C.1) Transitions de phase

Les composés cristallisant en structure de type pérovskite ont une prédominance à la distorsion, liée à la frustration géométrique de la phase cubique pour les cristaux ioniques. En effet la structure de la pérovskite est entièrement déterminée par la taille de l'octaèdre d'oxygène contenant l'élément B, et de l'espace disponible aux atomes A entre ces octaèdres. Un critère empirique relatant la stabilité de la structure pérovskite cubique fut introduit par Goldschmidt (1926), prévoyant la condition idéale qui relie les rayons ioniques des atomes A, B et O [32]:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1.24)$$

La déviation de cette condition peut être calculée par le facteur de Goldschmidt  $t$ , défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.25)$$

Un empilement parfait peut se réaliser si ce facteur est égal à 1. Si les rayons ioniques des atomes A et B ne satisfont pas cette condition,  $t$  s'écarte de 1, entraînant des distorsions de la maille, ne présentant plus de symétrie cubique. C'est le cas du  $\text{BaTiO}_3$ , qui possède un facteur  $t > 1$ .

A haute température, au-delà de  $120^\circ\text{C}$ , le  $\text{BaTiO}_3$  se trouve dans cette symétrie cubique, il est alors dans sa phase paraélectrique. Lorsque la température est diminuée en dessous de  $120^\circ\text{C}$  la température de Curie, une distorsion se produit suivant l'axe  $c$  et la maille se stabilise en une structure quadratique. Cette distorsion induit un déplacement du  $\text{Ti}^{4+}$  dans une direction et des  $\text{O}^{2-}$  dans l'autre, créant ainsi un moment dipolaire comme le montre la Figure 1.13, le matériau devient alors ferroélectrique. La polarisation spontanée est alors uniquement due au déplacement ionique, cette transition ferroélectrique-paraélectrique est de type displacive.

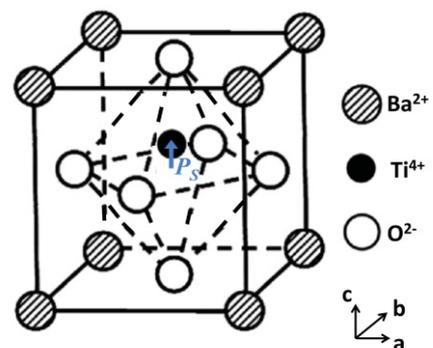


Figure 1.13 : structure du  $\text{BaTiO}_3$  en phase quadratique. Une polarisation spontanée  $P_s$  est créée par la délocalisation du  $\text{Ti}^{4+}$ .

La phase quadratique reste stable jusqu'à 5°C, où une deuxième transition se produit vers une phase de symétrie orthorhombique. Une dernière transition a lieu à -90°C, vers une phase de symétrie rhomboédrique comme le montre la Figure 1.15. Dans ces phases ferroélectriques successives, l'axe polaire est aligné respectivement suivant l'axe [001], [011] et [111], correspondant à la direction du déplacement du  $Ti^{4+}$  par rapport à sa position dans la maille cubique [47]. Ainsi la polarisation spontanée de l'échantillon va varier en fonction de la température, comme le montre la Figure 1.14

D'un point de vue thermodynamique, la permittivité diélectrique est définie comme la dérivée de la polarisation par le champ électrique, lorsque le champ tend vers 0 :

$$\epsilon = \lim_{E \rightarrow 0} \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right) \quad (1.26)$$

Pour une température donnée, plus la polarisation va être sensible à un champ donné, plus la permittivité sera élevée. Ainsi, un pic de permittivité se produit pour chaque transition de phase comme le montre la Figure 1.15. A la température de Curie, une catastrophe de polarisation a lieu entraînant cette très forte permittivité, tel qu'abordé au paragraphe §II.B.2).

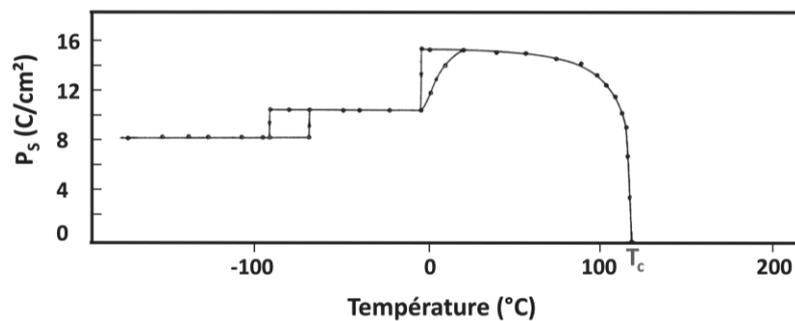


Figure 1.14 : évolution de la polarisation spontanée  $P_s$  en fonction de la température dans un monocristal de  $BaTiO_3$  mono-domaine [47].

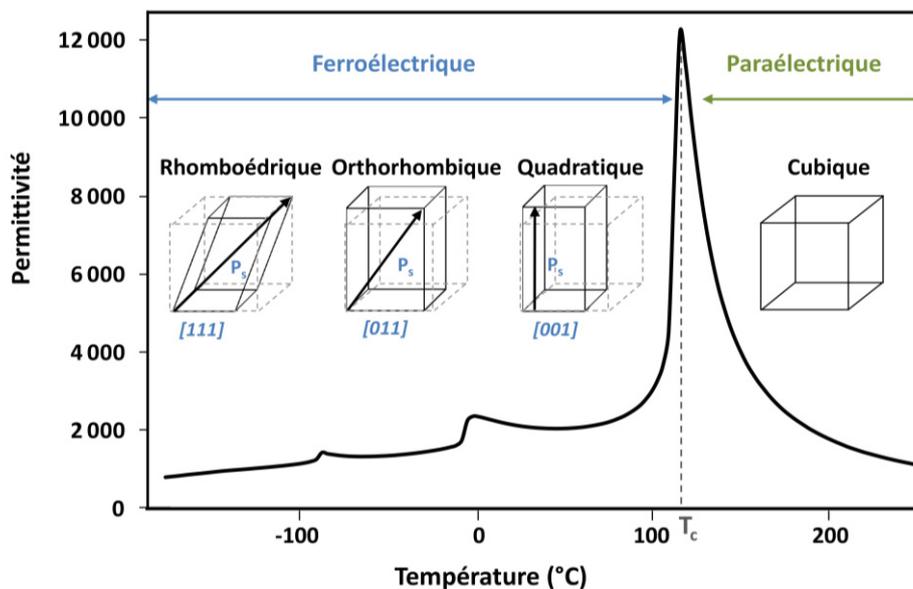


Figure 1.15 : évolution de la permittivité en fonction de la température dans le  $BaTiO_3$ . A chaque transition structurale se produit un pic de permittivité.

Dans la phase paraélectrique, la permittivité varie en fonction de la température suivant la loi de Curie-Weiss :

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_c} \quad \text{pour } T > T_c \quad (1.27)$$

Où  $C$  correspond à la constante de Curie.

La transition de phase ferroélectrique/paraélectrique est associée à un mode de vibration particulier du réseau appelé mode mou, lié au mouvement des ions  $\text{Ti}^{4+}$  dans l'octaèdre d'oxygène. Dans la phase paraélectrique, lorsque la température se rapproche de la température de Curie, cette oscillation a lieu à une fréquence de plus en plus faible. A  $T_c$  les ions après avoir quitté leur position d'équilibre ne reviennent plus à leur état initial, entraînant la transition de phase. A ce phénomène est associée une absorption d'énergie électromagnétique par le matériau se traduisant, sur les courbes en fonction de la température, par un pic de la permittivité imaginaire, et par conséquent un pic de pertes diélectriques.

D'un point de vue applicatif, il va être beaucoup plus intéressant d'utiliser le matériau à une température proche de la température de Curie, pour avoir une forte permittivité, et une accordabilité élevée (Cf. §II.B.4). Cependant, pour minimiser les pertes diélectriques, il est préférable de travailler à un certain écart de  $T_c$ , dans la phase paraélectrique pour éviter la contribution des domaines ferroélectriques aux pertes (Cf. §II.B.5). Par conséquent, le  $\text{BaTiO}_3$ , avec une  $T_c$  de  $120^\circ\text{C}$ , ne convient pas pour l'application. En revanche, la solution solide  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  présentant une  $T_c$  plus basse va s'avérer beaucoup plus intéressante.

## II.D. Titanate de baryum et strontium

Le  $\text{BaTiO}_3$  et le  $\text{SrTiO}_3$  forment une solution solide totale, le  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  plus communément appelée BST. La substitution du Ba par le Sr va entraîner une modification des liaisons chimiques et une modification de la polarisabilité, diminuant ainsi la température de Curie comme le montre la Figure 1.16. Il va ainsi être possible d'ajuster la température de Curie du matériau en faisant varier le taux de substitution du baryum par le strontium.

Cette variation de la composition entraîne une variation des paramètres de maille du matériau à la température ambiante, suivant la loi de Vegard, comme l'a montré McQuarrie [48]. Plus récemment, Kim *et al.* ont montré de nouveaux résultats de mesures des paramètres de maille par diffraction des rayons X, et à l'aides d'outils informatiques (Figure 1.17). A la température ambiante, le BST est cubique pour une valeur de  $x < 0,7$  et quadratique pour  $x > 0,7$ . A la composition exacte de  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ , la température de Curie étant très proche de la température ambiante, les auteurs ont obtenu une forte erreur de calcul et n'ont pas pu déterminer avec certitude dans quelle phase le matériau se trouve.

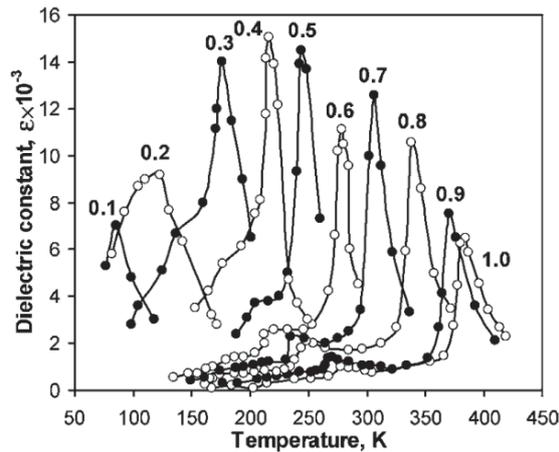


Figure 1.16 : Evolution de la permittivité du  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  en fonction de la température, pour différents taux de substitution  $x$  [49].

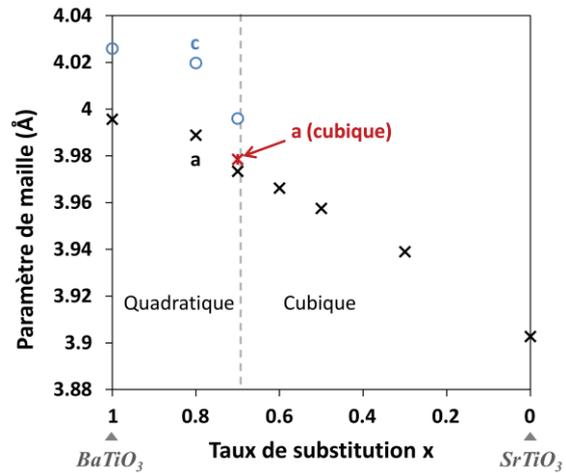


Figure 1.17 : Evolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  du  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  en fonction du taux de substitution  $x$  à la température ambiante, d'après les données de Kim *et al.* [50].

## II.E. Conclusion

Les matériaux ferroélectriques possèdent donc certaines propriétés remarquables, telles que leur polarisation spontanée en l'absence de champ électrique, leur forte permittivité, et leur non linéarité. Les propriétés diélectriques, très dépendantes de la fréquence, résultent de contributions d'origine extrinsèques ou intrinsèques, entraînant des phénomènes de relaxations et de résonances. Parmi les nombreux types d'oxyde ferroélectrique, les matériaux de structure type pérovskite à transition displacive, possédant la meilleure accordabilité, sont les plus adaptés pour réaliser des condensateurs accordables. Ces matériaux présentent une évolution caractéristique de leur permittivité en fonction de la température, due à différentes transitions structurales. Au-delà d'une certaine température, la température de Curie, les matériaux passent en phase paraélectrique. A cette température, la forte instabilité entraîne une très forte augmentation de la permittivité, de l'accordabilité et des pertes diélectriques. Il est plus intéressant d'utiliser le matériau pour les applications dans sa phase paraélectrique, à une température légèrement plus élevée que la température de Curie. Le matériau idéal est la solution solide  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  dont il est possible d'ajuster la température de Curie en faisant varier la composition.

### III. Intégration du BST en couche mince

#### III.A. Introduction

Le titanate de baryum et strontium possède des propriétés idéales pour réaliser des condensateurs accordables RF lorsqu'il se trouve sous forme massive, cristal ou céramique. L'intégration de celui-ci dans une puce électronique, à des échelles nettement inférieures, requiert le dépôt du matériau sous forme de couche mince. Différentes techniques de dépôts existent et sont reportées dans la littérature ; les plus adéquates pour le dépôt de films ferroélectriques seront exposées et discutées dans un premier temps. Ces dépôts sont effectués sur un substrat, dont la nature peut varier également.

Mais la plus grande problématique de l'intégration de couches minces ferroélectriques est la conservation des propriétés du matériau massif, qui tendent à être fortement dégradées lors du passage en couche mince. Cette partie vise également à exposer l'impact de la miniaturisation du matériau sur ses propriétés diélectriques et électriques, et à comprendre l'origine de cette dégradation.

#### III.B. Techniques de dépôts

L'intégration de condensateurs accordables nécessite de déposer le matériau sous forme de couche mince. Différentes techniques peuvent être utilisées pour déposer des films de matériaux ferroélectriques, différenciées en deux catégories : la voie physique, ou la voie chimique. Dans cette section, les techniques les plus utilisées sont considérées

##### III.B.1) Méthodes de dépôt physiques

Le principe des méthodes de dépôt physiques est de transférer le matériau à déposer d'une cible vers le substrat en passant par une phase vapeur. Elles suivent toujours trois étapes : le matériau à déposer est transformé en vapeur par une voie physique ; la vapeur est transportée de la source vers le substrat dans une enceinte sous basse pression ; la vapeur est condensée sur le substrat formant un film mince en surface. La majorité des publications portant sur le dépôt de couches minces ferroélectriques utilise la voie physique. Les deux méthodes les plus citées pour l'utilisation de matériaux ferroélectriques pour des applications radiofréquence sont l'ablation laser pulsé (PLD) et la pulvérisation RF magnétron.

##### ▪ Ablation Laser Pulsé

Le principe de la PLD repose sur la focalisation d'un faisceau laser pulsé sur une cible du matériau à déposer. L'énergie électromagnétique du laser est absorbée par le matériau, et au delà d'une valeur seuil de fluence du laser, la cible va se vaporiser en surface. Un plasma, dénommé « plume », va se former, résultant de l'ionisation des espèces éjectées de la cible qui vont venir se condenser sur le substrat, positionné et chauffé comme le montre la Figure 1.18.

Le principal avantage de ce procédé de dépôt est sa flexibilité, permettant de réaliser facilement des essais sur différents matériaux et différentes compositions. Elle permet également de reproduire très précisément la stœchiométrie de la cible à la couche mince et d'effectuer des dépôts dans une grande gamme de pression. Cependant, la surface effective de dépôt est de l'ordre du centimètre carré, rendant cette technique très coûteuse lorsqu'il s'agit de travailler à des échelles de production industrielle, sur des grandes tailles de substrat.

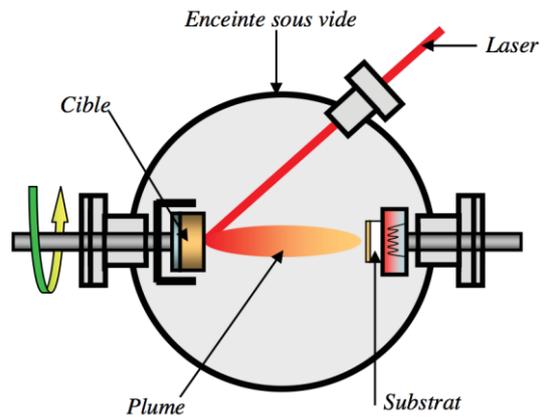


Figure 1.18 : Schéma du principe de dépôt par ablation laser pulsé [51].

▪ **Pulvérisation cathodique**

Dans le cas de la pulvérisation cathodique, le matériau à déposer provient également d'une cible, placée sur une cathode comme l'illustre la Figure 1.19. Le substrat est lui placé sur l'anode du système, dans une enceinte sous vide, comportant des entrées de gaz inerte, tel que de l'argon, et réactif, tel que l'oxygène. Une forte puissance est appliquée à la cathode, ionisant l'argon, et formant ainsi un plasma. Le champ électrique créé entre l'anode et la cathode va accélérer les ions  $Ar^+$  qui vont bombarder la cible et arracher les particules de celle-ci. Les espèces éjectées vont être transférées de la cible vers le substrat, à la surface duquel elles vont se condenser. Dans le cas des matériaux isolants, des électrons vont s'accumuler à la cathode, repoussant les espèces chargées positivement, telles que l' $Ar^+$ . L'application d'une tension avec un signal RF, normalisé à 13,56MHz, va empêcher les électrons de s'accumuler à la surface, permettant aux ions d'être accélérés en permanence sur la cible.

Pour améliorer le rendement, l'utilisation d'un champ magnétique au niveau de la cible s'est généralisée depuis les années 1970 [8]. Les lignes de champ ainsi créées permettent d'augmenter la probabilité d'ionisation des molécules de gaz au voisinage de la cible (Figure 1.19). Cette technique de dépôt permet d'obtenir une bonne uniformité des dépôts sur une grande surface, avec un coût relativement bas. Elle est donc très utilisée pour effectuer des dépôts pour l'intégration de circuits dans la microélectronique.

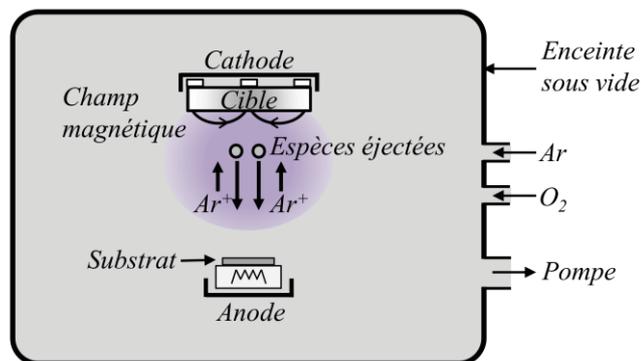


Figure 1.19 : Schéma du principe de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron RF.

### III.B.2) Méthodes de dépôt chimiques

Les deux méthodes de dépôt chimiques les plus utilisées sont le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), et le dépôt chimique en solution (CSD). Dans les deux cas, des précurseurs chimiques sont employés, et une réaction se produit pour former le matériau souhaité sous forme de couche mince. Pour l'intégration de films ferroélectriques, la CVD utilisant des composés métallo-organiques (MOCVD) est très employée, et dans le cas de la CSD, les techniques par voie sol-gel sont très courantes.

#### ▪ MOCVD

Dans ce type de dépôt, l'idée est de véhiculer les composés réactifs gazeux par un gaz vecteur à proximité du substrat. Une transition de l'état gazeux vers l'état solide se produit alors en surface du substrat lors de la réaction.

La Figure 1.20 résume les principales étapes du procédé. Après le transport des espèces réactives vers le substrat, elles sont adsorbées à la surface où une réaction chimique se produit. Les atomes libres générés diffusent en surface pour créer des sites de nucléation et former le film, alors que les produits volatils de la réaction sont désorbés et évacués grâce au gaz vecteur.

Cette technique de dépôt est très prometteuse car elle permet un bon contrôle de la composition chimique, une grande vitesse de dépôt, sur de larges surfaces, et une homogénéité du film pour les topographies complexes. Cependant, la mise en œuvre de cette méthode peut s'avérer complexe en raison de la nature des précurseurs pour le BST, et de leur toxicité.

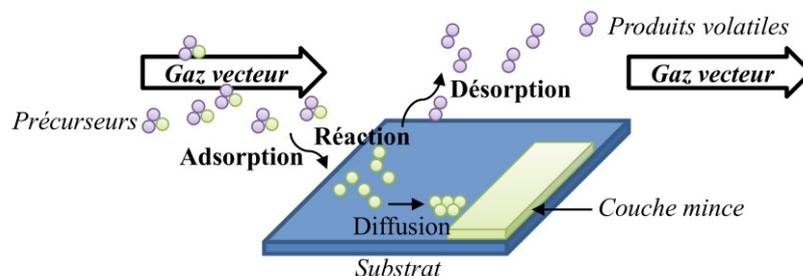


Figure 1.20 : Schéma du principe de dépôt par la méthode MOCVD.

#### ▪ Sol-gel

La méthode de dépôt sol-gel tire son nom de « solution-gélification ». En effet, les réactifs du matériau à déposer sont sous forme de solution, et une réaction de gélification va se produire lors de l'étalement de celle-ci sur le substrat. Plusieurs types d'étalement existent tels que le dip-coating, l'aérosol-gel, ou le spin-coating. Ce dernier est le plus courant, son procédé respecte les étapes suivantes, résumées en Figure 1.21.

- Dans un premier temps la solution est déposée au centre du substrat, la rotation de celui-ci va permettre par force centrifuge d'étaler la solution en une couche très fine dont l'épaisseur est gouvernée par la vitesse de rotation, la viscosité de la solution, la masse initiale de solvant volatil et le taux d'évaporation [52]. C'est également lors de cette étape que la solution va se gélifier, par diverses réactions de condensation et d'hydrolyse.

– Un premier traitement thermique de pyrolyse a ensuite lieu sur plaque chauffante, à des températures qui sont comprises entre 200 et 400°C, permettant l'élimination des résidus organiques. Les films se trouvent alors dans une structure amorphe ou nanocristalline, d'oxydes ou de carbonates.

- Toutes ces opérations peuvent être répétées pour former une multicouche plus épaisse. La couche mince globale est ensuite homogénéisée et cristallisée lors du recuit final à haute température.

L'un des principaux avantages des dépôts sol-gel est leur bas coût, ce qui les rend très compétitifs pour une intégration industrielle des couches minces ferroélectriques pour la réalisation de condensateurs accordables. Ils permettent également d'obtenir un bon contrôle de la composition chimique et des contraintes résiduelles, pour de grandes surfaces de dépôt [53, 54].

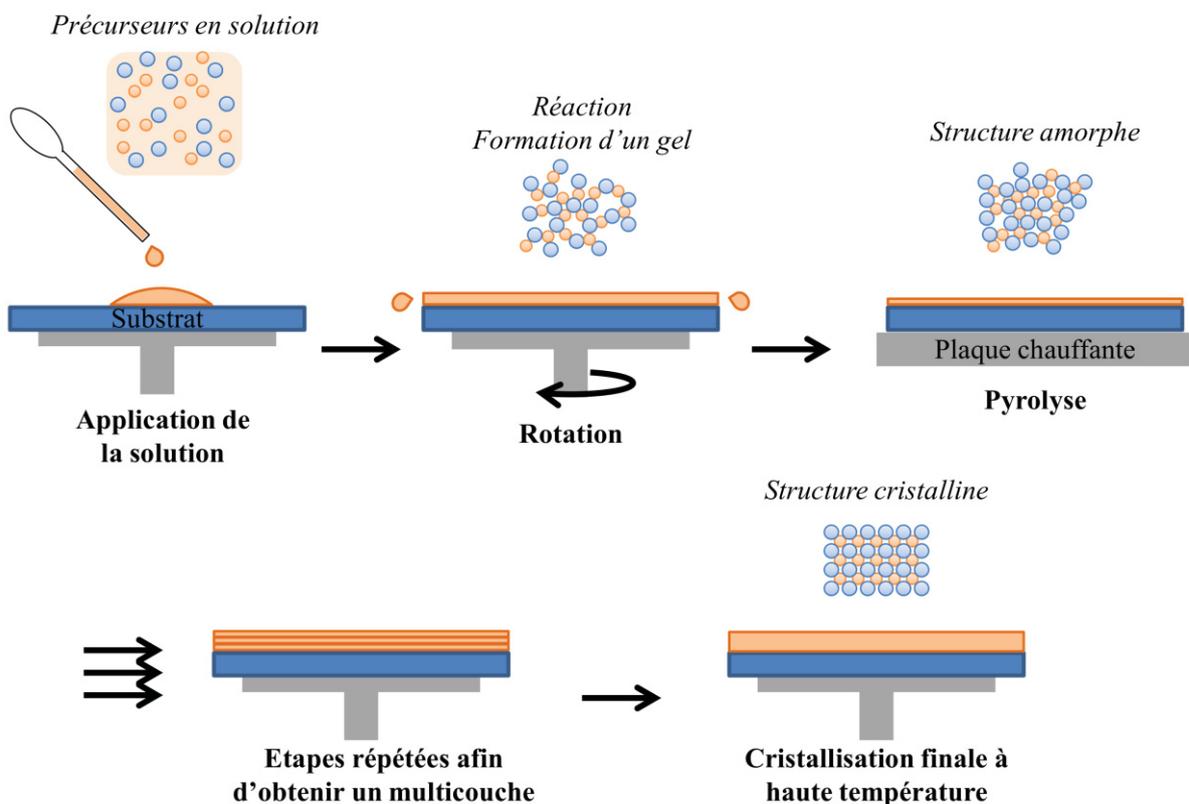


Figure 1.21 : Schéma et principe des étapes du dépôt sol-gel par spin-coating.

### III.C. Choix du substrat

Différents matériaux peuvent être utilisés comme substrat pour réaliser des condensateurs accordables RF. Suivant le type de design, le substrat va inclure un métal comme électrode inférieure tel que le platine, ou des oxydes conducteurs, déposés sur du silicium, ou le dépôt se fera directement sur le substrat tel que le verre [55], des matériaux céramiques comme l'alumine [56], des semi-conducteurs [57, 58], ou encore des monocristaux diélectriques, MgO [59], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [56], ou LaAlO<sub>3</sub> [60].

Koutsaroff *et al.* ont étudié des films BST de même épaisseur sur différents substrats,  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ , R-sapphire, et trois types d'alumine et ont observé des propriétés différentes [61].

Les substrats monocristallins ont été également très étudiés, car ils permettent la croissance épitaxiale des couches ferroélectriques. Leur principal avantage est la très grande qualité cristalline du film déposé, cependant, leur coût élevé les rend peu compétitifs d'un point de vue industriel, comme le montre la Figure 1.22.

Le substrat doit également supporter les hautes températures utilisées lors des différents traitements thermiques du procédé de dépôt et d'intégration.

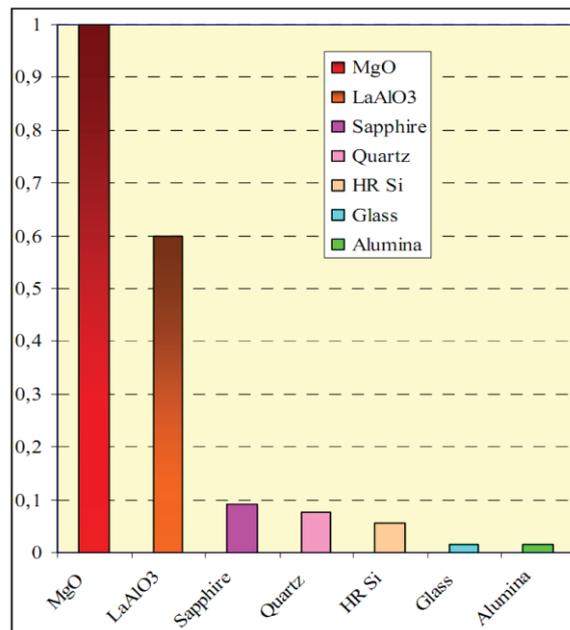


Figure 1.22 : Coût relatif de différents substrats [4].

La sélection du bon substrat est importante non seulement pour les performances du composant, mais également pour les possibilités d'intégration. A cet égard, le silicium haute résistivité est le plus prometteur permettant une intégration hétérogène de composants à base de matériaux ferroélectriques avec d'autres types de composants, avec potentiellement de faibles pertes, et le meilleur rapport coût/performances (Figure 1.22).

### III.D. Dégradation des propriétés

Les matériaux ferroélectriques une fois déposés en couches minces pour réaliser des condensateurs intégrés, voient leurs propriétés diélectriques dégradées et l'apparition de courants de fuite lorsqu'une tension est appliquée. Cette section a pour but d'exposer l'effet de ce changement d'échelle sur la permittivité, l'accordabilité, les pertes diélectriques et la conductivité.

#### III.D.1) Permittivité et accordabilité

Un exemple direct de la comparaison entre les propriétés diélectriques du BST déposé en couche mince avec une céramique d'une même composition a été proposé par Outzourhit *et al.* [62]. La céramique  $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$  présente une permittivité de plus de 5000 à 77K alors que la couche déposée sur un substrat de  $\text{LaAlO}_3$  (100) présente une permittivité de 480 à la même température, comme le montre la Figure 1.23. Cette chute de permittivité de plus d'un ordre de grandeur s'accompagne d'une forte chute de l'accordabilité (notée  $n_r$  sur les graphiques) qui passe de 32,1% sous 1,5kV/cm pour la céramique à 5,2% pour un champ plus de dix fois supérieur pour le film.

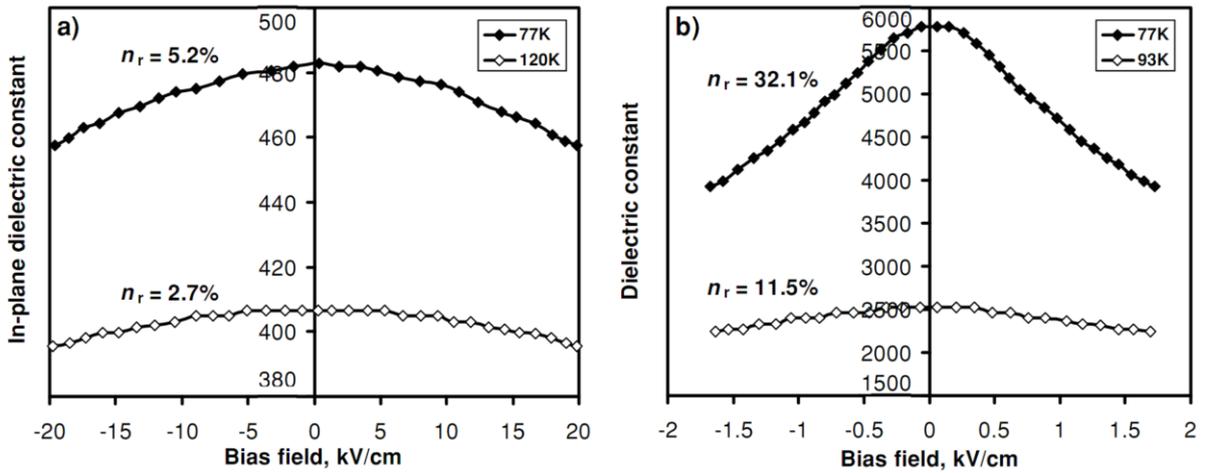


Figure 1.23 : Permittivité en fonction du champ électrique du  $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$  (a) sous forme de couche mince de 700nm déposée par pulvérisation cathodique RF (b) sous forme de céramique polycristalline [62]. L'accordabilité est notée  $n_r$  à côté de chaque courbe.

Des études plus détaillées sur l'effet de l'épaisseur de la couche sur les propriétés diélectriques ont été réalisées par Li *et al.* [63] et le groupe de Kingon [64, 65, 66]. La Figure 1.24 (a) compare un monocristal de  $SrTiO_3$  (STO) à des couches minces déposées par PLD sur  $SrRuO_3/LaAlO_3$ . Une très forte diminution du maximum de permittivité à la température de Curie est observée lors du passage du massif au film, et lorsque l'épaisseur de celui-ci diminue. Ce phénomène s'accompagne également d'un élargissement du pic de transition. Le même comportement est observé en Figure 1.24 (b) pour du  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$  pour différentes épaisseurs, accompagné d'un décalage de la température de Curie vers les basses températures lorsque l'épaisseur est réduite.

Différents effets peuvent être à l'origine de cette différence entre les propriétés du massif et des couches minces ayant la même composition. La suite de cette section a pour objet de les détailler.

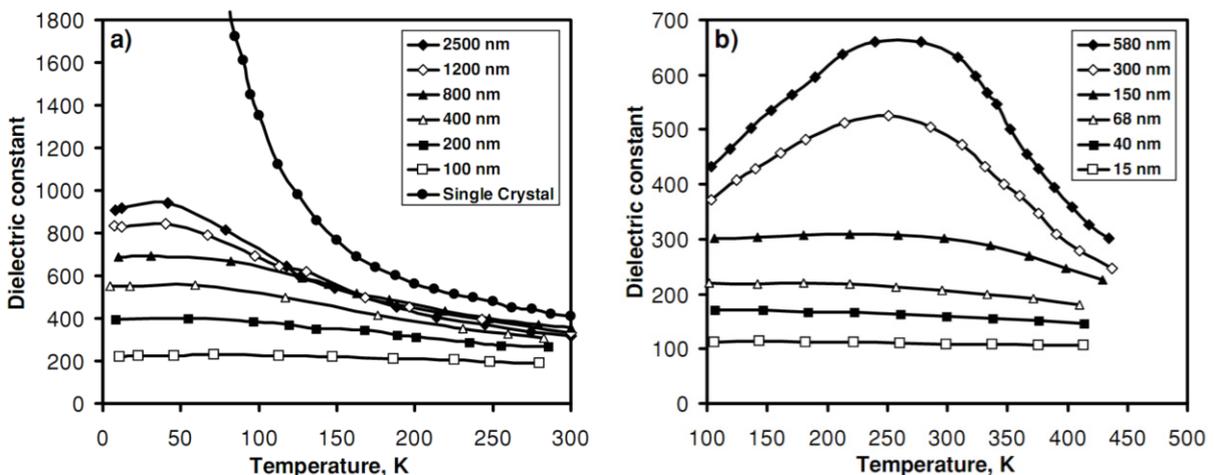


Figure 1.24 : (a) Evolution de la permittivité en fonction de la température du STO sous la forme d'un monocristal et de couches minces de différentes épaisseurs [6]. (b) Evolution de la permittivité en fonction de la température du  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$  pour différentes épaisseurs [6].

### ▪ Couche morte

Le modèle le plus communément admis est lié à la présence d'une faible couche diélectrique à l'interface entre le film et les électrodes, appelée couche morte. Un tel système peut être décrit par des condensateurs en série correspondants aux différentes couches : le film ferroélectrique de permittivité  $\epsilon_f$  et la couche morte de faible permittivité  $\epsilon_{cm}$  (Figure 1.25). La permittivité totale du film  $\epsilon_{tot}$  dépend alors de la fraction volumique de chacune des couches :

$$\frac{1}{\epsilon_{tot}(q)} = \frac{1-q}{\epsilon_f} + \frac{q}{\epsilon_{cm}} \quad (1.28)$$

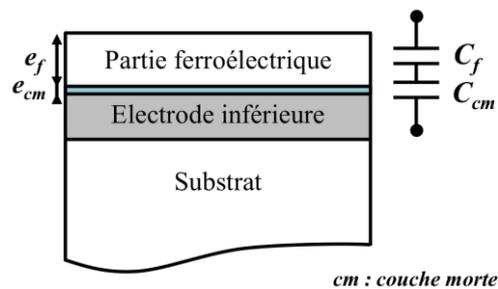
où  $q$  correspond à la fraction volumique de la couche morte. Si on considère que l'épaisseur de la couche morte est indépendante de l'épaisseur totale  $e$ , lorsque  $e$  diminue,  $q$  augmente, et ainsi la permittivité apparente  $\epsilon_{tot}$  diminue comme observé en Figure 1.24. La chute de l'accordabilité observée en Figure 1.23 peut être reliée à la baisse de la permittivité, et également à une baisse du champ électrique vu par la partie ferroélectrique du film [6].

L'origine de cette couche morte n'est toujours pas entièrement comprise, et différents points de vue ont fait l'objet d'un vif débat dans la littérature [67]. Certains pensent que cette couche de faible permittivité à l'interface est intrinsèque, elle serait la conséquence inévitable de la jonction entre un matériau possédant une polarisation interne et un métal [68, 69, 70, 71, 72]. Ce point de vue a été récemment appuyé par des simulations atomistiques [73]. Pour d'autres, l'origine de cette couche morte est entièrement extrinsèque, tenant son origine des défauts et imperfections liées au procédé de dépôt ou d'intégration, tels que des lacunes d'oxygène, des dislocations ou encore des phases secondaires [74, 75, 76, 77, 78]. Cette opinion a été supportée par des études du groupe de Scott, montrant qu'une fine lamelle de monocristal de  $\text{BaTiO}_3$  de l'ordre de la centaine de nanomètres présente une réponse diélectrique similaire à celle du massif [79, 80].

Récemment, après la publication de nouvelles simulations par Stengel, Vanderbilt et Spaldin [81], Scott est revenu sur son point de vue en publiant une observation de l'effet intrinsèque de la couche morte sur une fine lamelle de monocristal de  $\text{SrTiO}_3$  [67]. Il conclut que, dans le cas des monocristaux, le comportement des matériaux ferroélectriques à l'échelle nanométrique est dicté par la nature chimique des liaisons créées à l'interface avec les électrodes, spécifique à la nature des matériaux.

### ▪ Zone de charge d'espace

Dans les régions d'interface, des interactions électrochimiques entre les électrodes conductrices et les porteurs de charges de la couche peuvent avoir lieu. Une diminution de la densité électronique peut se produire dans cette zone, appelée déplétion, créant ainsi des régions chargées appelées zones de charges d'espace. Ce phénomène peut tirer son origine de la présence d'états de surface, induits notamment par la présence de lacunes



**Figure 1.25 : Schéma d'une couche mince avec une couche morte à l'interface. Le système peut être décrit par deux condensateurs en série.**

d'oxygène [82], ou en analogie aux modèles semi-conducteurs, à la différence de travail de sortie entre le ferroélectrique, matériau à fort gap, et le métal de l'électrode [83].

Cette zone de charge d'espace peut influencer les propriétés diélectriques et ferroélectriques des films [84, 85]. En effet, un champ électrique interne résulte de cette zone chargée, créant une polarisation locale à l'interface et influençant ainsi la permittivité du matériau. En utilisant un modèle de condensateurs en série identique à celui de la Figure 1.25, il est possible de voir l'impact de cette couche sur la permittivité [6].

#### ▪ Taille des grains

Un autre paramètre pouvant expliquer la modification des propriétés diélectriques du matériau en couche mince, est la taille des grains. Dans un matériau ferroélectrique polycristallin, les grains, considérés comme des cristallites avec un ordre cristallin à grande distance, possèdent une forte permittivité  $\epsilon_g$ , alors que les joints de grain qui les entourent, qui présentent de nombreux défauts ou des variations de composition, possèdent une permittivité beaucoup plus faible.

Dans les couches minces polycristallines, la taille de grain varie de la dizaine à la centaine de nanomètres, nettement inférieure à celle des céramiques, pouvant aller de quelques microns à la centaine de microns. Ainsi dans le cas des couches minces, le rapport du volume de grain sur le volume de joints de grain sera beaucoup plus faible. L'effet de ce rapport de volume sur la permittivité globale de la couche va dépendre de la morphologie des grains, et peut être décrit par différents modèles de composites à deux composants [6].

Dans le cas de grains colonnaires, le système peut être décrit par un modèle équivalent à deux condensateurs en parallèles [86], un de forte permittivité correspondant aux grains, et l'autre de faible permittivité correspondant aux joints de grains. La permittivité totale de la couche  $\epsilon_{tot}$  s'exprime d'après l'équation suivante :

$$\epsilon_{tot}(q) = (1 - q)\epsilon_g + q\epsilon_{jg} \quad (1.29)$$

avec  $q$  la fraction volumique des joints de grains.

Dans le cas de grains équiaxes, de morphologie sphérique, on peut schématiquement considérer que les grains forment une matrice de forte permittivité avec des inclusions de faible permittivité. Il est possible de calculer la permittivité apparente  $\epsilon_{tot}$  de ce type de composite, en considérant une faible concentration de matériau de faible permittivité [87]:

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_g + 3q\epsilon_g \frac{\epsilon_{jg} - \epsilon_g}{\epsilon_{jg} + 2\epsilon_g} \quad (1.30)$$

Dans la limite où  $\epsilon_{jg} \ll \epsilon_g$ , l'expression peut être réduite à :

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_g \left(1 - \frac{3}{2}q\right) \quad (1.31)$$

Dans les deux cas, la diminution de la taille des grains entraîne une augmentation de  $q$ , et donc une chute de la permittivité apparente du matériau, également accompagnée d'une diminution de l'accordabilité.

Cet effet de la taille des grains a été exploré par de nombreux auteurs dans les couches minces ferroélectriques, et Sinnamon *et al.* ont notamment émis la possibilité que l'effet de la couche morte, observé sur la permittivité en faisant varier l'épaisseur des couches, n'était en fait qu'un effet de taille de grains [88]. Le groupe de Gervorgian a quant à lui montré que la taille des grains avait un effet direct sur la diminution de la température de transition comme observé en Figure 1.24 [89].

#### ▪ **Contraintes**

La couche mince étant reliée mécaniquement à son substrat, celui-ci peut exercer des contraintes sur la couche. Ces contraintes peuvent faire varier les paramètres de mailles, et stabiliser le matériau dans une certaine phase. Dans certain cas, elles peuvent être telles qu'elles peuvent entraîner de forts décalages de la température de Curie, comme l'ont montrés Haeni *et al.* qui ont rendu une couche épitaxiée de SrTiO<sub>3</sub> sur DyScO<sub>3</sub> fortement contraint ferroélectrique à la température ambiante [90]. A la température ambiante, le film a présenté une forte accordabilité, due à la proximité de la température de transition.

Aujourd'hui, ces contraintes, induites par la différence de paramètres de maille du substrat et de la couche, sont considérées comme la principale source de modification des propriétés diélectriques entre des mêmes couches déposées sur différents substrats [91, 92].

#### ▪ **Non-stœchiométrie**

L'une des difficultés lors du transfert de la céramique vers la couche mince est de conserver la stœchiométrie du matériau. Ce facteur est d'autant plus vrai pour les matériaux ferroélectriques dont les propriétés dépendent fortement de la température. Par conséquent les inhomogénéités de compositions, ou les gradients de compositions peuvent affecter les propriétés diélectriques des couches, en élargissant le pic de transition ferroélectrique/paraélectrique ou en décalant la température de Curie [6].

### **III.D.2) Pertes diélectriques**

Les pertes diélectriques des couches minces, plus élevées que celles du matériau massif peuvent être un frein à l'utilisation des matériaux ferroélectriques pour réaliser des composants RF. La compréhension de l'origine de cette détérioration du matériau est donc primordiale pour permettre son intégration.

D'après Vendik *et al.* [93], les pertes du SrTiO<sub>3</sub> en couche mince sont environ un ordre de grandeur supérieure à celles des cristaux, comme le montre la Figure 1.26. Cette tendance a été reportée dans de nombreux travaux et atteste clairement une contribution extrinsèque aux pertes dans les couches minces. Certains auteurs ont montré que le niveau de pertes diélectriques augmente presque linéairement avec la permittivité du film [94, 6], comme l'illustre la Figure 1.27. Cette dépendance des pertes avec la permittivité est compatible avec les mécanismes de pertes exposés dans la partie II.B.5).

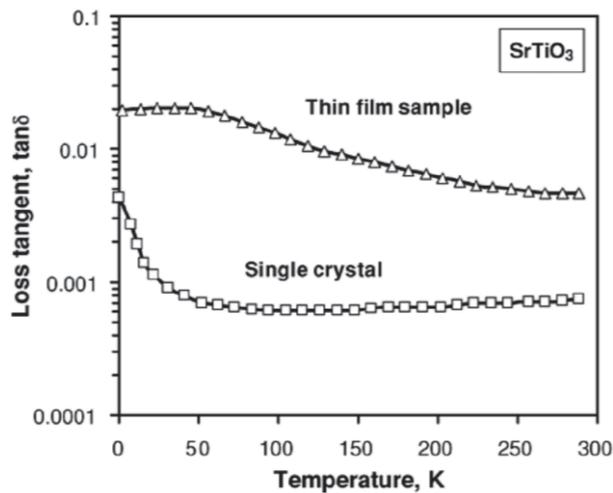


Figure 1.26 : Comparaison des pertes diélectriques du SrTiO<sub>3</sub> mesurées sur monocristal et sur une couche mince à 10GHz [93].

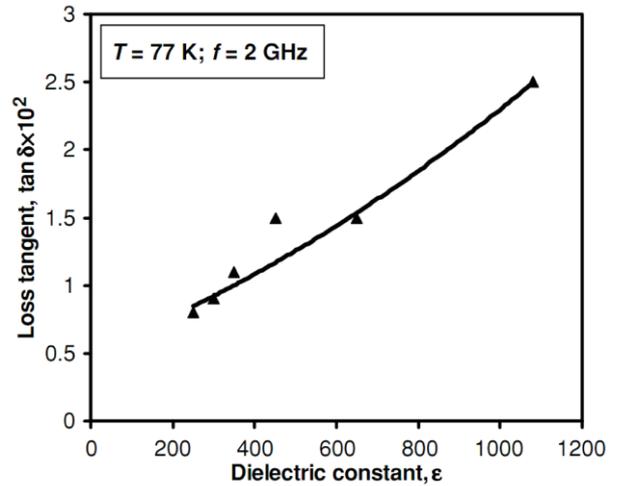


Figure 1.27 : Evolution des pertes diélectriques du SrTiO<sub>3</sub> en fonction de la permittivité [6], d'après les données de Lemaitre *et al.* [95].

L'augmentation extrinsèque des pertes dans le cas des couches minces ferroélectriques peut avoir plusieurs origines, mais l'une des principales est la présence de défauts chargés dans le matériau. La présence d'une zone de déplétion causée par le contact avec l'électrode, augmentant la concentration de défauts [96], va également accroître cette contribution aux pertes diélectriques.

Ces pertes diélectriques extrinsèques peuvent également être reliées à la conductivité du matériau. La conductivité électrique  $\sigma$  dépend en effet de la partie imaginaire de la permittivité  $\epsilon''$  et de la fréquence :

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon'' \omega \quad (1.32)$$

où  $\omega$  correspond à la pulsation ( $\omega = 2\pi f$ ). La conductivité sera la plus élevée à basse fréquence, où la contribution des défauts est la plus forte (Cf. Figure 1.11). Dans les matériaux ferroélectriques, à l'image des semi-conducteurs, les porteurs de charge sont thermiquement activés, et leur nombre augmente de manière exponentielle avec la température. Ainsi la conductivité d'un matériau suit une loi d'Arrhenius, et il est possible de déterminer l'énergie d'activation des espèces contribuant à la conduction en traçant  $\epsilon''$  en fonction de  $1/\omega$  à différentes températures. Ces pertes par conduction se traduisent alors par des courants de fuites, lorsqu'un champ électrique est appliqué au matériau.

### III.D.3) Courants de fuite

Lors de l'utilisation des condensateurs accordables, une tension est appliquée pour contrôler la valeur de la capacité. Le matériau étant sous forme de couche mince dont l'épaisseur est de l'ordre de la centaine de nanomètre, l'application de quelques volts seulement suffit à créer un champ électrique très élevé, de l'ordre de plusieurs centaines de kV/cm. Même si le matériau est dit isolant, il possède une certaine conductivité due à la présence de nombreux défauts. Ceux-ci vont contribuer à la propagation d'un courant au travers du condensateur sous de tels champs électriques, appelé courant de fuite. Ce courant est néfaste pour le

composant. Lorsque le champ électrique est trop élevé, où appliqué trop longtemps, ceci peut entraîner sa destruction, on parle alors de claquage.

#### ▪ Conductivité

La conductivité dans les matériaux isolants à faible gap peut découler de diverses contributions, ioniques ou électroniques. Dans le cas du titanate de baryum strontium, les énergies d'activation de la migration ionique sont nettement supérieures aux énergies d'activation électroniques. La conductivité électronique va donc être dominante. Elle dépend de la concentration et de la mobilité  $\mu_e$  et  $\mu_h$  des porteurs : les électrons  $e$  et les trous  $h$ . Ces porteurs peuvent être générés par différents mécanismes, comme par l'énergie thermique ou un champ électrique intense. Dans un composé parfaitement pur et stœchiométrique, le niveau de Fermi est au centre de la bande interdite, et la conductivité s'exprime par :

$$\sigma = |2e| \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{\frac{2}{3}} (m_e^* m_h^*) (\mu_e^* \mu_h^*) e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (1.33)$$

où  $m^*$  correspond à la masse effective,  $E_g$  l'énergie de la bande interdite (gap),  $h$  à la constante de Planck,  $k_B$  à la constante de Boltzman et  $T$  la température. La présence de défauts dans le matériau va induire la création de niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite. Les niveaux vides proches de la bande de valence sont appelés niveaux accepteurs, on parle de dopage type  $p$ , et ceux occupés proches de la bande de conduction constituent des niveaux donneurs, c'est un dopage type  $n$ . L'énergie de Fermi représentant l'énergie des derniers états occupés par les électrons va donc être influencée par les défauts, elle se rapproche de la bande de conduction (BC) dans le cas d'un dopage  $n$ , et de la bande de valence (BV) dans le cas d'un dopage  $p$ .

#### ▪ Lacunes d'oxygène

Parmi tous les défauts possibles dans les oxydes ferroélectriques, les lacunes d'oxygène sont très présentes et ont un effet significatif sur la conductivité. Elles sont majoritairement formées durant les recuits du matériau à haute température [97] et leur concentration est influencée par la pression partielle en oxygène :



Les lacunes ainsi créées peuvent s'ioniser et libérer jusqu'à deux électrons, elles constituent donc des niveaux donneurs dans la bande interdite :



Les lacunes d'oxygène ont fait l'objet de nombreuses études pour connaître leur effet sur les propriétés du matériau [98, 99, 100, 101]. Récemment, Mitra *et al.* ont publié des résultats de modélisation dans  $SrTiO_3$  plaçant les niveaux énergétiques des défauts  $V_O$ ,  $V_O^\bullet$ , et  $V_O^{\bullet\bullet}$  respectivement 0,70eV, 0,57eV et 0,28eV sous la bande de conduction du matériau [101].

Les charges libérées lors de l'ionisation des lacunes d'oxygène peuvent induire la réduction du titane, afin de conserver l'électro-neutralité du matériau :



La présence de ces défauts induit des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite du matériau. Des calculs ont montré qu'ils constituent des niveaux donneurs situés 0,1 à 0,2eV

sous la bande de conduction [102], induisant une élévation de l'énergie du niveau de Fermi du matériau et donc une augmentation de la conductivité [103].

▪ **Mécanismes de conduction**

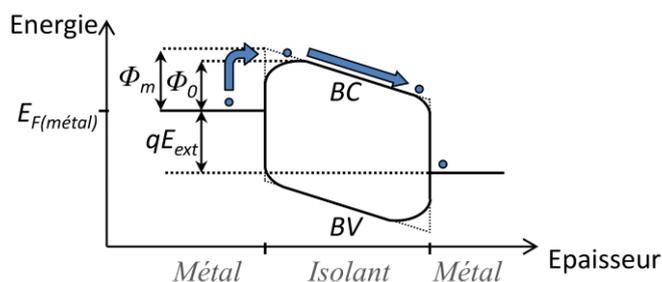
Les courants de fuite dans les matériaux ferroélectriques ont fait l'objet de nombreuses études pour déterminer le modèle de conduction qui régit la conductivité. De nombreuses discussion à ce sujet dans les couches minces de titanate de type pérovskite peuvent être trouvées, incluant le BaTiO<sub>3</sub>, le SrTiO<sub>3</sub>, le (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ou le Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> [104, 105, 106, 107, 108, 109, 110]. Dans le cas de condensateurs plan, avec un empilement métal/isolant/métal (MIM), les courants de fuite peuvent être soit contrôlés par les interfaces avec les électrodes, soit par le volume de la couche isolante. Dans la plupart des cas, l'un des deux est dominant. Tous ces modèles sont issus de la physique des semi-conducteurs. Les mécanismes contrôlés par les interfaces, sont décrit par le modèle de Schottky [14, 111, 104, 106] ou des effets tunnels [112], et dans le cas d'un contrôle par le volume, le modèle de Poole Frenkel [113, 111] ou de Courant Limité par la Charge d'Espèce (SCLC) [114, 104, 105] sont reportés.

Modèle de Schottky :

Le modèle de Schottky est sans doute le plus retrouvé dans la littérature pour les matériaux ferroélectriques, dans lequel le courant est dû à l'injection thermoïonique des électrons de l'électrode dans la couche mince isolante. Une barrière de potentiel  $\Phi_0$  est formée à l'interface entre la couche ferroélectrique et le matériau de l'électrode, représentant la différence entre le niveau de Fermi du métal et la bande de conduction de l'isolant. Lorsqu'un potentiel est appliqué à l'électrode, la barrière est abaissée par la force électrostatique du champ appliqué, ce qui va permettre à un flux de porteur de franchir la barrière (Figure 1.28). L'évolution du courant thermoïonique dépend alors du champ appliqué  $E_{ext}$  et de la température  $T$ :

$$J = A^* T^2 \exp \left[ - \frac{\Phi_0 - \sqrt{\frac{q E_{ext}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i}}}{k_B T} \right] \tag{1.37}$$

où  $A^*$  correspond à la constante de Richardson modifiée,  $q$  à la charge de l'électron,  $\epsilon_0$  à la permittivité du vide et  $\epsilon_i$  à la permittivité diélectrique aux fréquences optiques [14].



**Figure 1.28 :** Schéma du diagramme de bande d'une structure Métal/Isolant/Métal sous l'effet d'un champ électrique illustrant le mécanisme de Schottky [115].

Effets Tunnel :

Il existe deux types d'effet tunnel, l'effet tunnel indirect également appelé Fowler-Nordheim et l'effet direct dans le cas des films très fins. Dans le cas de Fowler-Nordheim, les charges de l'électrode sont injectées dans la bande conduction de l'oxyde en traversant la barrière de potentiel. Il leur faut donc une énergie importante et la densité de courant dépend de la hauteur de barrière, du champ appliqué, mais est indépendante de la température :

$$J = \frac{q^2 E_{ext}^2}{8\pi h \Phi_0} \exp \left[ -\frac{8\pi(2m^*q)\Phi_0^{3/2}}{3hE_{ext}} \right] \quad (1.38)$$

Cet effet tunnel est généralement observé pour les forts champs électriques seulement [112].

Dans le cas de l'effet direct, les porteurs sont transmis directement d'une électrode à une autre, nécessitant également de forts champs électriques, et une épaisseur d'oxyde faible [116].



**Figure 1.29 : Schéma du diagramme de bande d'une structure Métal/Isolant/Métal lors de l'effet tunnel, (a) dans le cas Fowler Nordheim, (b) dans le cas de l'effet tunnel direct [115].**

Poole Frenkel :

L'émission Poole Frenkel est un mécanisme de conduction contrôlé par le volume de la couche mince ferroélectrique. Les charges sont cette fois émises par des niveaux discrets donneurs de la bande interdite, associés à des défauts. Ces niveaux sont appelés des pièges. Cette émission est de type thermoïonique, où la hauteur de barrière à franchir, dite hauteur de piège, correspond à la différence d'énergie entre l'état localisé et la bande de conduction, comme le montre la Figure 1.30. L'électron émis migre alors brièvement au travers du matériau avant d'être piégé à nouveau sur un niveau d'énergie localisé. L'évolution du courant dépend de la hauteur de piège  $\Phi_t$ , du champ électrique, et de la température, ainsi que de la mobilité  $\mu$  et de la densité de porteurs  $N_C$  [113] :

$$J = q\mu E_{ext} N_C \exp \left[ -\frac{\Phi_t - \sqrt{\frac{qE_{ext}}{\pi\epsilon_0\epsilon_i}}}{k_B T} \right] \quad (1.39)$$

Il est à noter que la présence de porteurs sur des niveaux de pièges dans la couche suppose que les défauts aient été ionisés par un fort champ électrique ou que des charges aient déjà été injectées par les électrodes

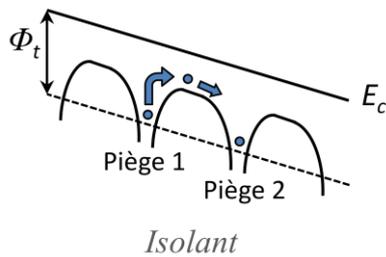


Figure 1.30 : Schéma de la structure électronique de l'isolant lors de l'émission Poole Frenkel.  $E_c$  correspond à l'énergie de la bande de conduction [115].

#### Conduction limitée par la charge d'espace :

La charge d'espace fait référence à une zone occupée par des charges positives ou négatives, apparaissant dans de nombreuses situations dans les semi-conducteurs ou les isolants. Lorsque l'électrode injecte une densité de courant trop importante pour le film, une zone de charge d'espace négative va se former à l'interface, créant ainsi un champ électrique interne pour réduire le débit d'injection de l'électrode. Le courant n'est alors plus contrôlé par l'électrode mais par le volume de la couche, ou en d'autres termes, par la mobilité des porteurs dans cette charge d'espace du matériau [117]. Si l'on considère la présence de niveaux de piège dans le matériau, la densité de courant est donnée par l'équation suivante :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_i \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (1.40)$$

où  $\mu$  est la mobilité des porteurs,  $\theta$  est le taux de remplissage des pièges,  $V$  est la tension appliquée et  $d$  l'épaisseur de la couche.

### III.E. Conclusion

L'utilisation du titanate de baryum strontium dans des condensateurs accordables intégrés nécessite de déposer le matériau en couche mince sur un substrat. Parmi les nombreuses techniques de dépôt existantes, toutes ne sont pas adaptées à un contexte industriel, où les choix sont gouvernés à la fois par les performances potentiellement atteintes, mais également par les coûts. Après les avoir comparées, il s'avère que la voie de dépôt sol-gel en spin-coating est la plus compétitive pour une intégration industrielle, permettant d'obtenir un très bon contrôle de la composition chimique, et des grandes surfaces de dépôt. Le silicium haute-résistivité est quant à lui le substrat le plus prometteur présentant le meilleur rapport coût/performances. Cependant, le dépôt du matériau en film mince lors de l'intégration entraîne une baisse des performances par rapport au matériau massif.

Les principales origines de la dégradation des propriétés ont donc ensuite été discutées. Différents phénomènes tels que la diminution de la taille des grains, la création d'une couche morte à l'interface ou les contraintes causées par le substrat diminuent la permittivité et l'accordabilité. Toutefois, les forts champs électriques appliqués à la couche d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètre permettent, dans des conditions optimales, de conserver des valeurs d'accordabilité convenables. Le problème majeur réside dans l'augmentation extrinsèque des pertes diélectriques du matériau et l'apparition de courants de fuites élevés lorsqu'il est soumis à une tension. Il est donc primordial de trouver des solutions pour rétablir ces propriétés à un niveau le plus proche possible du matériau massif.

## IV. Stratégie pour améliorer les propriétés

L'enjeu crucial pour permettre d'intégrer les matériaux ferroélectriques dans des condensateurs accordables RF, est de pouvoir diminuer les pertes diélectriques et les courants de fuites tout en conservant une forte permittivité et une forte accordabilité. Le challenge est de taille, et de nombreux travaux ont été menés à cet égard, en proposant différentes stratégies pour améliorer ces performances. Cette partie s'attache dans un premier temps à faire un bref état de l'art sur les principales voies d'amélioration retrouvées dans la littérature, puis de discuter plus en détail la méthode retenue pour l'étude : le dopage.

### IV.A. Etat de l'art

#### IV.A.1) Ajout d'un matériau diélectrique à faibles pertes

L'une des méthodes les plus utilisées pour réduire les pertes des matériaux ferroélectriques est d'incorporer un oxyde à faible permittivité et faibles pertes diélectriques. L'ajout de cette phase va permettre de créer un effet composite et ainsi diminuer les pertes diélectriques. On retrouve des exemples d'utilisation de nombreux oxydes dans la littérature, qui se découpent en deux familles, les oxydes simples et les oxydes complexes.

##### ▪ Oxydes simples

Le MgO, ZrO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ou le SiO<sub>2</sub> sont des exemples d'oxydes simples. Sengupta est l'un des premiers à avoir proposé l'utilisation d'une phase faible perte avec le MgO dans les années 90 [118, 119], puis de nombreux oxydes. L'introduction d'une telle phase permet de diminuer les pertes, mais en contrepartie elle diminue également la permittivité et l'accordabilité. Les mécanismes expliquant ce phénomène sont les modèles composites abordés dans la partie III.D.1). Ainsi des pertes inférieures à 1% avec une permittivité de 500 ont pu être obtenues, mais l'accordabilité reste trop faible pour permettre au matériau d'être utilisé dans des composants télécom. Une comparaison de l'effet du MgO avec le ZrO<sub>2</sub> et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> a été publiée par le même auteur [118], exposant les différences d'accordabilité obtenues, attribuées à un effet différent des oxydes sur la  $T_c$  du matériau. La transition de phase du Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> avec l'ajout de MgO a également été étudiée [120], montrant un écrasement et un élargissement du pic de transition et son décalage vers les plus basses températures avec l'ajout de cette phase faible pertes. Des films minces de BST avec différentes concentrations de MgO ont depuis été étudiés, déposés par différentes techniques : MOSD (Metal Organic Solution Deposition) [121, 122, 123], solgel [124], PLD [120], et pulvérisation cathodique [125]. Les concentrations massiques de phase à faibles pertes introduites sont généralement élevées, montant jusqu'à 20% du BST.

D'autres exemples de composite avec du ZrO<sub>2</sub>, du TiO<sub>2</sub> peuvent être trouvés [126, 127]. Le TiO<sub>2</sub> présente certains avantages : le Ti peut s'incorporer dans le BST pour former une phase excédentaire en titane Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>1+y</sub>O<sub>3</sub>, et d'un autre côté la permittivité du TiO<sub>2</sub> de l'ordre de 100 le rend prometteur pour minimiser la « dilution » de la permittivité du matériau

composite. Enfin l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  possédant une très faible tangente de pertes (environ  $10^{-5}$ ) aux fréquences RF est également un bon candidat [128].

▪ **Oxydes complexes**

Les oxydes complexes possédant plusieurs cations ont également été utilisés pour réaliser des composites avec des matériaux ferroélectriques. Citons par exemple le  $\text{LaAlO}_3$  [129],  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [130],  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  [131],  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  [132] ou  $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$  (BZN) [133, 134].

Avec l'ajout de certaines phases comme le  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , une augmentation de la température de Curie est observée pour les fortes concentrations, associée à un effet de contrainte dans le matériau [130, 131].

Le BZN est un cas intéressant car ce matériau a montré une légère accordabilité de sa permittivité sous l'action d'un champ électrique [135]. Yang et al ont étudié l'effet d'un empilement multicouche BZN/BST, et montré qu'une telle architecture permettait de diminuer les pertes diélectriques à 1% tout en maintenant une accordabilité relativement élevée à basse comme à haute fréquence [136, 137].

De manière générale, pour les faibles concentrations, il est difficile de savoir si l'oxyde forme une phase s'insérant aux joints de grains, ou si les cations viennent s'insérer dans la maille du BST, en substitution du site A ou B de la pérovskite. Certains auteurs parlent de limite de solubilité du cation, dont les valeurs varient suivant les articles, allant de 1at.% à 15at.% dans le cas du  $\text{Mg}^{2+}$  par exemple [120, 130]. Le dopage du matériau en insérant « volontairement » un cation dans la maille a été quant à lui très largement étudié et sera abordé par la suite.

En conclusion, l'utilisation d'un oxyde à faibles pertes mélangé à la phase BST permet d'atteindre des niveaux de pertes très bas, mais aux vues des faibles valeurs d'accordabilité obtenues à ce jour, cette solution n'est pas assez mature pour une utilisation industrielle dans des condensateurs accordables RF.

#### **IV.A.2) Couche d'interface**

Une autre stratégie a vu le jour pour diminuer les pertes diélectriques des films ferroélectriques, l'utilisation d'une couche tampon à l'interface. De nombreuses études ont montré que les courants de fuite dans le matériau sont contrôlés par les interfaces (Cf. §III.D.3), l'optimisation de cette région de la couche mince est donc une solution envisageable pour rétablir les propriétés du matériau. Ainsi, l'utilisation d'une couche tampon à l'interface pourrait empêcher la diffusion ou les interactions avec le substrat. Certains oxydes, comme le  $\text{SiO}_2$ [138],  $\text{MgO}$  [139], le  $\text{TiO}_2$  [140],  $\text{CeO}_2$  [141], ou  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [142, 143] ont été employés à cet effet pour déposer des couches minces ferroélectriques. Les caractérisations effectuées avec des lignes coplanaires ont montrées que de faibles pertes pouvaient être atteintes, de 0,9% pour le  $\text{MgO}$ , 0.7% pour le  $\text{TiO}_2$  et 0.3% pour le  $\text{CeO}_2$ , mais toujours accompagnée d'une faible accordabilité inférieure à 40% dans ces trois exemples. Dans le cas du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , une meilleure accordabilité a été obtenue, mais avec des pertes plus élevées, attribuées par les auteurs aux fortes pertes du substrat Si utilisé [143].

L'utilisation d'une fine couche de BST de la même composition que la couche principale a également été reportée [144]. L'idée serait de créer une couche de germination à la couche de BST principale. Les auteurs ont montré que jusqu'à une certaine valeur, l'augmentation de l'épaisseur de cette fine couche d'interface permet d'augmenter la permittivité et l'accordabilité tout en diminuant les pertes. Cette amélioration des performances est associée à un changement de texturation et de morphologie des grains pour la permittivité et de l'accordabilité, accompagné d'une diminution de la rugosité de la couche pour expliquer la diminution des pertes jusqu'à 0,8%.

#### IV.A.3) Pression partielle d'oxygène

La présence de lacunes d'oxygène dans le matériau affecte sérieusement ses propriétés, en augmentant les pertes extrinsèques et la conductivité (Cf. §III.D.3). Ainsi, diminuer leur concentration est une voie possible pour rétablir quelque peu les propriétés du matériau massif. Des essais de recuit de céramiques sous différentes pressions partielles d'oxygène  $P(O_2)$  ont prouvé qu'il existe un optimum à une température de recuit donnée pour diminuer la conductivité [145, 146, 147, 148]. En effet, la Figure 1.31 (a) montre que le minimum des courbes de conductivité est déplacé vers les basses  $P(O_2)$  avec la diminution de la température. Ce phénomène est attribué aux lacunes d'oxygène et à leur ionisation suivant les équations (1.35). Pour les  $P(O_2)$  inférieures à l'optimum, l'augmentation de la conductivité correspond à une augmentation des porteurs de type n, apportés par l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène ionisées. Pour les  $P(O_2)$  plus élevées que le point optimum, l'augmentation de conductivité est attribuée à une augmentation de la concentration en porteurs de type p (Figure 1.31 (b)). D'après Duverger, ce dopage p est associé à des lacunes de Ba dans le  $BaTiO_3$ , notées  $V_{Ba}'$  [149]. Cependant, de récents calculs de modélisation dans le  $SrTiO_3$  attribuent uniquement ce phénomène à une augmentation de la concentration de lacunes pour les faibles  $P(O_2)$  et à l'insertion d'oxygène interstitiel pour les fortes  $P(O_2)$  [150]. Il faut également noter que l'optimum de  $P(O_2)$  dépend aussi de la concentration en impureté, de l'écart à la stœchiométrie Ba/Ti et du degré d'ionisation des différents défauts.

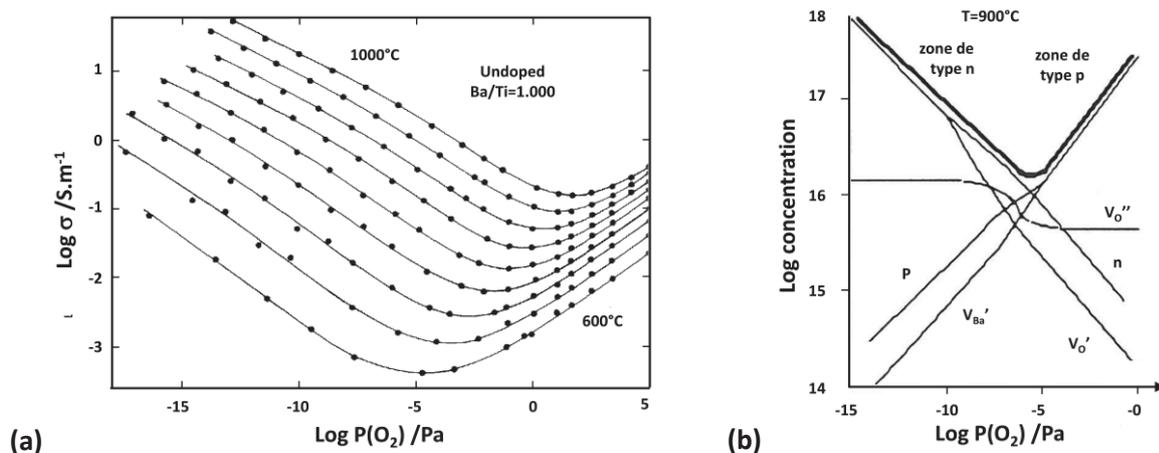


Figure 1.31 : (a) Evolution de la conductivité du  $BaTiO_3$  en fonction de la pression partielle en oxygène, à différentes températures de 600°C à 1000°C [147], (b) évolution de la concentration de porteurs en fonction de la pression partielle en oxygène dans le  $BaTiO_3$  à 900°C [149].

Des essais de dépôts de couches minces de BST par pulvérisation cathodique sous différentes pressions partielles en oxygène ont montré que ce paramètre permet d'optimiser les propriétés, avec notamment une diminution des courants de fuite pour le plus haut ratio  $O_2/Ar$  [151].

#### IV.A.4) Dopage cationique

La méthode la plus utilisée pour réduire les pertes diélectriques et les courants de fuite est le dopage du matériau. Cela consiste en la substitution en site A ( $Ba^{2+}$  ou  $Sr^{2+}$ ) ou en site B ( $Ti^{4+}$ ) de la pérovskite par un autre élément. Le site du dopage est principalement déterminé par le rayon ionique de l'élément dopant. Deux types de dopage peuvent être distingués : le dopage donneur ou le dopage accepteur.

Dans le cas du dopage donneur, les cations sont substitués par des ions de charge supérieure. C'est le cas par exemple du  $La^{3+}$  ou  $Y^{3+}$  en site  $Ba^{2+}$  ou du  $Nb^{5+}$  en site  $Ti^{4+}$ . Ce type de dopage a plutôt tendance à détériorer les propriétés souhaitées, puisqu'il permet de libérer des charges libres dans le matériau, entraînant la réduction du titane. C'est sur ce principe qu'est basé l'effet PTCR (Positive Thermal Coefficient of Resistivity) où un changement drastique de la résistivité est observé avec la température [152]. Cependant, un certain nombre d'auteurs ont montré une diminution des pertes avec le lanthane [153] ou l'yttrium [154], considérant que le dopant vient s'insérer en site titane agissant donc comme des accepteurs, accompagné d'un effet de contrainte pour l'yttrium. D'après certains auteurs, l'insertion de donneur permettrait de diminuer la concentration en lacunes oxygène durant le recuit de cristallisation du matériau [155].

Dans le cas du dopage accepteur, les cations sont cette fois substitués par des ions avec un état de valence inférieure. L'idée cette fois est de venir capter un électron libre, libéré par exemple lors de l'ionisation d'une lacune d'oxygène. Bien que quelques éléments tels que le  $K^+$  permettent de substituer le site A de la maille [156], une très grande majorité des études publiées porte sur la substitution du site B. La littérature sur ce sujet est très dense, et différentes catégories d'éléments du tableau périodique ont été étudiées. Les métaux nobles ont par exemple été employés, avec l'Ag [157] et l'Au [158] permettant de réduire les pertes ou les courants de fuites des composants étudiés. Les terres rares ont également été utilisées, comme le montre l'étude sur céramique de Zhang *et al.* qui compare l'effet de 8 éléments [159]. Enfin d'autres métaux ont été investigués, tel que le cuivre [160] ou l'aluminium [161] montrant également une amélioration des courants de fuites.

Un intérêt particulier est porté à certains métaux de transition possédant une valence mixte. En effet, ces éléments peuvent être sous la forme  $M^{4+}$  comme le titane, et leur caractère aliovalent leur permet de se réduire pour piéger des électrons libres issus de la bande de conduction, jusqu'à deux fois pour certains, suivant l'équation :



C'est le cas par exemple du Mn, du Ni ou du Fe. Ces éléments ont été énormément étudiés, dans un premier temps sous forme de céramiques [162, 148, 163, 164], puis de couches

minces [165, 166, 167, 168, 169]. Ils ont montré une bonne diminution des pertes diélectriques et de la conductivité, toujours au détriment de la permittivité et de l'accordabilité. Toutes les références citées ici, ou les dopants abordés, ne reflètent pas l'abondance des articles publiés à ce sujet. De manière générale, quelle que soit la nature du dopant, il est difficile de déterminer un taux de dopage optimal, celui-ci évolue suivant les conditions expérimentales de synthèse ou de dépôt. La tendance semble néanmoins se tourner vers les taux de dopage faible, inférieur au pourcent dans la plupart des cas. Il est à noter que pour de telles concentrations, la distance entre deux dopants  $M^{n+}$  ne permet pas de sauts d'électrons d'un dopant  $M^{n+}$  vers  $M^{(n-1)+}$

En conclusion, le dopage accepteur est une voie d'amélioration très intéressante car elle a montré que de faibles pertes et courants de fuites pouvait être atteints, mais toujours en entraînant une légère baisse de la permittivité et de l'accordabilité. Il permet également une certaine flexibilité, pour réaliser par exemple des gradients de concentration de dopage, ou du codopage. De plus, ce dopage n'est pas incompatible avec les autres voies d'amélioration abordées.

#### IV.B. Le dopage : discussion

Dans le cas de cette étude, le dopage par un accepteur en site titane du BST est la voie d'amélioration qui a été retenue. La question du choix de la nature du dopant se pose alors. La substitution du  $Ti^{4+}$  par un métal de transition aliovalent semble être la solution la plus intéressante pour son état de valence mixte comme expliqué plus haut. Le choix empirique de celui-ci à l'aide des performances atteintes expérimentalement dans la littérature est compliqué, tant la quantité de résultats et leur divergence sont grandes.

Pour mieux comprendre les mécanismes du dopage sur la conductivité du matériau, des études se sont portées sur la modélisation de la structure de bandes. Les auteurs se sont attachés à calculer le niveau de d'énergie de ces dopants et à le localiser dans la bande interdite [102, 170, 171, 172, 173, 174, 175]. Ces niveaux représentent des pièges pour les électrons, comme expliqué dans le paragraphe §III.D.3). En utilisant ces résultats, il peut être possible d'évaluer la pertinence d'un élément pour réduire correctement la conductivité. Le manganèse semble être un bon candidat à cet égard (Figure 1.32). En se réduisant en  $Mn^{3+}$ , il permet de piéger un électron sur un niveau d'énergie proche du centre de la bande interdite. Des études ont également montré que le manganèse permet d'abaisser le niveau de Fermi dans la bande interdite, diminuant la conductivité, et augmentant la hauteur de barrière à l'interface avec l'électrode [103].

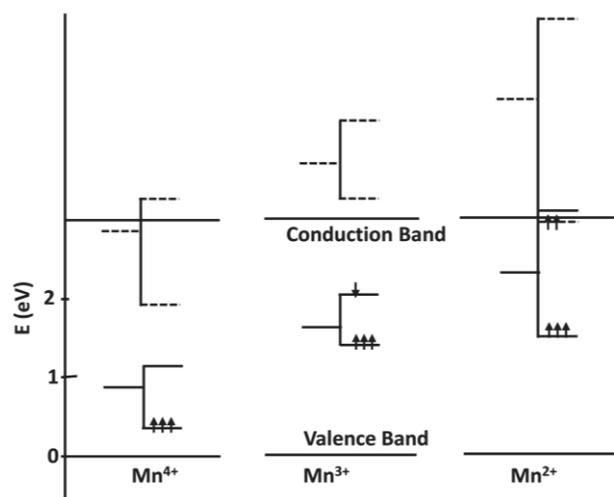


Figure 1.32 : Modélisation des niveaux d'énergie du Mn dans le SrTiO<sub>3</sub> [171].

## V. Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de mesurer les enjeux de la réalisation de condensateurs accordables RF, et de resituer dans les grandes lignes l'avancée des recherches actuelles sur le sujet. Pour permettre leur intégration dans les téléphones portables, les condensateurs accordables doivent répondre à un cahier des charges strictes. Les composants devront fonctionner sur une plage de fréquence allant de 0,8GHz à 2,4GHz, entre -35°C et 85°C, et les performances à atteindre sont : une accordabilité supérieure à 75%, des pertes diélectriques inférieures à 1% et des courants de fuite inférieurs à 10 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, dans une gamme de tension comprise en 0 et 20V.

Parmi les différentes technologies permettant de réaliser de tels dispositifs, les matériaux ferroélectriques ont été retenus. En effet, ils ont la particularité de voir leur permittivité diélectrique varier intrinsèquement lorsqu'un champ électrique leur est appliqué. Les aspects théoriques des propriétés diélectriques de ces matériaux ont été présentés, mettant en évidence les différentes contributions intrinsèques et extrinsèques dominant la permittivité et les pertes diélectriques. Parmi les nombreux types d'oxydes ferroélectriques, le Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> a été retenu pour l'étude. Il présente un maximum de permittivité, de pertes et d'accordabilité à la transition ferroélectrique/paraélectrique. Cette solution solide permet d'ajuster la température de Curie en modifiant la composition en Ba et Sr. Il est ainsi possible de trouver un optimum en termes d'accordabilité et de pertes diélectriques, lorsque la température de transition se trouve légèrement inférieure à la température d'utilisation du matériau.

L'utilisation du titanate de baryum strontium dans des condensateurs accordables intégrés nécessite de déposer le matériau en couche mince. Le dépôt par voie sol-gel en spin coating a été retenue pour son fort intérêt industriel, sur un substrat de silicium platiné. Cependant, le dépôt du matériau en film mince lors de l'intégration, entraîne une chute des performances par rapport au matériau massif. Les principales origines de la dégradation des propriétés ont donc ensuite été discutées. Les forts champs électriques appliqués à la couche, d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètre, permettent néanmoins dans des conditions optimales de conserver des valeurs d'accordabilité convenables. Le problème majeur réside dans l'augmentation extrinsèque des pertes diélectriques du matériau et l'apparition de courants de fuites élevés lorsqu'il est soumis à de tels champs électriques.

La dernière partie du chapitre s'est donc focalisée sur la recherche de solutions adaptées pour pallier la dégradation des propriétés. La substitution du Ti<sup>4+</sup> par un métal de transition aliovalent semble être la solution la plus intéressante. En piégeant des charges libres sur des niveaux d'énergie localisés, cette méthode permet d'abaisser les pertes extrinsèques et les courants de fuite. D'après le travail de modélisation de la structure de bandes de certains auteurs, le dopage Mn a été retenu, pour la profondeur des pièges créés par ce dopant dans le SrTiO<sub>3</sub>. Ce dopant permet également une certaine flexibilité, pour réaliser par exemple des gradients de concentration de dopage, ou du codopage, et n'est pas incompatible avec les

autres voies d'amélioration abordées. Le challenge reste néanmoins de diminuer les courants de fuites et les pertes diélectriques, tout en conservant une accordabilité élevée.



# Chapitre 2 – Optimisation des couches minces de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$

<b>I. Présentation de l'étude.....</b>	<b>50</b>
<b>II. Propriétés physico-chimiques.....</b>	<b>52</b>
II.A. Analyses structurales.....	52
II.B. Analyses microstructurales .....	54
II.C. Analyses chimiques.....	58
II.D. Discussion.....	59
<b>III. Propriétés fonctionnelles .....</b>	<b>61</b>
III.A. Propriétés diélectriques .....	61
III.B. Propriétés électriques .....	69
III.C. Propriétés optiques.....	72
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>77</b>

## I. Présentation de l'étude

Ce chapitre a pour objectifs à la fois de présenter un travail d'amélioration des propriétés diélectriques de couches minces de titanate de baryum strontium par une optimisation du procédé de dépôt et de la composition chimique, et de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les propriétés des matériaux étudiés. Dans un premier temps, la stratégie suivie pour cette étude sera exposée. Les différentes techniques expérimentales utilisées pour analyser les propriétés physico-chimiques seront ensuite présentées, accompagnées des résultats obtenus dans le cadre de ce travail. Enfin, les techniques de caractérisation des propriétés fonctionnelles du matériau et les résultats obtenus seront discutés, afin de fixer la température de recuit de cristallisation et la composition chimique optimales.

Le dépôt de films de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  peut être effectué par différentes méthodes comme discuté dans le chapitre 1. Dans le cas de cette thèse, la voie solgel a été retenue. Les solutions solgel utilisées sont industrielles et ont été fournies par Mitsubishi Materials Corporation (MMC). Les conditions de dépôt par spin-coating ont été optimisées dans le cadre d'un développement conjoint entre MMC et STMicroelectronics. L'équipe de R&D avancée a ainsi pu fixer certains paramètres tels que la viscosité de la solution, la vitesse et le temps de rotation, le temps et la température de pyrolyse ainsi que certains paramètres du recuit de cristallisation à haute température. Tous les dépôts présentés dans le manuscrit ont été réalisés par l'auteur du manuscrit.

Dans le cadre de cette étude, deux paramètres ont été variés systématiquement, la composition idéale en baryum/strontium  $x$  et la température de cristallisation afin de les optimiser. Cette étude systématique des propriétés a ainsi été menée sur trois compositions :  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ , appelées respectivement BST70, BST50, et BST30. Pour chaque composition, trois températures de recuit de cristallisation sous flux d'oxygène ont été testées : 600°C, 700°C, 800°C. Pour chaque film, trois monocouches ont donc été déposées successivement afin d'obtenir une épaisseur totale du film d'environ 250nm. Tous les dépôts ont été effectués dans des conditions industrielles, sur des substrats de silicium platiné, avec les paramètres de dépôt précédemment optimisés reproductibles.

Afin d'étudier les propriétés physico-chimiques et les propriétés physiques des couches minces, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées dans ce travail de thèse. Certaines analyses ont été effectuées de manière systématique sur tous les échantillons, elles seront exposées dans la suite du chapitre. Certaines techniques d'analyse ont été utilisées plus spécifiquement sur certains échantillons, leur principe sera présenté en Annexes du manuscrit. Toutes ces techniques d'analyse utilisées et les informations qui en ont été déduites sont résumées dans la Figure 2.1. Seules les techniques de DRX, WDS et XPS ont été mises en œuvre par d'autres personnes, l'exploitation et la modélisation des résultats ont cependant été effectuées par l'auteur.

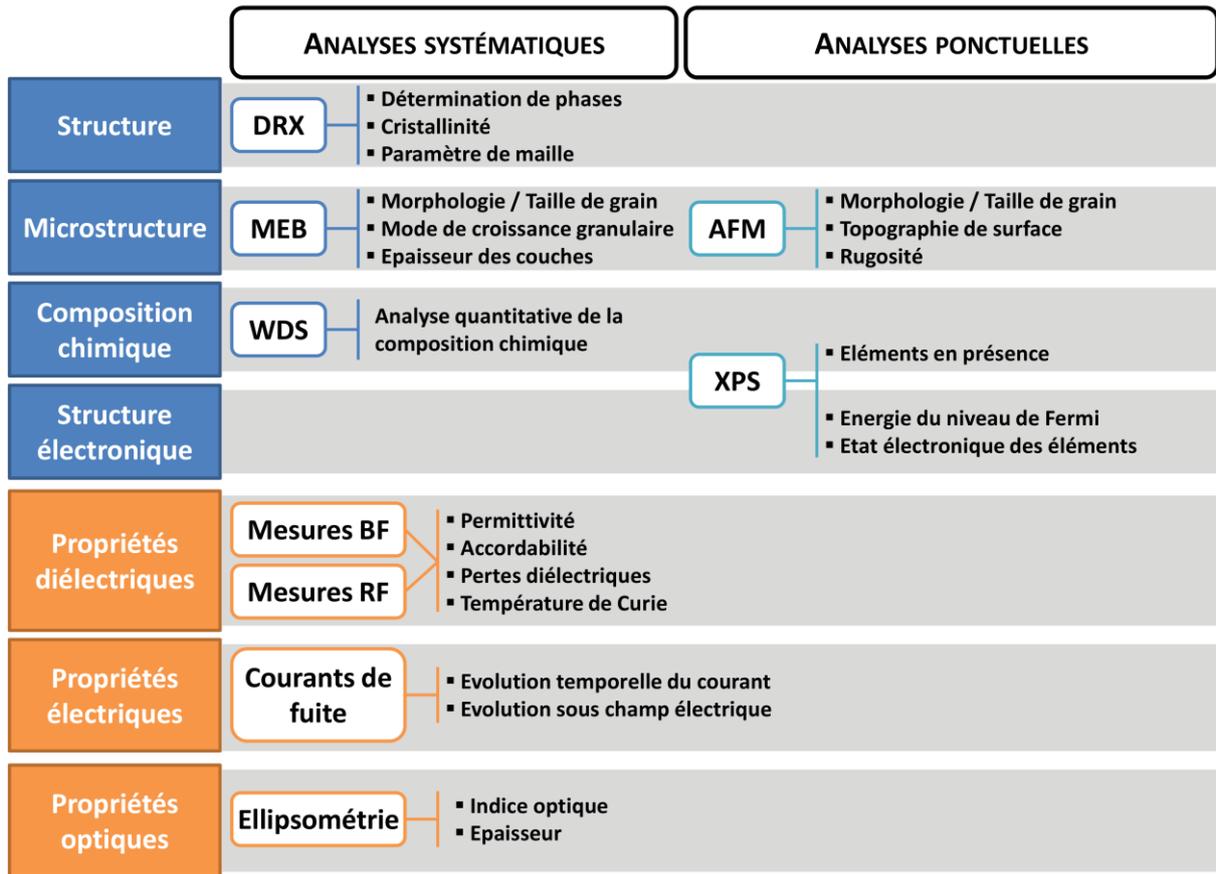


Figure 2.1 : Schéma synoptique des différentes techniques de caractérisation utilisées sur couche mince durant la thèse. A gauche les analyses effectuées systématiquement sur chaque échantillon, à droite les analyses ponctuelles. DRX : Diffraction des Rayons X ; MEB : Microscopie Electronique à Balayage ; AFM : Microscopie à Force Atomique ; WDS : Spectroscopie à Dispersion de Longueur d'onde ; XPS : Spectroscopie des Photoélectrons X ; BF : Basses Fréquences ; RF : RadioFréquences.

## II. Propriétés physico-chimiques

### II.A. Analyses structurales

#### II.A.1) Technique de Diffraction des Rayons X (DRX)

La technique d'analyse par diffraction des rayons X permet d'obtenir de nombreuses informations sur un matériau, notamment les phases en présence, la structure cristalline, les paramètres de maille, une orientation préférentielle, ou même une estimation de la taille des grains ou des contraintes. Le matériau analysé peut se trouver sous différentes formes : cristal, poudre, céramique ou couche mince. Cette analyse indispensable a été effectuée systématiquement sur les couches minces après leur dépôt, pour contrôler les phases en présence et pour caractériser leurs propriétés structurales. En cas de détection d'impureté, les synthèses sont recommencées.

Le principe de l'analyse est simple, un faisceau de rayons X émis par une anticathode de cuivre est envoyé sur l'échantillon, le faisceau est alors diffracté par les plans atomiques du matériau cristallisé comme le montre la Figure 2.2. Selon l'angle du faisceau incident  $\theta$  par rapport à l'échantillon, les rayons diffractés ont des positions différentes. En effet, du fait de l'organisation régulière des plans cristallins, dans certains endroits de l'espace, les ondes s'annulent par des interférences destructives, et dans d'autres elles s'additionnent par des interférences constructives. Ainsi, si  $\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation et  $d$  la distance interréticulaire du plan cristallin diffractant, alors il existe des directions  $2\theta$  de l'espace pour lesquelles il y aura des pics d'intensité, vérifiant l'équation suivante :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

avec  $n$  l'ordre de diffraction. Cette relation, appelée la loi de Bragg est illustrée par la Figure 2.2. Le chemin optique supplémentaire parcouru par les rayons est  $2d \sin \theta$ . Les interférences sont alors constructives si le chemin introduit un déphasage multiple de  $2\pi$ , c'est-à-dire si le chemin supplémentaire est un multiple de  $\lambda$ .

Ainsi un matériau d'une phase cristalline donnée va toujours donner des pics de diffraction suivant les mêmes directions, donc suivant les mêmes angles incidents. Le diagramme de diffraction représente donc une signature, pouvant être utilisé pour déterminer la nature des phases en présence. Dans le cas d'une structure cubique, en utilisant les valeurs de distance interréticulaire  $d$  pour des valeurs d'indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$  donnés, il est possible de calculer les paramètres de maille.

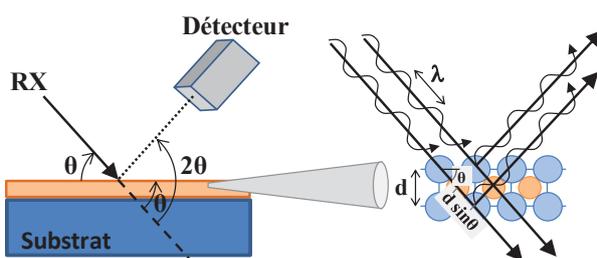


Figure 2.2 : Principe de la diffraction des rayons X, représentation en configuration  $\theta$ - $2\theta$  pour une couche mince.

Dans le cadre de cette étude, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil X'pert Panalytical MPD, avec une tension de travail de 40kV, dans la géométrie Bragg-Brentano. Les acquisitions de diffractogramme de routine ont été obtenues de  $8^\circ$  à  $80^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  pour un temps global d'acquisition de 35min. Ces mesures de routine permettent d'obtenir une limite de résolution de l'ordre du pourcent.

## II.A.2) Résultats expérimentaux et discussion

La Figure 2.3 présente les diffractogrammes de BST70, BST50 et BST30 pour une même température de recuit et les diagrammes du BST70 recuit à différentes températures. Les couches de BST sont monophasées, dans la limite de résolution de l'appareil. Les films sont tous polycristallins sans orientation préférentielle. La présence d'autres pics de diffraction, est due aux différentes couches du substrat telles que le silicium orienté (400), la couche de silicium polycristallin, et le platine.

D'après ces diffractogrammes, il est difficile de déterminer si le matériau se trouve dans sa structure cubique ou quadratique. Dans le cas de la structure quadratique, un dédoublement des pics (200), (310), (311) est attendu. Cependant, à cause de la faible intensité des pics dans le cas des couches minces, et de la présence de familles de plans correspondant aux matériaux du substrat, il peut être très difficile de distinguer ce dédoublement. Pour les trois compositions étudiées, les paramètres de maille ont donc tous été calculé pour une structure pseudo-cubique.

L'augmentation du taux de baryum dans la composition entraîne un décalage des pics vers les petits angles, dû à l'augmentation du paramètre de maille, comme le montre le Tableau 2.1. Les paramètres de maille sont en bon accord avec ceux du matériau massif, retrouvés dans la littérature [50]. Une différence d'intensité de raies peut également être remarquée suivant la composition : plus le taux de baryum est élevé, plus l'intensité est forte, suggérant une augmentation de la cristallinité des films.

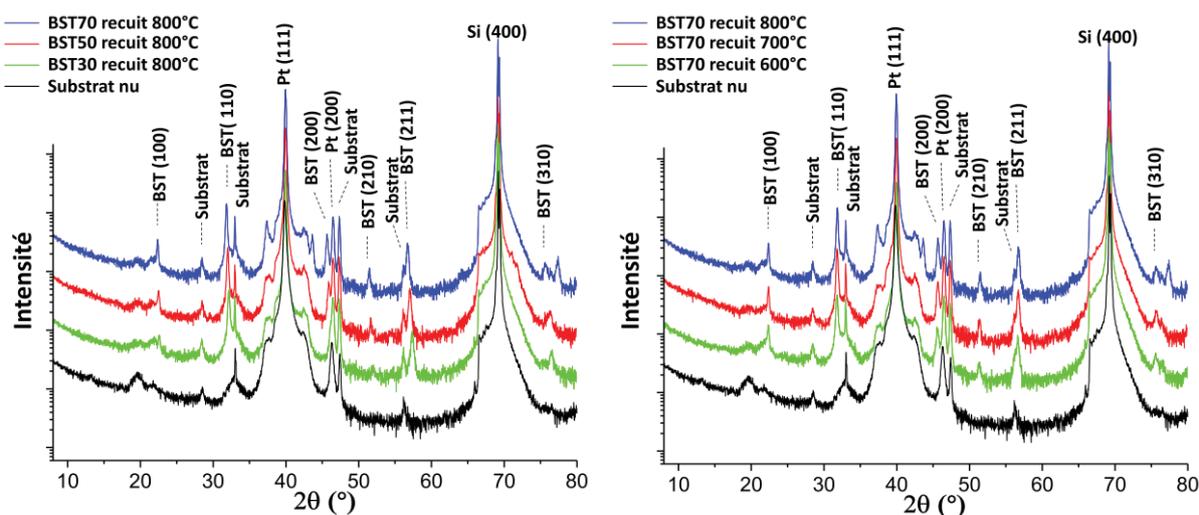
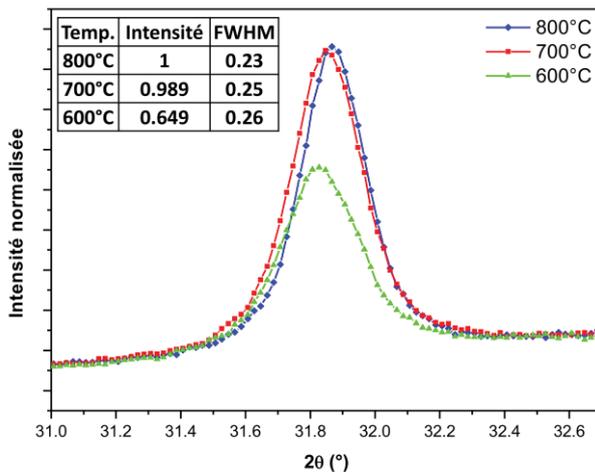


Figure 2.3 : (a) Diffractogrammes du BST70, BST50 et BST30 recuits à  $800^\circ\text{C}$ . (b) Diffractogrammes du BST70 recuit à différentes températures.

Anneal. T	a (BST70)	a (BST50)	a (BST30)
800°C	3.97(8) Å	3.95(3) Å	3.93(9) Å
700°C	3.97(5) Å	3.95(4) Å	3.93(6) Å
600°C	3.97(5) Å	3.95(3) Å	3.93(6) Å
Bulk [50]	3.9785	3.9575	3.9389

**Tableau 2.1 : paramètres de maille des films de BST étudiés pour une structure pseudo cubique, de différentes compositions, recuits à différentes températures.**

Concernant le BST70, une structure cubique laisse supposer que le matériau se trouve en phase paraélectrique à la température ambiante. A cette composition, le matériau massif possède une température de Curie de 308K [48], mais les récents travaux de *Kim et al.* ont montré qu'il est difficile de conclure quant à sa structure à température ambiante d'après leurs résultats d'affinement structural [50]. L'effet de la température de recuit sur les couches de BST70 est présenté en Figure 2.3 (b). Un zoom du pic (110) présenté en Figure 2.4 met en évidence l'augmentation de l'intensité relative du pic de 600°C à 700°C, due à une amélioration de la cristallinité des couches, qui est stabilisée à 800°C. Cette élévation de la température va également entraîner une diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies de diffraction, pouvant être liée à une augmentation de la taille des grains. Cette hypothèse d'un effet de la température et de la composition sur la microstructure va pouvoir être confirmée par des analyses en microscopie électronique à balayage.



**Figure 2.4 : Diffractogramme centré sur le pic 110 du BST70 recuit à différentes températures. Le tableau joint présente les valeurs d'intensité relative et de largeur à mi hauteur des pics.**

## II.B. Analyses microstructurales

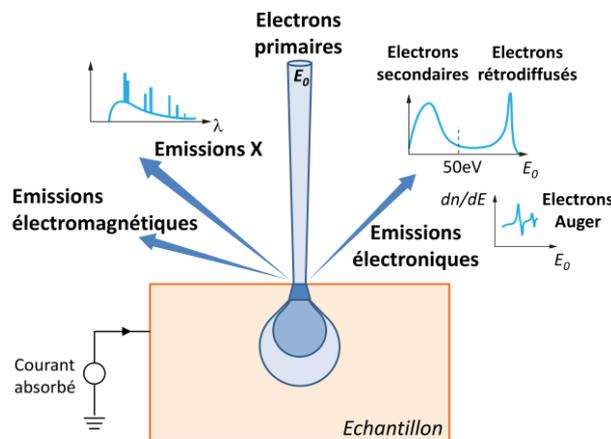
### II.B.1) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie qui est utilisée pour étudier la microstructure des films, et pour obtenir également des informations qualitatives et quantitatives sur la composition. Cette section a pour but de décrire son principe, en se focalisant sur la mesure d'informations topographiques et qualitatives.

Dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons généré par une cathode est accéléré et va balayer la surface de l'échantillon. L'interaction des électrons avec la matière va générer diverses radiations électroniques et électromagnétiques comme le montre la Figure 2.5. Suivant le faisceau analysé, différentes informations vont pouvoir être obtenues. Dans le cas

de la microscopie électronique à balayage, deux émissions vont essentiellement permettre de faire de l'imagerie :

- L'émission d'électrons secondaires : éjectés par des atomes de l'échantillon sous l'effet du bombardement, ces électrons de faible énergie sont émis très près de la surface et collectés par une grille polarisée placée sur le côté de l'échantillon. Cette émission est très sensible aux irrégularités de surface, et la reconstruction d'une image point par point va permettre de renseigner essentiellement sur la topographie de l'échantillon.
- L'émission d'électrons rétrodiffusés : les électrons du faisceau incidents sont entrés en interaction avec les électrons des couches électroniques externes et sont diffusés élastiquement dans une direction proche de leur direction. L'angle de diffusion est en effet modulé et dépend du numéro atomique des atomes atteints par le faisceau. Après leur émission, les électrons suivent en dehors de l'échantillon une trajectoire rectiligne, du fait de leur forte énergie. Ils sont donc sensibles à la fois au relief de l'échantillon et à la composition chimique de celui-ci. Une image avec un contraste chimique peut donc être réellement reconstituée pour des surfaces planes seulement.



**Figure 2.5 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon [176].**

Le faisceau d'électrons balayant la surface est généré par un canon à électron. Il en existe deux types, qui se différencient dans le principe utilisé pour générer le faisceau électronique :

- L'émission thermoïonique, utilisant un filament de tungstène ou d'hexaborure de lanthane  $LaB_6$  en raison de leur faible travail de sortie.
- L'émission par effet de champ, utilisant une cathode métallique en forme de pointe très fine.

La nature de l'émission influe beaucoup sur la qualité des images et le pouvoir de résolution. Ainsi l'utilisation d'un canon à effet de champ (FEG) permet d'obtenir des images dites de haute résolution, car la taille de la source est nettement inférieure à celle d'un canon thermoïonique.

Une sonde ionique focalisée (FIB) peut être également associée au MEB. Ce faisceau d'ions accéléré à une énergie de plusieurs dizaine de keV est focalisé sur l'échantillon et peut permettre de couper celui-ci pour effectuer des images de la tranche.

Les images présentées pour cette étude ont été obtenues à l'aide d'un microscope haute résolution Nova NanoLab 600 à 15kV pour les coupes FIB et les vues de la surface des couches, et avec un microscope haute résolution JEOL 6700 à 5kV pour les images vue en coupe clivées.

## **II.B.2) Résultats expérimentaux**

Les images MEB de la surface des films de BST70, BST50, et BST30 recuits à 600°C, 700°C et 800°C sont présentées en Figure 2.6 (a). Ces clichés montrent que toutes les couches minces possèdent des grains équiaxes, c'est-à-dire des grains sphériques. Pour chaque composition, une augmentation de la taille des grains avec la température peut être clairement observée, ce qui est en bon accord avec les résultats de DRX.

A 600°C, les grains sont petits, de l'ordre de 30nm pour le BST70, et quelques porosités sont situées aux joints triples. L'énergie thermique apportée par l'augmentation de la température permet d'activer la coalescence, puis la croissance des grains, allant jusqu'à 150nm pour le BST70 recuit à 800°C. Des amas de grains ont été formés, entraînant une isolation des porosités. Ces mécanismes sont similaires aux mécanismes ayant lieu durant le frittage d'une céramique [177].

Pour une température donnée, l'augmentation de la fraction molaire de baryum  $x$  permet d'améliorer légèrement la croissance : le point de fusion du  $BaTiO_3$  ( $T_f=1618^\circ C$ ) étant plus faible que celui de  $SrTiO_3$  ( $T_f=2080^\circ C$ ), l'augmentation du taux de Ba dans le BST va diminuer le rapport  $\frac{T_{recuit}}{T_{fusion}}$ , améliorant ainsi l'efficacité du recuit.

Les Figure 2.6 (b) et (c) comparent la vue de la tranche des échantillons, clivés ou découpés par FIB. Le clivage permet de mieux mettre en valeur la morphologie des grains, comparé à la coupe FIB qui lisse l'échantillon. Cependant cette dernière n'affecte pas la taille des grains. La taille et la morphologie sphérique des grains est similaire à celle observée en surface. Cette microstructure est typique des couches déposées par voie sol-gel. Cet empilement désordonné des grains se rapproche fortement de la microstructure des céramiques, contrairement aux morphologies colonnaires obtenues généralement par voie physique [178, 89].

Les images MEB en coupe permettent également de mesurer l'épaisseur des couches déposées. Les variations observées d'une composition à l'autre peuvent s'expliquer par la nature différente des solutions utilisées, une légère variation de la viscosité pouvant alors entraîner ces différences d'épaisseur.

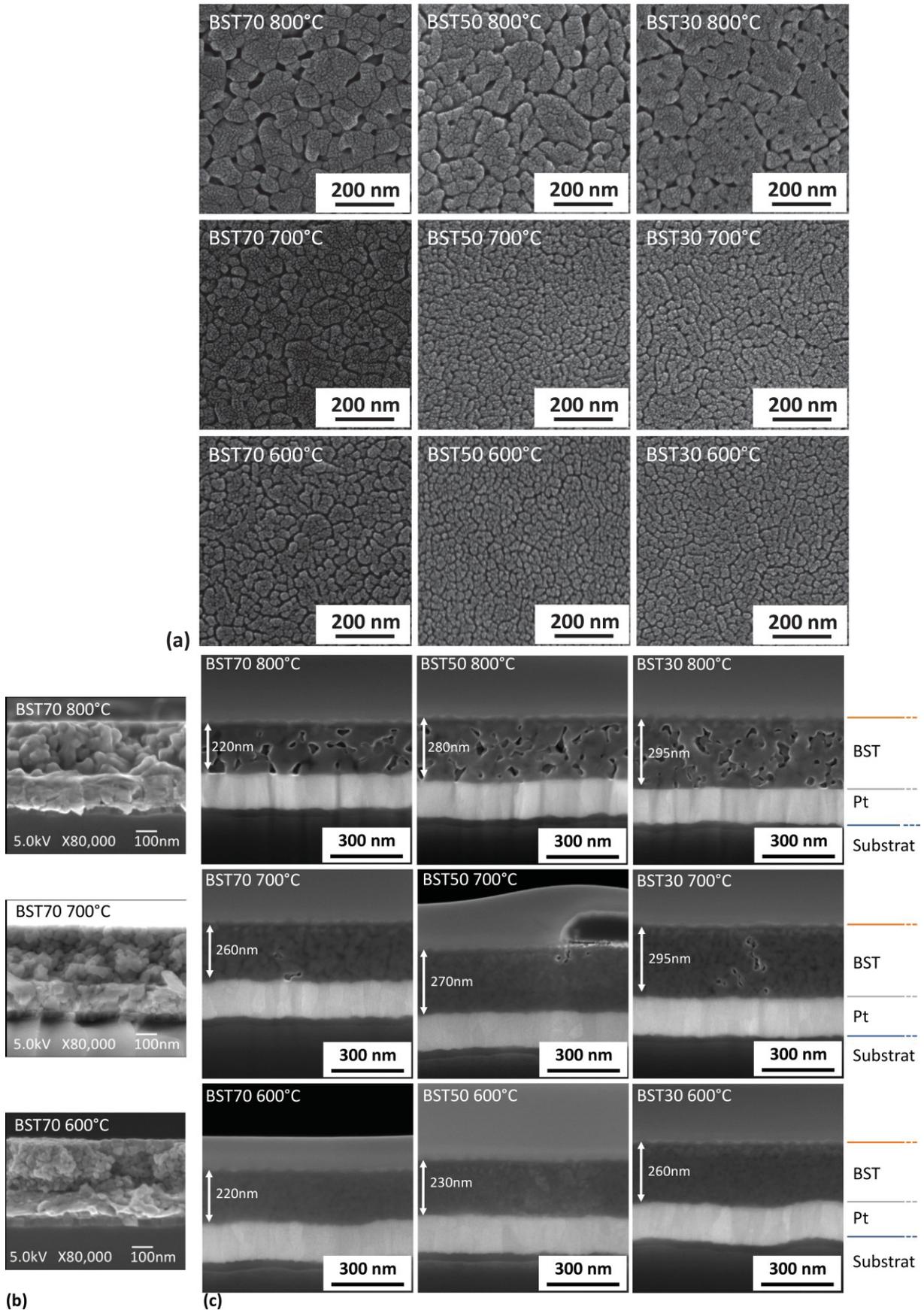


Figure 2.6 : Images MEB des couches minces (a) vue de la surface, (b) vue de la tranche coupe clivée, (c) vue de la tranche coupe FIB.

## II.C. Analyses chimiques

### II.C.1) Principe de la spectroscopie dispersive en longueur d'onde

La spectroscopie dispersive en longueur d'onde (WDS en anglais), également appelée microsonde de Castaing, est une technique d'analyse, permettant de mesurer de manière quantitative la composition élémentaire d'un matériau. Elle est généralement rattachée à un détecteur d'électrons rétrodiffusé de MEB, car elle exploite un faisceau électronique focalisé de forte énergie. Son principe est le suivant : lors du bombardement de l'échantillon par le faisceau électronique, si un électron de cœur est éjecté, il va créer une lacune électronique. Cette lacune est alors comblée par un électron d'un plus haut niveau d'énergie ; l'atome émet alors un photon X d'énergie caractéristique de l'élément, comme le montre la Figure 2.7. Ce photon est diffracté par un cristal monochromateur puis analysé. Les teneurs élémentaires peuvent être déduites des intensités des rayons X, mesurées par comparaison à celles d'étalons. Le volume de matière analysé est d'environ  $1\mu\text{m}^3$ , et la limite de détection est en théorie de l'ordre de 100ppm, mais pour des raisons expérimentales relevant de la qualité de préparation des échantillons et de l'équipement, la limite de détection expérimentale est de l'ordre de 1%.

Pour des analyses de couches minces ayant une épaisseur inférieure au micron, les photons X détectés proviennent à la fois de la couche et du substrat. Certains éléments de la couches de BST étant également présent dans le substrat, il est nécessaire de décorréler ces différents signaux. La modélisation permet également de tenir compte de la perte d'énergie des émissions provenant des couches plus profondes du substrat. Cette étape de simulation se fait à l'aide d'un logiciel d'analyse, en utilisant l'épaisseur et la densité des films comme paramètres d'ajustement. Enfin, il est à noter qu'au vu de la taille des grains dans les couches étudiées, cette technique ne permet pas de mesurer des inhomogénéités de composition entre les grains, mais seulement de vérifier la composition moyenne.

Les caractérisations effectuées dans ce travail ont été réalisées à l'aide d'un Cameca SX 100, en utilisant trois tensions d'accélération : 10kV, 15kV et 20kV et en mesurant dix points par échantillon. Les mesures étant sensibles à la topographie, la rugosité et les variations de stœchiométrie de grains augmentent l'erreur de mesure. L'étape de modélisation a été réalisée par le logiciel LayerQuant de Cameca.

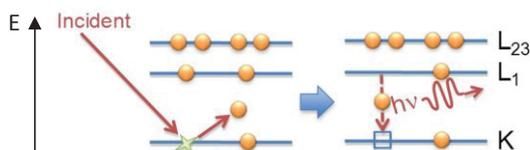


Figure 2.7 : Schéma du processus de désexcitation générant un photon X lors du bombardement de la matière avec un électron.

## II.C.2) Résultats expérimentaux

Le rapport Ba/Sr mesuré est très proche de la valeur théorique et n'évolue pas avec la température de recuit, à l'exception du BST70, où une plus grande dispersion dans les mesures a été obtenue. L'écart n'est cependant pas significatif, et peut être dû à une erreur d'appareillage, ou à la porosité et à la rugosité des couches qui ne sont pas prises en compte dans la modélisation. Le rapport (Ba+Sr)/Ti est pour toutes les couches légèrement inférieur à 1 et on n'observe pas d'évolution de ce rapport avec la température. Un léger excès en titane se retrouve très souvent dans le BST, notamment avec des dépôts par pulvérisation cathodique. Celui-ci pourrait être dû à des hétérogénéités de composition aux joints de grains, qu'il est expérimentalement très difficile de mesurer.

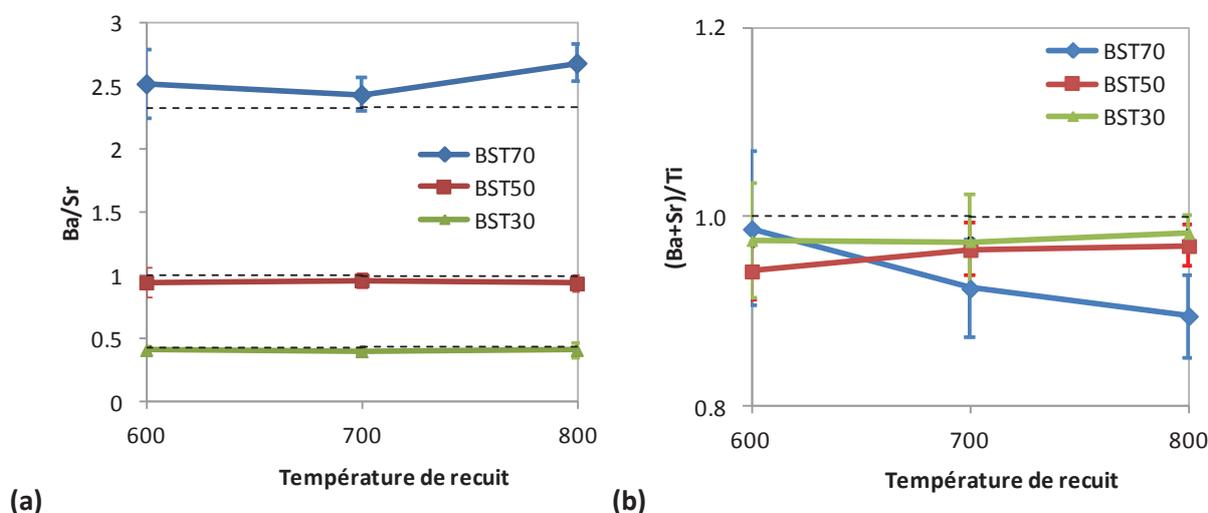


Figure 2.8 : Etude de la composition par Microsonde de Castaing (a) Evolution du rapport Ba/Sr en fonction de la température de recuit de BST70, BST50 et BST30. (b) Evolution du rapport (Ba+Sr)/Ti en fonction de la température de recuit de BST70, BST50 et BST30.

## II.D. Discussion

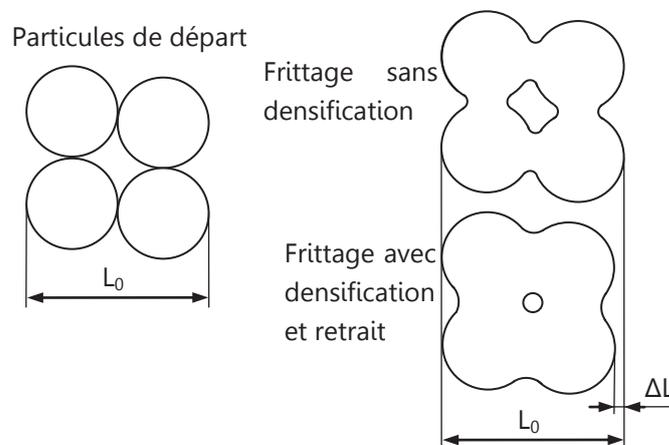
Les résultats d'analyses présentés dans ce chapitre illustrent les propriétés structurales, microstructurales et chimiques des couches minces étudiées. Pour chacune des compositions, l'augmentation de la température de recuit permet une augmentation de la cristallinité ainsi que de la taille des grains. En effet, lors du recuit de cristallisation, les couches vont passer d'un état amorphe à un état cristallisé, avec l'apparition de grains dont les mécanismes de croissance peuvent être comparés à ceux du frittage des céramiques.

Dans les couches polycristallines, les grains sont séparés par des joints de grains, possédant un excès d'énergie dû au désordre structural du joint. Lors du recuit de cristallisation, la force motrice thermodynamique de la croissance granulaire est la réduction des énergies interfaciales du système, ou de manière plus générale la réduction d'enthalpie libre du système [179]. En effet l'énergie interfaciale est de la forme  $G=\gamma A$ , où  $\gamma$  est l'énergie spécifique d'interface et  $A$  son aire. La réduction de la valeur de  $\gamma$  est obtenue par le remplacement des surfaces solide-vapeur par des joints de grains, autrement dit par

densification du matériau. La coalescence quant à elle est un mécanisme permettant la croissance des grains et donc la réduction de l'aire des interfaces  $A$  : la coalescence de  $n$  petites sphères de surface  $s$  et de volume  $v$  mène à une grosse sphère de volume  $V=nv$  mais de surface  $S<ns$  (Cf. Figure 2.9).

Cependant, lors du frittage quatre phénomènes se développent parallèlement :

- la consolidation : développement de cous de frittage entre les grains, les soudant entre eux. Ce mécanisme est non densifiant.
- la densification : réduction de la porosité entraînant un retrait.
- croissance granulaire.
- réactions physico-chimiques



**Figure 2.9 : Schéma du frittage de quatre particules sphériques, avec et sans densification.**

Dans un solide, le transport de matière est très lent, et la vitesse n'est significative que si la température est suffisamment élevée. Les températures de frittage courantes sont de l'ordre de  $0,6$  à  $0,8 T_f$ . Dans le cas de nos couches minces, les températures de recuit vont de  $0,3$  à  $0,45 T_f$  les effets sont donc nettement amoindris et on ne peut pas parler de frittage. Le recuit a cependant permis la coalescence et la croissance des grains, mais l'énergie apportée n'est pas suffisante pour donner lieu à un transport de matière permettant la densification des couches. De plus, contrairement aux céramiques, les couches sont ici reliées à leur substrat créant ainsi des contraintes au sein du matériau et limitant le retrait de la couche par densification.

En raison des relations étroites entre la microstructure des films minces et leurs propriétés physiques, un effet significatif de la température de recuit et de la composition est à prévoir sur les propriétés fonctionnelles.

### III. Propriétés fonctionnelles

#### III.A. Propriétés diélectriques

##### III.A.1) Principe de la mesure

La technique de mesure des propriétés diélectriques varie suivant la gamme de fréquences. Ainsi, dans le cadre de cette thèse, des mesures à basses fréquences ont été effectuées, dans la gamme 100Hz-1MHz, permettant d'obtenir de nombreuses informations sur le matériau. Des mesures RF ont pu être réalisées en collaboration avec le LAAS de Toulouse dans la gamme 40MHz-20GHz, permettant ainsi d'évaluer les performances du matériau aux fréquences de l'application.

##### ▪ Mesure basses fréquences

A basse fréquence, la méthode la plus simple pour mesurer la permittivité et les pertes diélectriques est de réaliser un condensateur MIM, tel qu'abordé dans le chapitre 1. La couche mince peut alors être modélisée par un circuit RLC, et l'impédance complexe du système traduit l'opposition au passage d'un courant alternatif. Elle s'exprime par :

$$\bar{Z} = R + jX \quad (2.2)$$

où  $R$  est la résistance et  $X$  la réactance. La réactance tient compte de la réponse capacitive  $X_C$  et inductive  $X_L$  de la couche :

$$X = X_L + X_C = 2\pi fL + \frac{1}{2\pi fC} \quad (2.3)$$

avec  $L$  et  $C$  respectivement l'inductance et la capacité.

La projection de l'impédance complexe sur les axes réel et imaginaire permet de déduire les valeurs de capacité et de pertes diélectriques  $\tan\delta$ , comme le montre la Figure 2.10. Ces deux grandeurs peuvent alors s'exprimer avec les formules suivantes :

$$C = \frac{X}{2\pi f(R^2 + X^2)} \quad (2.4)$$

$$\tan\delta = \frac{X}{R} \quad (2.5)$$

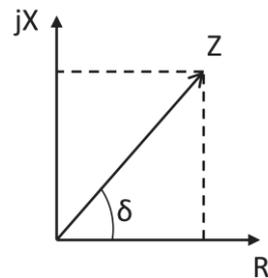


Figure 2.10 : Représentation du vecteur complexe de l'impédance.

Dans le cas d'un condensateur plan, la permittivité se retrouve ensuite facilement, comme abordé dans le chapitre 1, par :

$$\varepsilon = \frac{Ce}{\varepsilon_0 S} \quad (2.6)$$

Pour obtenir un empilement MIM, des électrodes supérieures en platine ont été déposées suivant différentes méthodes, à travers un masque circulaire, dit « *shadow mask* », par pulvérisation cathodique, ou suivant un procédé d'intégration complet à STMicroelectronics avec plusieurs étapes de gravure et photolithographie. Dans le cas de ce plan d'expérience, seul le premier type de condensateur a été utilisé pour les mesures diélectriques.

### ▪ Mesure radio-fréquences

Les mesures radiofréquences de la permittivité ont été effectuées au LAAS par l'équipe MINC, dans le cadre d'un projet ANR VERSO. La structure utilisée est un condensateur PPC, dont le schéma est présenté en Figure 2.11. Deux tailles d'électrodes supérieures ont été réalisées, dont les dimensions sont :

$C_a$  :  $a_a=20\ \mu\text{m}$ ,  $b_a=60\ \mu\text{m}$ ,  $c_a=280\ \mu\text{m}$ .

$C_b$  :  $a_b=30\ \mu\text{m}$ ,  $b_b=60\ \mu\text{m}$ ,  $c_b=280\ \mu\text{m}$ .

Ces dimensions prennent en compte l'écartement des pointes RF, nécessaires à la mesure. Des mesures de réflexion 1-port  $S_{11}$  ont ensuite été réalisées entre 40MHz et 20GHz à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel Anritsu 37397C calibré par la méthode SOLT, et de pointes Picoprobes avec un écartement de  $150\ \mu\text{m}$ .

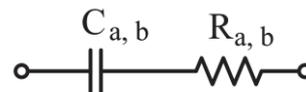
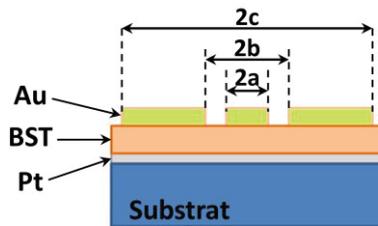


Figure 2.11 : Représentation de la structure PPC utilisée pour les mesures RF, à gauche vue en coupe, à droite vue du dessus par microscopie optique.

Figure 2.12 : Schéma équivalent du modèle utilisé pour déterminer la permittivité

Afin d'extraire les valeurs de permittivité, un modèle simple a été utilisé, constitué d'un condensateur et d'une résistance en série comme le montre la Figure 2.12. Les valeurs de capacité et de résistance ont pu être obtenues à l'aide de la relation suivante :

$$Z_{DUT} = Z_0 \left( \frac{1 + S_{11}}{1 - S_{11}} \right) = R_{a,b} + \frac{1}{j\omega C_{a,b}} \quad (2.7)$$

Puis les valeurs de permittivité ont pu être calculées avec l'équation (2.6).

### III.A.2) Propriétés diélectriques en fonction de la température

Les mesures de permittivité en température font l'objet de nombreuses investigations car elles permettent de fournir des informations importantes sur le matériau. En effet le titanate de baryum-strontium présente, sous la forme céramique ou monocristalline, une ou plusieurs transitions de phase cristallographiques. Celle qui nous intéresse plus particulièrement ici est la transition quadratique/cubique entraînant la transition de l'état ferroélectrique vers l'état paraélectrique, car l'application visée nécessite d'être en phase paraélectrique. Les températures de Curie  $T_c$  théoriques déterminées sur céramique sont respectivement  $30^\circ\text{C}$ ,  $-25^\circ\text{C}$  et  $-100^\circ\text{C}$  pour BST70, BST50 et BST30 [49].

La Figure 2.13 présente l'évolution de la permittivité en fonction de la température pour les trois compositions recuites à différentes températures. Pour chaque échantillon, un pic de transition diffuse est observé. Comme attendu, cette anomalie diélectrique est beaucoup plus large et bien moins intense que pour le matériau massif, où la permittivité peut atteindre plusieurs milliers à la température de Curie [6], comme l'a montré le chapitre 1.

Pour chaque composition, un comportement très reproductible est observé lorsque la température de recuit est augmentée : une augmentation globale de la permittivité, un décalage du maximum de transition  $T_m$  vers les hautes températures, et un affinement du pic de transition. Malgré ce décalage du pic de transition, après un recuit à 800°C la température  $T_m$  reste environ 25°C à 30°C inférieure à la température de Curie du massif comme l'illustre la Figure 2.13. Il semble donc que l'augmentation de la température de recuit des couches minces tend à rétablir les propriétés diélectriques du matériau massif.

L'évolution des pertes diélectriques du BST70 en fonction de la température de recuit est présentée en Figure 2.14. Sur les courbes, de 80K jusqu'à environ 300K, une augmentation des pertes avec l'augmentation de la température de recuit est observée. Ce résultat est en accord avec l'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains des films observé avec l'élévation de la température de recuit, associé à une amélioration des propriétés ferroélectriques. Au-delà de 300K, la tendance s'inverse, plus la température de recuit est faible, plus les pertes augmentent. Ces pertes basses fréquences à haute température sont associées aux défauts et à la conduction, qui a tendance à augmenter lorsque la taille de grain diminue, à cause de la plus grande fraction volumique de joints de grains.

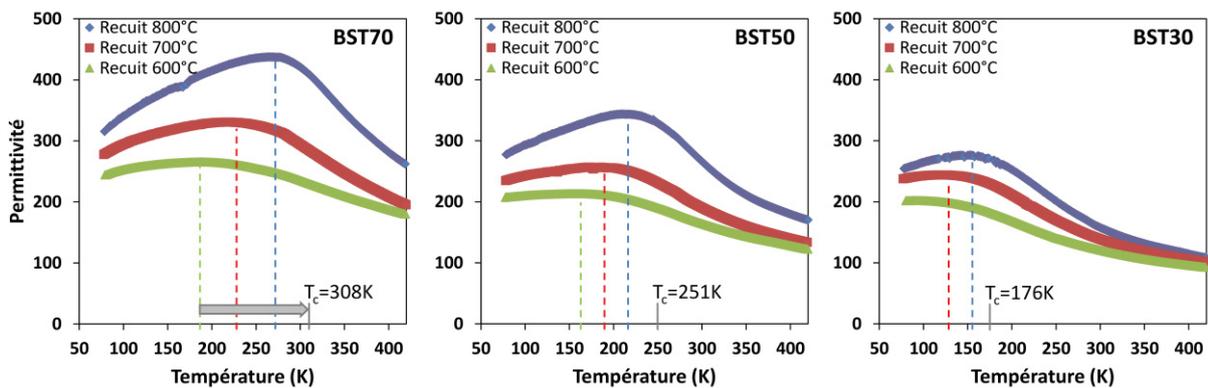


Figure 2.13 : Evolution de la permittivité à 10kHz en fonction de la température du BST70, BST50 et BST30 recuits à différentes températures.

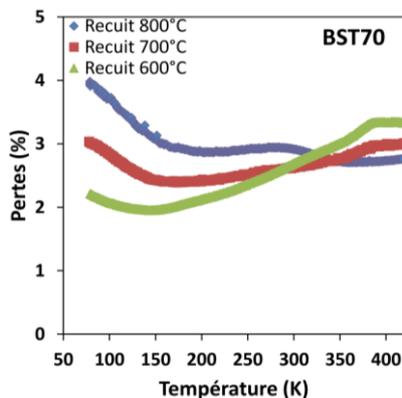


Figure 2.14 : Evolution des pertes diélectriques à 10kHz en fonction de la température du BST70 recuit à différentes températures.

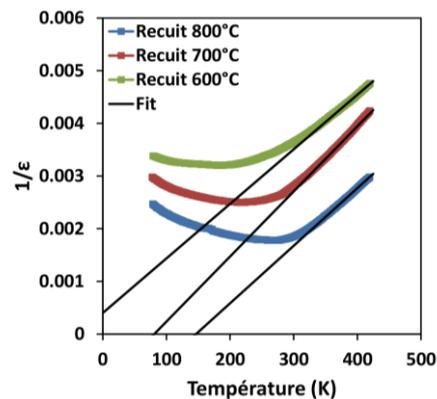


Figure 2.15 : Evolution de l'inverse de la permittivité en fonction de la température du BST70 recuit à différentes températures. Les courbes ont été modélisées par la loi de Curie-Weiss au-delà de  $T_c$ .

La dégradation des propriétés diélectriques des couches minces comparées au matériau massif a été largement reportée dans la littérature, comme discuté dans le chapitre 1. Elle peut entre autres être associée à la microstructure des couches, possédant une plus faible taille de grain que les céramiques. Dans le cas d'une morphologie équiaxe polycristalline, un modèle composite à inclusion sphérique peut être utilisé pour décrire l'évolution de la permittivité globale du film avec les équations (1.30) et (1.31). En considérant que les grains forment une matrice de forte permittivité avec des inclusions de faible permittivité correspondant aux joints de grains et aux porosités, il a été montré que l'augmentation de la taille des grains entraîne une augmentation de la permittivité apparente du matériau. Ceci explique directement l'évolution de la permittivité au maximum pour les différentes températures de recuit en Figure 2.13.

Pour étudier plus précisément le décalage du maximum de permittivité des courbes en températures observé en Figure 2.13, l'inverse de la permittivité en fonction de la température est tracé en Figure 2.15. Le comportement étant similaire pour les trois compositions étudiées, l'exemple étudié ici se focalise uniquement sur les résultats obtenus pour le BST70. Au delà de 325K, l'évolution de l'inverse de la permittivité en fonction de la température devient linéaire, ce qui est en accord avec la loi de Curie-Weiss :

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{T - T_c}{C} \quad \text{pour } T > T_c \quad (2.8)$$

Un modèle en couches peut être alors pris en compte, en considérant que tous les éléments de basse permittivité tels que les joints de grains, les porosités ou une couche morte à l'interface avec l'électrode sont regroupés en une couche de faible permittivité  $\varepsilon_i$ , et que les grains de forte permittivité forment une couche volumique de permittivité  $\varepsilon_v$  [89]. Avec ce modèle, la permittivité apparente  $\varepsilon_a$  du film peut s'exprimer par :

$$\frac{d}{\varepsilon_a} = \frac{d_v}{\varepsilon_v} + \frac{d_i}{\varepsilon_i} \quad (2.9)$$

avec  $d$  l'épaisseur de la couche,  $d_v$  l'épaisseur de la partie volumique du film,  $d_i$  l'épaisseur de la « couche d'interface ». En utilisant la loi de Curie-Weiss et en supposant que la valeur  $\varepsilon_i$  est indépendante de la température de recuit, l'équation (2.9) peut être modifiée en :

$$\frac{1}{\varepsilon_a} = \frac{T - T_{Ca}}{C_a} \quad (2.10)$$

où  $C_a$  la constante de Curie apparente, et  $T_{Ca}$  est la température de Curie apparente sont données par :

$$C_a = C_v \frac{1}{1 - \frac{d_i}{d}} \quad (2.11)$$

$$T_{Ca} = CT_{Cv} - \frac{d_i C_v}{\varepsilon_i d_v} \quad (2.12)$$

avec  $T_{Cv}$  et  $C_v$  se référant au volume de la couche.

D'après l'équation (2.11), la valeur apparente de la constante de Curie est quasiment indépendante de l'épaisseur de la couche de faible permittivité si on considère que  $d_i \ll d$ .

Ceci est en bon accord avec les pentes de droites des ajustements, quasi parallèles, observée en Figure 2.15. En revanche, d'après l'équation (2.12) la température de Curie apparente présente une forte dépendance à l'épaisseur de la « couche d'interface » : l'augmentation de  $d_i$  diminue  $T_{Ca}$ . Cette observation permet d'expliquer l'augmentation de la température de transition extrapolée à  $\frac{1}{\epsilon} = 0$  avec l'élévation de la température de recuit en Figure 2.13.

La diminution de la fraction volumique de matériau de faible permittivité avec l'augmentation de la température de recuit peut se voir également en Figure 2.14 sur la courbe des pertes diélectriques en fonction de la température. En effet, pour la couche recuite à 600°C, il n'y a aucune anomalie des pertes à la température de transition, la présence de matériau à faible permittivité et à faibles pertes est conséquente. L'anomalie apparaît pour le recuit à 700°C et est nettement visible après un recuit à 800°C, signe de la diminution d'éléments non ferroélectriques, tels que les joints de grains, les porosités ou encore une couche morte à l'interface.

### III.A.3) Propriétés diélectriques sous champ électrique

#### ▪ Mesures à basses fréquences

Les propriétés diélectriques des échantillons à température ambiante ont dans un premier temps été étudiées à basses fréquences, dans la gamme 100Hz-1MHz, sur les condensateurs réalisés avec des *shadow mask*. La Figure 2.16 montre un exemple de résultats typiques, obtenus pour le BST70 non dopé. Une évolution caractéristique de la permittivité et des pertes en fréquence peut être observée. Dans la gamme 100Hz-10kHz, une légère relaxation se produit sur la permittivité et les pertes, pouvant être attribuée aux mécanismes de polarisation interfaciale, comme discuté au Chapitre 1 §II.B.3). Cette relaxation est plus importante pour l'échantillon recuit à 600°C, moins bien cristallisé, suggérant une moins bonne qualité des interfaces. Dans la gamme 200kHz-1MHz, une augmentation brutale de la permittivité et des pertes se produit, liée à la résonance du circuit interne du pont d'impédance. Il peut être noté que cette fréquence de résonance est abaissée lorsque la valeur de permittivité et donc de capacité du condensateur augmente, d'après la relation  $f = 1/(2\pi\sqrt{LC})$ .

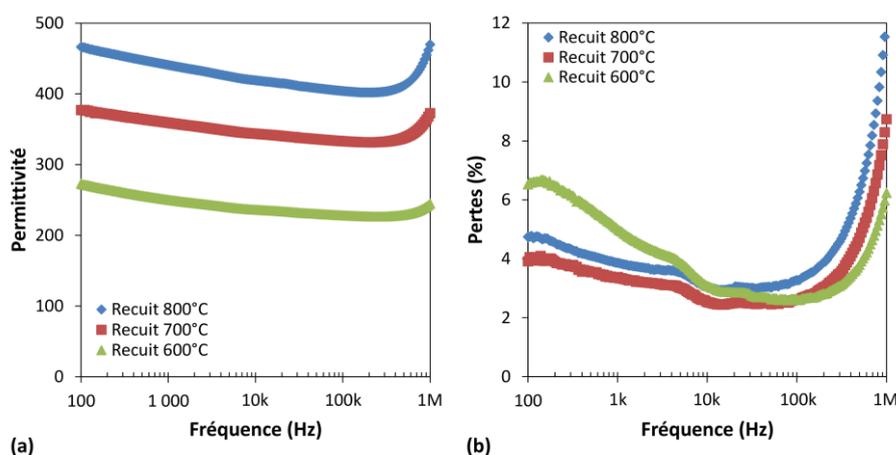


Figure 2.16 : Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence, pour des couches minces de BST70 recuites à différentes températures.

Les mesures de permittivité et de pertes diélectriques  $\tan\delta$  sous l'application d'un champ électrique ont été réalisées sous pointes à 10kHz. A cette fréquence, les mesures ne sont quasiment plus influencées par des effets d'interfaces, et par la résonance du circuit du pont d'impédance. Les résultats obtenus pour les trois compositions et pour les différentes températures de recuit sont présentés en Figure 2.17.

Pour chaque composition, une augmentation globale de la permittivité est observée lorsque la température de recuit augmente. Ce résultat s'accompagne d'une augmentation de l'accordabilité et des pertes diélectriques comme le montre également la Figure 2.18. Ce comportement, en parfait accord avec les mesures diélectriques en fonction de la température, est directement relié à l'augmentation de la taille des grains et de la cristallinité.

Une augmentation de la permittivité et de l'accordabilité est également observée lorsque le rapport Ba/Sr est augmenté. Plus le rapport Ba/Sr est grand, plus la température de transition  $T_m$  des couches augmente et se rapproche de la température de mesure. Le pic de transition ferroélectrique/paraélectrique présente un maximum de permittivité et d'accordabilité tel que discuté dans le chapitre 1. De plus, l'étude microstructurale des films a montré une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation du rapport Ba/Sr, contribuant aussi à l'amélioration des propriétés diélectriques.

En Figure 2.17, les courbes de permittivité et surtout de pertes diélectriques du BST70 et BST50 possèdent une forme caractéristique dite en « papillon ». Cette allure de courbe se retrouve lorsque le matériau est en phase ferroélectrique, à cause de l'hystérésis de la polarisation. Or, d'après les courbes de la Figure 2.13, à température ambiante, ces deux échantillons se trouvent en phase paraélectrique. L'origine de cette hystérésis, déjà reportée dans la littérature [180], est extrinsèque. Elle est due aux charges des défauts tels que les lacunes d'oxygène, et à un effet de charge d'espace à l'interface également mis en évidence par la relaxation à basses fréquences en Figure 2.16(b). Cet effet met donc en avant un problème de qualité d'interface avec les électrodes, pouvant être également à l'origine des pertes relativement élevées. Il serait donc intéressant de mesurer les propriétés diélectriques sur des condensateurs intégrés à STMicroelectronics. Ceux-ci, de plus petite taille et possédant une couche de passivation et des contacts déportés (Cf. Annexe 1), permettent d'abaisser les pertes diélectriques.

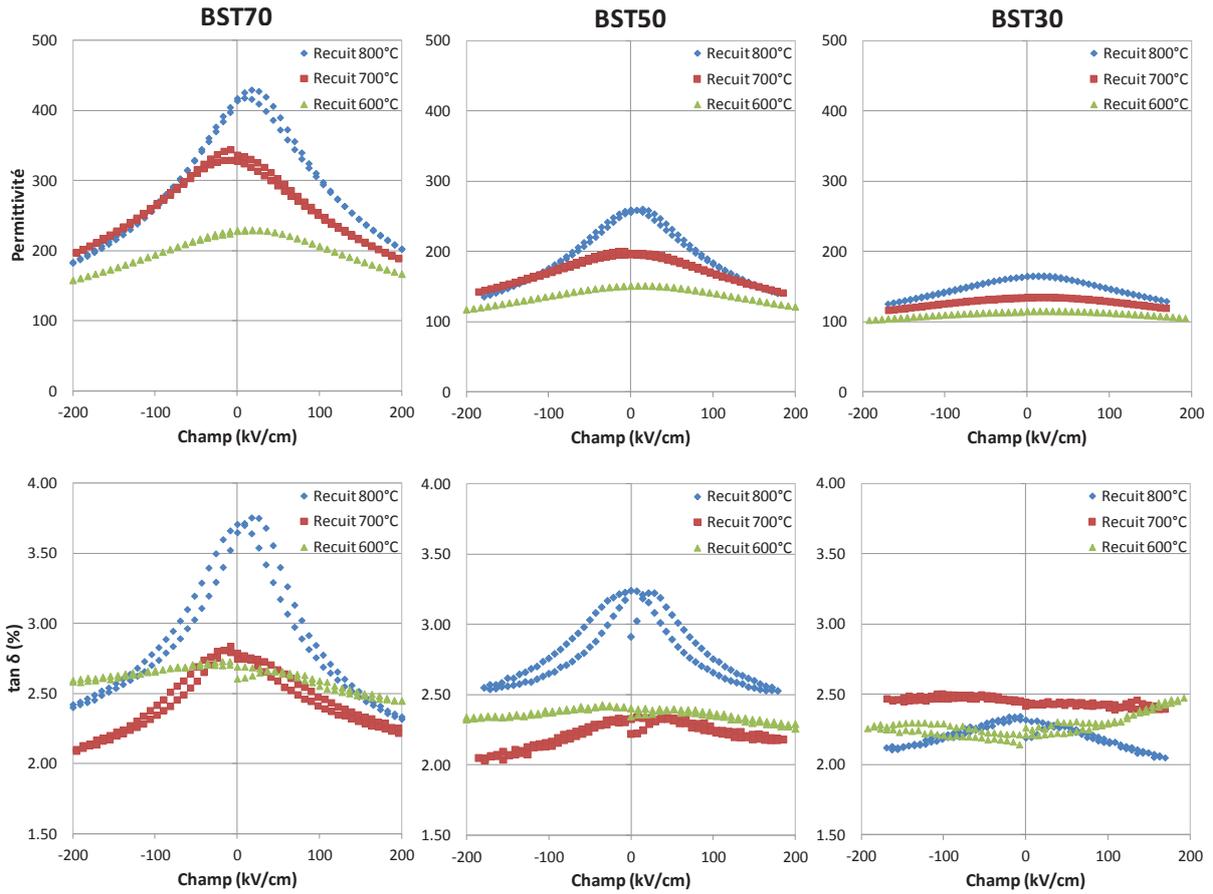


Figure 2.17 : Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques à 10kHz en fonction du champ électrique appliqué, pour des couches minces de BST70, BST50 et BST30 recuites à différentes températures.

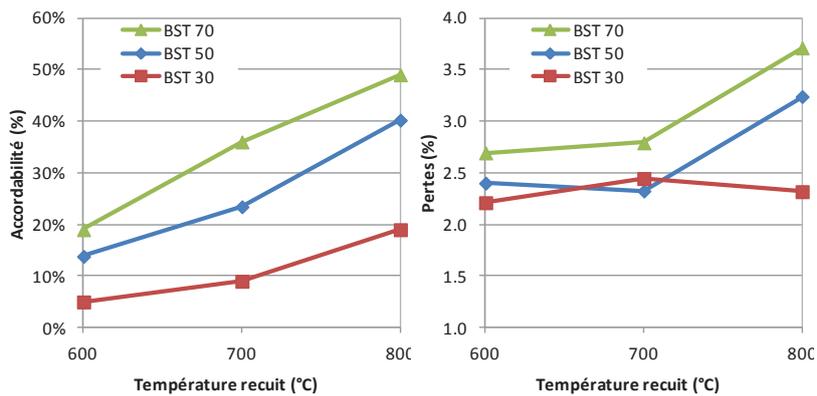


Figure 2.18 : (a) Evolution de l'accordabilité à 10kHz sous 200kV/cm en fonction de la température de recuit du BST70, BST50 et BST30. (b) Evolution des pertes diélectriques à 10kHz à champ nul en fonction de la température de recuit du BST70, BST50 et BST30.

### ▪ Mesures aux radiofréquences

Des mesures RF de la permittivité sous différentes tensions sur des échantillons recuits à 800°C sont présentées en Figure 2.19. En l'absence de champ électrique, la permittivité diélectrique est constante sur toute la gamme de fréquence. Lors de l'application d'un champ électrique, la permittivité chute, et une très bonne continuité des valeurs d'accordabilité par rapport aux basses fréquences a été obtenue à 150kV/cm comme le résume le Tableau 2.2. De plus, pour le BST70 recuit à 800°C, une très forte accordabilité de 74% a été atteinte sous 600kV/cm à 10GHz, atteignant donc quasiment la valeur du cahier des charges. Les résonances observées sous tension peuvent être dues à un effet électrostrictif [181].

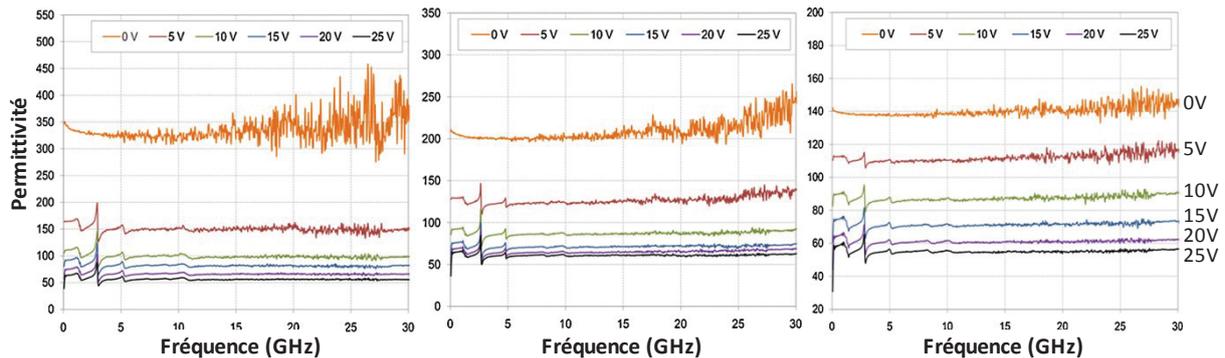


Figure 2.19 : Evolution de la permittivité de 800MHz à 30GHz, sous différentes tensions, des échantillons BST70, BST50 et BST30 recuits à 800°C.

Fréquence	BST70 (800°C)		BST50 (800°C)		BST30 (800°C)	
	10kHz	10GHz	10kHz	10GHz	10kHz	10GHz
Permittivité	410	325	250	200	160	140
Accord. @150kV/cm	49%	53%	40%	39%	19%	20%

Tableau 2.2 : Comparaisons des valeurs de permittivité et d'accordabilité à basses et hautes fréquences.

### III.A.1) Discussion

Les mesures diélectriques à basse et haute fréquences ont mis en évidence l'effet de la température de recuit et de la composition sur les performances de condensateurs accordables pour les applications télécom. Ainsi, concernant la composition en baryum et strontium du matériau, le BST70 présente les meilleures propriétés d'un point de vue de la permittivité, atteignant une valeur supérieure à 300 à 10GHz, et surtout de l'accordabilité respectant le cahier des charges avec plus de 74% aux fréquences RF après un recuit à 800°C. L'étude des propriétés diélectriques en fonction de la température a montré qu'à température ambiante, le BST70 se trouve en phase paraélectrique, proche de la transition ferroélectrique/paraélectrique, expliquant ces performances accrues par rapport aux autres compositions. C'est donc cette composition qui a été retenue pour la suite de l'étude. Cependant, du point de vue des pertes diélectriques, cette composition présente des valeurs trop élevées, supérieures à 3%. Les mesures ont mis en évidence un problème de qualité d'interface avec les électrodes, pouvant contribuer à ces fortes valeurs de pertes, néanmoins, un travail d'optimisation est nécessaire pour pouvoir respecter le cahier des charges.

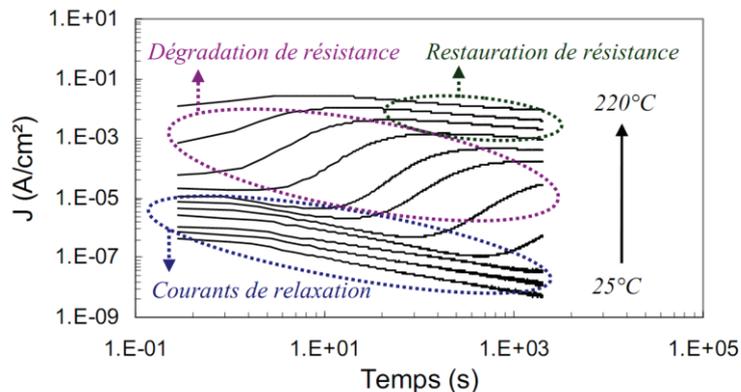
Un autre point important du cahier des charges concerne les courants de fuite du matériau, devant rester faibles pour assurer une bonne fiabilité des composants.

### III.B. Propriétés électriques

#### III.B.1) Problématique de la mesure de courants de fuite

Les condensateurs accordables étant amenés à être utilisés avec une tension de contrôle, l'application d'un champ électrique va entraîner une certaine conduction dans le BST, caractérisée par la mesure de courants de fuite. Ces mesures de courants en fonction de la tension  $I(V)$  sur des condensateurs MIM permettront par la suite d'étudier les mécanismes de conduction abordés dans le chapitre 1. Néanmoins, l'obtention du courant de fuite « réel » s'avère être complexe, nécessitant d'établir au préalable une procédure d'acquisition adaptée. En effet, les résultats de mesures  $I(V)$  peuvent varier suivant les conditions d'acquisition, à cause de la dépendance temporelle des courants de fuite [115]. L'étude de l'évolution du courant en fonction du temps est donc dans un premier temps nécessaire.

Plusieurs phénomènes physiques peuvent se produire dans le matériau en réponse à l'application d'un champ électrique constant. Ces différents comportements, également dépendants de la température, induisent chacun une signature caractéristique sur les mesures de courants de fuite en fonction du temps, et vont se différencier en plusieurs régions sur les courbes. La Figure 2.20 présente un exemple typique de l'évolution temporelle du courant de fuite des titanates ferroélectriques.

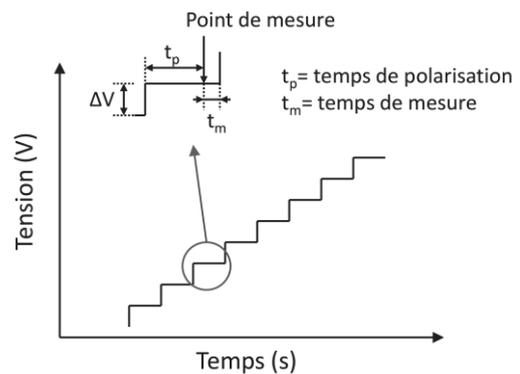


**Figure 2.20 : Exemple d'évolution temporelle du courant de fuite d'un condensateur à base de  $(Pb,Zr)TiO_3$  pour différentes températures [115].**

- Pour les basses températures, dans la partie initiale des courbes, le courant diminue avec le temps. Cette relaxation s'étalant parfois sur plusieurs centaines de secondes présente une constante de temps nettement supérieure au temps de charge du circuit de mesure, inférieur à la seconde pour les valeurs de résistance et capacité utilisées [182]. Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer l'origine des courants de relaxation [115], tels que les modèles de « distribution de mécanismes de polarisation interfaciale » [183], « d'interaction à N corps » [184] et de « relaxation de charge d'espace » [185]. Ce n'est qu'après la stabilisation de ce courant de relaxations qu'il est possible d'étudier les courants de fuite « réel » du condensateur.

- Après un certain temps sous la contrainte du champ électrique, le courant augmente jusqu'à un maximum. Ce régime de la courbe est dû à la dégradation de la résistance, largement reportée dans la littérature, pouvant être expliquée par différents modèles. L'explication la plus acceptée, proposée par Waser *et al.* [186] et complétée par Wouters [187], relie ce phénomène à la présence de lacunes d'oxygène dans le matériau. Sous l'effet du champ électrique appliqué, les lacunes ou leurs charges associées migrent vers la cathode. La modification spatiale de la concentration de porteurs change la conductivité du film. L'accumulation de lacunes chargées près de la cathode entraîne la modification du diagramme de bandes et une diminution de la hauteur de barrière à l'interface, ayant pour conséquence d'augmenter le courant. Ce mécanisme de dégradation est entièrement réversible comme l'ont montré Bouyssou *et al.* [107].
- Après s'être stabilisé à un maximum, le courant diminue à nouveau après la dégradation de la résistance. Ce comportement, appelé par analogie restauration de la résistance, ne peut pas être interprété comme la réversibilité de la dégradation. Peu d'études peuvent être trouvées à ce sujet dans la littérature. Certains modèles ont été proposés, attribuant cet effet à la création de pièges dus à des lacunes cationiques ou des impuretés du matériau [110, 187, 188].

La mesure du courant de fuite en fonction du champ électrique peut être réalisée suivant différentes procédures. Les plus répandues sont, le mode *Staircase* pour lequel la tension est augmentée en escalier, et le mode *Pulse* pour lequel des paliers successifs de tension sont appliqués, séparés par des intervalles de mise en court-circuit. Dans cette étude, c'est le mode *Staircase* qui a été utilisé, dont le profil temporel est présenté en Figure 2.21. Pour chaque palier, la tension est appliquée pendant un certain temps avant d'effectuer la mesure.

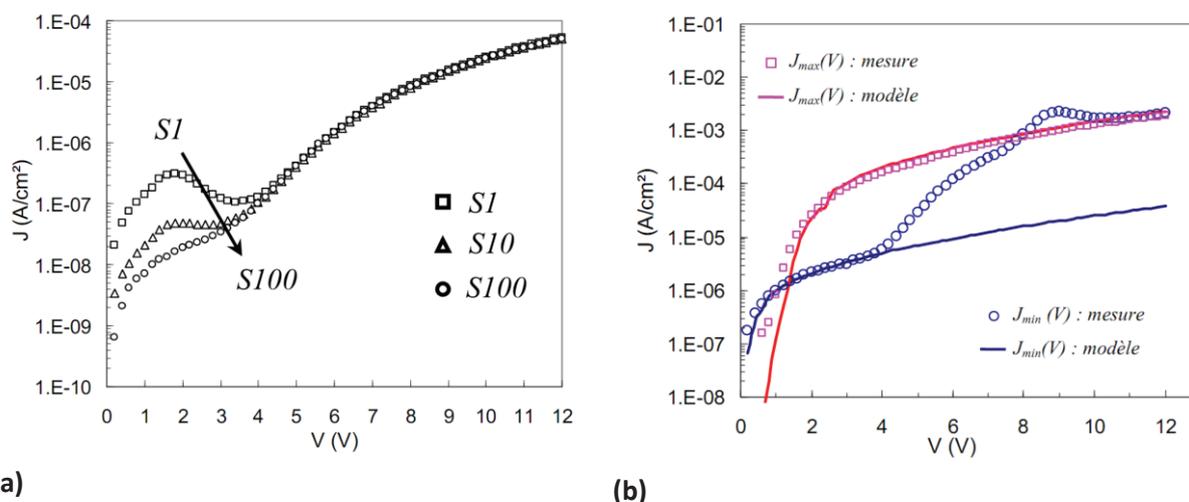


**Figure 2.21 : Illustration d'une rampe de tension en mode *Staircase*.**

Pour obtenir des courbes  $I(V)$  stables, il faut éviter de mesurer les courants de relaxation ou le phénomène de dégradation de résistance, qui vont perturber la mesure du courant de fuite « réel » comme l'illustrent les exemples en Figure 2.22. Pour éviter la mesure du courant de relaxation, une solution peut être d'augmenter le temps de palier avant la mesure en mode *Staircase*, comme le montre la Figure 2.22(a). Une autre solution peut être de stresser le condensateur avant la mesure  $I(V)$ , en lui appliquant une tension à haute température pendant un temps supérieur à la constante de temps de relaxation. Si le stress est trop long, la mesure  $I(V)$  peut être perturbée par la dégradation de la résistance, intervenant pendant l'acquisition, comme le montre la Figure 2.22(b).

Pour cette étude, les mesures ont été effectuées à l'aide d'une station de pointes Cascade Microtech, reliée à un Keithley 2636A SourceMeter Unit. Pour les acquisitions  $I(V)$  via la

méthode stair case, le temps de palier  $t_p$  appliqué avant la mesure était de 400ms, et les hauteurs de marches  $\Delta V$  était de 0,25V.

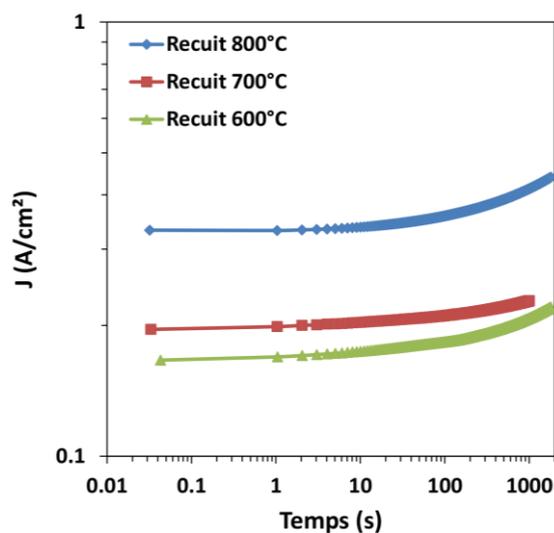


**Figure 2.22 : Exemples de perturbation de mesures I(V) [115]. (a) Effet des courants de relaxation sur l'allure des courbes, en faisant évoluer le temps de palier en mode Staircase : 1 s (S1), 10 s (S10) et 100 s (S100). (b) Comparaison d'une mesure obtenue après la dégradation de la résistance ( $J_{max}$ ) et d'une mesure où la dégradation intervient durant l'acquisition ( $J_{min}$ ).**

### III.B.2) Résultats expérimentaux

#### ▪ Mesure en fonction du temps

Dans un premier temps, des mesures temporelles du courant de fuite ont été effectuées, présentées en Figure 2.23. Les condensateurs de BST70 recuits à différentes températures ont été soumis à un champ de 700kV/cm, pendant 1800s à 85°C. A cette température, aucune relaxation du courant n'est observée, et la dégradation de la résistance est initiée aux alentours de 100s. Les valeurs de densité de courant obtenues sont élevées, et une légère augmentation est observée avec l'élévation de la température de recuit. L'absence totale de courant de relaxation va permettre de faciliter les mesures I(V) à l'aide d'un pré-stress de condensateurs.



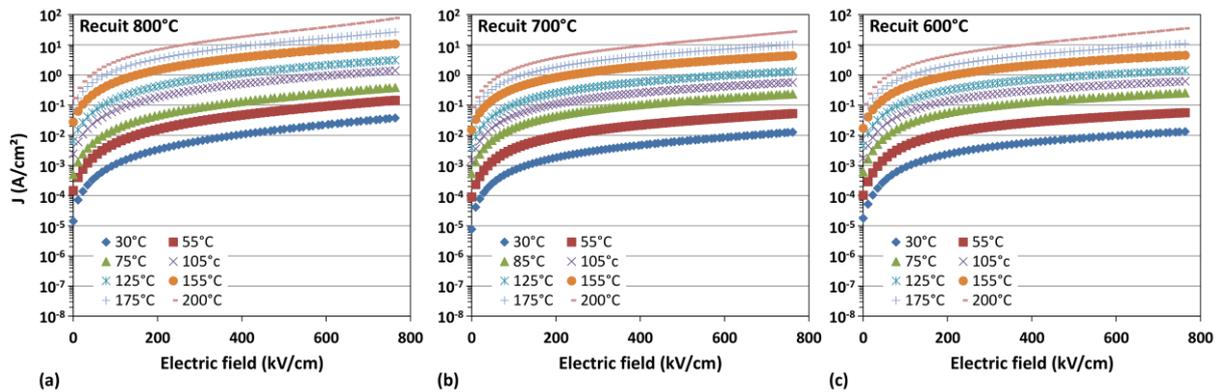
**Figure 2.23 : Mesure du courant en fonction du temps du BST70 recuit à différentes températures. Acquisition sous 700kV/cm à 85°C.**

#### ▪ Mesure en fonction du champ électrique

Afin d'éviter de perturber la mesure I(V) par d'éventuels courants de relaxation et mesurer les courants de fuites réels, les condensateurs ont au préalable été stressés sous 700kV/cm à

85°C pendant 100s. Les plaquettes ont ensuite été trempées par contact avec une plaque de marbre à température ambiante pour figer le matériau dans cet état contraint.

Les mesures de densité de courant en fonction du champ électrique obtenues à différentes températures sont présentées en Figure 2.24. Les courbes ne sont pas perturbées, et comme attendu, une augmentation du courant est observée avec l'élévation de la température de mesure. A température ambiante, les densités de courants sont supérieures à  $10^{-2}A/cm^2$ , soit plus de trois décades supérieures aux valeurs maximum préconisées par le cahier des charges. Une légère augmentation du courant est également observée lorsque la température de recuit est augmentée.



**Figure 2.24 : Evolution de la densité de courant en fonction du champ électrique à différentes températures**

De telles courbes mesurées à différentes températures sont exploitables pour étudier les mécanismes de conduction gouvernant ces courants de fuite. Cette étude abordée dans la suite du manuscrit nécessite la connaissance de la permittivité diélectrique du matériau aux fréquences optiques, qu'il est possible de déterminer par ellipsométrie.

### III.C. Propriétés optiques

#### III.C.1) Principe de l'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique d'analyse de surface non destructive, basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. La particularité de cette technique d'analyse est d'être indirecte. En effet, une étape de modélisation est requise pour obtenir les grandeurs physiques caractéristiques du matériau, en général les indices optiques et l'épaisseur [189].

##### ▪ Mesure des grandeurs ellipsométriques

Une onde plane est envoyée sur l'échantillon plan, une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchiée comme le montre la Figure 2.25. La modification du champ électrique de l'onde incidente  $\vec{E}_i$  peut être décomposée suivant deux axes :

- $\vec{E}_{pi}$  : parallèle au plan d'incidence
- $\vec{E}_{si}$  : perpendiculaire au plan d'incidence

La modification du champ électrique après réflexion  $\vec{E}_r$  est alors représentée par deux coefficients de réflexion  $r_p$  et  $r_s$ .

- le coefficient de réflexion pour une polarisation parallèle au plan d'incidence :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p)$$

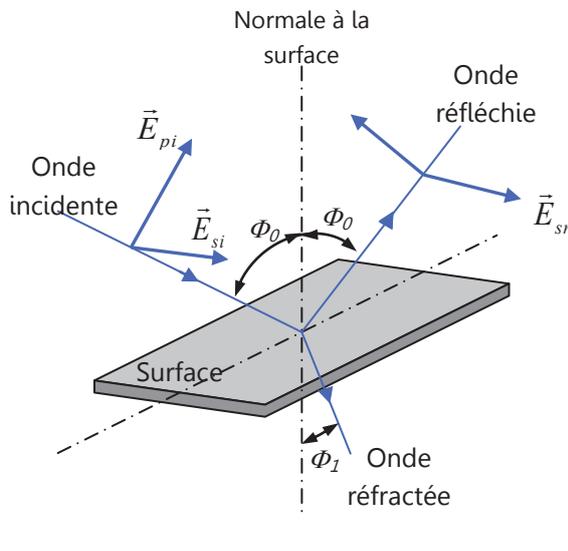
- le coefficient de réflexion pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s)$$

Les deux coefficients  $r_p$  et  $r_s$  sont complexes. Leur module  $|r_p|$ ,  $|r_s|$  représente la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leur phase,  $\delta_p$  et  $\delta_s$ , le retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients  $\rho$ , et s'exprime sous la forme :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot \exp(j\Delta) = \rho$$

Ces grandeurs géométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  traduisent l'état de polarisation elliptique de l'onde lumineuse après réflexion. La mesure de  $\rho$  conduit donc à l'identification des deux quantités  $\tan \psi$  et  $\cos \Delta$  sur une gamme continue de longueur d'onde ou d'énergie fournissant ainsi une signature caractéristique du matériau.



$\vec{E}_{pi}$  : composante du champ électrique incident dans le plan d'incidence

$\vec{E}_{si}$  : composante du champ électrique incident perpendiculaire au plan d'incidence

$\vec{E}_{pr}$  : composante du champ électrique réfléchi dans le plan d'incidence

$\vec{E}_{sr}$  : composante du champ électrique réfléchi perpendiculaire au plan d'incidence

$\Phi_0$  : angle d'incidence

**Figure 2.25 : Principe de l'ellipsométrie spectroscopique**

L'équipement utilisé pour cette étude est un ellipsomètre spectroscopique modèle Nanofilm's EP3 Imaging. Les données  $\Delta/\Psi$  ont été enregistrées dans le domaine du visible, de 502nm à 720nm. L'exploitation de ces paramètres de mesures pour obtenir l'indice optique des films a été réalisée à l'aide du logiciel EP4Model.

### ▪ Exploitation des données de mesure

La mesure étant indirecte, une étape d'analyse des données est indissociable de celle de la mesure pour pouvoir accéder aux grandeurs physiques.

L'exploitation des résultats consiste à analyser les spectres obtenus et à les confronter à un modèle théorique, afin d'ajuster les paramètres du modèle par une régression et remonter aux valeurs effectives d'épaisseur et d'indices optiques, tel que l'illustre la Figure 2.26. Il est indispensable de connaître un maximum d'informations sur la nature de la couche étudiée pour élaborer le modèle théorique.

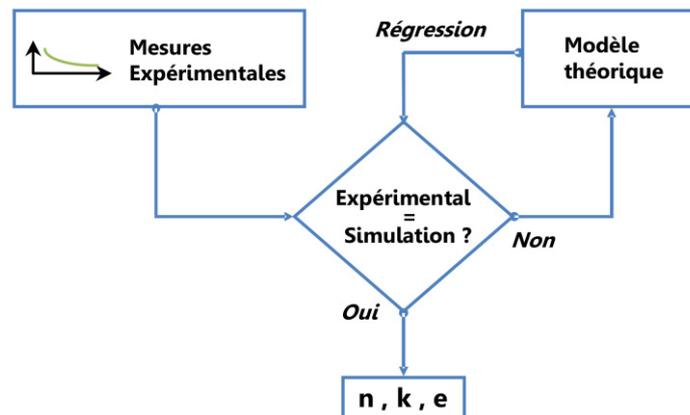


Figure 2.26 : Schéma synoptique des différentes étapes d'analyse des résultats de mesure.

La création du modèle théorique consiste dans un premier temps à déterminer une structure d'empilement représentative de l'échantillon analysé comme le montre la Figure 2.27. Cette structure doit comporter le substrat, et une couche d'air en surface. Le nombre de couches intermédiaires est variable, il peut être égal au nombre de couche mince réel dans le système, ou supérieur pour modéliser des couches d'interface ou de rugosité. Chaque couche est définie par ses propriétés optiques, l'indice optique réel  $n(\lambda)$  et le coefficient d'absorption  $k(\lambda)$ , ainsi que son épaisseur. Chaque épaisseur peut être définie comme degré de liberté de la régression.

Pour obtenir les spectres  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  du substrat, ceux ci ont préalablement été mesuré par ellipsométrie, et ils sont ensuite fixés pendant la régression.

La couche à étudier est définie par une loi de dispersion. C'est une loi mathématique qui permet de simuler des indices optiques  $n$  et  $k$  en fonction de la longueur d'onde. Parmi les nombreuses lois existantes, la loi de Cauchy a été utilisée pour cette étude, très couramment appliquée au BST dans le domaine du visible [190, 191, 192, 193] :

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (2.13)$$

$$k(\lambda) = A_k + \frac{B_k}{\lambda^2} + \frac{C_k}{\lambda^4} \quad (2.14)$$

où A, B, et C sont des paramètres d'ajustement, et  $\lambda$  la longueur d'onde. Ce modèle purement phénoménologique sans base de physique permet d'obtenir une bonne description de la forme des courbes de  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$ .

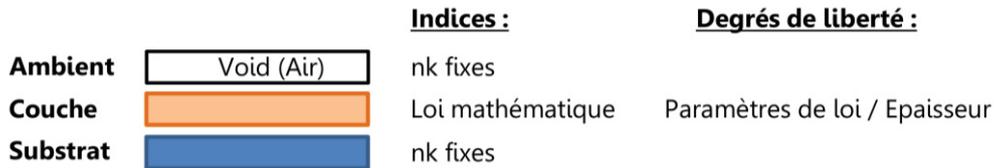


Figure 2.27 : Exemple d'une structure d'empilement à deux couches.

La structure, une fois définie, va permettre de reconstruire des courbes  $\Delta(\lambda)$  et  $\psi(\lambda)$ , qui vont être comparées aux courbes expérimentales lors de la régression à l'aide d'un algorithme mathématique. Les résultats obtenus sont jugés pertinents quand le paramètre de régression RMSE (Root Mean Square Error) est le plus faible possible. La qualité de régression est liée au choix de la structure adéquate représentative de l'échantillon.

En résumé, les différentes étapes d'une mesure par ellipsométrie spectroscopique sont les suivantes :

- L'acquisition des données brutes  $\tan \psi$  et  $\cos \Delta$  en fonction de la longueur d'onde, et de l'angle d'incidence pour le substrat seul, puis l'empilement complet
- La construction d'un modèle théorique qui décrit la structure de l'échantillon en utilisant le plus d'information possible sur l'échantillon
- La génération des données théoriques à partir du modèle correspondant aux données expérimentales
- La comparaison des données théoriques et des données expérimentales : les paramètres inconnus du modèle optique, tels que l'épaisseur du film et/ou les constantes optiques varient grâce à un algorithme de régression, afin d'obtenir le meilleur ajustement des données expérimentales
- Une fois la qualité de régression élevée, les paramètres physiques de la couche sont obtenus

### III.C.1) Résultats expérimentaux

Les mesures obtenues sur le BST70 recuit à 600°C, 700°C et 800°C ont été modélisées par une loi de Cauchy, en laissant l'épaisseur comme degré de liberté. Les ajustements des courbes  $\Delta$  et  $\psi$  ont permis d'obtenir des erreurs RMSE très faibles, comme le montre l'exemple en Figure 2.28 et le Tableau 2.3. Les épaisseurs obtenues sont proches de celles mesurées sur les images MEB de la Figure 2.6(b), avec une différence de valeur inférieure à 6%.

L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde du BST70 recuit à différentes températures est présentée en Figure 2.29. Une augmentation globale de l'indice  $n$  est observée lorsque la température de recuit est augmentée. Cet effet également reporté dans la littérature [194, 195] peut être associé à l'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains. En effet, un matériau avec un plus faible volume de régions amorphes ou désorganisées va présenter un indice plus élevé de par sa plus forte densité.

Les valeurs d'indice de réfraction sont cohérentes avec les valeurs trouvées dans la littérature [193, 195] et une dispersion de l'indice est observée avec la longueur d'onde. Cette augmentation, typique lors d'une diminution de la longueur d'onde vers le domaine de

l’ultra-violet, est associée à la présence d’une bande d’absorption, autour de 300nm pour le BST70 [195].

La loi Cauchy, ainsi que l’empilement utilisé dans le modèle peuvent donc être validés pour déterminer l’indice optique dans le domaine du visible des couches minces étudiées dans la suite du manuscrit.

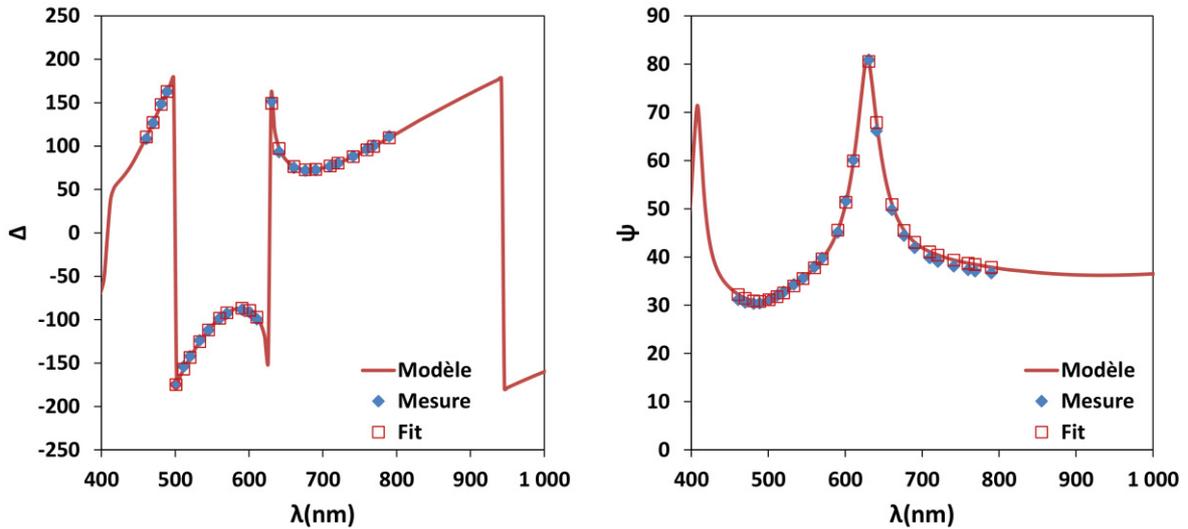


Figure 2.28 : Evolution des paramètres  $\Delta$  et  $\psi$  en fonction de la longueur d’onde du BST70 recuit à 800°C. Comparaison de la mesure avec les valeurs issues du modèle, l’erreur RMSE obtenue est de 1,796.

T(recuit)	Epaisseur $e$	$n$ @630nm	RMSE
800°C	233nm	2,10	1,796
700°C	245nm	2,05	1,832
600°C	222nm	2,02	1,323

Tableau 2.3 : Epaisseurs et indice optiques obtenus après ajustement des courbes  $\Delta(\lambda)$  et  $\psi(\lambda)$ , accompagnés des erreurs RMSE après régression, pour le BST70 recuit à différentes températures.

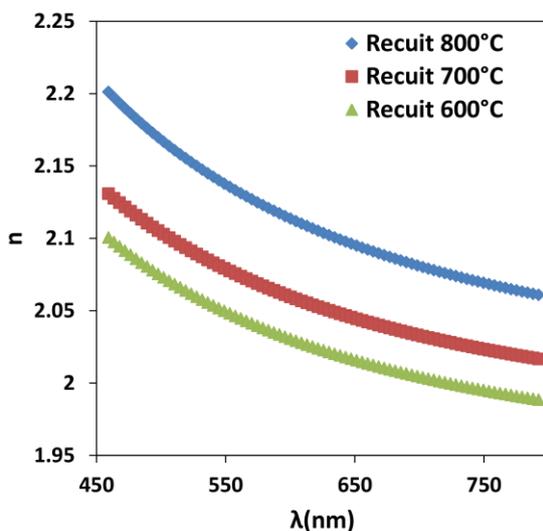


Figure 2.29 : Evolution de l’indice de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d’onde obtenue pour BST70 recuit à différentes températures.

## IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, une étude systématique de la composition  $x$  de couches minces de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  et de leur température de recuit de cristallisation a été menée. L'étude des propriétés physico-chimiques du BST70, du BST50 et du BST30 a ainsi montré que l'énergie apportée par l'augmentation de la température de recuit a permis d'augmenter la cristallinité des films et la taille des grains. Cette croissance granulaire a permis de diminuer le volume de joints de grains, mais également d'augmenter la taille des pores. Ces grains de morphologie sphérique sont polycristallins, ce qui confère aux films une microstructure proche de celle d'une céramique.

L'étude des propriétés diélectriques des différents films a montré un lien étroit avec les propriétés physico-chimiques. En effet l'augmentation de la taille des grains et de la cristallinité entraîne une augmentation de la permittivité, de l'accordabilité et des pertes diélectriques. Un décalage de la température de transition ferroélectrique/paraélectrique vers la  $T_c$  du massif a été mis en évidence avec l'élévation de la température de recuit. Ce comportement a pu être relié à la diminution du volume de matériau à faible réponse diélectrique, tel que les joints de grains. Les propriétés des couches minces tendent vers celle des céramiques avec l'augmentation de la température de recuit. Ainsi, la température de cristallisation retenue pour la suite est la plus élevée :  $800^\circ\text{C}$ .

La composition idéale pour l'application est le  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ . Paraélectrique à la température ambiante, le film de BST70 recuit à  $800^\circ\text{C}$  a présenté une température de transition  $T_m$ , légèrement inférieure à la température de l'application, lui conférant une permittivité et une accordabilité élevée à haute fréquence, respectant le cahier des charges. Cependant, les pertes diélectriques, étudiées à basse fréquence uniquement, sont trop élevées pour l'application. L'utilisation par la suite de condensateurs intégrés à STMicroelectronics, avec une couche de passivation et des contacts déportés, est une solution envisagée pour réduire ces pertes et les problèmes d'interface observés.

Les propriétés électriques ont ensuite été investiguées. Un protocole rigoureux d'acquisition des courants de fuite « réels » en fonction du champ électrique a pu être mis en place, après une analyse temporelle de la conduction. Les valeurs de courants de fuite à température ambiante sont toutefois trop élevées par rapport au cahier des charges.

Enfin, des mesures optiques ont été réalisées par ellipsométrie spectroscopique. Un modèle a pu être mis en place afin d'obtenir des valeurs d'indice optique cohérentes avec la littérature, utiles pour étudier par la suite les mécanismes de conduction gouvernant les courants de fuite.

Les fortes pertes diélectriques et les courants de fuite élevés représentent un frein à l'utilisation du BST70 pour réaliser des condensateurs accordables. L'objectif des chapitres suivants est donc de présenter des voies d'amélioration pour diminuer ces pertes et courants de fuite tout en conservant des valeurs de permittivité et d'accordabilité respectant le cahier des charges. La solution retenue est le dopage du matériau par un élément accepteur.



# Chapitre 3 – Etude du dopage Mn du $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ : de la céramique à la couche mince

<b>I. Introduction .....</b>	<b>80</b>
<b>II. Etude des céramiques de BST70 dopé Mn .....</b>	<b>81</b>
II.A. Préparation des céramiques.....	81
II.B. Propriétés physico-chimiques .....	82
II.C. Propriétés diélectriques .....	87
II.D. Conclusion.....	89
<b>III. Etude des couches minces de BST70 dopé Mn.....</b>	<b>90</b>
III.A. Propriétés physico-chimiques .....	90
III.B. Propriétés physiques.....	96
III.C. Discussion.....	110
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>114</b>

## I. Introduction

La réduction des pertes et des courants de fuite dans les matériaux dérivés du  $BaTiO_3$  a été largement étudiée durant les deux dernières décennies, et de nombreuses publications peuvent être trouvées à ce sujet. Une des idées pour améliorer ces propriétés est de compenser les charges libres du matériau à travers un contrôle précis de la chimie des défauts, et notamment de la stœchiométrie en oxygène. Les lacunes d'oxygène, défauts donateurs d'électrons, jouent assurément le plus grand rôle dans l'augmentation des pertes diélectriques, de la conduction résiduelle et de la fiabilité des composants à base d'oxyde ferroélectriques [100].

La compensation des électrons émis par les lacunes peut se faire en dopant le matériau par un accepteur. La substitution du  $Ti^{4+}$  par un métal de transition aliovalent apparaît comme la solution la plus intéressante comme discuté dans le chapitre 1. Parmi toutes les références sur le dopage accepteur, le manganèse a montré dans la littérature de très bons résultats à la fois pour le matériau massif et pour des couches minces [162, 155, 103, 196, 197, 166, 198]. Parmi toutes ces références, certaines s'attachent à comprendre de manière poussée les mécanismes du dopage. Selme *et al.* ont par exemple montré par des modélisations que la réduction en  $Mn^{3+}$  permet de piéger des électrons sur des niveaux localisés dans la bande interdite [171]. Dawber et al. ont quant à eux constaté sur des couches minces que le Mn permet d'abaisser le niveau de Fermi dans la bande interdite [103].

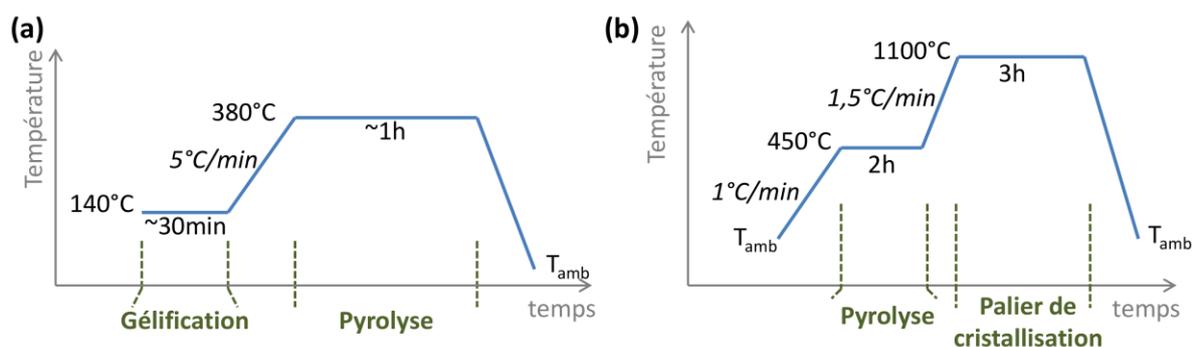
La réduction d'échelle des matériaux sous formes de couches minces entraîne cependant la création d'interfaces, une diminution de la taille des grains et un moins bon contrôle de la densité du matériau dans le cas de couches polycristallines. Tous ces facteurs complexifient la compréhension de l'effet réel du dopant sur le matériau en lui-même, et les études dans la littérature ne différencient pas toujours les résultats du dopage sous forme massive, et sous forme de couche mince. Afin de pallier ce problème, il pourrait être intéressant de comparer les propriétés du BST dopé Mn sous forme de céramiques de même nature que les couches minces sol-gel, afin d'obtenir les propriétés du matériau de référence, sans l'influence des interfaces et des effets de réductions d'échelle.

Nous avons synthétisé des céramiques de BST70 par voie sol-gel, dopé avec différents taux de Mn, et déposé des couches minces correspondantes en utilisant les mêmes solutions de départ. Afin de permettre la substitution du titane par le manganèse, la concentration atomique en Ti a été abaissée de la valeur de celle du Mn dans la formulation des précurseurs en solution d'après la formule  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}Ti_{1-\delta}Mn_{\delta}O_3$  avec  $\delta=0 ; 0,001 ; 0,005 ; 0,01 ; 0,02$  et  $0,05$  (noté BST70:Mn $\delta\%$ ). Dans une première partie, une étude de ces céramiques de BST70 dopé au Mn sera présentée, afin d'obtenir les caractéristiques du matériau massif de référence pour mieux comprendre l'impact du dopage sur les propriétés physico-chimiques et diélectriques. Dans une seconde partie, une étude des couches minces déposées à partir des mêmes solutions sera exposée, investiguant l'effet du dopant sur leurs propriétés physico-chimiques, diélectriques et électriques, afin d'optimiser leurs performances.

## II. Etude des céramiques de BST70 dopé Mn

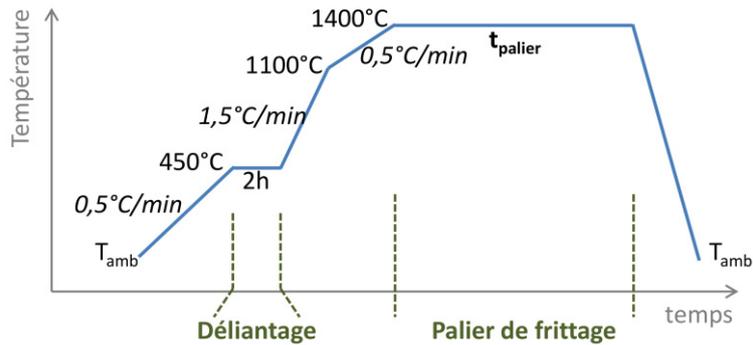
### II.A. Préparation des céramiques

Afin de réaliser des céramiques de BST70 dopé Mn, nous avons mis au point une méthode de synthèse de poudre à partir des solutions industrielles MMC. Les solutions ont été chauffées sous agitation dans une coupelle, sur une plaque chauffante, suivant le profil thermique de la Figure 3.1 (a). Ce recuit va permettre dans un premier temps d'initier la réaction de gélification de la solution à  $140^{\circ}\text{C}$ , puis de faire une pyrolyse à  $380^{\circ}\text{C}$  afin d'éliminer les produits organiques et de former une poudre. Après broyage cette poudre est recuite dans un four tubulaire sous flux d'oxygène suivant le profil thermique présenté en Figure 3.1 (b). Ce traitement thermique va permettre d'éliminer les dernières traces organiques durant un palier à  $450^{\circ}\text{C}$ , et de cristalliser la phase de  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$  à  $1100^{\circ}\text{C}$ . Après ce recuit de cristallisation, la poudre a été analysée par diffraction des rayons X pour contrôler la pureté de la poudre de BST obtenue et s'assurer qu'aucune trace de carbonates ou de phase pyrochlore de type  $Ba_2TiO_4$  ne subsiste. Le frittage n'est effectué que si les poudres sont monophasées.



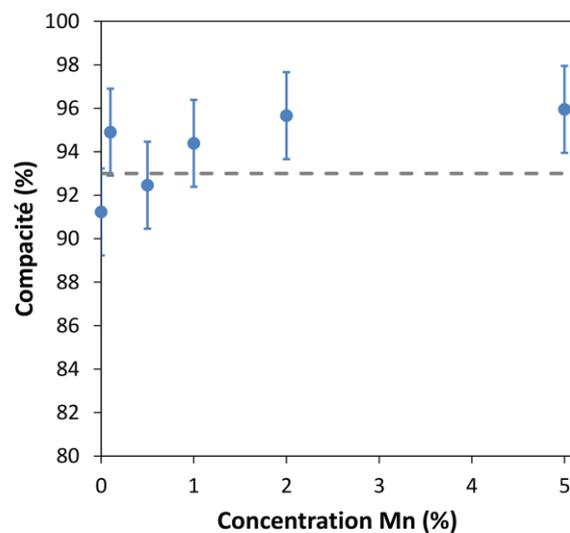
**Figure 3.1 : Profil thermique des recuits de synthèse des poudres de BST70, (a) recuit de pyrolyse, (b) recuit de cristallisation.**

Les poudres ont ensuite été mélangées à un liant (Optapix®) afin de réduire le frottement entre les grains lors du compactage de celles-ci. Elles ont ensuite été pressées de manière uniaxiale sous 3kbar pendant une minute, afin d'obtenir un cylindre de 8mm de diamètre. Les pastilles ainsi formées ont été frittées sous air, suivant le profil thermique de la Figure 3.2. Afin de comparer les céramiques entre elles pour évaluer l'effet du dopage Mn sur les propriétés diélectriques, il est nécessaire d'obtenir des pastilles ayant une compacité élevée de l'ordre de 93%, similaire d'un échantillon à l'autre, et avec une microstructure identique. Au-delà de cette valeur cible, les écarts de compacité ont une influence négligeable sur les propriétés étudiées. Le manganèse, comme plusieurs dopants insérés en substitution du titane, est connu pour diminuer la taille des grains [162]. Pour compenser cet effet et obtenir des céramiques de taille de grains équivalentes, le BST70 non dopé a été fritté avec un temps de palier  $t_{\text{palier}}$  de 5h, au lieu de 10h pour BST70 dopé Mn.



**Figure 3.2 : Profil thermique du frittage des céramiques de BST70. Le temps de palier  $t_{\text{palier}}$  est de 5h pour le BST70 non dopé et de 10h pour le BST70 dopé Mn**

Les céramiques obtenues après le frittage ont ensuite été pesées et mesurées afin de calculer leur compacité. Les valeurs obtenues ont été tracées en fonction de la concentration en dopage Mn sur la Figure 3.3. Toutes les compacités obtenues atteignent la valeur cible de 93% en tenant compte de l'incertitude amenée par la mesure des dimensions, de l'ordre de  $\pm 2\%$ . Ces céramiques à densité élevée peuvent donc être utilisées dans la suite de l'étude pour réaliser des analyses physico-chimiques et des mesures diélectriques.



**Figure 3.3 : Compacité des céramiques de BST70 pour différentes concentrations de dopage Mn.**

## II.B. Propriétés physico-chimiques

### II.B.1) Analyses structurales

Afin d'étudier les propriétés structurales des céramiques, les pastilles ont été broyées pour réaliser des diffractogrammes sur poudre. Les résultats obtenus pour tous les taux de dopage sont présentés en Figure 3.4. Pour chaque échantillon, du BST monophasé a été obtenu, et aucune phase parasite n'a été détectée dans la limite de détection de l'appareillage. Aux grands angles, un dédoublement des pics peut être observé, dû à la contribution de l'émission  $K_{\alpha 2}$  de la source.

Des affinements de profil ont ensuite été réalisés à l'aide du logiciel FullProf afin de déterminer les paramètres de maille. Cette méthode consiste à reconstituer le profil de diffraction par le calcul et de minimiser la différence avec le profil mesuré. Les paramètres pouvant être affinés sont le zéro du diagramme, représentant les défauts d'alignement lors de la mesure, l'intensité, la position et le profil des raies, ainsi que le fond continu. Pour

chaque échantillon, les affinements ont été effectués suivant deux structures : avec le groupe d'espace  $P4mm$  ou  $Pm-3m$ , correspondant respectivement à la phase quadratique et la phase cubique du BST. La qualité de l'affinement est jugée par différents facteurs d'accord, comme le  $\chi^2$  réduit qui doit tendre vers 1. Pour tous les échantillons, une valeur satisfaisante de  $\chi^2$  inférieure à 3 a été obtenue, à la fois pour les affinements dans la structure cubique et quadratique. Afin de discriminer les deux, le facteur  $\chi^2$  pondéré prenant en compte la contribution de Bragg a été examiné. Pour le BST70 non dopé et dopé jusqu'à 1% de Mn, la structure quadratique donne le plus faible facteur  $\chi^2$  pondéré, alors que pour le BST70 dopé avec 2% et 5% de Mn, c'est la structure cubique qui donne le plus faible facteur  $\chi^2$  pondéré. Les paramètres de maille ainsi obtenus ont été tracés en Figure 3.5. Le BST70 se trouve donc en symétrie quadratique à température ambiante comme attendu, et l'augmentation du taux de dopage diminue globalement la distorsion suivant l'axe  $c$  jusqu'à ce que le matériau passe en symétrie cubique pour le BST70:Mn2%. Il semblerait que l'ajout de Mn diminue légèrement le volume de la maille, malgré son rayon ionique légèrement plus élevé que celui du Ti (0,67Å pour le Mn<sup>4+</sup> contre 0,61Å pour Ti<sup>4+</sup>).

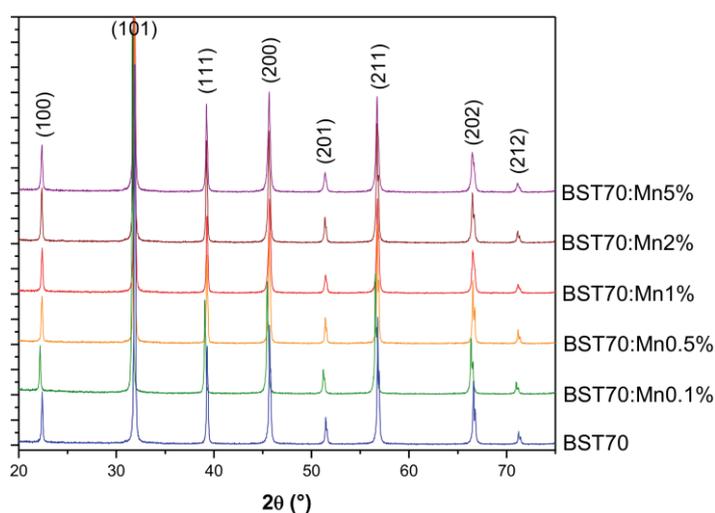


Figure 3.4 : Diffractogrammes de poudre des céramiques frittées de BST70 non dopé et dopé Mn de 0,1% à 5%.

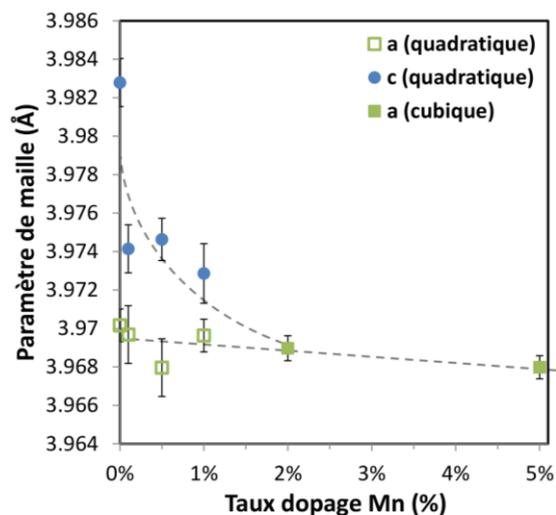


Figure 3.5 : Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopage Mn, obtenus d'après la structure quadratique ou cubique. Les traits pointillés sont des guides pour la lecture.

## II.B.2) Analyses microstructurales

La Figure 3.6 présente des images MEB de la vue en coupe des céramiques de BST70 dopé Mn. Ces images ont été obtenues après le clivage des pastilles, suivi d'un recuit de révélation thermique des joints de grains à 1200°C. Pour chaque échantillon, le clivage a entraîné une rupture transgranulaire, signe de la bonne qualité du frittage. Pour le BST70 non dopé, des gros grains de plusieurs dizaines de microns sont observés, avec des porosités intergranulaires d'environ 10µm localisés aux joints triples et des porosités intragranulaires, expliquant la plus faible valeur de compacité obtenue pour cet échantillon.

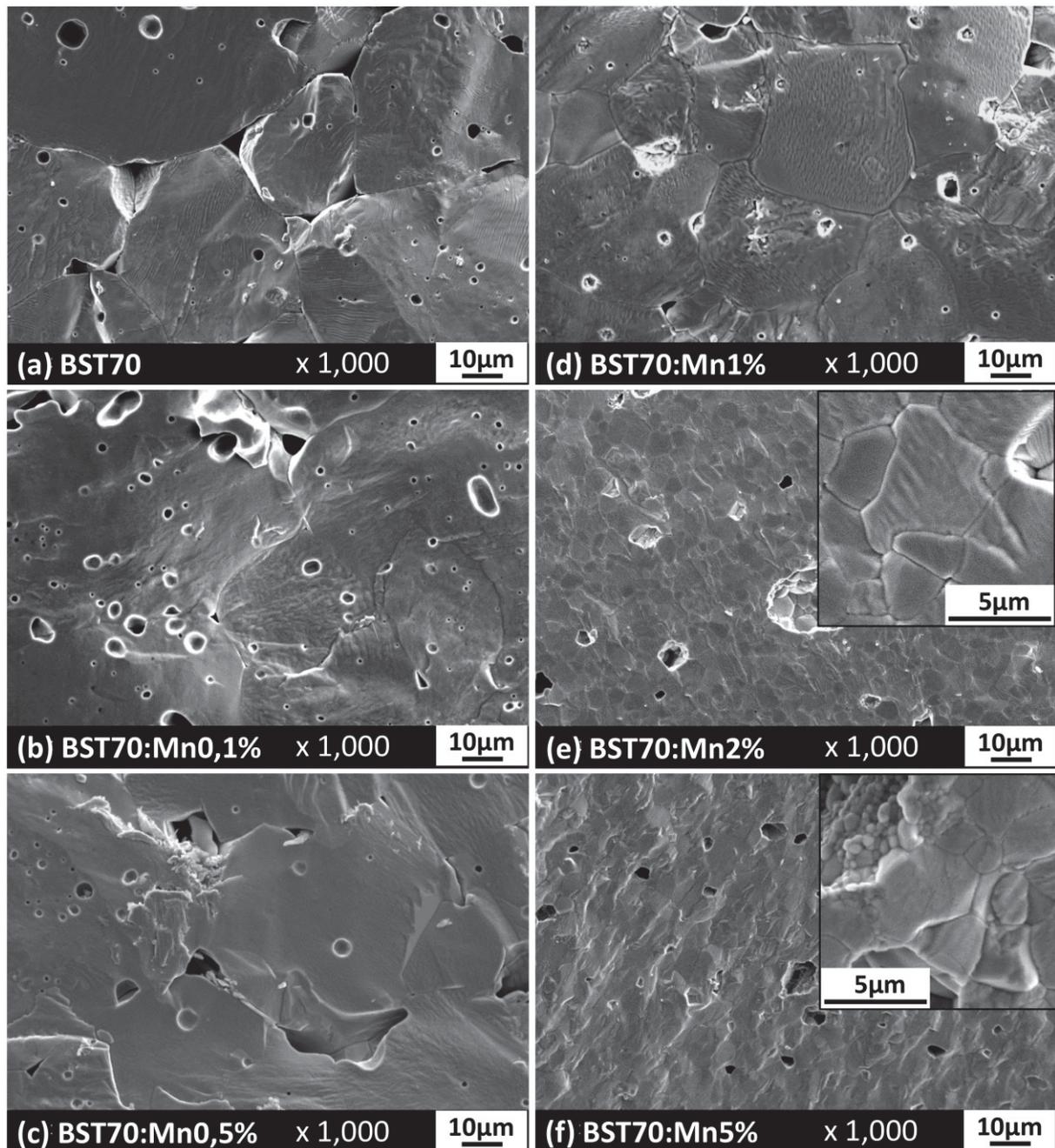
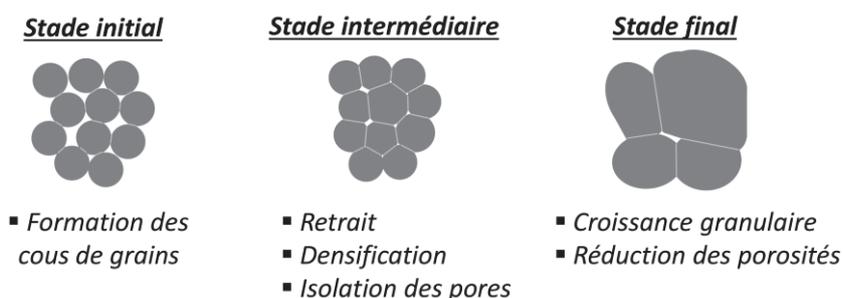


Figure 3.6 : Images MEB de la section des céramiques clivées de (a) BST70 non dopé et dopé Mn de 0,1% à 5% de (b) à (f). En (e) et (f) inclusion d'un zoom avec un grossissement de 5000.

Une granulométrie similaire a été obtenue pour les céramiques faiblement dopées, jusqu'à 0,5% de Mn. A partir de 2% de Mn, la taille de grains diminue avec l'augmentation du taux de dopage, allant jusqu'à seulement quelques microns pour le BST70:Mn2% et le BST70:Mn5%. Cet effet a déjà été reporté dans la littérature pour le dopage Mn en substitution du titanate [162, 199] et pour d'autres dopants [200, 201]. Pour le BST70:Mn5%, des particules submicroniques sont présentes dans les porosités intergranulaires comme le montre l'insertion de la Figure 3.6 (f).



**Figure 3.7 : Schéma des trois principales étapes du frittage des céramiques.**

D'après la théorie du frittage [177], trois grandes étapes ont lieu durant le traitement thermique comme le schématise la Figure 3.7.

- L'étape initiale implique le réarrangement des particules et la formation et la croissance de cous de frittage entre les grains. La croissance des cous de grains est gouvernée par la diffusion de surface, ce type de transport ne permet pas de densifier la céramique.
- C'est ensuite durant l'étape intermédiaire qu'a lieu la majorité du retrait de la pastille. Le transport de la matière est cette fois gouverné par la diffusion aux joints de grains. Ce mécanisme de diffusion entraîne le déplacement des pores d'entre les particules vers l'extérieur d'amas de particules.
- Après l'isolation des pores a lieu le stade final, qui permet la croissance granulaire associée à la réduction de la taille des pores, jusqu'à leur élimination.

Le BST non dopé et faiblement dopé jusqu'à 1% de Mn possède une microstructure très proche de la description du stade final du frittage, en Figure 3.6 (a) à (d). Pour le BST70:Mn2%, la croissance granulaire a été moins importante, l'étape finale est donc nettement moins avancée pour cet échantillon. Enfin, dans le cas du BST70:Mn5% en Figure 3.6 (f), la présence de petites particules juste connectées entre elles par des cous de grains montre que l'avancement du frittage n'a pas complètement passé l'étape intermédiaire.

Pour résumer, il semble que l'ajout de Mn en substitution du titane ralentisse la cinétique de frittage, et notamment l'étape intermédiaire, expliquant cette diminution de la taille des grains observée pour les forts taux de dopage. Ce comportement a été attribué par Rahaman *et al.* à une diminution de la mobilité des joints de grains au-delà d'une valeur seuil de dopage par un accepteur du  $BaTiO_3$  [201]. Ce seuil semble être ici 2% de Mn. Les auteurs attribuent cet effet à la ségrégation de défauts aux joints de grains (du dopant ou lacunes ioniques) par un mécanisme de charge d'espace, empêchant la migration atomique.

### II.B.3) Analyses de la composition chimique

Afin de contrôler la composition chimique des céramiques obtenues, des analyses par microsonde de Castaing ont été effectuées sur les échantillons une fois polis. La formule chimique théorique des céramiques est  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}Ti_{1-\delta}Mn_{\delta}O_3$  avec différentes valeurs de concentration en Mn comprises entre 0 et 0,05. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 3.8. Chaque élément a été dosé sur 20 points de mesure, permettant par la suite de calculer une erreur statistique à l'aide de la loi de Student.

Pour chaque échantillon, la stœchiométrie en baryum, strontium et titane est correcte en tenant compte de l'erreur statistique et de l'erreur d'appareillage (Cf. Figure 3.8 (a)). L'oxygène n'a pas pu être dosé et est ajouté par stœchiométrie par le logiciel. La concentration atomique en Ti diminue, comme attendue, avec l'augmentation du taux de Mn.

La concentration en Mn mesurée a été tracée en fonction du taux de dopage théorique en Figure 3.8 (b). Les valeurs présentées correspondent à la stœchiométrie  $\delta$  en Mn exprimée en pourcent. Pour les faibles taux de dopage, inférieurs à 1%, la valeur mesurée est inférieure à la valeur théorique, la concentration se trouvant en dessous du seuil de détection. A partir de 1% de Mn, la valeur de concentration mesurée suit la tendance théorique en tenant compte de l'erreur, et pour le plus fort taux de dopage 5% la valeur mesurée correspond parfaitement à la valeur théorique. Ces concentrations en Mn peuvent être comparées aux taux d'abaissement  $\delta$  de la stœchiométrie en Ti en Figure 3.8 (c). La diminution en Ti dans le matériau suit bien l'augmentation du taux de Mn.

Les compositions mesurées sont donc bien conformes aux valeurs attendues. La diminution en Ti avec l'augmentation de la concentration en Mn est favorable à la substitution, et laisse à penser que le Mn vient se placer en site Ti dans la structure. Une signature de cette substitution peut se retrouver sur les mesures diélectriques à travers la température de Curie.

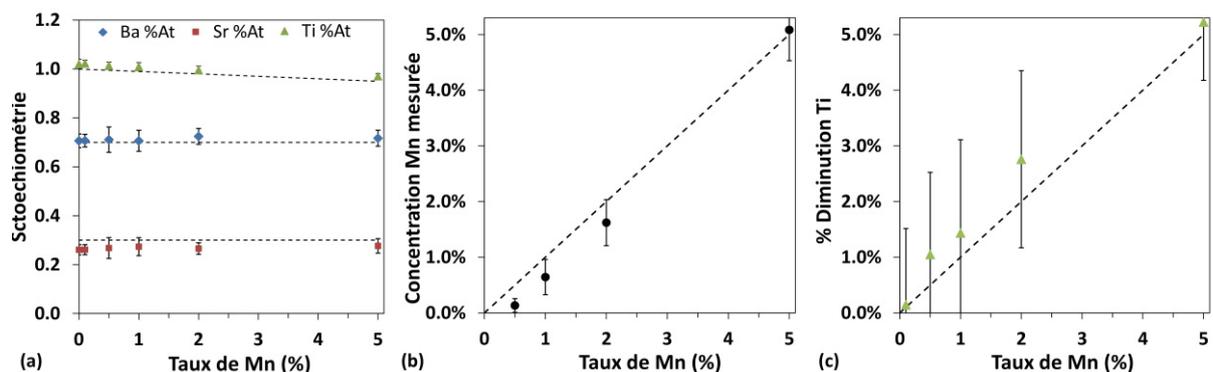


Figure 3.8 : Analyses par Microsonde de Castaing de la composition chimique du matériau en fonction du taux de dopage. (a) Evolution de la stœchiométrie en Ba, Sr et Ti. (b) Evolution de la concentration en Mn expérimentale en fonction de la concentration théorique. (c) Evolution du taux de diminution de Ti en fonction du taux de dopage Mn théorique.

## II.C. Propriétés diélectriques

Des mesures diélectriques ont été réalisées en fonction de la température sur les échantillons céramiques après avoir déposé des électrodes d'or pour former des condensateurs MIM. Les résultats de ces mesures à 10kHz sont présentés en Figure 3.9.

Sur la Figure 3.9 (a), une évolution typique de la permittivité en fonction de la température a été obtenue pour chaque échantillon, avec trois pics de permittivité correspondant aux trois transitions cristallographiques (Cf. Chapitre 1 Figure 1.15). Le pic le plus intense correspondant à la transition ferroélectrique/paraélectrique a lieu à une température de Curie  $T_c$  de 308K pour le BST70 non dopé, ce qui est en bon accord avec la littérature [49]. Cependant, l'augmentation du taux de dopage modifie cette température de Curie comme le montre la Figure 3.9 (c), où une nette tendance se dégage. Ainsi, le pic de transition est décalé vers les basses températures avec la substitution du Ti par du Mn, et la température de Curie diminue quasi-linéairement avec la concentration en Mn. Il est à noter que la  $T_c$  du matériau devient inférieure à la température ambiante entre 1% et 2% de Mn, ce qui est en bon accord avec les résultats DRX de la Figure 3.5, montrant que le matériau passe d'une structure quadratique à cubique à la température ambiante au-delà de 1% de Mn.

Le décalage de  $T_c$  a déjà été reporté pour l'ajout d'un accepteur aliovalent en substitution du site B de titanate type pérovskite [200, 202]. Il semble que le dopant tend à restaurer la phase cubique et retarde l'apparition de la phase quadratique. D'après Albertsen *et al.* les lacunes d'oxygènes ont un rôle important sur la  $T_c$  : afin de compenser les charges libres des lacunes, les ions  $\text{Mn}^{4+}$  se réduisent, changeant leur rayon ionique et induisant une contrainte sur la maille [202]. Un autre point de vue est de considérer que l'insertion d'ion Mn dans le site Ti atténue l'effet collectif de la polarisation en cassant l'ordre à grande distance des dipôles. La transition vers une structure cubique plus stable va donc avoir lieu à plus basse température. Une diminution de l'intensité du pic est également observée en Figure 3.9 (a) avec l'ajout de Mn, la permittivité passe de 13000 pour le non dopé à moins de 10000 pour le plus fortement dopé. Ceci peut également s'expliquer par la diminution de la polarisabilité du matériau, influant directement sur la valeur de la permittivité.

La Figure 3.9 (b) montre l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la température. Les trois pics de transition structurale se retrouvent également sur toutes les courbes ainsi que le décalage de la température de Curie, comme sur la partie réelle de la permittivité. Pour le BST70 non dopé, le pic de pertes diélectriques à la température de transition ferroélectrique/paraélectrique est intense avec un maximum à 3,6%, ce maximum augmente dans un premier temps pour le BST70:Mn0,1%, puis diminue avec l'augmentation de la concentration en Mn, jusqu'à 0,8% pour le BST70:5%. Le dopage du matériau permet donc bien de diminuer les pertes à la transition.

Un phénomène intéressant se produit également sur la partie haute température des courbes de la Figure 3.9 (b). Les pertes du BST non dopé augmentent drastiquement avec la température à partir de 410K. Ce comportement des pertes basses fréquences augmentant

avec la température est une signature d'une conductivité élevée, augmentant avec la température comme dans les semi-conducteurs. L'ajout de Mn jusqu'à 1% permet dans un premier temps de diminuer progressivement cette augmentation des pertes, donc de diminuer la conductivité. Au-delà, pour les taux de dopage de 2% et 5%, la ligne de base des pertes haute température est plus haute, et les pertes augmentent à nouveau avec la température pour le BST70:Mn5%. Il semble donc que ces taux de dopage soient trop élevés et détériorent le matériau. Certaines études ont montré que pour les fortes concentrations, les ions Mn ne sont plus solubles [196, 203], et les propriétés sont dégradées [164].

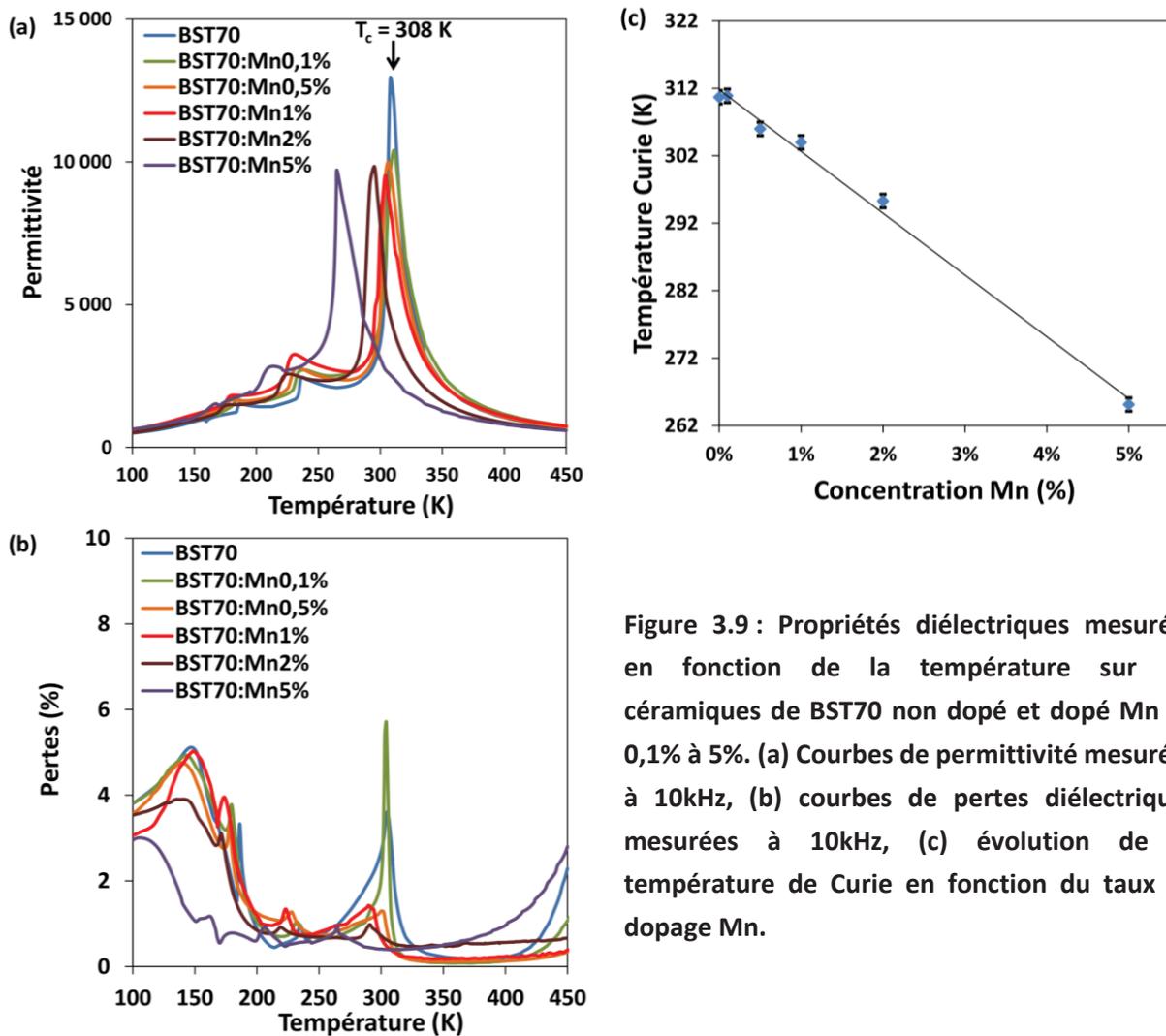


Figure 3.9 : Propriétés diélectriques mesurées en fonction de la température sur les céramiques de BST70 non dopé et dopé Mn de 0,1% à 5%. (a) Courbes de permittivité mesurées à 10kHz, (b) courbes de pertes diélectriques mesurées à 10kHz, (c) évolution de la température de Curie en fonction du taux de dopage Mn.

## II.D. Conclusion

Dans cette première partie, un protocole de synthèse par la voie solgel et de frittage de poudre de BST70 dopé Mn a été présenté. Les céramiques ainsi obtenues sont monophasées et présentent toutes une compacité supérieure ou égale à 93%, permettant d'étudier pertinemment l'effet du dopage sur les propriétés physico-chimiques et diélectriques.

L'étude des propriétés structurales a permis de montrer que le matériau non dopé se trouve sous forme quadratique à température ambiante et que l'ajout de dopant diminue la distorsion suivant l'axe c, jusqu'à rendre le matériau cubique pour une concentration en Mn comprise entre 1 et 2%. L'étude de la microstructure a ensuite montré que les céramiques dopées jusqu'à 1% de Mn présente la même morphologie de grains et la même granulométrie, mais que pour les concentrations en dopant supérieures, la cinétique de frittage est nettement réduite, entraînant une diminution de la taille des grains. Enfin, des analyses chimiques par microsonde de Castaing ont pu valider la composition chimique obtenue, conforme à celle attendue. La concentration atomique en Ti chute bien lorsque la concentration en Mn augmente ce qui est favorable à la substitution du Ti par le Mn comme souhaité.

L'hypothèse d'une substitution du Ti par le Mn a été ensuite corroborée par le décalage de la température de Curie du BST70 lors de l'augmentation du taux de dopage dans l'étude des propriétés diélectriques. Cette substitution entraîne également une diminution du maximum de permittivité à la transition ferroélectrique/paraélectrique. Enfin, un effet bénéfique du dopage jusqu'à 1% de Mn a été obtenu sur les pertes diélectriques du matériau. Celles-ci ont été diminuées à la température de Curie ainsi qu'à haute température, signifiant une diminution de la conductivité. A partir de 2% de Mn, les pertes à haute température augmentent à nouveau. Il semble donc que les forts taux de dopage aient un effet néfaste sur le matériau, diminuant la cinétique de frittage, et dégradant les propriétés diélectriques. La concentration en Mn de 5% n'a donc pas été retenue pour l'étude en couches minces.

Ainsi, ces céramiques peuvent être utilisées comme références pour la suite de l'étude du même matériau sous forme de couches minces. Il va être intéressant de comparer l'effet du dopage Mn sur le matériau sous forme massive et en couche mince, notamment sur certaines grandeurs comme les paramètres de maille, les compositions chimiques, et les températures de Curie obtenues, et également sur le comportement observé au niveau des propriétés diélectriques.

### III. Etude des couches minces de BST70 dopé Mn

Les couches minces de BST70 dopé Mn ont été déposées par spin-coating avec les mêmes solutions ayant servi à la synthèse des céramiques correspondantes. Ces films ont tous été déposés dans les mêmes conditions, avec les paramètres optimisés présentés précédemment dans le chapitre 2, soit une température de recuit de cristallisation de 800°C.

Dans un premier temps, les propriétés physico-chimiques des films ont été étudiées. Afin de valider les dépôts, la structure, la microstructure et la composition chimique des films ont été contrôlées. Puis des analyses par XPS ont été réalisées afin d'obtenir des informations importantes sur la structure électronique du matériau et sur le diagramme de bandes des couches, propices à la compréhension des propriétés de conduction électrique des échantillons.

Dans un second temps, les propriétés physiques des couches ont été étudiées. Des mesures diélectriques à basses et hautes fréquences ont été réalisées. Puis des mesures de courants de fuites ont permis par la suite de déterminer un modèle de conduction évoluant graduellement avec la concentration en Mn. L'origine de ce comportement est ensuite discutée afin de trouver le lien entre les propriétés physico-chimiques, les propriétés diélectriques et le modèle de conduction.

#### III.A. Propriétés physico-chimiques

##### III.A.1) Analyses structurales

La structure et la cristallinité des films ont été étudiées par DRX. La Figure 3.10 montre les diffractogrammes des films étudiés. D'après ces résultats, le BST déposé est monophasé pour chaque échantillon, dans la limite de détection de l'appareil. Les films sont polycristallins sans orientation préférentielle. Il est cependant difficile de déterminer dans quelle structure se trouve le matériau. Les intensités de la raie (101) et les paramètres de mailles calculés pour une structure pseudo-cubique sont présentés dans le Tableau 3.1. Jusqu'à 1% de Mn, l'augmentation du taux de dopage n'augmente pas l'intensité du pic, seule la couche de BST70:Mn2% montre une diminution d'intensité, pouvant être associée à une baisse de la cristallinité du film. Aucune influence sur le paramètre de maille n'a été relevée, dans la limite de résolution de l'appareil. Cependant, contrairement aux céramiques, une structure cubique a été obtenue pour tous les taux de dopage, suggérant que les films se trouvent en phase paraélectrique à la température ambiante.

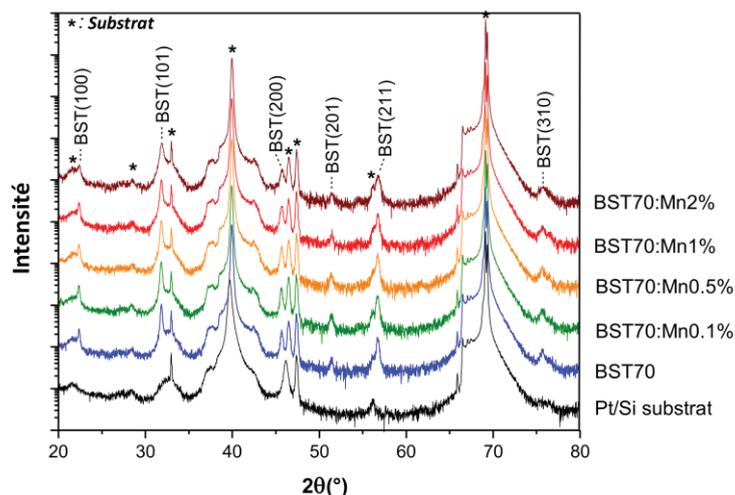


Figure 3.10 : Diffractogrammes des couches minces de BST70 non dopé et dopé Mn, de 0,1% à 2%.

Taux de dopage	Intensité (101)	a (Å)
Non dopé	1072	3.97(3)
Mn0.1%	1105	3.97(5)
Mn0.5%	1014	3.97(5)
Mn1%	1016	3.97(3)
Mn2%	767	3.97(1)

Tableau 3.1 : Intensité du pic (101) et paramètres de maille des différentes couches de BST70 dopé Mn calculés pour une structure pseudo cubique.

### III.A.2) Analyses microstructurales

La microstructure des films de BST70 dopé Mn, étudiée par MEB et AFM, est présentée en Figure 3.11. Les images vue de dessus par MEB et AFM montrent des grains équiaxes, avec une morphologie similaire pour chaque taux de dopage. Les images de la vue de la tranche des échantillons, découpés par FIB, montrent la même taille et morphologie sphérique dans le volume des couches minces.

La valeur moyenne de la taille des grains a été calculée à partir de profils en ligne AFM d'une cinquantaine de grains. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.1. La taille de grain des différents échantillons est variable d'un échantillon à l'autre, mais reste du même ordre de grandeur, avec une valeur moyenne comprise entre 55 et 87nm. Cependant l'écart type obtenu de l'ordre de 30nm pour chaque échantillon met en avant une assez grande dispersion de la granulométrie.

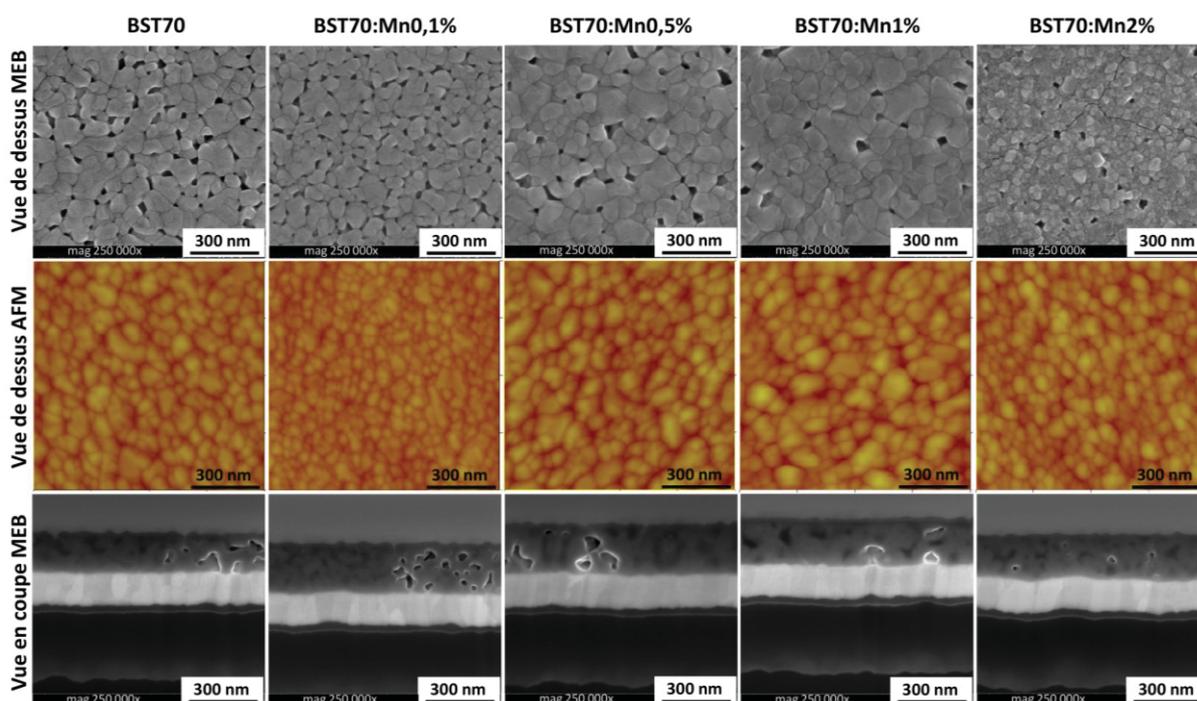


Figure 3.11 : Images de la microstructure des films de BST dopé Mn, obtenues par MEB et AFM pour les vues de dessus, et par coupe FIB et MEB pour les vues de la tranche.

Taux de dopage	Moyenne (nm)	Ecart type	Rugosité RMS (nm)
Non dopé	64	28	3,8
Mn0.1%	55	23	2,8
Mn0.5%	72	31	4,5
Mn1%	87	36	4,8
Mn2%	59	31	4,7

Tableau 3.2 : Tableau des valeurs de taille de grain et de rugosité obtenues par AFM pour chaque échantillon.

### III.A.3) Analyses de la composition chimique

La composition chimique des films a été analysée par microsonde de Castaing (Figure 3.12). Pour chaque élément, vingt points de mesures ont été effectués, à 10kV, 15kV et 20kV. Les spectres obtenus ont ensuite été déconvolués à l'aide d'un logiciel d'analyse, afin d'extraire les concentrations atomiques de la couche de BST uniquement.

Comme pour les échantillons céramiques, la stœchiométrie en Ba, Sr et Ti est correcte, en tenant compte de l'erreur statistique et de l'erreur d'appareillage. L'abaissement de la concentration en Ti est également retrouvé lorsque le taux de dopage Mn augmente. La concentration en Mn mesurée suit la courbe théorique, malgré une erreur légèrement plus élevée qu'en céramique, due au plus faible volume de matière analysé, et au fait que la mesure soit indirecte. La composition chimique des films est donc conforme aux valeurs attendues, dans la limite de détection de l'appareillage. Cette stœchiométrie identique à celle des échantillons céramiques va permettre de comparer convenablement les résultats obtenus dans les deux cas.

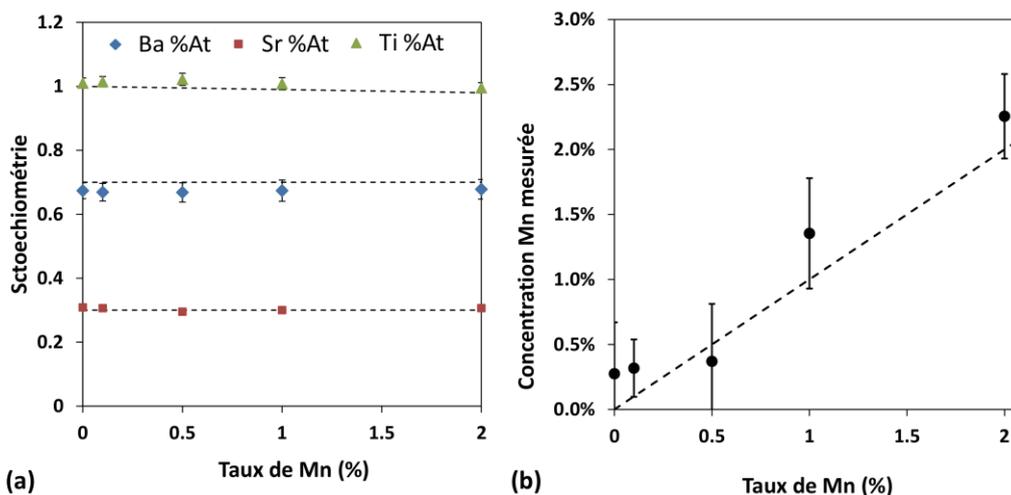


Figure 3.12 : Analyses par Microsonde de Castaing de la composition chimique du matériau en fonction du taux de dopage. (a) Evolution de la stœchiométrie en Ba, Sr et Ti. (b) Evolution de la concentration en Mn expérimentale en fonction de la concentration théorique.

#### III.A.4) Analyses de la structure électronique

Des caractérisations par XPS ont été réalisées sur le BST70, le BST70:Mn0,5% et le BST70:Mn1% afin d'obtenir des informations sur la structure électronique et sur le diagramme de bandes énergétiques de ces échantillons. Cette technique d'analyse de surface a été couplée à un décapage à l'argon, afin d'étudier les propriétés des films sur toute leur épaisseur, de la surface à l'interface avec l'électrode inférieure. Pour chaque échantillon, l'acquisition de l'émission des électrons de la bande de valence dans la couche de Pt après décapage a permis de corriger le décalage en énergie de l'acquisition de l'ensemble du spectre, à l'aide de la position du pic, devant se trouver à 0eV pour le Pt métallique correspondant au niveau de Fermi [204].

La Figure 3.13 présente le spectre XPS des niveaux de cœur des éléments en présence après la première étape de décapage, correspondant à une épaisseur de 8nm d'après l'étalonnage de la vitesse de décapage. Les éléments principaux sont donc bien retrouvés, à des valeurs d'énergie de liaison conformes à celles attendues pour cette composition BST70. La résolution de l'appareil n'est cependant pas suffisante pour détecter le Mn quel que soit le taux de dopage. Aucun effet de la concentration en Mn n'a été observé sur la position ou la forme des pics de Ba  $3d_{5/2}$ , Sr3d et O1s dans la limite de détection de l'appareil. L'augmentation du taux de dopage semble néanmoins avoir un effet sur l'émission du Ti  $2p_{3/2}$ , où une évolution de la forme du pic peut être observée.

Afin de mieux rendre compte de l'asymétrie du pic d'émission du Ti  $2p_{3/2}$ , le spectre normalisé des trois échantillons est présenté en Figure 3.14. Le pic émis à 459eV correspond à l'émission typique du  $Ti^{4+} 2p_{3/2}$ . Un épaulement peut être observé : cette émission à 457eV peut être attribuée au  $Ti^{3+}$  [205]. Ces défauts sont probablement créés en grande partie par le décapage. En effet, le bombardement à l'argon peut être à l'origine d'artefacts, en créant notamment des lacunes d'oxygène, qui, une fois ionisées, sont compensées par la réduction

du Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup> [206, 207] (Cf. Chapitre 1 III.D.2). Cependant, malgré l'origine extrinsèque du Ti<sup>3+</sup>, la comparaison relative des trois films montre une claire tendance de l'intensité du pic correspondant avec l'augmentation du taux de dopage en Figure 3.14. L'épaule, très marqué pour le BST70 non dopé, est fortement diminué avec le dopage Mn. En considérant donc que le bombardement d'argon induit la même quantité de défaut quel que soit le taux de dopage, il semble que l'augmentation de la concentration en Mn permet de diminuer la concentration en Ti<sup>3+</sup>. Ces défauts agissant comme des niveaux donneurs ont un effet sur le diagramme de bandes en élevant le niveau de Fermi proche de la bande de conduction [103]. La diminution de leur concentration peut donc avoir des conséquences bénéfiques sur la conductivité des échantillons.

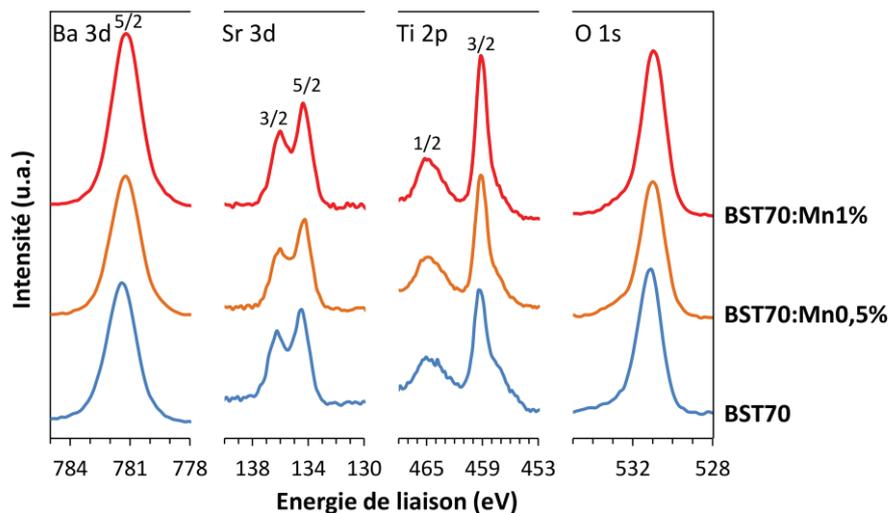


Figure 3.13 : Spectres XPS des niveaux de cœur du BST70, BST70:Mn0,5% et du BST70:Mn1% après la première étape de décapage, correspondant à une épaisseur de 8nm.

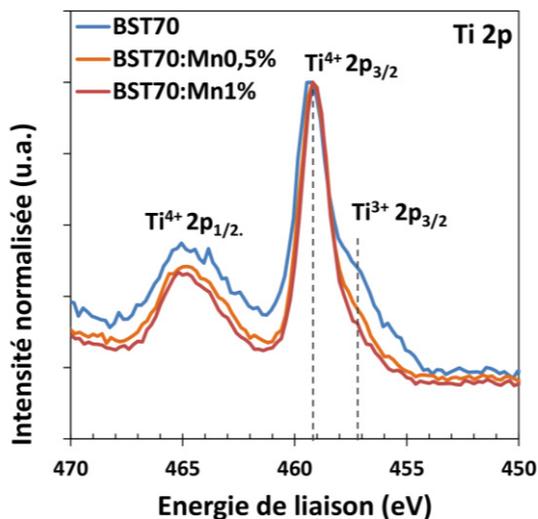


Figure 3.14 : Spectre XPS du niveau Ti 2p normalisé en intensité du BST70, BST70:Mn0,5% et du BST70:Mn1% après la première étape de décapage.

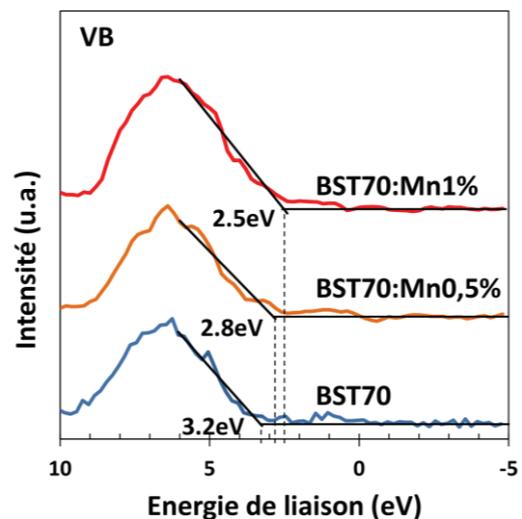


Figure 3.15 : Spectre XPS de la bande de valence du BST70, BST70:Mn0,5% et du BST70:Mn1% après la première étape de décapage.

La position du niveau de Fermi peut être déterminée à l'aide du spectre d'émission de la bande de valence, situé à basse énergie comme le montre la Figure 3.15. La tangente de ce pic coupe alors le bruit de fond à une valeur d'énergie correspondant au maximum de la bande de valence (VBM). Cette valeur est de 3,2eV pour le BST70 non dopé, et respectivement 2,8eV et 2,5eV pour le BST70:Mn0,5% et le BST70:Mn1%, avec une incertitude estimée à  $\pm 0,1$ eV. Cette énergie VBM va permettre de positionner le niveau de Fermi dans la bande interdite du diagramme de bandes, en calculant l'énergie de la bande de valence  $E_{VB} = E_F - VBM$ , et celle de la bande de conduction  $E_{CB} = E_{VB} + E_{gap}$  et en prenant une valeur de gap de 3,3eV [208].

Les mesures, étant réalisées ex-situ, ne permettent pas de calculer l'énergie de hauteur de barrière à l'interface avec l'électrode de Pt. Cependant, l'évolution relative de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite peut être tracée en fonction de l'épaisseur du film comme le montre la Figure 3.16. Dans le cas du BST70 non dopé, le niveau de Fermi est très proche de la bande de conduction, et l'augmentation de la concentration en Mn permet d'abaisser sa position pour la rapprocher du centre de la bande interdite. Le niveau de Fermi normalement situé au milieu de la bande interdite dans le cas d'un matériau intrinsèque, est élevé par la présence de niveaux donneurs tels que le  $Ti^{3+}$  [103] ou les lacunes d'oxygène dans le BST non dopé. Le dopage Mn semble donc ramener le matériau dans un régime intrinsèque. De plus, dans le cas du non dopé, le niveau de Fermi semble plus proche de la bande de conduction au niveau de la surface de l'échantillon (épaisseur relative = 0). Ceci pourrait donc être attribué à une plus forte concentration de défauts au niveau de la surface de l'échantillon. Cette dissymétrie est ensuite diminuée par le dopage Mn.

Ces analyses XPS confirment donc l'effet bénéfique du dopage Mn sur les défauts liés aux lacunes d'oxygène. L'abaissement du niveau de Fermi dans la bande interdite avec le taux de dopage Mn en Figure 3.16 suggère une diminution de concentration en centres donneurs d'électrons, et donc une diminution de la conductivité des films.

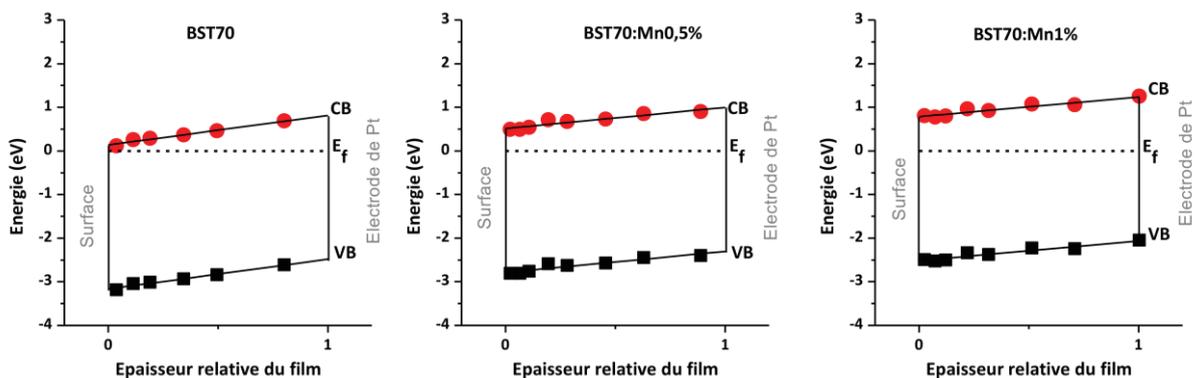


Figure 3.16 : Evolution de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite en fonction de l'épaisseur relative des films de BST70, BST70:Mn0,5% et de BST70:Mn1%, au cours du bombardement. L'épaisseur totale du film correspond à une épaisseur relative de 1. Les carrés noirs correspondent à l'énergie de la bande de valence, mesurées aux différentes étapes de décapage. Les cercles rouges correspondent à l'énergie de la bande de conduction, calculé pour une bande interdite de 3,3eV.

### III.B. Propriétés physiques

#### III.B.1) Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques ont pu être étudiées à travers des mesures à basses et hautes fréquences. Suivant le banc de mesures utilisé, différents types de condensateurs plans ont été testés pour les mesures à basses fréquences.

- *En fonction de la température*: condensateurs avec une électrode supérieure de Pt déposée à travers un masque circulaire avec une surface de  $\sim 1,13\text{mm}^2$ . Ces condensateurs ont été choisis pour des raisons expérimentales. La cellule de mesure nécessite en effet de coller un fil d'argent sur l'électrode supérieure nécessitant une grande surface d'électrode.

- *En fonction du champ électrique*: condensateurs intégrés à STMicroelectronics pour minimiser les pertes diélectriques. Ces condensateurs de petites dimensions ( $0,063\text{mm}^2$ ), possèdent un empilement plus complexe: une couche de passivation et des contacts déportés (Cf. Annexes). Les motifs étant reproduits de nombreuses fois sur une plaquette, la répétabilité des résultats a pu être testée sur 44 condensateurs pour chaque film étudié.

##### ▪ Propriétés diélectriques en fonction de la température

Les propriétés diélectriques des films ont été investiguées dans un premier temps à basse fréquence, en mesurant la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la température. Sur la Figure 3.17 (a) sur les courbes de permittivité, une transition diffuse de l'état ferroélectrique vers l'état paraélectrique peut être observée pour chaque film étudié. Pour l'échantillon non dopé, la permittivité au maximum est d'environ 600 à environ 255K, soit 50K en dessous de la température de Curie du matériau massif. Ce comportement a été discuté précédemment dans le chapitre 2.

La tendance observée avec le dopage Mn est très similaire à celle obtenue sur céramique: lorsque le taux de dopage Mn est augmenté, le maximum de permittivité est diminué de 600 jusqu'à 400 pour 2% de Mn, et le pic de transition est décalé vers les plus basses températures à partir de 1% de Mn. Ce phénomène déjà discuté précédemment pour les céramiques est donc très reproductible en couche mince. Il est à noter que pour chaque échantillon, la

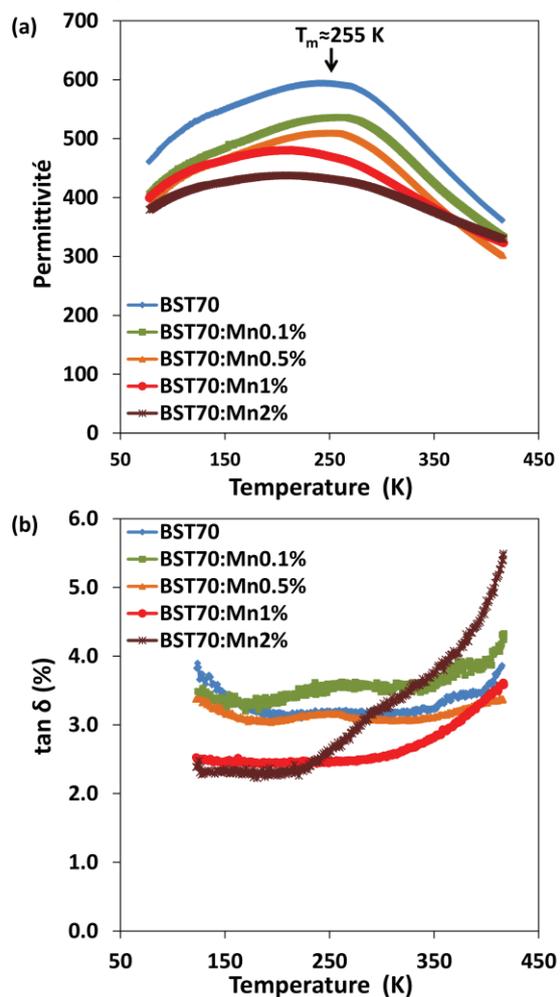


Figure 3.17 : (a) Permittivité et (b) pertes diélectriques des films de BST70 dopé Mn mesurées à 10kHz en fonction de la température.

température de transition  $T_m$  est inférieure à la température ambiante, corroborant la structure cubique obtenue avec les analyses DRX (Cf. Figure 3.10).

L'évolution des pertes diélectriques en fonction de la température est présentée sur la Figure 3.17 (b). Une anomalie de faible intensité peut être observée à la même température que sur les courbes de permittivité. Pour les concentrations en Mn comprises entre 0 et 0,5%, aucun effet significatif n'est observé sur le graphique. Pour le BST70:Mn1%, les pertes sont diminuées de 1%, et pour le BST70 :Mn2% elles sont diminuées de 1,3% sur la partie basse température. Pour ce plus fort taux de dopage, l'augmentation de la température entraîne une augmentation des pertes basses fréquences. Un tel comportement, observé précédemment sur les céramiques dopé 5% (Cf. Figure 3.9), est similaire aux pertes de conduction extrinsèques dues à la création de défauts. Il semblerait donc qu'en couche mince également, la concentration de 2% de Mn soit trop élevée et détériore le matériau.

#### ▪ Propriétés diélectriques en fonction du champ électrique

Les propriétés diélectriques basses fréquences mesurées en fonction du champ électrique à 30°C sont présentées en Figure 3.18. A cette température, comme il vient d'être mentionné, les échantillons sont en phase paraélectrique. A champ nul, la diminution de la permittivité observée avec l'élévation du taux de Mn est directement reliée aux profils de transition ferroélectrique/paraélectrique de la Figure 3.17 (a) : l'intensité du pic de transition est diminuée et la température  $T_m$  est décalée vers les basses températures. De plus, la permittivité est directement reliée à la polarisabilité, qui est diminuée en insérant des ions Mn en substitution du titane, cassant l'ordre à grande distance des dipôles.

L'accordabilité du BST70 non dopé, allant jusqu'à 80% sous 600kV/cm est diminuée quasi linéairement avec l'augmentation de la concentration en Mn, jusqu'à 62% pour le BST70:Mn2% (Cf. Figure 3.19). Cet effet a été largement reporté dans la littérature pour le Mn ainsi que pour d'autres dopants [209, 210, 211, 164]. Un raison possible est que l'accordabilité est liée à la diminution de la température de transition avec l'ajout de Mn. En phase paraélectrique, la non-linéarité de la permittivité dépend du champ électrique et de

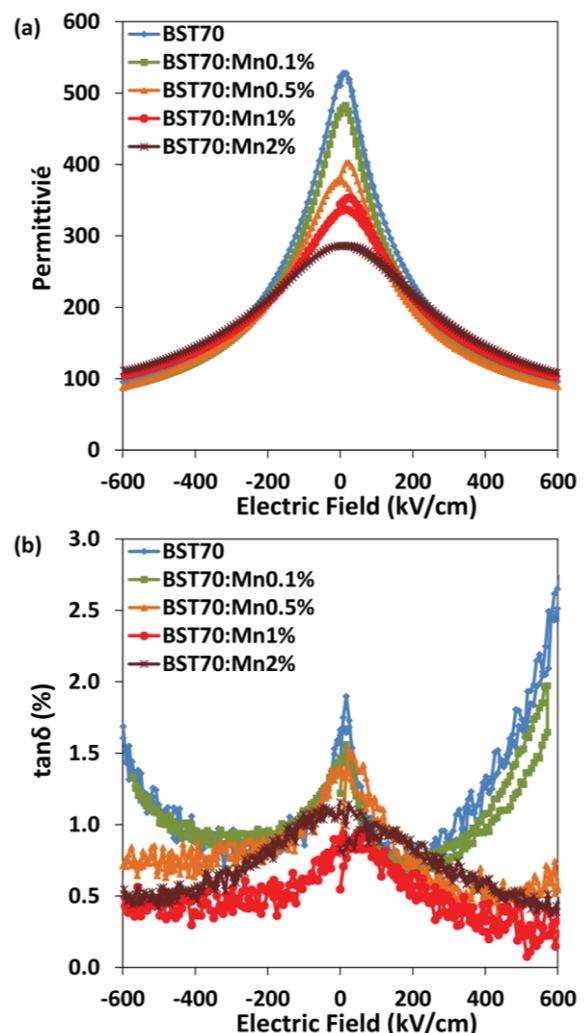


Figure 3.18 : (a) Permittivité et (b) pertes diélectriques des films de BST70 dopé Mn mesurés à 10kHz en fonction du champ électrique, à 30°C.

la température. (Cf. Chapitre 1 II.B.4). L'équation suivante décrit cette non linéarité :

$$\varepsilon(T, E) = \varepsilon_L(T) - \varepsilon_{NL}(T) \cdot E^2 + o(E^4) \quad (3.1)$$

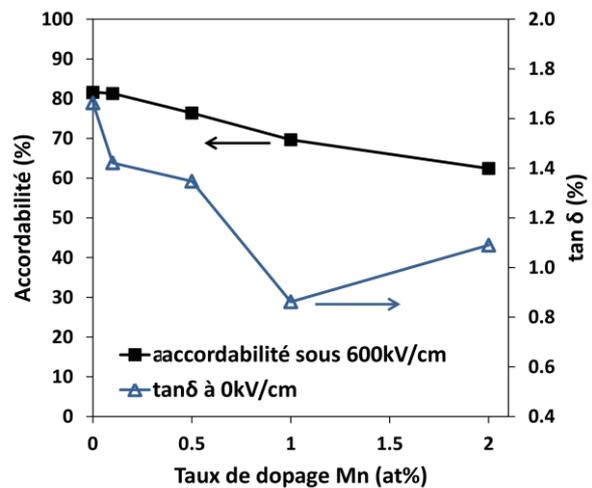
avec  $\varepsilon_L$  la partie linéaire de la permittivité et  $\varepsilon_{NL}$  la partie non-linéaire, toutes les deux dépendantes de la température. L'accordabilité diminue lorsque la température de mesure s'éloigne de  $T_c$  :

$$\varepsilon_L(T) = \frac{C_1}{T - T_c} \quad \text{and} \quad \varepsilon_{NL}(T) = \frac{C_2}{(T - T_c)^4} \quad (3.2)$$

Une autre raison est que l'accordabilité est également liée à la permittivité et la polarisabilité de l'échantillon, diminuant avec le dopage Mn.

Les pertes diélectriques des films mesurées en fonction du champ électrique sont présentées en Figure 3.18 (b), et l'évolution des pertes à champ électrique nul a été tracée en fonction du taux de dopage Mn en Figure 3.19.

Dans un premier temps, lorsque la concentration en Mn est augmentée, les pertes  $\tan\delta$  à champ nul sont diminuées, atteignant un minimum d'environ 0,9% pour le BST70:Mn1%. Ce comportement peut être relié à la diminution de la concentration des défauts liés aux lacunes d'oxygène comme l'ont montré les analyses XPS (Cf. §II.B.3). Pour le plus fort taux de dopage BST70:Mn2%, les pertes augmentent à nouveau à 1,1%. Les niveaux de pertes obtenus ici sont beaucoup plus faibles que sur les mesures en température, démontrant la meilleure optimisation des condensateurs intégrés à STMicroelectronics. Néanmoins, la tendance obtenue concernant l'évolution des pertes diélectriques est similaire dans les deux cas, et l'augmentation des pertes pour le BST70:Mn2% peut être directement corrélée avec l'augmentation des pertes avec la température de la Figure 3.17.



**Figure 3.19 : Evolution de l'accordabilité sous 600kV/cm et des pertes diélectriques à champ nul en fonction du taux de dopage Mn.**

Une augmentation des pertes diélectriques à basses fréquences a été observée pour les forts champs électriques pour le BST70 non dopé et le BST70:Mn0,1% en Figure 3.18 (b). Cet effet peut être dû aux déplacements de charges issus des défauts dans le matériau sous un champ électrique élevé, et serait donc relié à la conduction [212]. La disparition de ce comportement à partir d'une concentration en Mn de 0,5% pourrait correspondre à une diminution des courants de fuite.

Ces mesures diélectriques en fonction du champ électrique à basse fréquence ont été comparées aux mesures RF effectuées à 1GHz en Figure 3.20. Pour le BST70 non dopé et le

BST70:Mn0,1%, la permittivité à champ nul mesurée à 1GHz est beaucoup plus faible qu'à 10kHz, alors que pour les plus forts taux de dopage, une très bonne continuité entre les mesures à basses et hautes fréquences est observée. Cette discontinuité pour le non dopé et le Mn0,1% n'apparaît plus pour les forts champs électriques. De plus, les valeurs de permittivité à 1GHz pour le BST70 non dopé, le Mn 0,1% et le Mn0,5% sont sensiblement les mêmes.

A haute fréquence, certains défauts tels que les charges d'espace ou les charges libres ne contribuent plus à la permittivité car ils ne sont plus à même de suivre le signal (Cf. Chapitre 1 II.B.3). Une relaxation de la permittivité peut alors être observée entre les mesures basses fréquences et les mesures RF. C'est en contrôlant ce phénomène que les supercondensateurs de  $\text{BaTiO}_3$  ont pu être obtenus [213, 214]. Artemenko *et al.* ont attribué cet effet à des défauts reliés à la sous stœchiométrie en oxygène et aux  $\text{Ti}^{3+}$  [214]. Par conséquent, il est raisonnable de supposer qu'en Figure 3.20, la plus forte permittivité obtenue à basse fréquence pour le BST70 non dopé est reliée à un effet extrinsèque similaire. En considérant les mesures XPS de la Figure 3.14, cette contribution extrinsèque à la permittivité basse fréquence serait également reliée à la présence de  $\text{Ti}^{3+}$  dans le film non dopé. Lorsque la concentration en Mn est ensuite augmentée, cette composante extrinsèque de la permittivité est réduite pour le BST70:Mn0,1%, jusqu'à être supprimée pour les taux de dopage supérieurs, où la concentration en  $\text{Ti}^{3+}$  a été très nettement diminuée. Ainsi, la permittivité RF à champ nul, qui ne change pas avec l'augmentation du taux de dopage correspondrait à la valeur intrinsèque de la permittivité.

Afin de compléter ces résultats, une modélisation de l'évolution de la permittivité basse fréquence en fonction du champ électrique a été réalisée entre 0 et 250kV/cm, suivant l'équation (3.1). Ce développement limité de la permittivité sous un champ électrique permet uniquement de décrire le comportement de la permittivité intrinsèque, pour les faibles

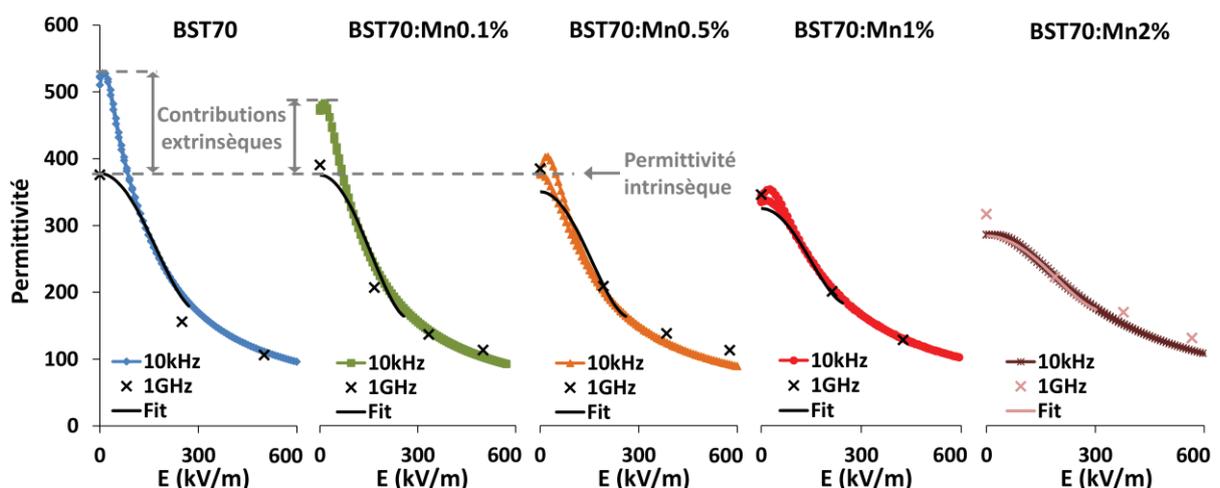


Figure 3.20 : Comparaison de la permittivité mesurée à basse et haute fréquence (respectivement 10kHz et 1GHz) sur le BST70 non dopé, et dopé avec différents taux de Mn. La courbe « fit » correspond à la modélisation de la permittivité basse fréquence avec l'équation (3.1). L'échelle de permittivité est la même pour chaque composition.

valeurs de  $E$ . Ainsi,  $\epsilon_L$ ,  $\epsilon_{NL}$  et une constante pour l'ordre 4 du développement limité ont été laissés comme paramètres libres à ajuster lors de la régression. Les résultats obtenus ont été tracés en Figure 3.20. Pour le BST70 non dopé, la permittivité à champ nul obtenue pour l'ajustement est beaucoup plus faible que la permittivité mesurée à basse fréquence, alors qu'elle concorde avec la permittivité haute fréquence. Plus le taux de dopage augmente, plus la courbe simulée se rapproche de la courbe expérimentale basse fréquence, à champ électrique nul. Ce résultat est en parfait accord avec la conclusion précédente, il semble que le dopage Mn permet d'éliminer la composante extrinsèque à la permittivité basse fréquence.

Les pertes diélectriques extraites des mesures hautes fréquences présentent une dépendance en fréquence particulière. Sous l'application du champ électrique, une résonance dont la fréquence varie entre 1GHz et 2GHz suivant les échantillons est systématiquement mesurée, comme le montre l'exemple du BST70:Mn1% en Figure 3.21. Pour éviter la contribution de cette résonance, pouvant être dû à un effet électrostrictif, les pertes diélectriques hautes fréquences présentées par la suite sont les valeurs mesurées à 0,2GHz

L'évolution de l'accordabilité et les pertes RF en fonction de la concentration en Mn est présentée en Figure 3.22. Concernant l'accordabilité, la diminution de l'effet extrinsèque est également retrouvée. Pour le BST70 non dopé, l'accordabilité à haute fréquence est environ 10% inférieure à l'accordabilité basse fréquence, sous un champ électrique équivalent. Lorsque le taux de dopage augmente, cet écart s'amointrit jusque pour le BST70:Mn1% et au delà, où la différence d'accordabilité est de seulement 3%. Concernant les pertes RF, celles-ci sont plus élevées qu'à basse fréquence, elles sont cependant diminuées fortement avec l'ajout de Mn, puis évoluent linéairement avec la concentration en Mn.

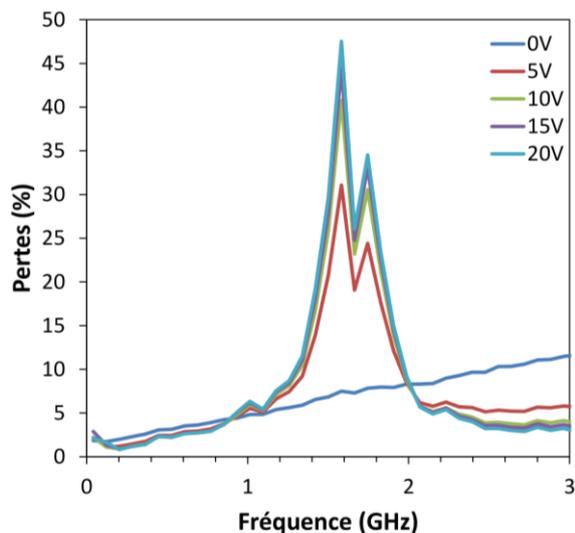


Figure 3.21 : Evolution des pertes diélectriques de 40MHz à 3GHz du BST70:Mn0,1%, sous différentes tensions. Un pic de résonance des pertes est observé sous l'application du champ électrique.

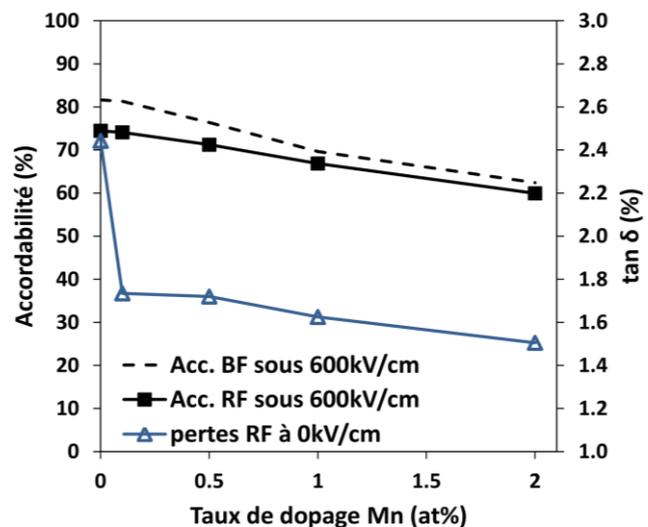


Figure 3.22 : Evolution de l'accordabilité mesurée à 1GHz sous 600kV/cm (Acc. RF) et des pertes diélectriques mesurées à 0,2GHz à champ nul, en fonction du taux de dopage Mn. Les pointillés correspondent à l'évolution de l'accordabilité à 10kHz (Acc.BF) à titre de comparaison.

### III.B.2) Propriétés électriques

Une étude complète des propriétés électriques des films a été réalisée, au travers de mesures de courants de fuite, pour connaître l'influence du Mn sur la conduction. Afin d'étudier rigoureusement l'évolution des courants de fuite des différents films, l'évolution temporelle de la densité de courant a dans un premier temps été étudiée. Cette mesure permet d'obtenir des informations importantes sur les courants de relaxation, la dégradation de la résistance ou le claquage des condensateurs. Ensuite, l'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique a été étudiée sur une grande gamme de tensions et de températures. Ces mesures ont permis par la suite d'étudier les mécanismes de conduction gouvernant ces courants de fuite, et de déterminer un modèle décrivant l'influence du dopage Mn sur le mode de conduction. La compréhension de ces mécanismes physiques induits par le dopage est essentielle pour maîtriser et optimiser les performances des composants.

#### ▪ Evolution temporelle des courants de fuite

L'évolution temporelle des courants de fuite a été étudiée en soumettant les échantillons à un champ électrique constant de 750kV/cm à différentes températures, de 85°C à 200°C. La mesure a été effectuée de deux façons, en appliquant la tension sur l'électrode supérieure et avec l'électrode inférieure à la masse, et inversement en appliquant la tension à l'électrode inférieure et avec l'électrode supérieure à la masse. Pour chaque sens d'application du champ et chaque température, la mesure a été réalisée sur cinq condensateurs différents.

Les résultats obtenus pour le BST70 non dopé sont présentés en Figure 3.23. Différents phénomènes physiques caractéristiques, précédemment introduits dans le chapitre 2 (§III.B.1), peuvent y être retrouvés, numérotés de ① à ③ sur la Figure 3.23.

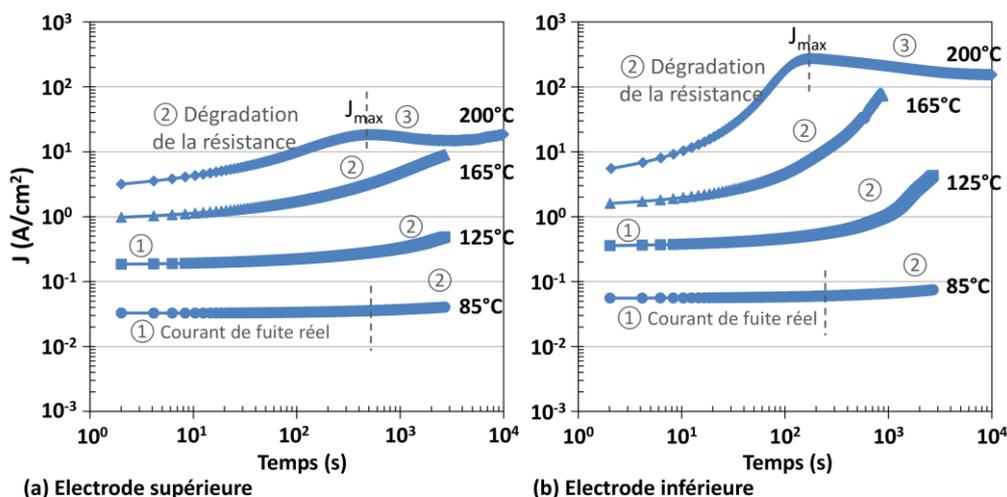


Figure 3.23 : Evolution temporelle de la densité de courant de fuite du BST70 non dopé soumis à un champ électrique de 750kV/cm à différentes température, de 85°C à 200°C. (a) La tension est appliquée à l'électrode supérieure, (b) la tension est appliquée à l'électrode inférieure.

A la température la plus basse, 85°C, la partie initiale de la courbe est constante pendant plusieurs centaines de secondes (①). Ce régime correspond au courant de fuite réel. Au fur et à mesure que la température augmente, les courbes sont décalées vers des niveaux de courants de fuite plus élevés, et la durée de mesure du courant de fuite réel est raccourcie à quelques secondes à 165°C, et supprimée à 200°C.

Le courant augmente ensuite jusqu'à atteindre une valeur maximale  $J_{max}$ , ce régime correspond à la dégradation de la résistance (②). Ce phénomène lié à une modification spatiale de la concentration de porteurs de charge est fortement accentué avec l'augmentation de la température, facilitant la mobilité des espèces. Un comportement fortement asymétrique a été obtenu, selon le sens d'application du champ électrique : la dégradation de la résistance est bien plus accentuée lorsque la tension est appliquée à l'électrode inférieure.

Après avoir atteint son maximum  $J_{max}$  le courant diminue, ce régime correspond à la restauration de la résistance (③). Après ce régime, dans le cas de la mesure à 200°C pour une tension appliquée à l'électrode supérieure, une augmentation du courant après un très long temps de stress peut être observée, correspondant probablement à l'initiation du claquage du condensateur.

C'est donc à la température la plus élevée 200°C que ces différents phénomènes physiques sont le plus accentués, et particulièrement la dégradation de la résistance. L'effet du dopage Mn sur l'évolution temporelle de la densité de courant à cette température est présenté en Figure 3.24. L'augmentation du taux de dopage Mn permet d'abaisser la partie initiale des courbes, correspondant à une diminution globale du courant de fuite réel. Les régimes de dégradation puis de restauration de la résistance peuvent être retrouvés pour tous les taux de dopage, excepté pour le BST70:Mn2%, où le processus de claquage de la capacité a lieu plus tôt, après seulement quelques centaines de secondes sous tension. Il semble donc que la concentration en Mn soit trop élevée, ce qui corrobore les résultats obtenus sur céramiques avec les mesures de pertes diélectriques en Figure 3.17 (b).

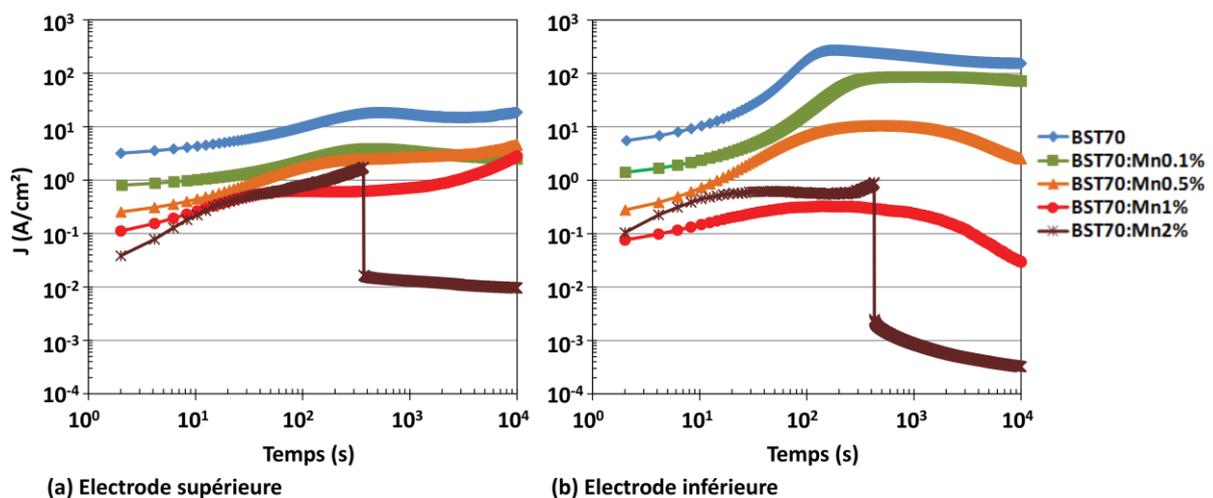


Figure 3.24 : Evolution temporelle de la densité de courant de fuite du BST70 non dopé et dopé Mn, soumis à un champ électrique de 750kV/cm à 200°C. (a) La tension est appliquée à l'électrode supérieure, (b) la tension est appliquée à l'électrode inférieure.

Un effet significatif du dopage peut également être observé sur la dégradation de la résistance qui diminue avec l'augmentation du taux de Mn lorsque la tension est appliquée à l'électrode inférieure en Figure 3.24 (b). Comme il a été vu dans le chapitre 2 (§III.B.1), ce phénomène s'expliquerait par la migration de lacunes d'oxygènes chargées, ou d'électrons provenant des lacunes, s'accumulant à la cathode sous l'effet du fort champ électrique, entraînant ainsi une diminution de la hauteur de barrière à l'interface [186, 187]. Zafar *et al.* ont proposé un modèle quantitatif pour déterminer cet abaissement de la barrière, et décrire l'augmentation de la densité de courant en fonction du temps [215]. La dépendance temporelle de l'abaissement de la barrière  $\Delta\Phi(t)$  est donnée par :

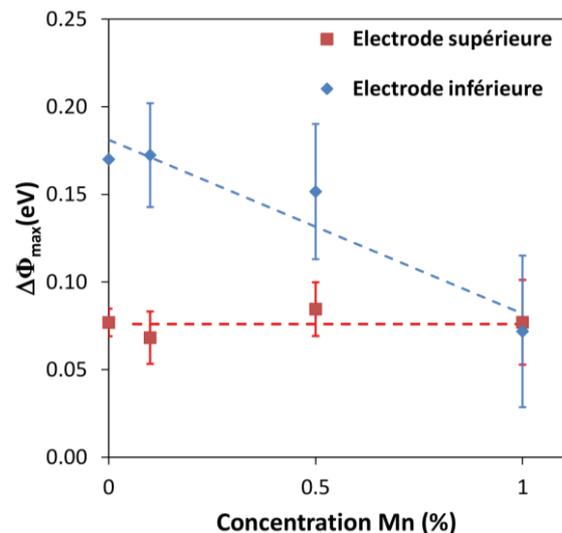
$$\Delta\Phi(t) = \Delta\Phi_{max} \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \right\} \quad (3.3)$$

où  $\Delta\Phi_{max}$  correspond à l'abaissement maximal de la hauteur de barrière,  $\tau$  à la constante de temps caractéristique pour laquelle le processus d'abaissement de barrière atteint 63% de sa valeur maximale et  $\beta$  un paramètre d'ajustement représentatif du caractère plus ou moins abrupt de la dégradation. La valeur de l'abaissement maximum de la hauteur de barrière peut être calculée par :

$$\Delta\Phi_{max} = kT \ln (J_{max}/J_{init}) \quad (3.4)$$

où  $J_{max}$  correspond au maximum de densité de courant à la fin de la dégradation de la résistance, et  $J_{init}$  à la valeur de courant à  $t=0$ , pouvant être déterminée par extrapolation. L'évolution de cet abaissement de hauteur de barrière  $\Delta\Phi_{max}$  à l'interface avec la cathode en fonction du taux de dopage est présentée en Figure 3.25. Les valeurs sont des moyennes calculées à partir des courbes  $J(t)$  mesurées sur cinq condensateurs différents. Dans le cas où la tension est appliquée à l'électrode supérieure, aucun effet significatif n'est observé sur  $\Delta\Phi_{max}$ , qui demeure constant avec l'augmentation de la concentration en Mn. A contrario, dans le cas où la tension est appliquée à l'électrode inférieure, une nette diminution de l'abaissement de la hauteur de barrière est observée. Pour le BST70:Mn1%, la valeur de  $\Delta\Phi_{max}$  est la même dans les deux cas, la dégradation de la résistance devient donc symétrique avec l'augmentation du taux de dopage.

L'asymétrie observée dans le cas du BST non dopé signifierait donc qu'un plus grand nombre de charges libres issues des lacunes d'oxygène migrent vers l'électrode inférieure plutôt que vers l'électrode supérieure. Ceci pourrait s'expliquer par une répartition inhomogène de ces défauts dans l'épaisseur du film, comme le suggère la Figure 3.15, montrant par des analyses XPS une diminution de l'asymétrie de la position du niveau de Fermi en fonction de l'épaisseur. Une autre explication pourrait être de considérer que, lors de l'augmentation du taux de dopage Mn,



**Figure 3.25 : Evolution de l'abaissement de la hauteur de barrière à l'interface avec la cathode, lorsque la tension est appliquée sur l'électrode supérieure ou inférieure.**

les courants de fuite dans le matériau sont de moins en moins contrôlés par la barrière à l'interface. Cette hypothèse pourrait être confirmée en étudiant les mécanismes de conduction dans les différents films à l'aide de mesures  $I(V)$ .

#### ▪ Evolution des courants de fuite en fonction du champ électrique

Le protocole de mesure de l'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique suit la méthode au préalable exposée au chapitre 2 (Cf. III.B.1). Afin d'éviter de perturber la mesure  $I(V)$  par d'éventuels courants de relaxation et de mesurer les courants de fuites réels, les condensateurs ont au préalable été stressés sous  $700\text{kV/cm}$  à  $85^\circ\text{C}$  pendant 100s. Les plaquettes ont ensuite été trempées par contact avec une plaque de marbre à température ambiante pour figer le matériau dans cet état contraint.

L'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique a ensuite été mesurée sur chaque condensateur à différentes températures de  $30^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$ . Pour chaque échantillon, un comportement symétrique a été obtenu, que la tension soit appliquée sur l'électrode supérieure ou inférieure. Ainsi tous les résultats présentés par la suite sont représentatifs des deux cas. Un exemple de résultat obtenu pour le BST70 non dopé, avec la tension appliquée sur l'électrode supérieure est montré en Figure 3.26. Une forte dépendance avec la température peut être observée, et aucune perturbation due à la relaxation du courant ou à la dégradation de la résistance n'a lieu.

L'influence du dopage Mn sur la densité de courant mesurée en fonction du champ électrique à  $30^\circ\text{C}$  est présentée en Figure 3.27. L'augmentation du taux de dopage permet de diminuer fortement la densité de courant comme attendu, d'environ deux décades pour le BST70:Mn1% et de plus de trois décades dans le cas du BST70:Mn2%. Une modification de la forme de cette courbe  $J-E$  peut être observée avec l'augmentation de la concentration en Mn sur la Figure 3.27, une modification du mécanisme de conduction peut donc être attendue.

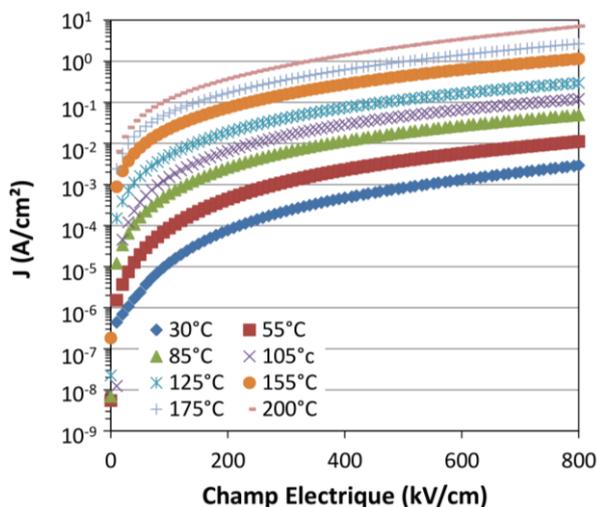


Figure 3.26 : Evolution de la densité de courant en fonction du champ électrique du BST70 non dopé, mesuré à différentes températures. La tension est appliquée à l'électrode supérieure.

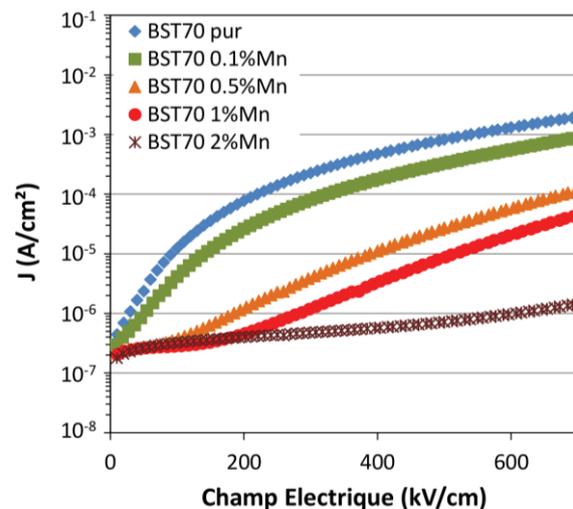


Figure 3.27 : Evolution de la densité de courant en fonction du champ électrique du BST70 pour différents taux de dopages, mesuré à  $30^\circ\text{C}$ . La tension est appliquée à l'électrode supérieure.

▪ **Etude des mécanismes de conduction**

De nombreux résultats à propos des mécanismes de conduction ont été reportés pour des couches minces de titanates type pérovskite, tels que le SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> et le Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> [108, 104, 105, 109, 107]. Dans le cas de condensateurs MIM, les courants de fuite peuvent être soit contrôlés par les interfaces avec les électrodes, soit par le volume de la couche isolante. Différents modèles ont été étudiés dans la littérature, présentés dans le Chapitre 1 §III.D.3). A l'aide d'une analyse rapide, certains modèles peuvent être écartés dans le cas de nos résultats.

A la vue de l'épaisseur importante des couches minces étudiées, l'effet tunnel direct semble peu probable. De plus, la forte dépendance en température des courants de fuite (Cf. Figure 3.26) ne peut généralement pas être observée pour des effets tunnels, excluant également l'effet Fowler Nordheim [106]. Concernant la conduction limitée par la charge d'espace, une faible hauteur de barrière à l'interface est requise afin de garantir une injection de charge suffisante. Selon Dietz *et al.*, ce mode de conduction est peu plausible pour un contact entre un métal et un semi-conducteur à fort gap ou un isolant [106]. En conséquence, cette étude se concentrera seulement sur les mécanismes de Schottky et de Poole Frenkel (PF), soit sur un mode de conduction contrôlé par l'interface, soit sur un mode contrôlé par le volume du film.

Afin d'étudier ces deux modèles, certains paramètres physiques impliqués dans le mécanisme doivent être déterminés. Ainsi, pour chaque échantillon, les deux protocoles suivants ont été appliqués, basés sur les mesures *J-E* obtenues à différentes températures (Cf. Figure 3.26). L'explication des deux méthodes qui suivent est illustrée à travers l'exemple du BST70 non dopé.

Régime de Schottky :

Dans le cas du mécanisme de Schottky, la conduction est gouvernée par les charges thermiquement injectées à l'interface. L'évolution du courant est décrite par l'équation :

$$J = A^* T^2 \exp \left[ - \frac{\Phi_0 - \sqrt{\frac{q E_{ext}}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_i}}}{k_B T} \right] \quad (3.5)$$

où  $A^*$ ,  $q$ ,  $\epsilon_0$  and  $k_B$  correspondent respectivement à la constante de Richardson, la charge de l'électron, la permittivité du vide et la constante de Boltzmann,  $T$  est la température et  $E_{ext}$  le champ électrique externe. Les deux grandeurs physiques qu'il va falloir déterminer sont  $\Phi_0$  la hauteur de barrière et  $\epsilon_i$  la permittivité diélectrique aux fréquences optiques [14].

L'équation (3.6) peut être transformée en :

$$\frac{J}{T^2} = \alpha \exp \left[ \frac{\beta_{Sc} \sqrt{V}}{k_B T} \right] \quad (3.6)$$

où :

$$\alpha = A^* \exp \left[ -\frac{\Phi_0}{k_B T} \right] \quad \text{et} \quad \beta_{Sc} = \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i d}} \quad (3.7)$$

Le paramètre  $\beta_{Sc}$  peut être déterminé en traçant  $\frac{J}{T^2} = f(\sqrt{V})$  pour chaque température de mesure, et en effectuant une régression exponentielle de la forme  $y = a e^{bx}$  avec  $a$  et  $b$  les paramètres de régression, comme le montre la Figure 3.28. Ainsi, d'après l'équation (3.6),  $b$  correspond à  $\beta_{Sc}$ . Une valeur de  $\epsilon_i$  peut alors être facilement calculée pour chaque température, à l'aide de l'équation (3.7) et des valeurs de  $\beta_{Sc}$ .

La constante de Richardson étant fortement dépendante du matériau et des électrodes [106], la hauteur de barrière  $\Phi_0$  ne peut pas directement être calculée à partir de  $\alpha$  et de l'équation (3.7). Le paramètre  $\Phi_0$  a donc été calculé par une loi d'Arrhenius, appliquée à ce cas :

$$\frac{J}{T^2} = C_1 \exp \left( \frac{-E_a}{k_B T} \right) \quad (3.8)$$

où  $C_1$  est une constante et  $E_a$  est l'énergie d'activation. A partir des équations (3.6) et (3.8) cette énergie d'activation peut s'écrire :

$$E_a = \Phi_0 - \sqrt{\frac{qV}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i d}} \quad (3.9)$$

La validité de l'équation (3.8) peut être vue sur la Figure 3.29, où une dépendance linéaire est obtenue en traçant  $\ln(J/T^2)$  en fonction de  $1000/T$ . A l'aide d'une régression linéaire  $y=ax+b$ , les valeurs de  $E_a(V)$  peuvent être déterminées. La hauteur de barrière à l'interface  $\Phi_0$  peut alors être extraite à l'aide de l'équation (3.9), elle correspond à l'énergie d'interface à champ électrique nul.

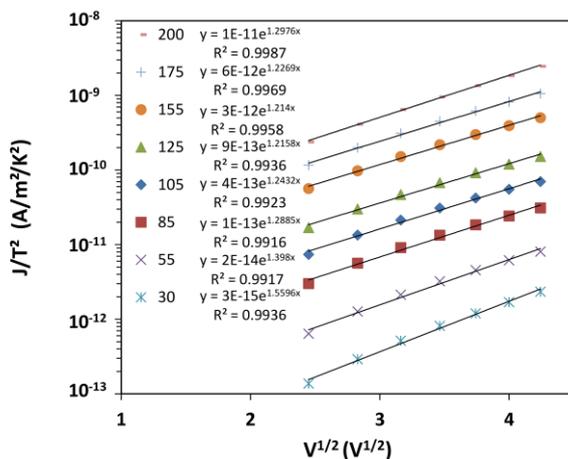


Figure 3.28 : Exemple d'évolution de  $J/T^2$  en fonction de  $V^{1/2}$ , à différentes températures de mesure pour le BST70 non dopé. Les lignes noires correspondent à la régression exponentielle  $y=ae^{bx}$ , et les équations obtenues sont écrites à côté des températures de mesure correspondantes.

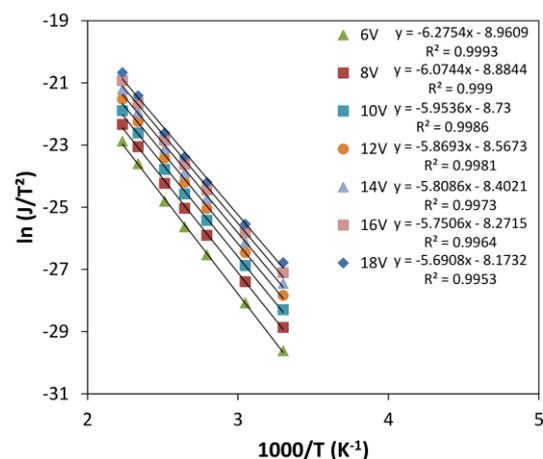


Figure 3.29 : Exemple d'évolution de  $\ln(J/T^2)$  en fonction de  $1000/T$ , pour le BST70 non dopé. Les lignes noires correspondent à la régression linéaire  $y= ax+b$ , et les équations obtenues sont écrites à côté des tensions de mesure correspondantes.

### Effet Poole Frenkel :

Dans le cas de l'émission Poole Frenkel, la conduction est gouvernée par des porteurs qui sont thermiquement émis des niveaux de piège sous l'effet d'un champ électrique. L'évolution de la densité de courant en fonction de la température et du champ électrique suit l'équation suivante :

$$J = q\mu E_{ext} N_c \exp \left[ -\frac{\Phi_t - \sqrt{\frac{qE_{ext}}{\pi\epsilon_0\epsilon_i}}}{k_B T} \right] \quad (3.10)$$

où  $\mu$  et  $N_c$  sont respectivement la mobilité et la densité des porteurs dans la bande de conduction. Les paramètres physiques à déterminer sont  $\Phi_t$  la hauteur de barrière entre deux pièges, et  $\epsilon_i$ . De même que précédemment, l'équation (3.10) peut s'écrire :

$$\frac{J}{V} = \alpha' \exp \left[ \frac{\beta_{PF} \sqrt{V}}{k_B T} \right] \quad (3.11)$$

où :

$$\alpha' = \frac{q\mu N_c}{d} \exp \left[ -\frac{\Phi_t}{k_B T} \right] \quad \text{et} \quad \beta_{PF} = \sqrt{\frac{q}{\pi\epsilon_0\epsilon_i d}} \quad (3.12)$$

Le paramètre  $\beta_{PF}$  peut être déterminé en traçant l'évolution de  $\frac{J}{V} = f(\sqrt{V})$  pour chaque température de mesure et en effectuant une régression exponentielle de la forme  $= a e^{bx}$ . Les valeurs de  $\beta_{PF}$  permettent ensuite de calculer  $\epsilon_i$  d'après l'équation (3.12).

Les valeurs de  $\mu$  et  $N_c$  étant inconnues, le paramètre  $\Phi_t$  ne peut être calculé directement à l'aide de  $\alpha'$  et de l'équation (3.12). Une loi d'Arrhenius a été utilisée dans l'équation (3.13).

$$\frac{J}{V} = C_2 \exp \left( \frac{-E_a}{k_B T} \right) \quad (3.13)$$

où  $C_2$  est une constante et  $E_a$  l'énergie d'activation. Ainsi, l'énergie d'activation peut s'écrire :

$$E_a = \Phi_t - \sqrt{\frac{qV}{\pi\epsilon_0\epsilon_i d}} \quad (3.14)$$

Les valeurs de  $E_a(V)$  permettent donc de déterminer la hauteur de piège  $\Phi_t$  correspondant à l'énergie d'activation à champ électrique nul.

En résumé, à la fois dans le cas du mécanisme de Schottky ou de Poole Frenkel, deux grandeurs physiques peuvent être extraites, la permittivité aux fréquences optiques  $\epsilon_i$ , et la hauteur de barrière à l'interface  $\Phi_0$  ou la profondeur pièges  $\Phi_t$ . A partir de ces paramètres, les courbes de  $J(E)$  prédites par chacune des équations des deux modèles, respectivement (3.6) et (3.10), peuvent être tracées pour une température donnée. Connaissant l'épaisseur de chaque film, et les valeurs des différentes constantes, ces courbes peuvent être ajustées aux courbes expérimentales en utilisant la constante de Richardson  $A^*$  comme paramètre d'ajustement dans le cas de Schottky, et  $\mu N_c$  dans le cas de Poole Frenkel. Un exemple de ces courbes est donné en Figure 3.30 pour le BST non dopé. Il peut être noté que les deux modèles permettent de décrire correctement l'évolution des courbes expérimentales pour les tensions supérieures à 5V. La partie basse tension de la courbe n'a pas été prise en compte

pour les ajustements. C'est en effet dans cette gamme de tension que la non linéarité de la capacité est la plus importante. De plus une évolution particulière du diagramme de bande peut être observée lors de l'application de la tension, tel que le décrit le régime ohmique introduit par Stolichnov et Tagantsev [216].

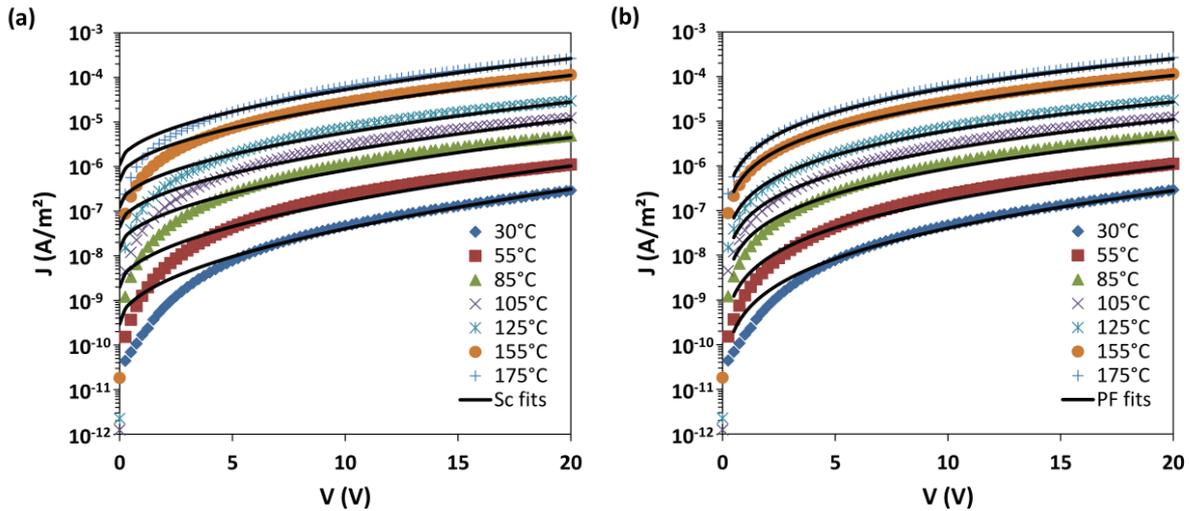


Figure 3.30 : Modélisation avec (a) le modèle de Schottky et (b) le modèle de Poole Frenkel, de la densité de courant en fonction de la tension appliquée au BST70 non dopé à différentes températures, de 30°C à 175°C. Les courbes de couleur correspondent aux valeurs expérimentales et les courbes noires aux valeurs simulées.

Afin de valider les ajustements des courbes expérimentales avec les modèles, les valeurs de  $\varepsilon_i$  doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\varepsilon_i = n^2 \quad (3.15)$$

$n$  étant l'indice de réfraction du matériau [14]. Dans le cas du BST70 non dopé, les valeurs d'indice  $n$  obtenues sont résumées dans le Tableau 3.3. Ces valeurs sont comparées à l'indice optique mesuré par ellipsométrie dans le domaine du visible, de 201,1 à 719,8 nm. L'indice de réfraction extrait à l'aide du modèle de Schottky correspond parfaitement à l'indice de la couche mince mesuré expérimentalement. Par conséquent dans le cas du BST70 non dopé, les courants de fuite sont gouvernés par le mécanisme interfacial de Schottky.

Polarité V/Electrode	$n$ Schottky	$n$ Poole Frenkel	$n$ Ellipsométrie
V+/TE	2,09	6,85	2,06-2,18
V+/BE	2,18	7,36	

Tableau 3.3 : Valeurs des indices de réfraction extraites du modèle Schottky ou Poole Frenkel pour le BST70 non dopé, lorsqu'une tension positive est appliquée sur l'électrode supérieure (V+/TE) ou sur l'électrode inférieure (V+/BE), comparées à la valeur d'indice mesurée par ellipsométrie.

### ▪ Influence du dopage Mn du BST70 sur les mécanismes de conduction

Le dopage manganèse du BST70 en substitution du titane permet de diminuer les courants de fuite comme l'a montré la Figure 3.27. Cette insertion d'une impureté peut alors également fortement modifier le mode de conduction du matériau. Pour étudier l'influence du dopage Mn, les échantillons de BST70 dopé de 0,1% jusqu'à 1% seulement ont été utilisés. Dans le cas du BST70:Mn2%, les mesures  $J$ - $E$  obtenues pour des températures supérieures à 85°C étaient trop perturbées par la dégradation de la résistance, et des effets de claquage prématuré montré en Figure 3.24.

La simulation des courbes  $J$ - $V$  à partir des modèles de Schottky et de Poole Frenkel du BST70:Mn0.1%, BST70:Mn0.5% et du BST70:Mn1% et les courbes expérimentales correspondantes sont présentées en Figure 3.31. Dans les deux cas, le modèle permet de correctement décrire les courbes expérimentales pour des tensions supérieures à 5V. Comme pour le BST70 non dopé, il est donc difficile de déterminer quel mécanisme est dominant uniquement à partir de ces graphiques.

Par ailleurs, une tendance très marquée a été relevée sur les valeurs d'indice de réfraction extraites des modèles, présentées en Figure 3.32 (a). Pour le BST70 non dopé, la valeur de  $n$  calculée à partir du modèle de Schottky correspond parfaitement à la valeur mesurée par ellipsométrie, comme montré précédemment. Lorsque le taux de dopage Mn augmente, cette valeur d'indice calculée diminue jusqu'à atteindre une valeur de 1,05 pour le BST70:Mn1%. Une valeur de  $n$  aussi faible, proche de celle du vide, est impossible pour un matériau dense.

Dans le même temps, concernant le modèle de Poole Frenkel, la valeur d'indice  $n$  trop élevée dans le cas du non dopé diminue avec l'augmentation de la concentration en Mn jusqu'à atteindre une valeur de 2,8 pour le BST70:Mn0,1%. Cet indice extrait du modèle de Poole Frenkel semble tendre vers la valeur expérimentale de l'indice optique pour les forts taux de dopage.

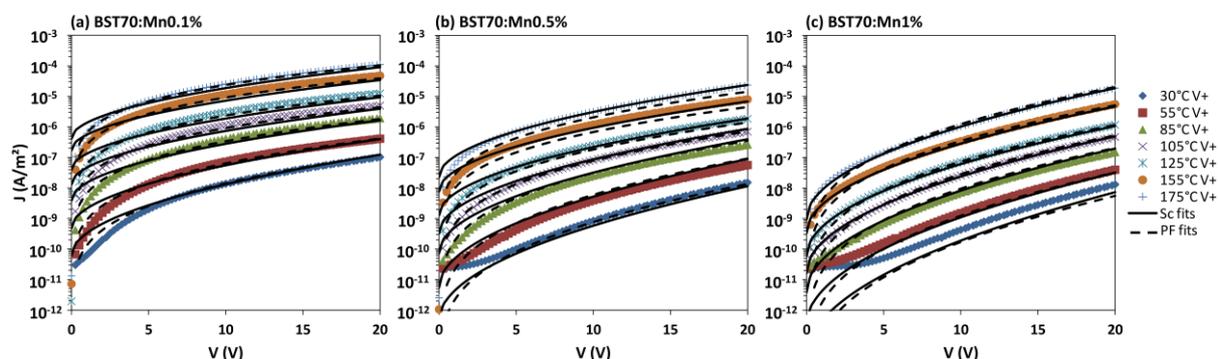
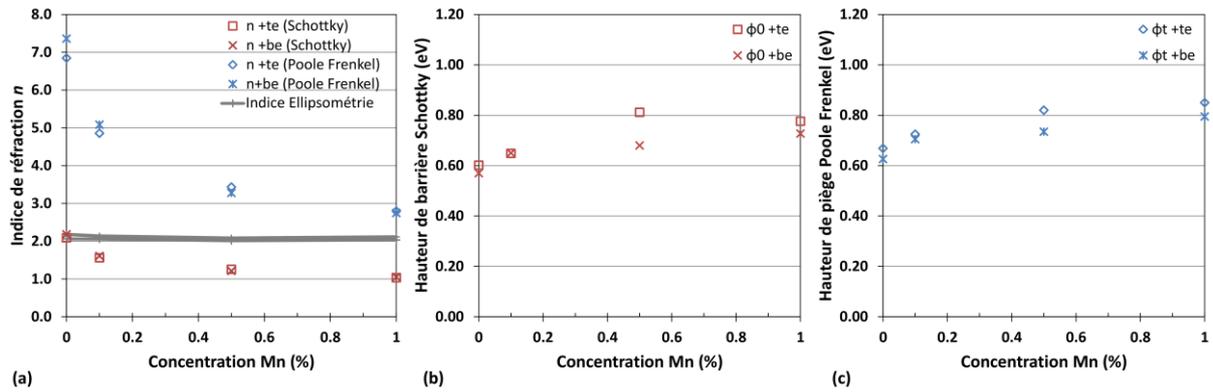


Figure 3.31 : Modélisation de l'évolution de la densité de courant en fonction de la tension, avec les modèles de Schottky et de Poole Frenkel. (a) BST70:Mn0,1% (b) BST70:Mn0,5% (c) BST70:Mn1%.



**Figure 3.32 : Evolution des paramètres physiques extraits des modèles de Schottky et de Poole Frenkel en fonction du taux de dopage Mn, de 0 à 1%. (a) Indice de réfraction (l'indice mesuré par ellipsométrie est tracé avec une ligne pour guider les yeux). (b) Hauteur de barrière à l'interface  $\Phi_0$  extraite du modèle de Schottky. (c) Hauteur de piège  $\Phi_t$  extraite du modèle de Poole Frenkel.**

Sur la Figure 3.32 (b) et (c), l'évolution de la hauteur de barrière à l'interface de la hauteur de piège ont été tracées en fonction du taux de dopage Mn, extraite du modèle de Schottky et Poole Frenkel, respectivement. Dans les deux cas, l'augmentation de la concentration en Mn permet d'augmenter la hauteur de barrière. Ce résultat est en bon accord avec la diminution des courants de fuite, observée en Figure 3.27.

En conclusion, l'hypothèse suivante peut être faite pour décrire l'évolution des mécanismes de conduction avec la substitution du titane par du manganèse. Pour le matériau non dopé, les courants de fuite sont gouvernés par un mécanisme de Schottky, donc contrôlés par l'interface avec les électrodes. Pour le BST70:Mn1%, ce mécanisme semble impossible en considérant les valeurs d'indice de réfraction extraites du modèle. Le mécanisme de Poole Frenkel semble être plus pertinent pour les forts taux de dopage supérieurs à 1%. En effet l'indice de réfraction obtenu avec ce modèle tend vers l'indice expérimental (Cf. Figure 3.32 (a)). Pour les taux de dopage intermédiaires, un mélange entre les deux mécanismes Schottky et Poole Frenkel serait à l'origine de la conduction dans le film, comme l'ont déjà proposé Mihara *et al.* [109].

### III.C. Discussion

Afin d'expliquer l'origine de l'évolution particulière des mécanismes de conduction avec l'augmentation du taux de dopage, il est nécessaire de corréler entre elles les différentes caractéristiques physico-chimiques et les propriétés physiques du matériau. Comme cela a déjà été abordé plus haut, la concentration de charges libres à l'origine de la conduction est très influencée par la présence de lacunes d'oxygène, formées lors du recuit de cristallisation du matériau. Ces lacunes vont alors pouvoir s'ioniser en libérant un électron (Cf. Chapitre 1 III.D.3).

Dans le cas du BST70 non dopé, afin de conserver l'électro-neutralité, les charges issues des lacunes d'oxygène vont pouvoir être compensées par la réduction du  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ . Ces  $\text{Ti}^{3+}$  représentent donc des marqueurs des lacunes d'oxygène. La présence de ces défauts a été

mise en avant par les analyses XPS de la Figure 3.14 et contribue très probablement à l'élévation du niveau de Fermi en Figure 3.15. Ce constat est corroboré par la contribution extrinsèque à la permittivité observée à basse fréquence en Figure 3.20, qui a également été associée à la présence de Ti<sup>3+</sup> [213, 214]. Ces résultats permettent d'expliquer directement les fortes pertes diélectriques obtenues pour le BST70 non dopé en Figure 3.19 et la forte conductivité observée dans les mesures de courants de fuite de la Figure 3.24 et de la Figure 3.27. L'étude des mécanismes de conduction a permis de montrer que les courants de fuite sont gouvernés par le mécanisme de Schottky, en comparant l'indice de réfraction extrait du modèle et l'indice expérimental mesuré par ellipsométrie. Ce mécanisme, dans lequel la conduction est contrôlée par la hauteur de barrière à l'interface permet également d'expliquer le comportement fortement asymétrique de la dégradation de la résistance obtenu dans l'analyse temporelle des courants de fuite de la Figure 3.24 et Figure 3.25.

Avec l'introduction du Mn dans le matériau, une diminution considérable de la conductivité et des pertes diélectriques a alors été observée (Figure 3.17, Figure 3.24 et Figure 3.27). Les analyses par microsondes de Castaing ont montré que la composition est favorable à une localisation du Mn en site Ti, et le décalage de la température de Curie observé à la fois dans les céramiques et les couches minces vient appuyer ce postulat (Figure 3.9 et Figure 3.17), également confirmé par Siegel et Müller par le calcul [98]. Par conséquent, les ions Mn<sup>4+</sup> peuvent se réduire dans leurs états de plus faible valence Mn<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup> pour compenser les charges des lacunes d'oxygène ionisées. Du point de vue du diagramme de bandes, la position des niveaux de Ti<sup>3+</sup> [102] étant plus proche de la bande de conduction que les niveaux de Mn<sup>3+</sup> [171], la réduction du Mn est plus favorable que celle du Ti. Ceci serait donc à l'origine de la diminution de la concentration en Ti<sup>3+</sup> avec l'augmentation du taux de Mn obtenue par XPS en Figure 3.14, entraînant ainsi l'abaissement du niveau de Fermi observé en Figure 3.15. Cette diminution de la quantité de défaut Ti<sup>3+</sup> a été également indirectement montrée par les mesures diélectriques basses fréquences, où la contribution extrinsèque à la permittivité est progressivement supprimée par le dopage (Figure 3.20). L'étude des mécanismes de conduction a permis de montrer que pour les taux de dopage au-delà de 1%, la conduction est contrôlée par le mécanisme de Poole Frenkel, un modèle volumique, et non plus interfacial. Ceci permettrait d'expliquer le comportement symétrique de la dégradation de la résistance graduellement obtenu en dopant le matériau en Figure 3.24 et Figure 3.25. Pour les taux de dopage intermédiaires, un mécanisme de conduction mixte entre Schottky et Poole Frenkel pourrait avoir lieu.

Enfin, lorsque la concentration en Mn est trop haute, ici à partir du BST70:Mn2%, une dégradation des propriétés a été observée, à la fois en céramique comme en couche mince, avec l'augmentation des pertes diélectriques (Figure 3.9, Figure 3.17 et Figure 3.19) et un claquage des condensateurs prématuré (Figure 3.24). Il semble donc que ce taux de dopage soit trop élevé et détériore le matériau. Certaines études ont montré que pour les fortes concentrations, les ions Mn ne sont plus solubles [196, 203], et les propriétés sont dégradées [164].

Afin d'expliquer l'évolution particulière des mécanismes de conduction observée en dopant le matériau, la construction d'un diagramme de bandes simplifié peut être proposée. D'après les résultats de la modélisation des courants de fuite du BST70 non dopé par la loi de Schottky, la hauteur de barrière à l'interface avec les électrodes  $\Phi_0$  est d'environ 0,65eV (Figure 3.32). La forte concentration de  $\text{Ti}^{3+}$  et de lacunes d'oxygène observée pour cet échantillon va également induire des niveaux localisés peu profonds, qui vont avoir une influence importante sur la conductivité [217]. Actis *et al.* ont montré par le calcul que les niveaux donneurs induits par le  $\text{Ti}^{3+}$  sont localisés 0,1 à 0,2eV sous la bande de conduction [102]. Plus récemment, Mitra *et al.* ont déterminé par des modélisations que l'état doublement ionisé  $\text{V}^{\bullet\bullet}_\text{O}$  des lacunes d'oxygène est le plus stable parmi les différents états de valence d'une lacune, avec un niveau d'énergie situé 0,28eV sous la bande de conduction dans le  $\text{SrTiO}_3$  [101]. Ces données permettent de construire un diagramme de bandes schématique, présenté en Figure 3.33 (a). Ce diagramme de bande montre qu'une fois que les électrons ont franchi la barrière énergétique à l'interface, ils peuvent aisément traverser le film sous l'effet du champ électrique, via les niveaux de piège peu profonds formés par le  $\text{Ti}^{3+}$  et les lacunes d'oxygènes. En d'autres termes, la conduction est contrôlée uniquement par l'abaissement de la barrière énergétique à l'interface avec l'électrode sous l'application d'une tension, ce qui est cohérent avec le modèle de Schottky.

Des niveaux de piège plus profonds peuvent être trouvés dans le film non dopé, dûs à des impuretés, qui n'interviendraient que très peu dans la conduction, tels que le  $\text{Fe}^{3+}$ , présent dans de nombreux titanates, même dans les cristaux les plus purs [98]. Les niveaux d'énergie induits par le  $\text{Fe}^{3+}$  sont localisés 1,6eV sous la bande de conduction dans le  $\text{BaTiO}_3$  [102].

Lorsque les ions Mn sont introduits dans le matériau, la réduction du  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  permet de compenser les charges issues des lacunes d'oxygène, diminuant la concentration de  $\text{Ti}^{3+}$  ions beaucoup plus instables. Dans la littérature, différentes études peuvent être trouvées sur la localisation des niveaux d'énergie du Mn. D'après Selme, dans le  $\text{SrTiO}_3$  lors de la

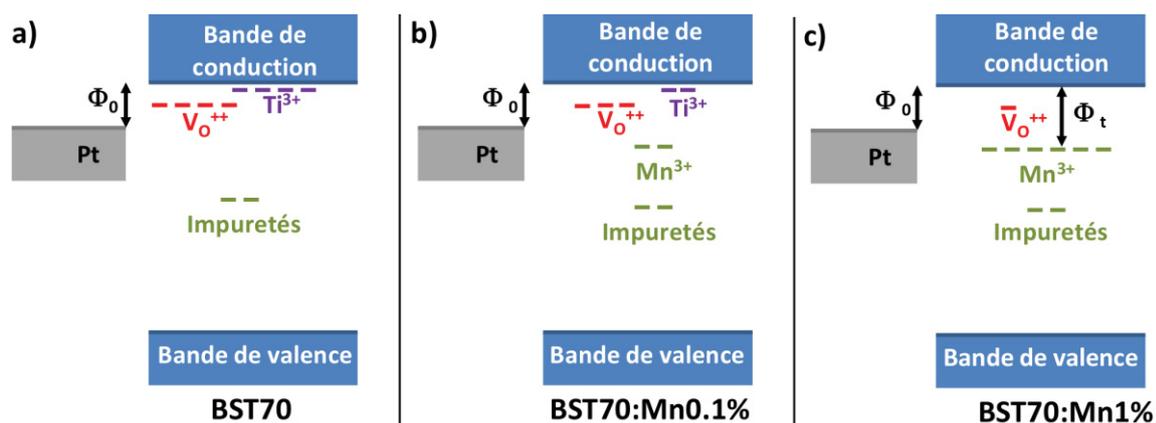


Figure 3.33 : Représentation schématique de la structure électronique des défauts dans le diagramme de bande. (a) Cas du BST70 non dopé, la configuration électronique est propice à l'injection Schottky. (b) Cas du BST70:Mn0,1%, la configuration électronique est compatible avec une conduction mixte Schottky/Poole Frenkel. (c) Cas du BST70:Mn1%, la configuration électronique est favorable à une émission Poole Frenkel.

conversion du  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$ , l'électron additionnel est localisé environ 1eV sous la bande de conduction [171]. Moretti a trouvé quant à lui que le  $\text{Mn}^{3+}$  piège un électron environ 0,7eV sous la bande de conduction dans le  $\text{BaTiO}_3$ , mais selon lui, ce niveau d'énergie est abaissé par la présence de lacunes d'oxygène environnantes. Ces résultats sont cohérents avec la hauteur de barrière énergétique des pièges  $\Phi_t$  d'environ 0,82eV, obtenue après ajustement des courbes de courants de fuite par le modèle de Poole Frenkel (Figure 3.32). En traçant à l'aide de ces données un diagramme de bandes schématique, comme le montre la Figure 3.33 (c), il peut être noté que la hauteur de barrière à l'interface  $\Phi_o$  devient inférieure à la hauteur de pièges  $\Phi_t$ , induite par les niveaux d'énergie localisés du  $\text{Mn}^{3+}$ , défaut majoritaire. La conduction serait donc cette fois limitée par le volume de la couche, comme dans le modèle de Poole Frenkel.

Pour les taux de dopage intermédiaires, les pièges de  $\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  présents dans des proportions plus égales, participeraient tous à la conduction à travers la couche, ce qui permettrait d'avoir une conduction mixte entre un contrôle par les interfaces comme dans l'injection de Schottky et par le volume comme dans le modèle de Poole Frenkel, comme le montre la Figure 3.33 (b).

## IV. Conclusion

Dans le présent chapitre, l'effet du dopage Mn du BST70 a été étudié. Dans un premier temps, des céramiques ont été synthétisées par voie solgel, afin d'obtenir les propriétés du matériau de référence, sous forme massive. Ainsi, l'étude des propriétés physico-chimiques a montré que l'augmentation du taux de Mn au-delà de 1% entraîne une modification de la structure à la température ambiante, passant de quadratique à cubique, et une modification de la cinétique de frittage, diminuant la taille des grains. Des analyses par Microsonde de Castaing ont permis de valider la composition des céramiques obtenues, conforme à la formule  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ti}_{1-\delta}\text{Mn}_\delta\text{O}_3$ . L'abaissement de la concentration atomique en Ti pour laisser place au Mn est favorable à l'hypothèse de dopage par substitution. Des mesures diélectriques ont ensuite permis de corroborer cette hypothèse de substitution du Ti par le Mn, où un décalage de la température de Curie du matériau a été observé lors de l'augmentation du taux de Mn. Le dopage entraîne également une diminution du maximum de permittivité à la transition ferroélectrique/paraélectrique et une diminution des pertes diélectriques à  $T_c$  et des pertes par conduction pour les taux de Mn allant jusqu'à 1%. Cet effet bénéfique recherché s'arrête au-delà de cette valeur seuil, les propriétés se dégradent à nouveau à partir de 2% de Mn, avec une augmentation des pertes et de la conduction, synonymes de la création de défauts.

Des couches minces de BST70 dopé Mn ont ensuite été déposées avec les mêmes solutions solgel. Après la validation des dépôts à travers l'étude la structure, de la microstructure et de la composition chimique, une étude par XPS a permis de comprendre l'effet du dopage Mn sur la structure électronique des éléments en présence et sur le diagramme de bandes du matériau. Une diminution de la concentration en défaut  $\text{Ti}^{3+}$  ainsi qu'un abaissement du niveau de Fermi dans la bande interdite ont pu être mis en évidence, lorsque la concentration en Mn augmente. Les propriétés physiques du matériau ont ensuite pu être étudiées à travers des mesures diélectriques à basse et haute fréquence, et des mesures de courants de fuite en fonction du temps et en fonction du champ électrique. Comme attendu les pertes diélectriques et les courants de fuite du matériau ont pu être diminués en introduisant du Mn jusqu'à 1%. Cette amélioration se fait au détriment de la permittivité et de l'accordabilité qui diminuent avec l'ajout de Mn. Au-delà de ce seuil, des propriétés sont à nouveau dégradées. Les résultats obtenus pour les couches minces sont en très bon accord avec ceux obtenus en céramique, tels que le décalage de la température de Curie, la diminution de la permittivité et des pertes diélectriques. Dans les deux cas, la valeur seuil au-delà de laquelle les propriétés sont dégradées est la même.

L'étude des mécanismes de conduction a ensuite montré que le dopage permet de modifier le mode de conduction des courants de fuite dans les condensateurs. En effet, la conduction est gouvernée par les interfaces au travers du modèle de Schottky dans le cas du BST70 non dopé, et le mode de conduction est progressivement changé en un mode contrôlé par le volume, celui de Poole Frenkel lorsque le taux de dopage augmente. Ce mécanisme a pu être corrélé à tous les résultats de mesures expérimentales lors de la discussion, et a permis de

proposer un modèle permettant de relier l'effet du dopage sur toutes les propriétés étudiées. L'origine de l'effet du Mn est principalement liée à la diminution de la concentration en  $\text{Ti}^{3+}$  dans le matériau, modifiant la structure électronique du diagramme de bandes et ramenant le matériau dans un état intrinsèque.

L'utilisation du BST70 uniquement dopé avec du Mn ne semble cependant pas suffisante pour réaliser des condensateurs accordables. En effet, malgré la forte diminution des pertes et des courants de fuite obtenue, optimale pour le BST70:Mn1%, l'accordabilité atteinte ne rentre pas dans les spécifications imposées par le cahier des charges pour ce taux de dopage. L'utilisation d'un autre dopant, n'entraînant pas une telle diminution de l'accordabilité semble donc nécessaire.



# Chapitre 4 – Etude du dopage Cu du $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ : de la céramique à la couche mince

<b>I. Introduction .....</b>	<b>118</b>
<b>II. Etude des céramiques de BST70 dopé Cu .....</b>	<b>120</b>
II.A. Préparation des céramiques .....	120
II.B. Propriétés physico-chimiques .....	120
II.C. Mesures diélectriques .....	126
II.D. Conclusion.....	127
<b>III. Etude des couches minces de BST70 dopé Cu .....</b>	<b>129</b>
III.A. Propriétés physico-chimiques .....	129
III.B. Propriétés physiques.....	135
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>143</b>

## I. Introduction

La réduction des pertes diélectriques et des courants de fuite du BST par le dopage est toujours accompagnée d'une diminution de la permittivité et surtout de l'accordabilité. Un compromis entre ces facteurs est nécessaire pour réaliser des condensateurs accordables suffisamment performants pour être commercialisés. Cependant, dans le cas du dopage en substitution du Ti par un élément accepteur, la réduction de l'accordabilité est telle qu'elle peut remettre en cause son utilisation pour l'application. L'origine de ce comportement, discutée dans le chapitre précédent, est liée au décalage de la température de Curie, et à la diminution de la polarisabilité du matériau avec l'augmentation du taux de dopage.

Une solution alternative pour améliorer la fiabilité du matériau est l'ajout d'un oxyde à faibles pertes diélectriques. Dans la suite de ce chapitre cette procédure sera qualifiée de dopage en addition afin de mettre en évidence la différence avec la voie par substitution décrite au chapitre précédent. Par un effet composite, cette méthode permet en effet d'abaisser les pertes globales du matériau. Certaines études ont montré l'intérêt du dopage en addition pour améliorer le frittage des céramiques, en ajoutant des fondants. L'ajout de CuO, candidat intéressant pour ce type de dopage, a montré des résultats prometteurs en termes d'abaissement de pertes dans le BST sous forme de céramique [218]. Une des caractéristiques importantes du dopage en addition est qu'il ne fait pas varier la température de Curie du matériau et permet d'augmenter le maximum de permittivité à la transition ferroélectrique/ paraélectrique. La compréhension de l'effet de ce dopage en ajout reste peu claire. A l'inverse, le dopage en substitution du Ti par du Cu semble détériorer les propriétés diélectriques, décaler la température de Curie du matériau, et augmenter la conductivité des céramiques [219, 220]. Un article seulement traite du dopage du BST par du Cu en couche mince, sans spécifier s'il s'agit d'un dopage en substitution ou en addition [160]. Les auteurs ont montré que l'augmentation du taux de Cu permet d'augmenter la permittivité, et de diminuer les pertes et les courants de fuites.

Bien que le dopage en ajout de Cu semble être prometteur pour améliorer la fiabilité des condensateurs tout en maintenant une forte accordabilité, aucun article n'étudie les propriétés diélectriques RF, propriétés de l'application. De plus, une compréhension plus poussée des mécanismes d'amélioration des propriétés de ce dopant reste nécessaire pour affiner les performances des composants.

La démarche adoptée pour ce chapitre est similaire à celle du chapitre précédent, en réalisant une étude complète, allant du matériau massif jusqu'aux couches minces. Dans un premier temps, des céramiques de BST70 synthétisées par voie solgel, avec différents taux d'ajout de Cu sera présentée. Les solutions utilisées suivent la formule  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3:Cu_\gamma$  avec  $\gamma=0;0,005;0,01$  et  $0,02$  (noté BST70:Cu $\gamma$ %). Cette étude permettra d'obtenir les caractéristiques du matériau massif de référence pour mieux comprendre l'effet de l'ajout sur les propriétés physico-chimiques et diélectriques. Dans un second temps, l'étude des

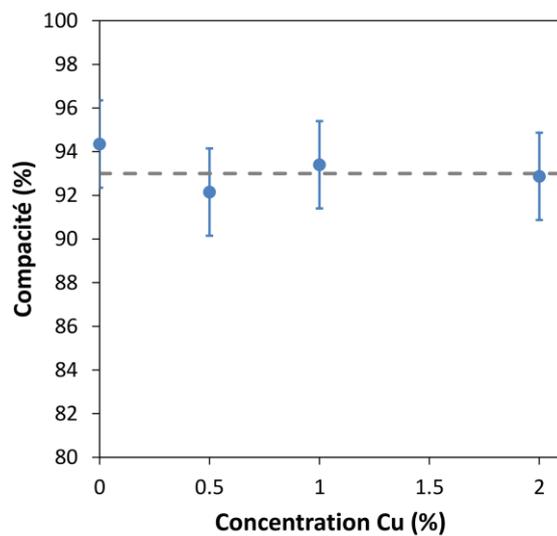
propriétés de couches minces déposées à partir des mêmes solutions sol-gel sera exposée, montrant l'effet du dopant sur leurs propriétés physico-chimiques, diélectriques basses et hautes fréquences et électriques, afin d'optimiser leurs performances.

## II. Etude des céramiques de BST70 dopé Cu

### II.A. Préparation des céramiques

La préparation des céramiques de BST70 dopé Cu à partir de solutions sol-gel MMC a été réalisée suivant le protocole présenté au chapitre 3 §II.A. Après la synthèse des poudres, celles-ci ont été analysées par diffraction des rayons X pour contrôler les phases en présence. Le frittage n'est effectué que si les poudres de BST sont monophasées sans trace de phase parasite.

Le frittage des poudres a suivi le même procédé que pour le dopage Mn, les poudres ont été mises sous forme de pastilles après l'ajout d'un liant, et ont subi un pressage uniaxial de 3kBar. Le recuit de frittage suit le profil thermique présenté en Figure 3.2 du chapitre 3 pour chaque échantillon. Toutes les pastilles ont cette fois été frittées avec un temps de palier de 10h, à la fois pour le non dopé et le BST70 dopé Cu.



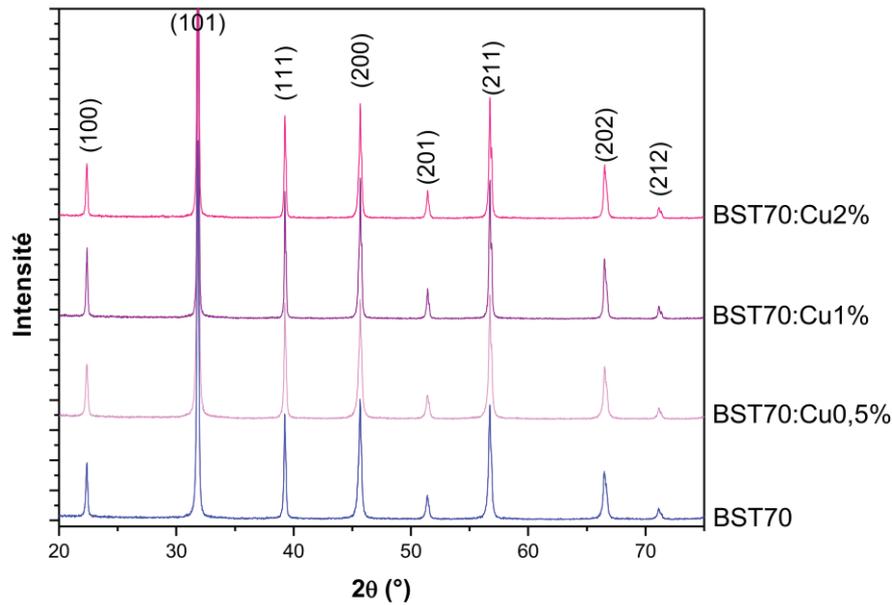
**Figure 4.1 : Compacité des céramiques de BST70 pour différentes concentrations en dopage Cu.**

Les céramiques frittées ont ensuite été pesées et mesurées afin de calculer leur compacité, dont les valeurs obtenues sont présentées en Figure 4.1. Tous les échantillons présentent une valeur de compacité atteignant la valeur cible de 93%, en tenant compte de l'incertitude de l'ordre de  $\pm 2\%$ . Ainsi, aucun effet de la compacité sur les propriétés n'est attendu. Ces céramiques à densité élevée, peuvent donc être utilisées dans la suite de l'étude pour réaliser des analyses physico-chimiques et des mesures diélectriques.

### II.B. Propriétés physico-chimiques

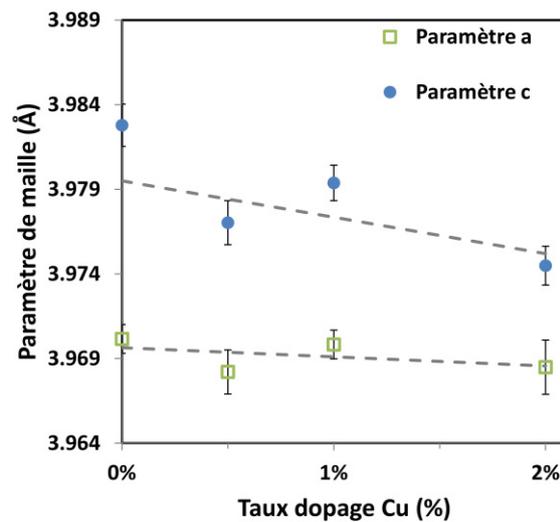
#### II.B.1) Analyses structurales

Des analyses de la structure des céramiques frittées de BST70 dopé Cu ont été réalisées par diffraction des rayons X, sur poudre. Les résultats ainsi obtenus sont présentés en Figure 4.2. Pour chaque taux de dopage, des pics de diffraction correspondant à une phase de BST ont été obtenus, sans phase secondaire, dans la limite de détection de l'appareillage. Cependant, la sensibilité de l'appareil n'est pas assez élevée pour identifier la présence de phase de très faible volume.



**Figure 4.2 : Diffractogrammes sur poudre des céramiques frittées de BST70 non dopé et dopé Cu de 0,5% à 2%.**

La Figure 4.3 présente l'évolution des paramètres de maille du BST en fonction du taux de dopage Cu, obtenus à l'aide du logiciel FullProf. Pour chaque échantillon, les affinements ont été effectués dans la structure quadratique et cubique. Pour toutes les compositions étudiées, le facteur d'accord  $\chi^2$  de l'affinement en phase quadratique est inférieur à 3, et inférieur au  $\chi^2$  obtenu en phase cubique. Tous les échantillons se trouvent donc en phase quadratique à température ambiante.



**Figure 4.3 : Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopage Cu, obtenus d'après la structure quadratique par des affinements FullProf.**

Il semble également que l'augmentation du taux de Cu entraîne une diminution de la distorsion suivant l'axe c, réduisant ainsi le volume de la maille. Ce comportement a également été observé par Lee *et al.* avec l'ajout de CuO dans le BST60 [218]. Les auteurs attribuent cette diminution du volume à la différence de rayon ionique entre le Cu<sup>2+</sup> (0,73Å) et le Ti<sup>4+</sup> (0,61Å). D'après eux, le Cu va en partie substituer le Ti en site B de la pérovskite, induisant alors des contraintes sur le réseau cristallin et créant des lacunes d'oxygène. Cependant, les auteurs ne précisent pas ce que devient le Ti en excès.

## II.B.2) Analyses microstructurales

La Figure 4.4 présente des images MEB de la vue en coupe des céramiques de BST70 dopé Cu. Ces images ont été obtenues après le clivage des pastilles suivi d'un recuit de révélation thermique des joints de grains à 1200°C. Pour chaque échantillon, le clivage a provoqué une rupture transgranulaire, signe de la bonne qualité du frittage. Pour le BST70 non dopé, de gros grains de plusieurs dizaines de microns ont été obtenus, avec des porosités intergranulaires d'environ 10  $\mu\text{m}$  situées aux joints triples. La microstructure obtenue avec le BST70 dopé Cu est très similaire, avec une très légère augmentation de la taille des grains. Les joints de grains semblent également moins révélés pour les forts taux de dopage.

Dans la littérature, un effet fondant a été reporté par plusieurs auteurs pour l'ajout de CuO au  $\text{BaTiO}_3$  ou au BST, permettant d'abaisser la température de frittage  $T_f$  [218, 221, 222]. D'après Derling *et al.*, la présence de CuO permet de former certaines phases passant par l'état liquide et diminuant ainsi  $T_f$ , telles que  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$  ou  $\text{CuO-CuO}_2$ , ayant des températures de fusion de 1020°C et 1075°C respectivement [222]. Pour ces trois références, la synthèse est effectuée par voie solide avec comme poudre de départ du  $\text{TiO}_2$  et du CuO, facilitant ainsi la synthèse de tels systèmes. Ici, dans le cas d'une synthèse par voie solgel les mécanismes d'amélioration du frittage peuvent être différents. Néanmoins, la moins bonne révélation des grains, et l'aspect plus « lisse » des images MEB du BST70:Cu1% et BST70:Cu2% suggère qu'un effet fondant a également eu lieu.

Pour les deux plus forts taux de dopage, 1% et 2%, des images par électrons rétrodiffusés ont également révélé la présence d'une phase secondaire aux joints de grains, comme le montre l'exemple de la Figure 4.5. L'image par électrons rétrodiffusés permet d'obtenir un contraste chimique, et les zones plus foncées, fléchées sur l'image, mettent en avant la nature chimique différente du matériau dans ces zones. Dans la littérature, Medvecky *et al.* ont reporté également la présence d'une phase secondaire aux joints de grains dans des céramiques BST dopées Cu en addition [223, 224]. D'après les auteurs, cette phase secondaire correspondrait pour leurs céramiques à du  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  enrichi en Cu.

Afin de déterminer la composition des céramiques étudiées, dans les grains et dans cette phase secondaire, des analyses chimiques ont été effectuées.

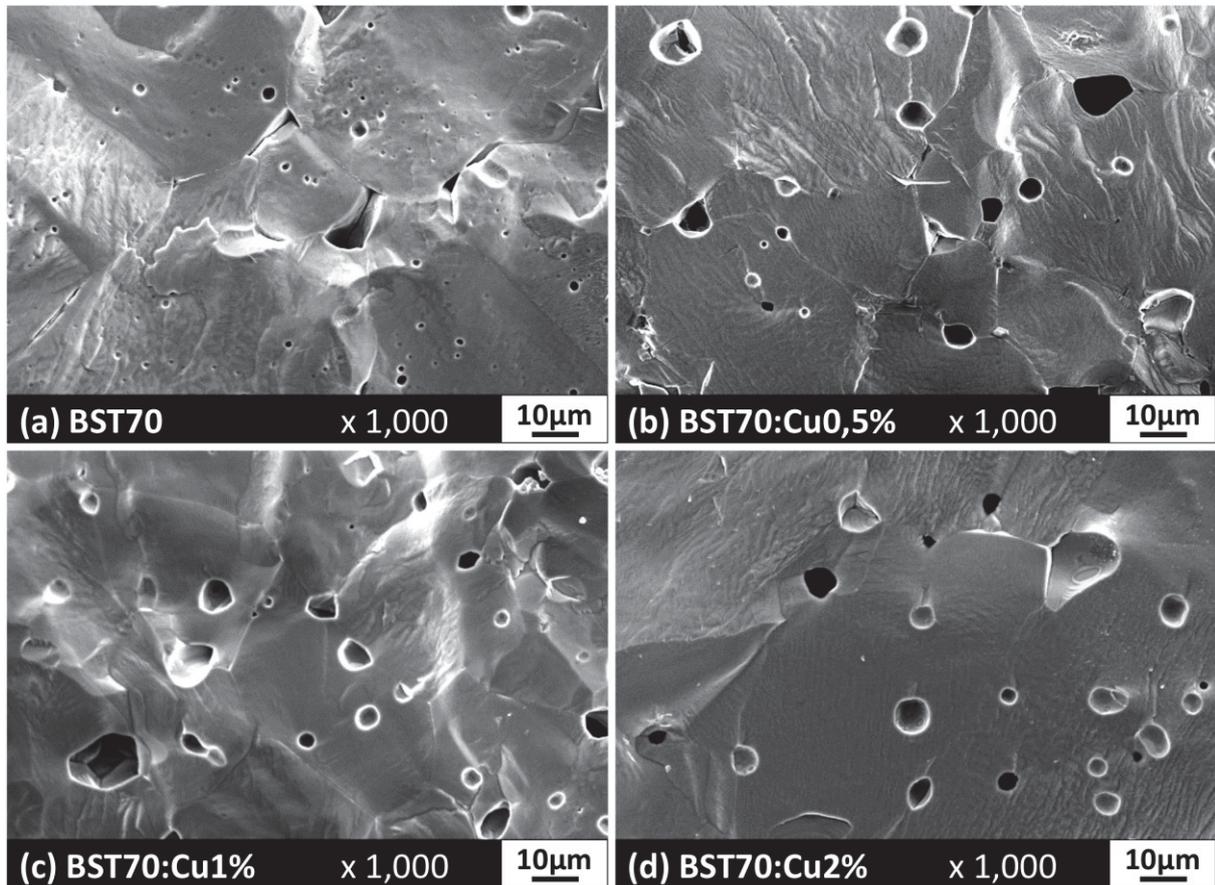


Figure 4.4 : Images MEB de la section des céramiques clivées de BST70 non dopé (a), et des céramiques de BST70 dopé Cu de 0,5% à 2% de (b) à (d).

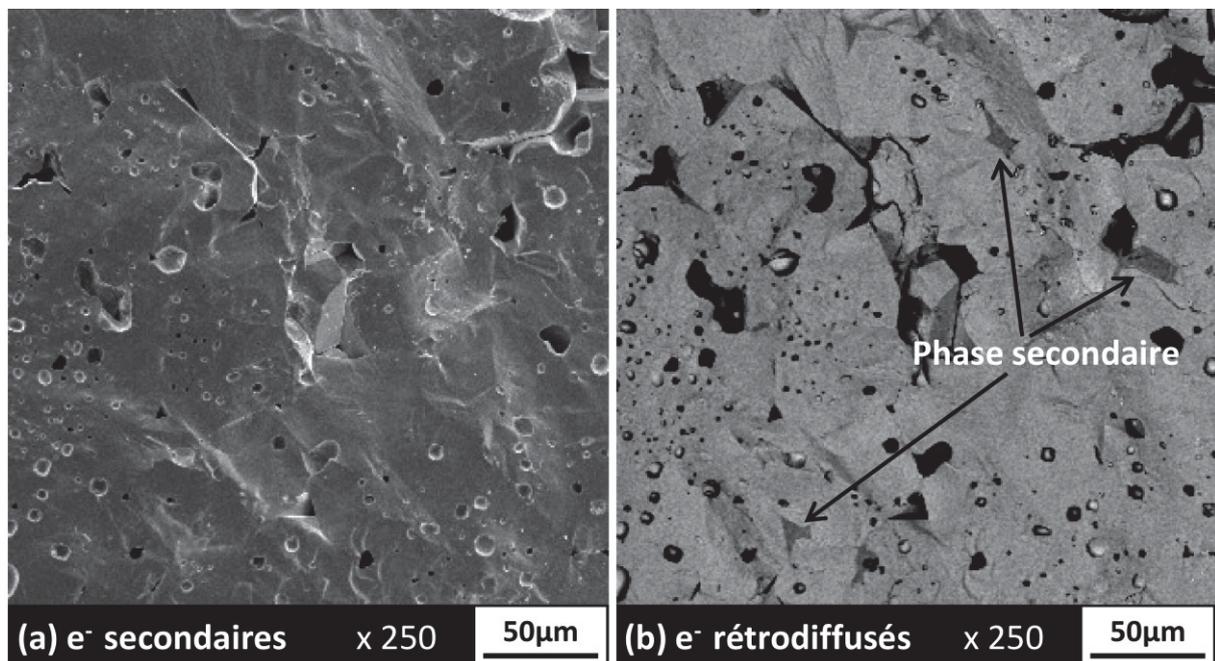


Figure 4.5 : Comparaison pour le BST70:Cu2% (a) d'une image par électrons secondaires, révélant la topographie de la vue en coupe et (b) d'une image par électrons rétrodiffusés, révélant par contraste chimique la présence d'une phase secondaire.

### II.B.3) Analyses de la composition chimique

Des analyses de la composition chimique des échantillons ont été effectuées par microsonde de Castaing, après avoir réalisé un polissage de leur surface. Le dopage étant effectué en addition, la formule chimique théorique des céramiques est  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3:Cu_\gamma$ , avec différentes valeurs de concentration en Cu  $\gamma$  : 0,005, 0,01 et 0,02. Chaque élément a été dosé sur 15 points de mesure, permettant par la suite de calculer une erreur statistique à l'aide de la loi de Student. Dans le cas du BST70:Cu1% et BST70:Cu2%, le profil en ligne a été effectué sur une zone contenant la phase secondaire observée aux joints de grains en Figure 4.5.

La Figure 4.6 présente les résultats de concentrations atomiques obtenus pour chaque élément, mesurés sur une ligne traversant la phase secondaire. Les graphiques mettent donc en avant l'évolution de la composition entre les grains et la phase secondaire, pour le BST70 dopé Cu à 1% et 2%. Au niveau des grains, la composition correspond bien à du BST70, comme le montre plus en détail la Figure 4.7(a). Au niveau de la phase secondaire, une augmentation de la teneur en Ti est observée, accompagnée d'une diminution de la concentration en Ba et d'une chute de celle en Sr, qui tend vers zéro. Le cuivre quant à lui, se trouve en très légère concentration dans les grains, inférieure à 0,5% alors que sa concentration augmente dans la phase secondaire.

Les fractions atomiques en Ba, Sr et Ti mesurées dans les grains, pour chaque échantillon, sont présentées en Figure 4.7(a). Les valeurs obtenues sont conformes à celles contenues initialement dans les solutions sol-gel, en tenant compte de l'erreur d'appareillage et de l'erreur statistique. L'oxygène n'a pas été dosé et est calculé par stœchiométrie par le logiciel. La concentration en Ti ne diminue pas avec l'augmentation du taux de Cu, comme attendu.

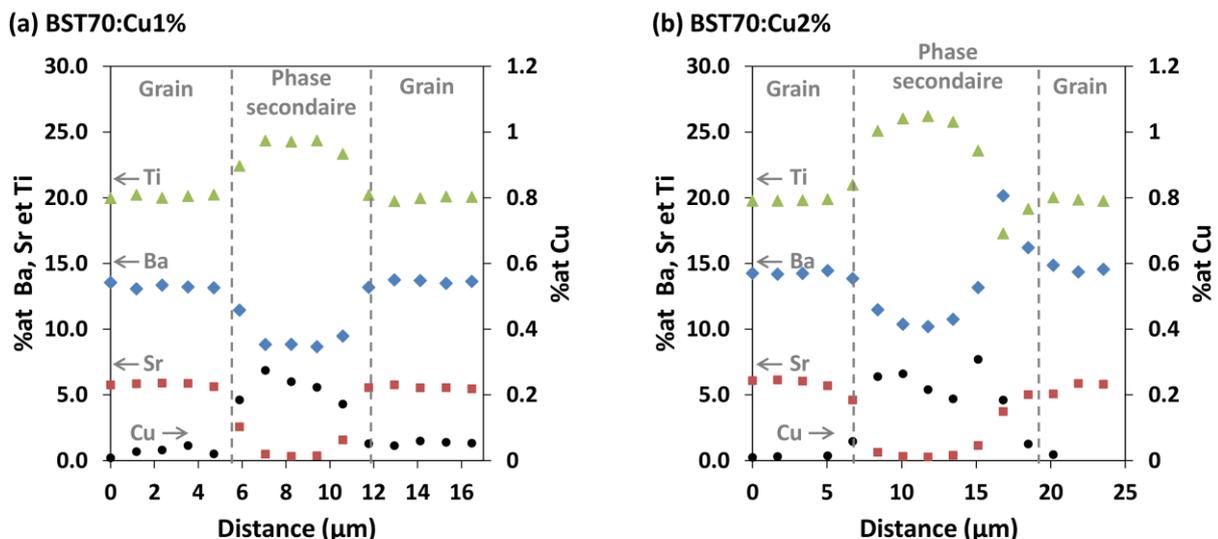
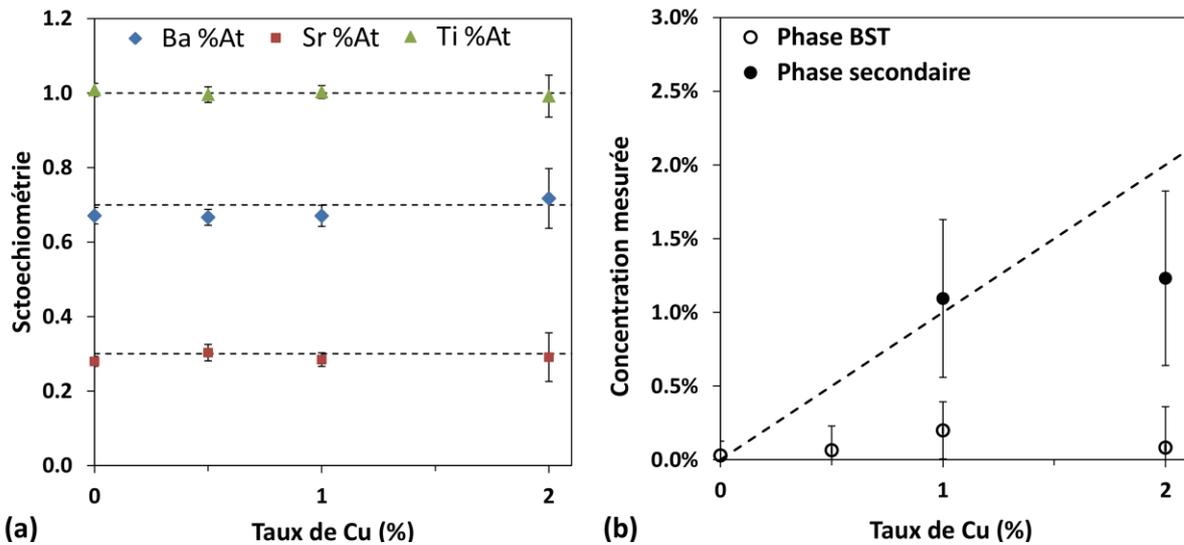


Figure 4.6 : Profil en ligne de la concentration atomique en Ba, Sr, Ti et Cu entre deux grains et la phase secondaire. (a) Echantillon de BST70:Cu1%. (b) Echantillon de BST70:Cu2%.



**Figure 4.7 : Analyses par Microsonde de Castaing de la composition chimique du matériau en fonction du taux de dopage des solutions. (a) Evolution de la stœchiométrie en Ba, Sr et Ti dans la phase BST. (b) Evolution de la concentration en Cu dans la phase BST et dans la phase secondaire.**

Plusieurs auteurs ont reporté la présence d'une phase secondaire enrichie en Cu aux joints de grains, dans des céramiques de BST dopé Cu en addition [218, 223, 224]. Selon Medvecky *et al.*, cette phase secondaire correspondrait à du  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  enrichi en Cu [223]. Ce matériau de structure monoclinique est identifié par les auteurs en calculant le ratio  $(\text{Ba}+\text{Sr})/(\text{Ti}+\text{Cu})$ . Ce ratio possède en effet une valeur théorique de 0,3529 pour le  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  alors que sa valeur est de 1 dans le cas du BST. Les analyses par microsonde présentées en Figure 4.6, ont montré un ratio  $(\text{Ba}+\text{Sr})/(\text{Ti}+\text{Cu})$  d'environ  $0,37\pm 0,03$  pour le BST70:Cu1% et de  $0,39\pm 0,03$  pour le BST70:Cu2%, soit des valeurs coïncidant avec le ratio théorique du  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ .

La Figure 4.7(b) résume l'évolution des concentrations en Cu mesurées dans les grains, et dans la phase secondaire dans le cas du BST70:Cu1% et du BST70:Cu2%. Les valeurs présentées correspondent à la teneur en Cu  $\gamma$  exprimée en pourcent, en fonction de la valeur théorique apportée par les solutions de départ. Une légère augmentation de la concentration en Cu est dans un premier temps observée dans les grains de BST. Il semblerait ensuite qu'une limite de solubilité soit atteinte pour le BST70:Cu1%, lorsque la phase secondaire enrichie en Cu apparaît. Cette phase paraît également saturée en Cu, car la même concentration a été obtenue dans le cas du BST70:Cu1% et du BST70:Cu2%. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Lee *et al.* qui ont observé une limite de solubilité du Cu dans le BST pour une concentration d'environ 0,6%mol. Pour les concentrations supérieures, l'auteur a observé la formation d'une phase enrichie en Cu aux joints de grains [218].

La phase  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  est connue pour être formée dans le  $\text{BaTiO}_3$  avec un léger excès de  $\text{TiO}_2$ , comme l'illustre le diagramme de phase  $\text{BaO}-\text{TiO}_2$  [225, 226]. Plusieurs travaux se sont attachés à comprendre les conditions de formation de cette phase [227, 228, 229]. Senz *et al.* ont montré que le dépôt de  $\text{SiO}_2$  sur un monocristal de  $\text{BaTiO}_3$  entraîne la formation de fresnoïte et d'un excès de  $\text{TiO}_2$ . Cet excès de  $\text{TiO}_2$  permet alors la formation de  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$

[228]. Dans le cas présent, une analogie peut être faite avec l'ajout de Cu dans le BST. La Figure 4.7(b) a montré que l'ajout de Cu induit dans un premier temps une substitution du Ti par le Cu. Cette substitution entraînerait un excès de Ti dans le matériau, responsable de la formation de  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ . Ce phénomène a également été observé dans les céramiques de  $BaTiO_3$  dopé en ajout avec différents oxydes, tels que  $Al_2O_3$  [230]  $Nb_2O_5$  et  $Co_3O_4$  [231].

## II.C. Mesures diélectriques

Des mesures diélectriques en fonction de la température ont été réalisées sur les échantillons céramiques, après avoir déposé des électrodes d'or pour former des condensateurs. Les résultats des mesures effectuées à 10kHz sont présentés en Figure 4.8.

Une évolution typique de la permittivité en fonction de la température a été obtenue pour chaque échantillon, avec trois pics de permittivité correspondant aux trois transitions cristallographiques. La transition ferroélectrique/paraélectrique a lieu à la même température quel que soit le taux de Cu :  $T_c=308K$ . Une permittivité très élevée a été mesurée à  $T_c$  supérieure à 20000 pour le BST non dopé. Aucune tendance n'a été relevée sur cette valeur de permittivité au maximum avec l'ajout de Cu, oscillant entre 21000 et 23000. Ce comportement observé sur la température de Curie est en bon accord avec les résultats observés dans la littérature. En effet, les articles étudiant l'effet du dopage Cu en substitution du Ti dans le  $BaTiO_3$ , reportent un fort décalage de la température de Curie avec l'augmentation de la concentration en Cu, pour des monocristaux [232], et des céramiques [233, 220]. A contrario, comme dans le cas présent, le dopage en addition n'influence pas la valeur de  $T_c$ , comme l'ont montré les études d'ajout de CuO dans des céramiques de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  [218] et de Cu dans le  $BaTiO_3$  [234].

Un effet bénéfique de l'ajout de Cu est observé sur les pertes diélectriques en Figure 4.8 (b). Bien qu'aucune tendance ne se dégage des pertes à  $T_c$ , une diminution

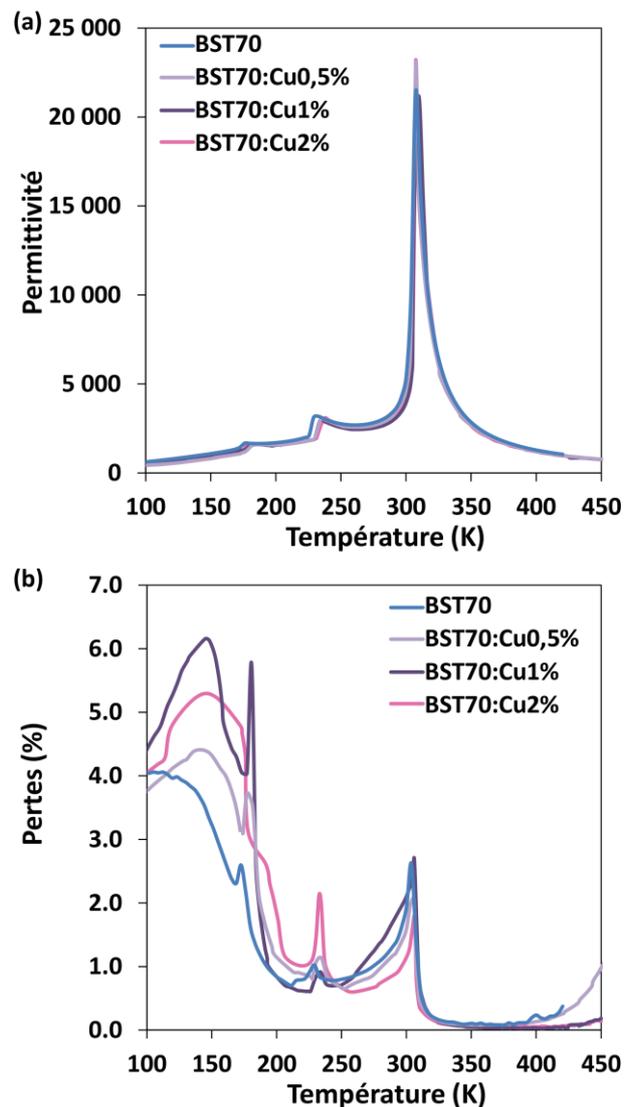


Figure 4.8 : Propriétés diélectriques mesurées en fonction de la température sur les céramiques de BST70 non dopé et dopé Cu de 0,5% à 2%. (a) Permittivité mesurées à 10kHz, (b) Pertes diélectriques mesurées à 10kHz.

significative des pertes à haute température à partir de 1% de Cu a été obtenue lorsque la concentration augmente. Il semble donc, d'après ce comportement à haute température, que l'ajout de Cu permet de diminuer la conductivité du matériau.

Une telle amélioration peut s'expliquer par la présence de la phase secondaire enrichie en Cu, et d'un modèle composite comme il a déjà été abordé au chapitre 1. En effet la phase  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , est une phase diélectrique présentant une permittivité relativement élevée, de l'ordre de 60 à température ambiante [235, 236], et de pertes diélectriques très faibles, d'environ 0,15% [236]. De plus, ses propriétés diélectriques varient très peu avec la température [235]. Xu *et al.* ont également montré que ce matériau possède une résistivité de  $2,4 \times 10^{12} \Omega/\text{cm}$ , environ 50 fois plus élevée que celle du  $\text{BaTiO}_3$ , et un champ électrique de claquage de 1387kV/cm, 10 fois supérieur à celui du  $\text{BaTiO}_3$  [236]. Un excès de 1%at de  $\text{TiO}_2$  dans des céramiques de  $\text{BaTiO}_3$  dopé Nb a également permis aux mêmes auteurs de former la phase  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , et d'augmenter le champ de claquage, tout en conservant les mêmes propriétés diélectriques. Cette phase présente donc des caractéristiques électriques très intéressantes expliquant probablement la baisse des pertes de conduction, observée sur les céramiques BST70:Cu1% et BST70:Cu2% .

## II.D. Conclusion

Dans cette première partie, une étude du BST70 dopé Cu en ajout, sous forme de céramique a été présentée. Toutes les pastilles obtenues sont denses : elles présentent toute une compacité du même ordre de grandeur, d'environ 93%. Ces échantillons comparables permettent donc d'étudier pertinemment l'effet du dopage sur les propriétés physico-chimiques et diélectriques du matériau.

L'étude des propriétés structurales a permis de montrer que tous les échantillons de BST se trouvent en phase quadratique à température ambiante, avec des paramètres de maille en accord avec la théorie. Toutefois, l'augmentation de la concentration en Cu diminue légèrement la distorsion suivant l'axe c. L'étude de la microstructure a ensuite révélé que toutes les céramiques présentent de gros grains, de plusieurs dizaines de microns de diamètre, et de morphologie similaire. Il s'avère néanmoins, comme l'ont rapporté plusieurs auteurs, que l'ajout de Cu provoque un effet fondant, augmentant de ce fait légèrement la taille des grains. Des images d'électrons rétrodiffusées ont révélé la présence d'une phase secondaire aux joints triples, pour les deux plus forts taux de dopage 1% et 2%. D'après des analyses par microsonde de Castaing, cette phase correspondrait à du  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , enrichi en Cu. Une légère concentration en Cu dans les grains de BST70 a également été mesurée lorsque le taux de dopage augmente, mais cette solubilité du Cu dans le matériau semble saturer pour des concentrations très faibles, inférieures à 0,5%.

Les résultats de ces analyses physico-chimiques, appuyés par différents travaux publiés dans la littérature, ont permis de déduire l'effet du Cu et sa localisation lors de son ajout dans le BST. L'ajout d'une faible concentration de Cu entraîne la substitution du Ti par le Cu, en site B de la pérovskite. La différence de rayon ionique et de valence entre ces deux éléments

provoque une déformation de la maille et la création de lacunes, expliquant la diminution du paramètre de maille  $c$  observée en DRX. L'excès de Ti ainsi libéré entraîne alors la formation de la phase secondaire de  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  aux joints de grains. La limite de solubilité du Cu étant faible, l'augmentation du taux de dopage induit un enrichissement de cette phase en Cu.

L'étude des propriétés diélectriques a montré que l'ajout de Cu n'avait aucun effet sur la température de Curie, corroborant le fait que le Cu se concentre majoritairement dans la phase secondaire. L'ajout de ce dopant apporte un effet très avantageux pour les performances de condensateurs, car il ne diminue pas la permittivité au maximum, tout en diminuant légèrement les pertes à  $T_c$ , et significativement les pertes de conduction à haute température. Cet effet peut s'expliquer par la présence de la phase secondaire de  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , enrichi en Cu, qui possède de très faibles pertes diélectriques et une résistivité 50 fois supérieure à celle du  $\text{BaTiO}_3$ .

Ainsi, ces céramiques peuvent être utilisées comme références pour la suite de l'étude du même matériau sous forme de couches minces. Il va être intéressant de comparer l'effet du dopage Cu sur le matériau sous forme massive et en couche mince, et de voir si, comme espéré, le Cu diminue la conductivité des couches tout en conservant une bonne accordabilité.

### III. Etude des couches minces de BST70 dopé Cu

L'étude céramique du BST70 dopé Cu en addition a montré qu'une phase secondaire de  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  enrichie en Cu avait été formée, améliorant considérablement les pertes par conduction du matériau. La température de recuit des couches minces étant nettement inférieure à la température de frittage des céramiques, il est primordial de se demander si cette phase peut être formée après un recuit à  $800^\circ\text{C}$ . Bien que Ritter *et al.* aient trouvé que la phase  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  cristallise au dessus de  $1100^\circ\text{C}$  seulement [237], plus récemment Senz *et al.* ont montré qu'il était possible de faire croître du  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  en faisant réagir une couche mince de  $\text{SiO}_2$  sur un monocristal de  $\text{BaTiO}_3$  à  $700^\circ\text{C}$  [228]. D'autres travaux ont quant à eux montré que cette phase secondaire pouvait être formée à  $900^\circ\text{C}$  en couche mince [229, 238]. Ces références laissent donc entrevoir la possibilité de former cette phase secondaire dans le cas du recuit de cristallisation des couches minces de BST70 dopé Cu.

Les dépôts sol-gel des films de BST70 dopé par ajout de Cu ont été effectués par spin-coating avec les mêmes solutions ayant servi à synthétiser les céramiques correspondantes. Ces films ont tous été déposés dans les mêmes conditions expérimentales, suivant le protocole et les paramètres optimisés du chapitre 2.

Dans un premier temps, les propriétés physico-chimiques des films ont été étudiées. La structure, la microstructure et la composition chimique des films ont été contrôlées afin de valider les dépôts. Puis des analyses par XPS ont été réalisées afin d'obtenir des informations importantes sur la structure électronique du matériau et sur le diagramme de bandes des couches, utiles à la compréhension des propriétés électriques des échantillons.

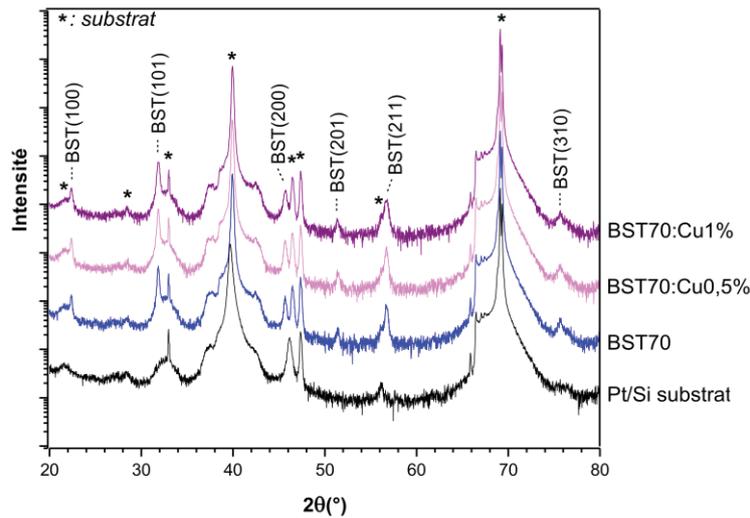
Dans un second temps, les propriétés physiques des couches ont été étudiées. Des mesures diélectriques à basses et hautes fréquences ont été réalisées afin de déterminer la permittivité, les pertes et l'accordabilité des films. Des mesures de courants de fuites ont permis par la suite d'étudier l'influence du dopage Cu sur la conductivité du matériau, et sur les mécanismes gouvernant cette conduction.

#### III.A. Propriétés physico-chimiques

##### III.A.1) Analyses structurales

La structure et la cristallinité des films ont été étudiées par DRX. La Figure 4.9 présente les diffractogrammes des films étudiés. D'après ces résultats, le BST déposé est monophasé pour chaque échantillon, dans la limite de détection de l'appareil. Les films sont polycristallins sans orientation préférentielle. Il est cependant difficile de déterminer dans quelle structure se trouve le matériau. Les intensités de la raie (101) et les paramètres de mailles obtenus sont présentés dans le Tableau 3.1. L'ajout de Cu augmente légèrement dans un premier temps l'intensité du pic pour le 0,5%, puis la diminue pour le 1%, ce qui peut être associé à une baisse de la cristallinité du film. Aucune influence sur le paramètre de maille n'a été relevée,

dans la limite de résolution de l'appareil. Cependant, contrairement aux céramiques, une structure cubique a été obtenue pour tous les taux de dopage, suggérant que les films se trouvent en phase paraélectrique à la température ambiante.



**Figure 4.9 : Diffractogrammes des couches minces de BST70 non dopé, et dopé par ajout de Cu : 0,5% et 1%.**

Taux de dopage	Intensité (101)	a (Å)
Non dopé	1072	3.97(3)
Cu0.5%	1219	3.97(4)
Cu1%	825	3.97(4)

**Tableau 4.1 : Intensité du pic (101) et paramètres de maille des différentes couches de BST70 dopé Cu calculé en structure pseudo cubique.**

### III.A.2) Analyses microstructurales

La microstructure des films de BST70 dopé au Cu a été étudiée par des analyses MEB et AFM, dont les images sont présentées en Figure 4.10. Les images de la surface montrent des grains équiaxes, avec une morphologie similaire pour chaque taux de dopage. Les images de la vue de la tranche des échantillons, découpés par FIB, montrent les mêmes tailles de grains et la même morphologie sphérique dans le volume des couches minces.

La valeur moyenne de la taille des grains a été calculée à partir de profils en ligne AFM d'une cinquantaine de grains. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.2. La taille des grains est augmentée avec l'ajout de Cu, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus sur céramique. Le diamètre moyen passe en effet de 64nm à plus de 80nm, et une augmentation de l'écart type est également observée pour le BST70:Cu1%, synonyme d'une plus forte dispersion de la granulométrie. Cette légère augmentation peut s'expliquer par l'effet fondant du cuivre, observé également dans l'étude sur céramique. La rugosité des couches est quant à elle légèrement augmentée par l'ajout de cuivre, ce qui est lié à l'augmentation de la taille des grains.

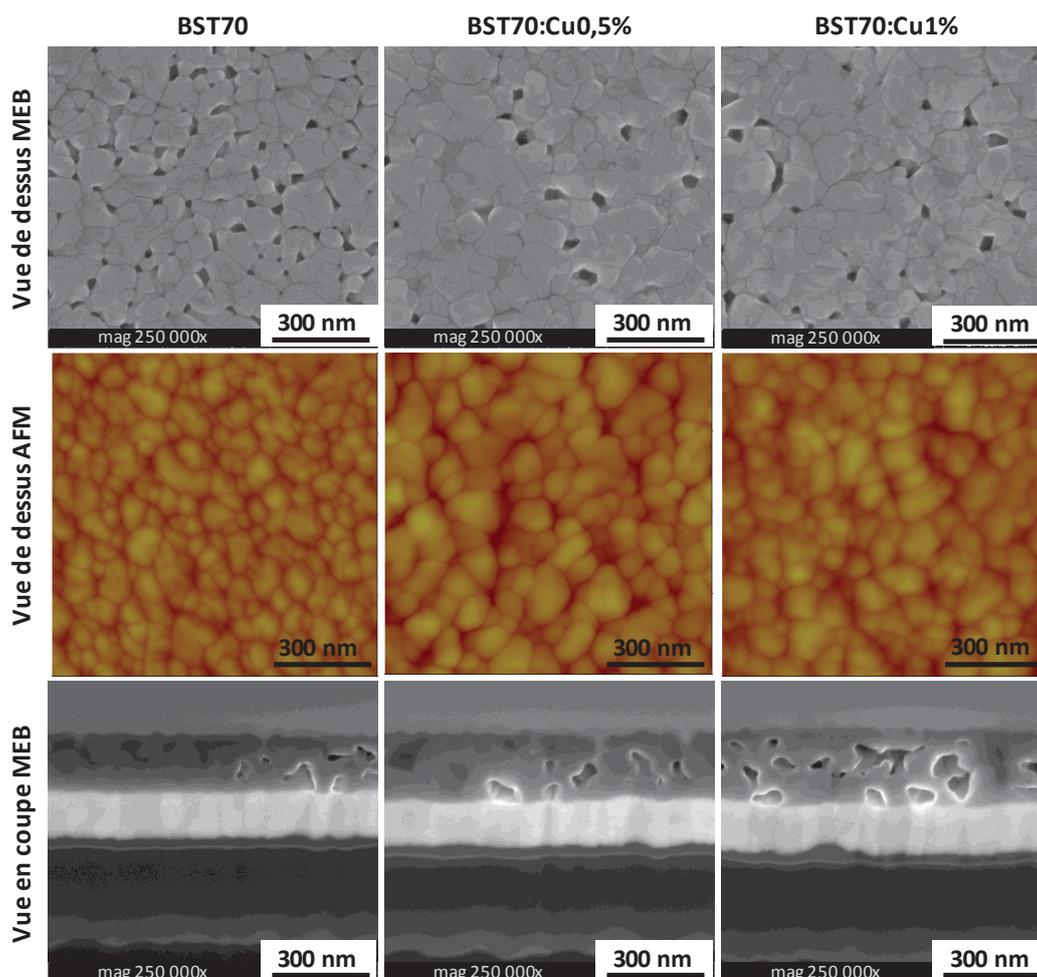


Figure 4.10 : Images de la microstructure des films de BST dopé Cu, obtenues par MEB et AFM pour les vues de dessus, et par coupe FIB et MEB pour les vues de la tranche.

Taux de dopage	Moyenne	Ecart type	Rugosité RMS (nm)
Non dopé	64	28	3,8
Cu0,5%	82	28	5,0
Cu1%	86	39	4,6

Tableau 4.2 : Tableau des valeurs de taille de grain et de rugosité obtenues par AFM pour chaque échantillon.

### III.A.3) Analyses de la composition chimique

La composition chimique des films a été analysée par microsonde de Castaing. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 4.11. Pour chaque élément, 20 points de mesures ont été effectués, à 10kV, 15kV et 20kV. Les résultats obtenus ont ensuite été déconvolués à l'aide d'un logiciel d'analyse, afin d'extraire les concentrations atomiques de la couche de BST uniquement. La stœchiométrie du film non dopé est respectée, mais pour les films dopés Cu une légère sous-stœchiométrie en Sr accompagnée d'un léger excès de Ti sont observés. Ces valeurs peuvent s'expliquer par une erreur de mesure plus élevée en couche mince, due au plus petit volume de matière analysée, la couche étant très fine par rapport à la poire d'interaction électrons/matière. Concernant le taux de Cu, la concentration mesurée suit la

courbe théorique. Pour le BST70:Cu0,5%, la concentration mesurée correspond à la limite de détection de l'appareil, l'incertitude est donc élevée. La mesure dans le cas du BST70:Cu1% semble plus juste.

Malheureusement, le volume de matière analysé d'environ  $1\mu\text{m}^3$  largement supérieur à la taille des grains, et l'incertitude élevée, rendent impossible de savoir par microsonde de Castaing si la phase de  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  a été formée.

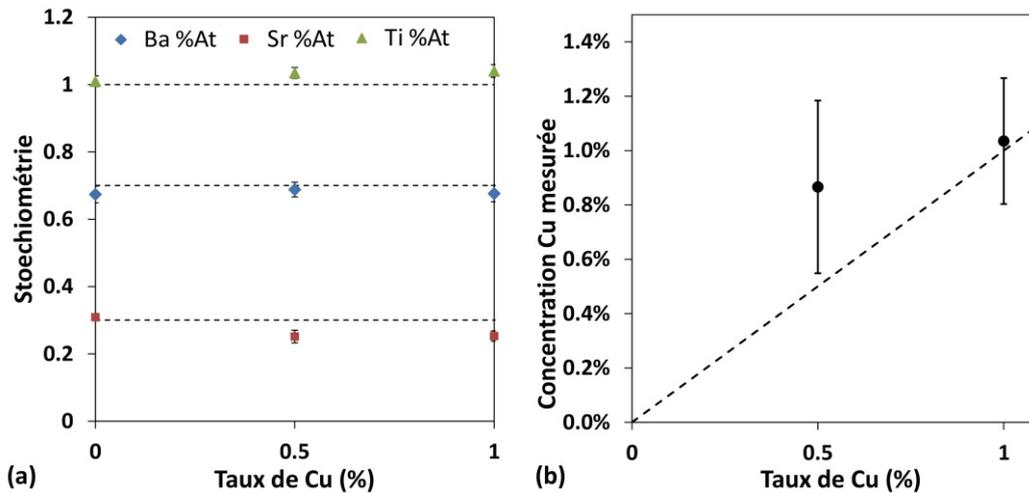


Figure 4.11 : Analyses par microsonde de Castaing de la composition chimique du matériau en fonction du taux de dopage. (a) Evolution de la fraction atomique en Ba, Sr et Ti. (b) Evolution de la concentration en Cu expérimentale en fonction de la concentration théorique.

### III.A.4) Analyses de la structure électronique

Afin d'obtenir des informations sur la structure électronique et sur le diagramme de bandes des échantillons, des analyses XPS ont été réalisées. Ces analyses de surface couplées au décapage à l'argon ont permis d'étudier les propriétés des films sur toute leur épaisseur, de la surface à l'interface avec l'électrode inférieure. Pour chaque échantillon, l'acquisition de l'émission de la bande de valence dans la couche de Pt après décapage a permis de corriger le décalage en énergie de l'acquisition, à l'aide de la position du pic, devant se trouver à 0eV pour le Pt métallique [204].

Le spectre d'émission des niveaux de cœur des éléments en présence dans chaque échantillon est présenté en Figure 4.12. Ces résultats ont été obtenus après la première étape de décapage, soit à une épaisseur d'environ 8nm de la surface, déterminé à partir de l'étalonnage de la vitesse de décapage. Les principaux éléments, baryum, strontium, titane et oxygène ont bien été retrouvés, à des valeurs d'énergie de liaison conformes à celles attendues pour cette composition BST70. La résolution de l'appareil n'a cependant pas permis de détecter le Cu quel que soit le taux de dopage. Aucun effet de la concentration en Cu n'a été observé sur la position ou la forme des pics de Ba  $3d_{5/2}$ , Sr3d et O1s dans la limite de détection de l'appareil. L'ajout de Cu a néanmoins influencé l'émission du Ti  $2p_{3/2}$ .

Comme dans le cas du dopage Mn (Cf. Chapitre 3 §III.A.4), l'ajout de Cu diminue l'épaulement caractéristique de l'émission du Ti<sup>3+</sup>, à 457eV, comme le montre la Figure 4.13. D'après ce graphique, normalisé en intensité, il semble que l'augmentation de la concentration en Cu permet de diminuer la concentration en Ti<sup>3+</sup>.

La Figure 4.14 montre les spectres d'émission de la bande de valence des trois échantillons. La tangente du pic permet d'obtenir la valeur d'énergie du maximum de la bande de valence VBM, et par la suite de positionner le niveau de Fermi dans la bande interdite du diagramme de bandes (Cf Chapitre 3 §III.A.4). Une diminution de l'énergie VBM est observée avec l'augmentation du taux de Cu dans le matériau. Ceci correspond à un abaissement du niveau de Fermi dans la bande interdite, comme le montre la Figure 4.15. En effet, le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction dans le cas du BST non dopé, se rapproche progressivement du centre de la bande interdite avec l'augmentation du taux de Cu. Ce phénomène est étroitement lié à une diminution de niveaux donneurs tels que les Ti<sup>3+</sup>.

Ces analyses XPS attestent donc de l'effet bénéfique du dopage Cu sur les défauts liés aux lacunes d'oxygène, et suggèrent une diminution de la conductivité des films.

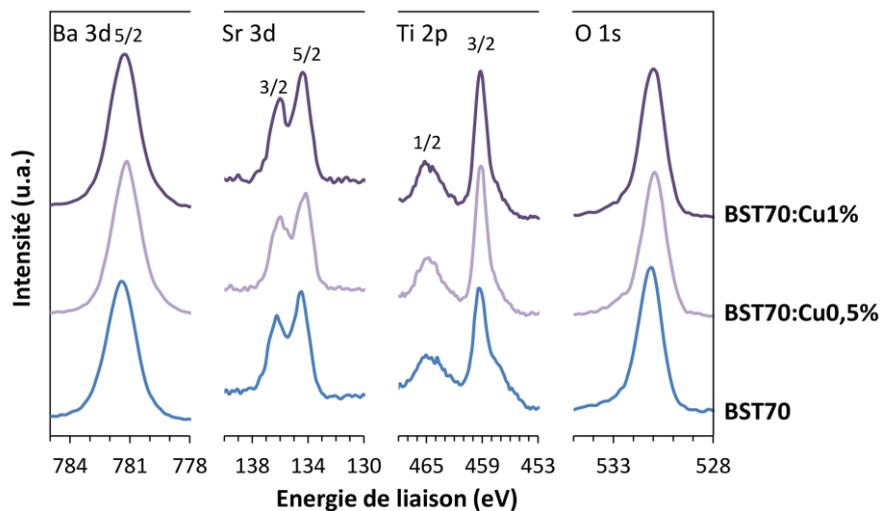


Figure 4.12 : Spectres XPS des niveaux de cœur du BST70, BST70:Cu0,5% et du BST70:Cu1% après la première étape de décapage, correspondant à une épaisseur de 8nm.

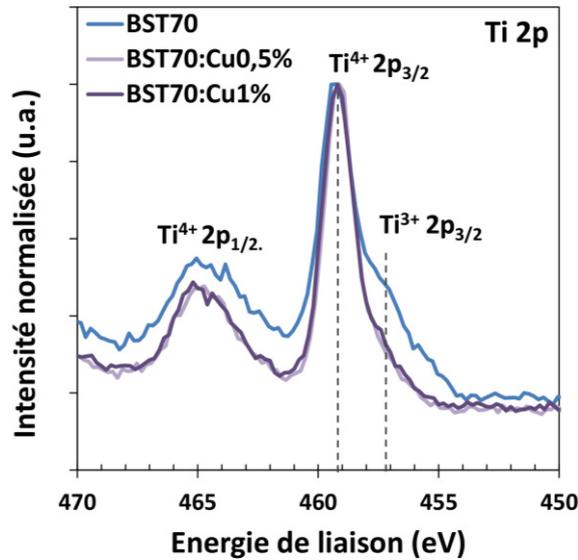


Figure 4.13 : Spectre XPS du niveau Ti 2p normalisé en intensité du BST70, BST70:Cu0,5% et du BST70:Cu1% après la première étape de décapage.

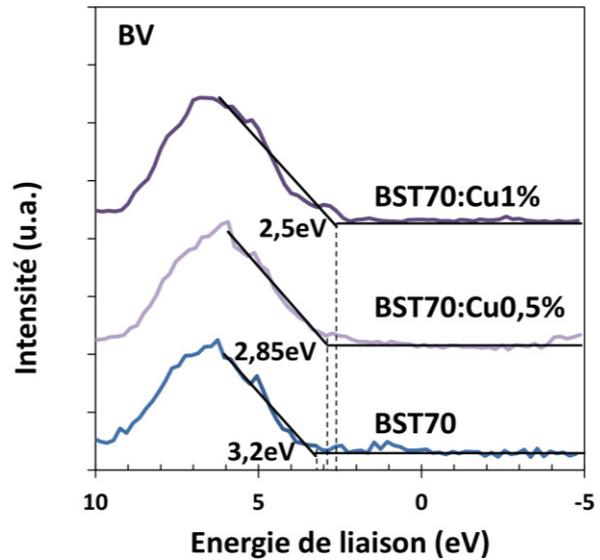


Figure 4.14 : Spectre XPS de la bande de valence du BST70, BST70:Cu0,5% et du BST70:Cu1% après la première étape de décapage.

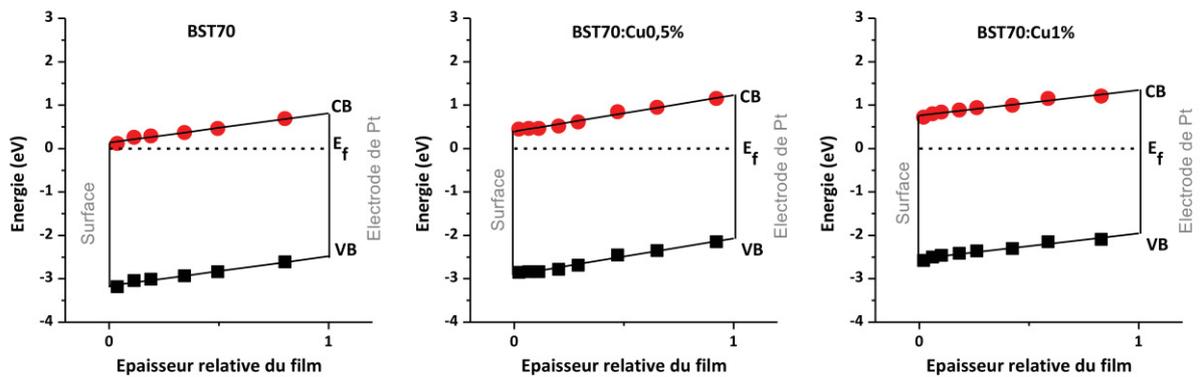


Figure 4.15 : Evolution de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite en fonction de l'épaisseur relative des films de BST70, BST70:Cu0,5% et de BST70:Cu1%. L'épaisseur totale du film correspond à une épaisseur relative de 1. Les carrés noirs correspondent à l'énergie de la bande de valence, mesurées aux différentes étapes de décapage. Les cercles rouges correspondent à l'énergie de la bande de conduction, calculée pour une bande interdite de 3,3eV.

### III.B. Propriétés physiques

#### III.B.1) Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques des différents films ont été étudiées à basses et hautes fréquences. Dans le cas des mesures basses fréquences des structures MIM Pt/BST/Pt ont été utilisées, de nature différente suivant le banc de mesure utilisées (Cf. Chapitre 3 §III.B.1) et dans le cas des mesures hautes fréquences, des structures MIM RF en or ont été employées.

##### ▪ Propriétés diélectriques en fonction de la température

Dans un premier temps, les propriétés diélectriques des condensateurs en fonction de la température ont été étudiées, à basse fréquence, afin de déterminer l'évolution de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la température. En Figure 4.16(a) sur les courbes de permittivité, une transition diffuse de l'état ferroélectrique vers l'état paraélectrique peut être observée pour chaque film étudié. Comme pour les céramiques, l'ajout de cuivre n'a pas d'effet sur la température de transition. La permittivité au maximum du pic est également peu influencée par le dopage. Il est à noter que pour chaque échantillon, la température de transition  $T_m$  est inférieure à la température ambiante, corroborant la structure cubique obtenue avec les analyses DRX.

Concernant les pertes diélectriques, aucune tendance claire ne se dégage avec l'ajout de Cu. Les pertes sont légèrement augmentées dans un premier temps pour le BST70Cu0,5% puis pour le BST70:Cu1% elles retrouvent la même allure que le BST non dopé. Cette augmentation peut être extrinsèque, les structures MIM simples à grande surface d'électrodes utilisées pour la mesure ont en effet présenté des pertes nettement supérieures à celles des condensateurs MIM intégrés à STMicroelectronics dans le chapitre précédent.

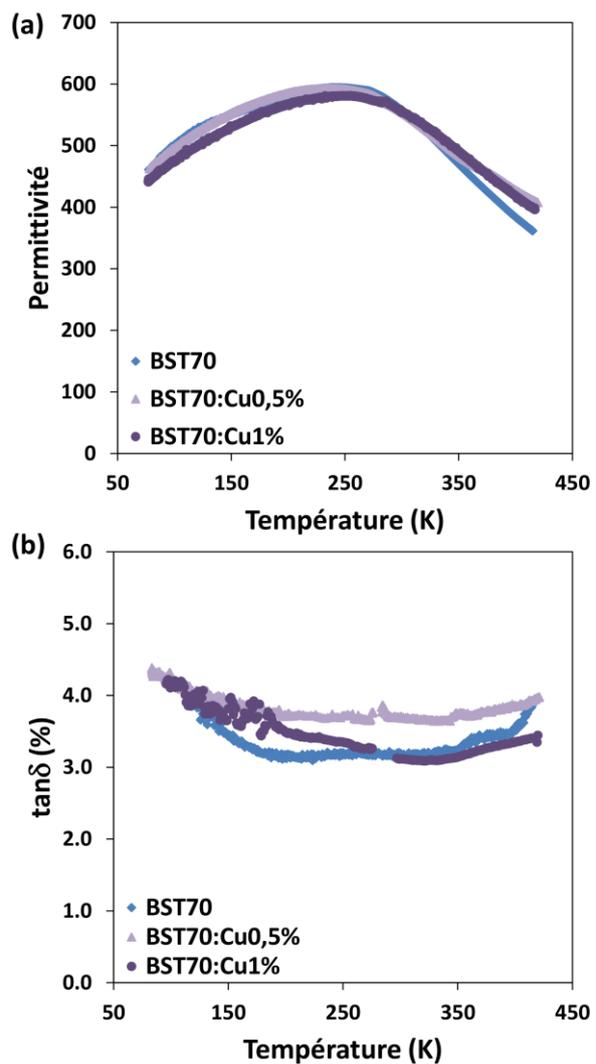


Figure 4.16 : (a) Permittivité et (b) pertes diélectriques des films de BST70 dopé Cu mesurées à 10kHz en fonction de la température.

### ▪ Propriétés diélectriques en fonction du champ électrique

Les propriétés diélectriques basses fréquences mesurées en fonction du champ électrique à 30°C sont présentées en Figure 4.17. A cette température, les échantillons sont en phase paraélectrique. L'ajout de Cu dans le BST entraîne un abaissement global de la courbe de permittivité en fonction du champ électrique. Ce comportement est en bon accord avec l'hypothèse d'un effet composite dû à la présence de la phase secondaire de faible permittivité  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ . Néanmoins, l'accordabilité allant jusqu'à 80% sous 600kV/cm pour le BST70 non dopé n'est quasiment pas affectée par l'ajout de Cu, comme l'atteste la Figure 4.17(c). Ceci peut s'expliquer par le fait que la température de Curie du matériau ne diminue pas avec l'augmentation du taux de dopage, et que le Cu ne se substituant que très peu au Ti, les grains de BST conservent une très bonne accordabilité.

Un effet bénéfique de l'ajout de Cu a été observé sur les pertes diélectriques basses fréquences à 0V comme le montre la Figure 4.17(c) et surtout sur les pertes à fort champ électrique en Figure 4.17(b). Ainsi, une diminution des courants de fuite peut être attendue. Ce comportement des pertes à champ électrique nul et à fort champ électrique pourrait également être attribué à un effet composite avec la phase secondaire  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , qui possède de très faibles pertes diélectriques, de 0,15% à la température ambiante, et une forte résistivité [236].

Ces mesures diélectriques en fonction du champ électrique à basse fréquence ont été comparées aux mesures RF effectuées à 1GHz en Figure 4.18. Comme dans le cas du dopage Mn, une diminution de l'effet extrinsèque à la permittivité basse fréquence peut être observée avec l'augmentation du taux de dopage Cu. Pour le BST70:Cu1%, une très bonne continuité entre les mesures basse et haute fréquence a été obtenue. Cette contribution extrinsèque a été attribuée à la présence de  $\text{Ti}^{3+}$  dans le chapitre précédent. Ce résultat est en bon accord avec les résultats XPS obtenus en Figure 4.13, montrant une diminution de la concentration relative en  $\text{Ti}^{3+}$  avec l'ajout de Cu dans le matériau.

D'un point de vue de l'accordabilité, globalement, celle-ci est légèrement diminuée à 1GHz par rapport à 10kHz, mais l'effet de l'ajout de Cu reste le même : il ne diminue quasiment pas l'accordabilité du matériau (Figure 4.19). Il en va de même pour les pertes diélectriques RF, plus hautes qu'à basse fréquence, mais qui sont également diminuées par l'ajout de Cu. Ainsi, le BST70:Cu1% présente une accordabilité de 73% sous 600kV/cm pour des pertes de 2,1%.

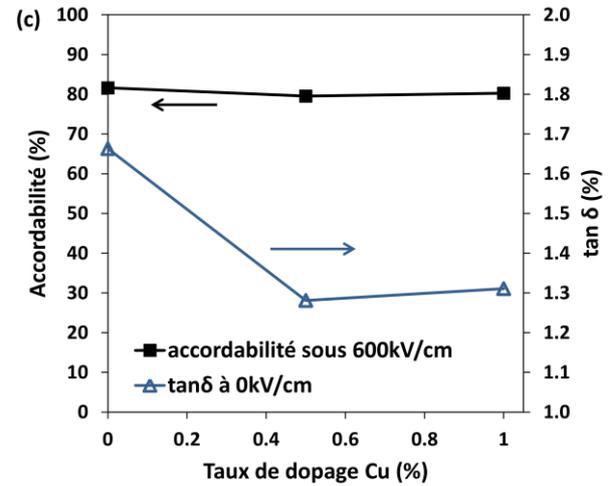
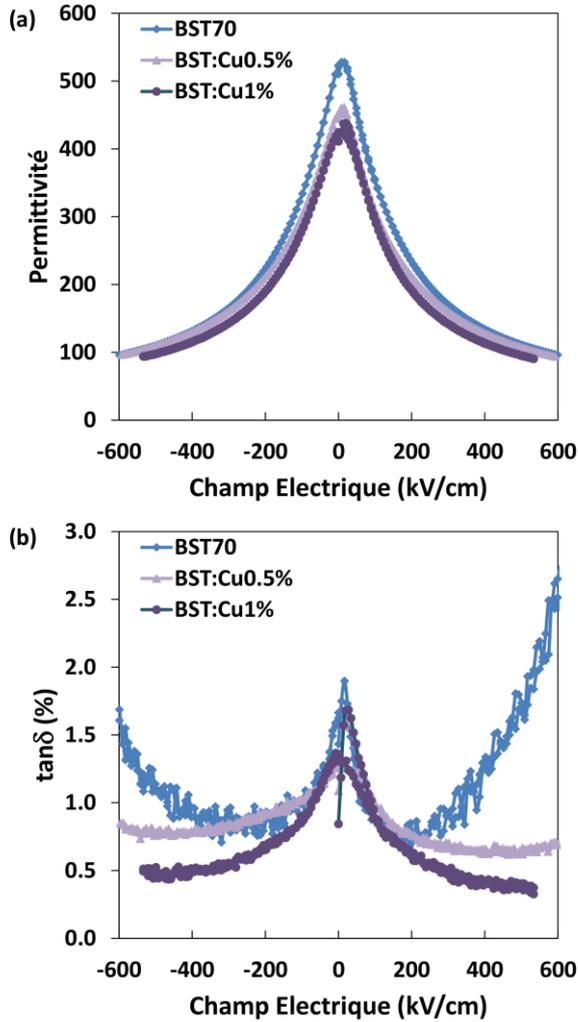


Figure 4.17 : Propriétés diélectriques basse fréquence (10kHz) des films de BST70 dopé Cu mesurées à 30°C. (a) Evolution de la permittivité en fonction du champ électrique. (b) Evolution des pertes diélectriques en fonction du champ électrique. (c) Evolution de l'accordabilité sous 600kV/cm et des pertes diélectriques à champ nul en fonction du taux de dopage Cu.

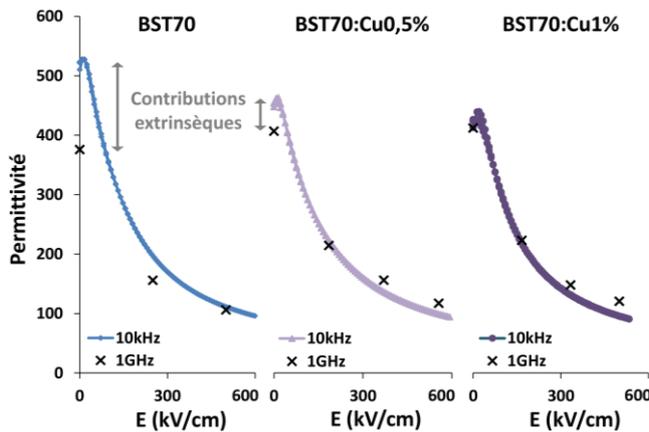


Figure 4.18 : Comparaison de la permittivité mesurée à basse et haute fréquence (respectivement 10kHz et 1GHz) sur le BST70 non dopé, et dopé Cu à 0,5% et 1%. L'échelle verticale est la même pour chaque taux de dopage.

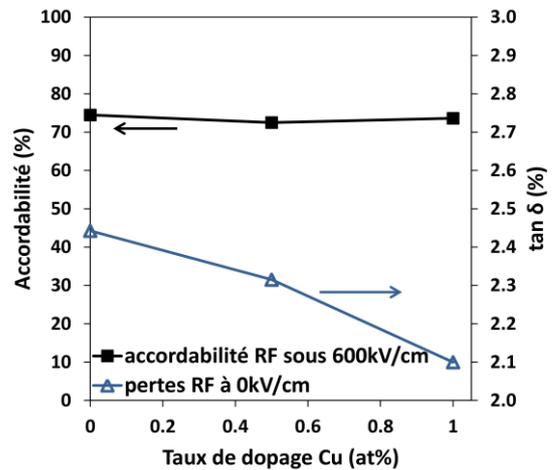


Figure 4.19 : Evolution de l'accordabilité mesurée à 1GHz sous 600kV/cm et des pertes diélectriques mesurées à 0,2GHz à champ nul, en fonction du taux de dopage Cu.

### III.B.2) Propriétés électriques

Une étude complète des propriétés électriques des films de BST70 dopé Cu a été réalisée, en mesurant dans un premier temps l'évolution temporelle des courants de fuite, et dans un deuxième temps l'évolution des courants de fuite en fonction du champ électrique. Ces mesures ont permis par la suite d'étudier les mécanismes de conduction afin de comprendre comment la propagation du courant est gouvernée dans les films.

#### ▪ Evolution temporelle des courants de fuite

L'évolution temporelle des courants de fuite a été réalisée en soumettant les échantillons à un champ électrique constant de  $750\text{kV/cm}$  à différentes températures, de  $85^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$ . La mesure a été effectuée de deux façons, en appliquant la tension sur l'électrode supérieure et avec l'électrode inférieure à la masse, et inversement en appliquant la tension à l'électrode inférieure et avec l'électrode supérieure à la masse. Pour chaque sens d'application du champ et chaque température, la mesure a été réalisée sur cinq condensateurs différents.

Les résultats obtenus pour une tension appliquée à l'électrode supérieure des condensateurs, sont présentés en Figure 4.20. Les différents phénomènes physiques caractéristiques, déjà présentés pour le BST70 non dopé au chapitre précédent, se retrouvent également, notamment le courant de fuite réel pour les plus basses températures, et la dégradation de la résistance, accentuée lorsque la température augmente. Pour ce sens d'application du champ électrique, l'ajout de Cu dans le matériau semble très peu influencer ces phénomènes physiques, la forme des courbes restant inchangée. Le dopage a, comme escompté, pour effet d'abaisser les courbes vers les basses valeurs de densité de courant, ce qui correspond à une diminution globale du courant de fuite réel.

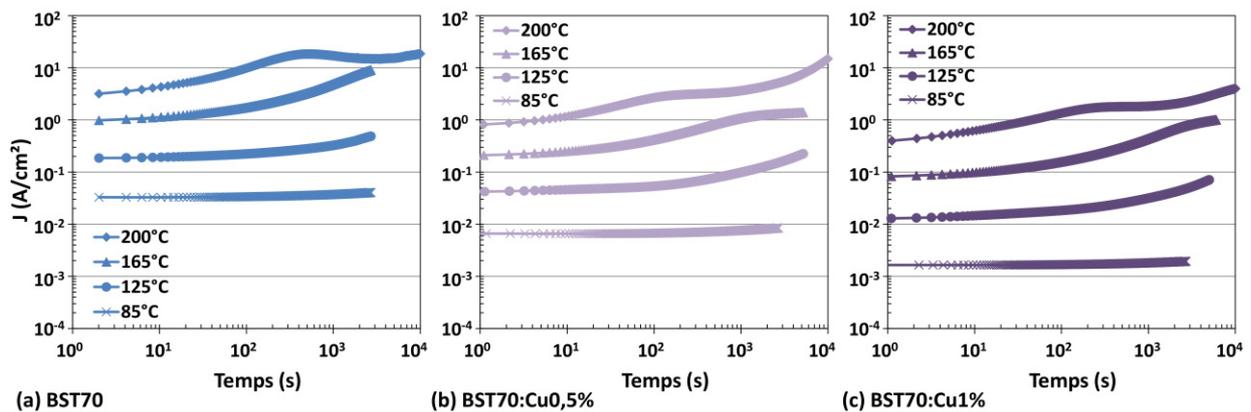
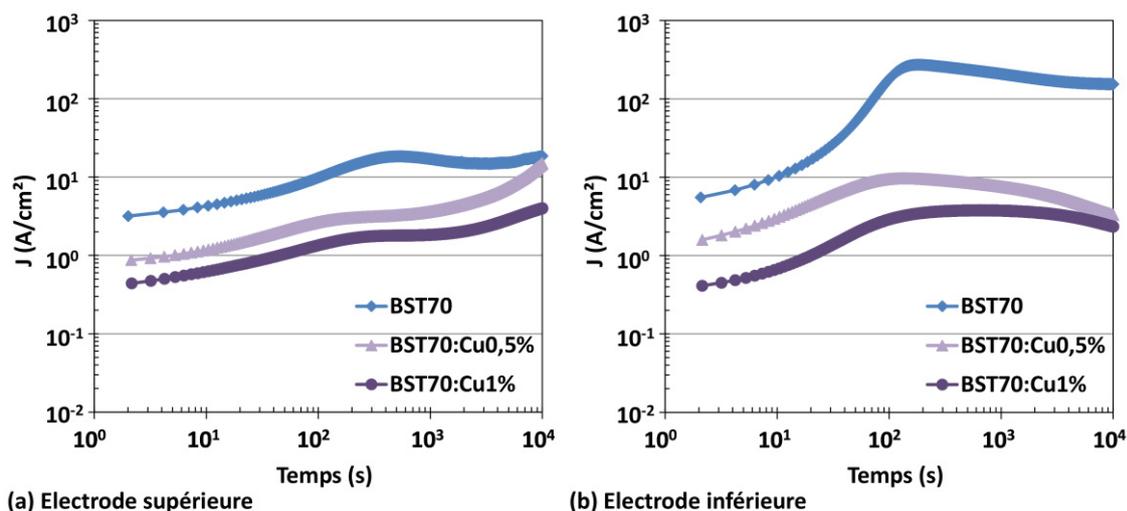


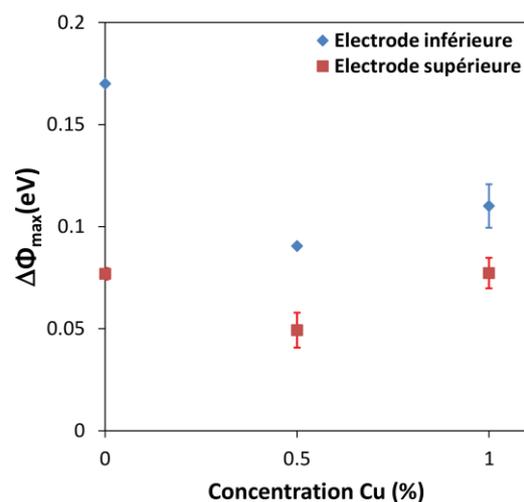
Figure 4.20 : Evolution temporelle de la densité de courant de fuite des condensateurs soumis à un champ électrique de  $750\text{kV/cm}$  à différentes températures, de  $85^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$ . La tension a été appliquée à l'électrode supérieure. (a)BST70, (b) BST70:Cu0,5%, (c) BST70:Cu1%.



**Figure 4.21 : Evolution temporelle de la densité de courant de fuite du BST70 non dopé et dopé Cu, soumis à un champ électrique de 750kV/cm à 200°C. (a) La tension est appliquée à l'électrode supérieure, (b) la tension est appliquée à l'électrode inférieure.**

Le dopage Cu a cependant un effet sur la dégradation de la résistance lorsque la tension est appliquée sur l'électrode inférieure, comme le montre la Figure 4.21(b). Ce phénomène de dégradation de la résistance, qui correspond à un abaissement de la barrière énergétique entre le film et la cathode, dû à la migration de lacunes d'oxygènes ou des charges associées, semble être atténué par l'ajout de Cu. Afin de décrire quantitativement cet effet, l'abaissement maximum  $\Delta\Phi_{max}$  a été calculé suivant la méthode présentée au chapitre 3 §III.B.2), lorsque la tension est appliquée à l'électrode supérieure et à l'électrode inférieure.

Les résultats obtenus sont présentés en Figure 4.22. La forte asymétrie observée pour le BST70 non dopé, où l'abaissement  $\Delta\Phi_{max}$  varie d'un facteur 2 entre les deux électrodes, est diminuée par l'ajout de Cu dans le matériau. Cependant, contrairement au cas du dopage Mn, le phénomène de dégradation de la résistance ne devient pas complètement symétrique avec le Cu, pour les concentrations étudiées. Ce résultat suggère que les interfaces ont toujours une influence importante sur les courants de fuite des condensateurs de BST70 dopé Cu. Cette hypothèse pourrait être confirmée en étudiant les mécanismes de conduction dans les différents films à l'aide de mesures I(V).



**Figure 4.22 : Evolution de l'abaissement de la hauteur de barrière à l'interface avec la cathode, lorsque la tension est appliquée sur l'électrode supérieure ou inférieure.**

### ▪ Evolution des courants de fuite en fonction du champ électrique

La mesure de l'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique a été effectuée suivant le protocole établi au chapitre 2 (Cf. Chapitre 2III.B.1). Afin d'éviter de perturber la mesure I(V) par d'éventuels courants de relaxation et de mesurer les courants de fuites réels, les condensateurs ont au préalable été stressés sous 700kV/cm à 85°C pendant 100s. Les plaquettes ont ensuite été trempées par contact avec une plaque de marbre à la température ambiante pour figer le matériau dans cet état contraint. L'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique a ensuite été mesurée sur chaque condensateur à différentes températures de 30°C à 200°C. Pour chaque échantillon, un comportement symétrique a été obtenu, que la tension soit appliquée sur l'électrode supérieure ou inférieure. Ainsi tous les résultats présentés par la suite sont représentatifs des deux cas.

La Figure 4.23 présente les résultats obtenus pour les trois échantillons. Dans les trois cas, une forte dépendance du courant de fuite avec la température est observée, et aucune perturbation due à la relaxation du courant ou à la dégradation de la résistance n'a eu lieu. L'ajout de Cu permet de diminuer les courants de fuite, comme attendu : à 30°C sous 600kV/cm, la densité de courant de  $1,3 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  pour le non dopé est diminuée jusqu'à  $4,3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  pour le BST70:Cu1%. La conformité des mesures de courants en fonction du champ électrique, pour différentes températures, va permettre d'étudier les mécanismes de conduction de ces films.

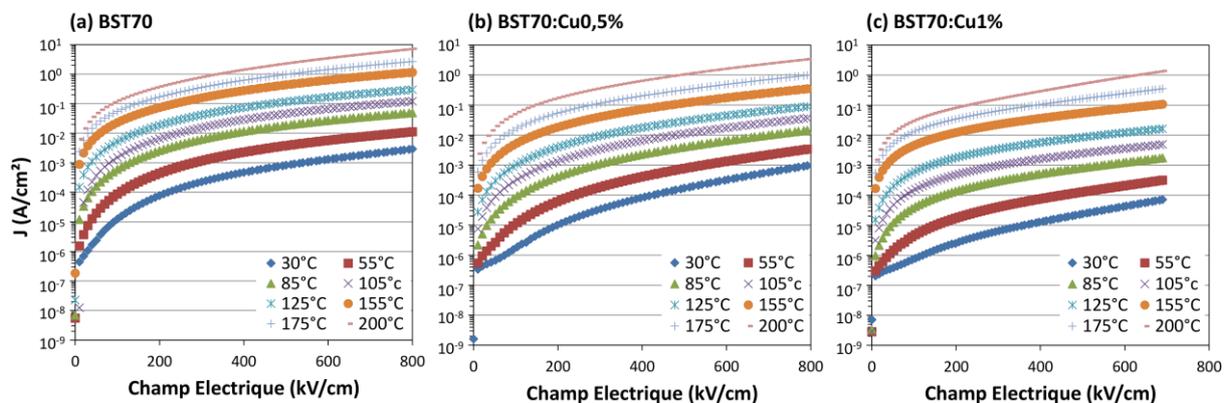


Figure 4.23 : Evolution de la densité de courant en fonction du champ électrique pour les différents taux de dopage, mesurée à différentes températures. La tension est appliquée à l'électrode supérieure. (a) BST70 non dopé, (b) BST70:Cu0,5%, (c) BST70:Cu1%.

### ▪ Influence du dopage Cu sur les mécanismes de conduction

Dans le chapitre précédent, une étude complète des mécanismes de conduction a montré que, dans le cas du BST et d'après la forte dépendance en température des mesures de courant en fonction du champ électrique, deux modèles sont susceptibles de décrire l'évolution de la conduction dans les films étudiés : le mécanisme de Schottky et celui de Poole Frenkel. En comparant la valeur d'indice de réfraction du BST70 non dopé déterminé par ellipsométrie avec les valeurs extraites des modélisations, il a été conclu que, pour cette

couche mince, la conduction est gouvernée par l'interface avec les électrodes et peut être décrite par le modèle de Schottky.

Cette section s'intéresse à l'effet de l'ajout de Cu sur le mode de conduction du matériau. La simulation des courbes  $J-V$  à partir des modèles de Schottky et de Poole Frenkel du BST70:Cu0.5% et du BST70:Cu1% et les courbes expérimentales correspondantes sont présentées en Figure 4.24. Dans les deux cas, le modèle permet de correctement décrire les courbes expérimentales pour des tensions supérieures à 5V. Comme pour le BST70 non dopé, il est donc difficile de déterminer quel mécanisme est dominant uniquement à partir de ces graphiques. Il est donc nécessaire de considérer les grandeurs physiques extraites des ajustements, et particulièrement l'indice de réfraction  $n$ .

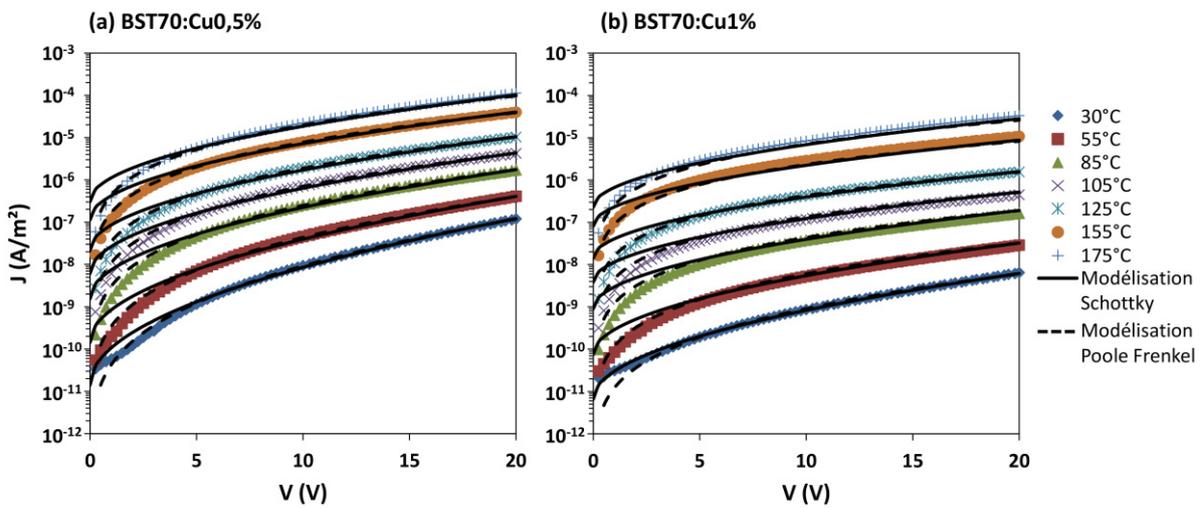


Figure 4.24 : Modélisation de l'évolution de la densité de courant en fonction de la tension avec les modèles de Schottky et de Poole Frenkel. (a) BST70:Cu0,5% (b) BST70:Cu1%.

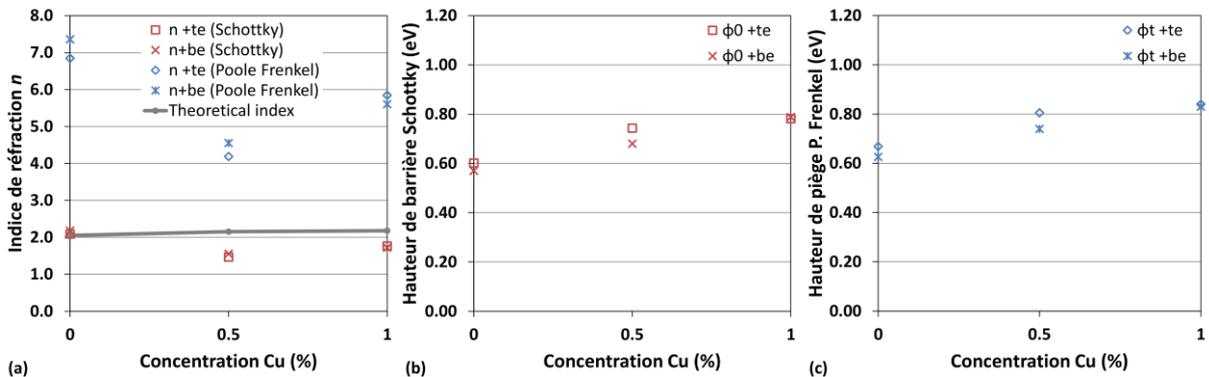


Figure 4.25 : Evolution des paramètres physiques extraits des modèles de Schottky et de Poole Frenkel en fonction du taux de dopage Cu, de 0 à 1%. (a) Indice de réfraction (l'indice mesuré par ellipsométrie est tracé avec une ligne pour guider les yeux). (b) Hauteur de barrière à l'interface  $\Phi_0$  extraite du modèle de Schottky. (c) Hauteur de piège  $\Phi_t$  extraite du modèle de Poole Frenkel.

La Figure 4.25 présente l'évolution de ces paramètres extraits des modélisations en fonction de la concentration en Cu : l'indice de réfraction comparé à l'indice expérimental, la hauteur de barrière à l'interface par le modèle de Schottky, et la hauteur énergétique des pièges par le modèle de Poole Frenkel. L'indice  $n$  mesuré par ellipsométrie augmente légèrement avec l'ajout de Cu, ce qui pourrait être dû à la présence de la phase secondaire  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_4$ . Cet indice expérimental comparé aux valeurs de  $n$  extraites des ajustements montre que l'indice issu du modèle de Schottky est légèrement inférieur, mais beaucoup plus proche de cet indice mesuré par ellipsométrie que celui issu de Poole Frenkel, pour les deux échantillons dopé Cu. Il semble donc que dans le cas de l'ajout de Cu dans le matériau, la conduction soit majoritairement gouvernée par l'injection thermoionique à l'interface, décrite par le modèle de Schottky. D'après la Figure 4.25(b), la valeur de la hauteur de barrière à l'interface avec l'électrode est augmentée progressivement avec l'ajout de Cu, expliquant la diminution des courants de fuite observée. Ce résultat est en bon accord avec l'abaissement du niveau de Fermi dans la bande interdite observé sur le diagramme de bandes XPS de la Figure 4.15.

L'indice de réfraction extrait du modèle Schottky ne concordant néanmoins pas exactement avec l'indice expérimental, une légère contribution de la conduction par le volume, décrite par le modèle de Poole Frenkel peut néanmoins être attendue. D'après l'étude céramique, une très faible concentration de Cu vient substituer le Ti en site B de la perovskite, pouvant induire des niveaux accepteurs localisés dans la bande interdite. Ces niveaux d'énergie peuvent piéger les électrons à l'image du dopage Mn, et pourraient donc contribuer à gouverner la conduction dans les films.

## IV. Conclusion

Dans le présent chapitre, une étude de l'effet du dopage en ajout de Cu du BST70 a été menée. Dans un premier temps, des céramiques ont été synthétisées par voie sol-gel, afin d'étudier les propriétés du matériau sous forme massive. Des analyses physico-chimiques ont ainsi pu montrer que le dopage a eu un effet fondant sur le matériau lors du frittage, entraînant une légère augmentation de la taille des grains. Pour les faibles concentrations en Cu, le dopant semble s'insérer dans la maille de BST en substitution du Ti. Cependant, une limite de solubilité très faible a été obtenue, inférieure à 0,5% de Cu. Pour les concentrations supérieures, le dopage entraîne la formation d'une phase secondaire de  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  enrichi en Cu aux joints triples. En effet, l'excès de Ti libéré lors de la substitution par le Cu, va réagir avec le BST pour former cette phase aux joints de grains. L'étude des propriétés diélectriques a montré que l'ajout de Cu n'avait aucun effet sur la température de Curie, corroborant le fait que le Cu se concentre majoritairement dans la phase secondaire. D'après la littérature, cette phase présente de très faibles pertes et une grande résistivité, associées à une permittivité de l'ordre de 60. Un effet composite a permis d'améliorer considérablement les performances du matériau, en diminuant légèrement les pertes diélectriques à  $T_c$ , les pertes de conduction à haute température tout en gardant une forte permittivité à la température de Curie.

Des couches minces de BST70 dopé Cu ont ensuite été déposées avec les mêmes solutions sol-gel. Après la validation des dépôts à travers l'étude de la structure, de la microstructure et de la composition chimique, une étude par XPS a permis de montrer l'effet du dopage Cu sur la structure électronique et sur le diagramme de bandes du matériau. Une diminution de la concentration en défaut  $\text{Ti}^{3+}$  ainsi qu'un abaissement du niveau de Fermi dans la bande interdite ont pu être mis en évidence, lorsque la concentration en Cu augmente. Cependant, la résolution des analyses physico-chimiques employées n'a pas permis de mettre en avant la présence de  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  aux joints de grains à l'échelle des couches minces. Une étude bibliographique a néanmoins montré que la cristallisation de cette phase secondaire était possible dans la gamme de température de recuit employée. Les propriétés physiques du matériau ont ensuite pu être étudiées à travers des mesures diélectriques à basse et haute fréquence, et des mesures de courants de fuite en fonction du temps et en fonction du champ électrique. Les pertes diélectriques basses et hautes fréquences ainsi que les courants de fuite ont pu être diminués tout en conservant une forte accordabilité. L'étude des mécanismes de conduction a ensuite montré que le dopage n'entraîne pas une grande modification du mode de conduction : les courants de fuite restent principalement gouvernés par l'interface avec les électrodes, d'après le modèle de Schottky.

L'effet escompté par le dopage en ajout de Cu, qui était de conserver une forte accordabilité tout en diminuant la conductivité des films a donc bien été réalisé. Toutefois, les courants de fuite et de pertes diélectriques restent plus élevés que ceux obtenus lors du dopage Mn. Une solution pour respecter le cahier des charges pourrait donc être trouvée, en étudiant l'effet du codopage Cu/Mn, pour combiner la forte diminution des pertes et des courants de fuites du dopage Mn avec le maintien d'une forte accordabilité apporté par le dopage Cu.



# Chapitre 5 – Etude du codopage Mn et Cu du $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ en couche mince

<b>I. Introduction</b> .....	<b>146</b>
<b>II. Etude du codopage homogène et hétérogène</b> .....	<b>147</b>
II.A. Dépôt de couches minces homogènes et hétérogènes .....	147
II.B. Propriétés physico-chimiques .....	149
II.C. Propriétés physiques .....	151
<b>III. Discussion et perspectives</b> .....	<b>156</b>
<b>IV. Conclusion</b> .....	<b>158</b>

## I. Introduction

Le principal frein technologique des condensateurs à base de titanate de baryum et strontium, est la grande difficulté à réduire suffisamment les courants de fuite et les pertes diélectriques du matériau sans affecter l'accordabilité. Les deux précédents chapitres illustrent bien ce problème, comme le résume la Figure 5.1. Sur ces graphiques, l'accordabilité radiofréquence est tracée en fonction de la densité de courant, obtenues toutes deux pour un champ de 600kV/cm. Il est donc possible de visualiser graphiquement l'écart aux valeurs d'accordabilité et de courant de fuite attendues dans le cahier des charges. Les pertes diélectriques mesurées à hautes fréquences sont également annotées sur le graphique. Le dopage Mn en substitution du Ti permet de diminuer considérablement la conduction et les pertes diélectriques haute fréquence, au détriment de l'accordabilité. A l'inverse, le dopage Cu en addition permet de maintenir une forte accordabilité sans réduire suffisamment les courants de fuite et les pertes diélectriques. Serait-il donc possible de conjuguer les avantages de ces deux dopants en codopant le matériau avec du Cu et du Mn? C'est cette problématique que ce dernier chapitre s'attache à étudier à travers l'étude du codopage homogène et inhomogène du BST70 sous forme de couche mince.

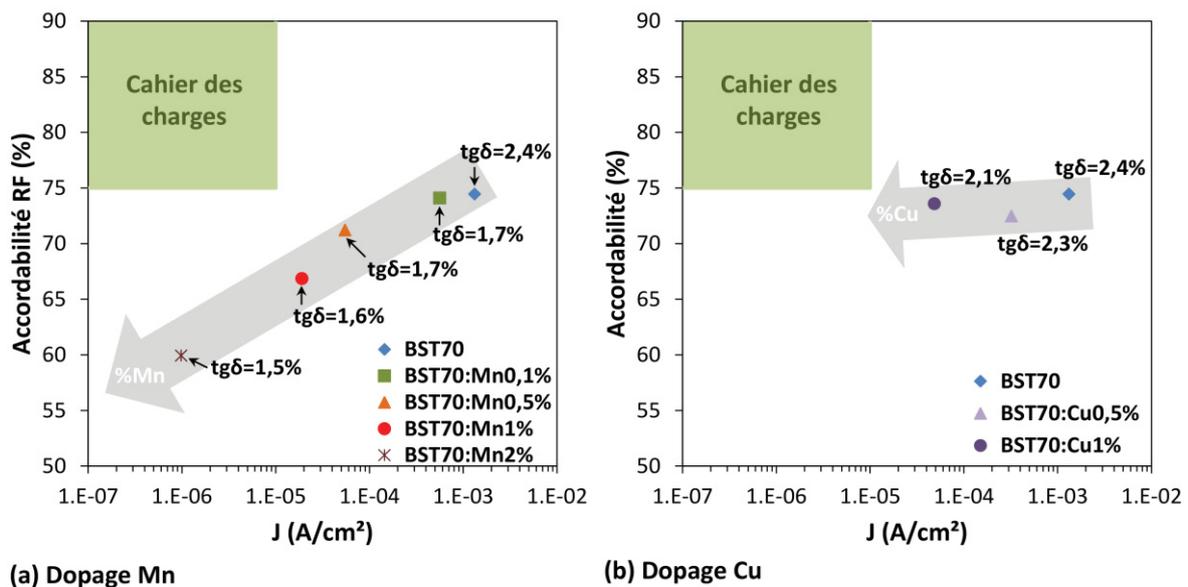


Figure 5.1 : Evolution de l'accordabilité mesurée à 1GHz sous 600kV/cm en fonction du courant de fuite mesuré à 600kV/cm pour différents taux de dopage Mn ou Cu. Les pertes diélectriques mesurées à 0,2GHz sont annotées pour chaque point.

## II. Etude du codopage homogène et hétérogène

Afin de répondre à la problématique du chapitre, il est nécessaire de revenir sur l'origine des mécanismes gouvernant la conduction, ceux diminuant l'accordabilité du matériau et ceux diminuant les pertes. En effet, l'étude approfondie du dopage accepteur Mn a permis de comprendre que c'est la modification du mode de conduction, passant d'un régime contrôlé par l'interface avec l'électrode vers un régime contrôlé par le volume de la couche, qui permet de diminuer fortement les courants de fuite. La substitution du Ti par le Mn, ion aliovalent, permet de compenser les charges libres et ainsi de réduire les pertes diélectriques du matériau. Cependant, cette même substitution, en rompant l'ordre à longue distance des dipôles, décale la température de Curie, et diminue la permittivité du matériau et sa non linéarité (Cf. Chapitre 3).

Dans le cas du dopage Cu en addition, le mode de conduction reste gouverné par les interfaces avec les électrodes, ce qui ne permet pas de diminuer assez fortement la conduction. La diminution des pertes diélectriques est également nettement inférieure, elle serait due à la présence d'une phase secondaire à faibles pertes, créant ainsi un effet composite. Cependant, la température de Curie restant identique au matériau non dopé, et le Cu ne substituant que très peu le Ti, l'accordabilité reste élevée (Cf. Chapitre 4).

Afin de combiner les effets bénéfiques de ces deux dopants, la solution envisagée est de les répartir dans le volume du film de BST de manière hétérogène. En effet, les résultats des deux chapitres précédents suggèrent que :

- La diminution des courants de fuite optimale pourrait être apportée par une conduction gouvernée par le volume de la couche induite par le dopage Mn.
- L'accordabilité du matériau pourrait être conservée en maintenant la température de Curie proche de celle du matériau non dopé et en ayant un très faible taux de substitution du Ti, dans le cas du dopage Cu.
- La diminution des pertes diélectriques pourrait être atteinte en substituant le Ti par du Mn

La substitution du Ti par le Mn est donc à la fois responsable de l'abaissement des pertes du matériau et de l'accordabilité, si le dopage est réalisé dans tout le volume de la couche. L'idée en codopant de manière hétérogène, est donc de conserver des zones où le Ti reste non substitué pour maintenir une forte accordabilité.

### II.A. Dépôt de couches minces homogènes et hétérogènes

Différentes architectures de film ont été étudiées pour codoper les films de manière hétérogène. D'après les arguments cités plus haut, il est nécessaire d'avoir un dopage Mn en substitution du Ti au niveau des interfaces avec les électrodes pour parvenir à un mécanisme de conduction contrôlé par le volume, et pour diminuer les pertes du matériau. Pour éviter la chute de l'accordabilité, une partie du volume de la couche doit ne pas présenter de substitution du Ti. Une architecture possédant cette configuration a donc été réalisée, et pour vérifier cette théorie, des contre-exemples ont également été étudiés : un échantillon codopé de manière

homogène dans tout le volume de la couche, et un échantillon codopé de manière hétérogène mais ne comportant pas de dopage Mn au niveau des interfaces.

Les concentrations en Mn et Cu utilisées pour cette étude ont dû être déterminées. Dans le cas du Cu, le meilleur taux de dopage étudié est assurément le Cu1%, comme le montre bien la Figure 5.1. Il correspond au point le plus proche des spécifications du cahier des charges. Dans le cas du Mn, le choix, plus difficile, s'est orienté vers le BST70:Mn0,5%, qui confère une meilleure accordabilité que le BST70:Mn1%, malgré des courants de fuites légèrement plus élevés. En effet, dans l'étude des mécanismes de conduction du chapitre 3, les indices de réfraction extraits des modélisations ont montré pour le BST70:Mn0,5% que les courants de fuite sont déjà majoritairement gouvernés par le volume pour cette concentration (Cf. Chapitre 3 III.B.2). De plus, la température de Curie du BST70:Mn0,5% n'avait pas été affectée par rapport au non dopé, à la fois en céramiques comme en couches minces.

Tous les films ont été déposés par spin coating, dans les conditions expérimentales (pyrolyses et recuit de cristallisation) optimisées au chapitre 2. Chaque film est constitué à la base de trois monocouches, ayant chacune été pyrolysées. Un recuit de cristallisation est ensuite opéré à 800°C. Trois architectures de dépôt ont été réalisées, comme le montre la Figure 5.2.

- Un film de BST70 codopé Cu1% et Mn0,5% a été déposé à partir d'une solution sol-gel de composition  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}Ti_{0,995}Mn_{0,005}O_3:Cu_{0,01}$ . Trois monocouches de même composition ont donc été déposées de cette solution avant d'être cristallisées à haute température. Ce film est donc codopé de manière homogène sur toute l'épaisseur du film comme le montre la Figure 5.2(a). Par la suite, cet échantillon sera appelé MnCu par commodité.
- Un premier film de BST70 codopé de manière hétérogène a été réalisé. Une première monocouche de  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3:Cu_{0,01}$  (BST70:Cu1%) a été déposée, suivie d'une monocouche de  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}Ti_{0,995}Mn_{0,005}O_3$  (BST70:Mn0,5%), puis à nouveau d'une monocouche de BST70:Cu1%. Cette architecture, appelée par la suite Cu/Mn/Cu est schématisée en Figure 5.2(b). L'objectif d'une telle architecture est d'étudier l'effet d'une répartition volumique hétérogène des dopants, avec un dopage Cu à l'interface, et Mn au centre du film.
- Un second film de codopage hétérogène a été opéré, avec cette fois une alternance de trois monocouches de BST70:Mn0,5%/BST70:Cu1%/BST70:Mn0,5%, comme le montre la Figure 5.2(c). Cet empilement appelé ensuite Mn/Cu/Mn a pour but d'étudier l'influence du dopage Mn seul au niveau des interfaces, couplé avec le dopage Cu au milieu du film, sur les propriétés des condensateurs.

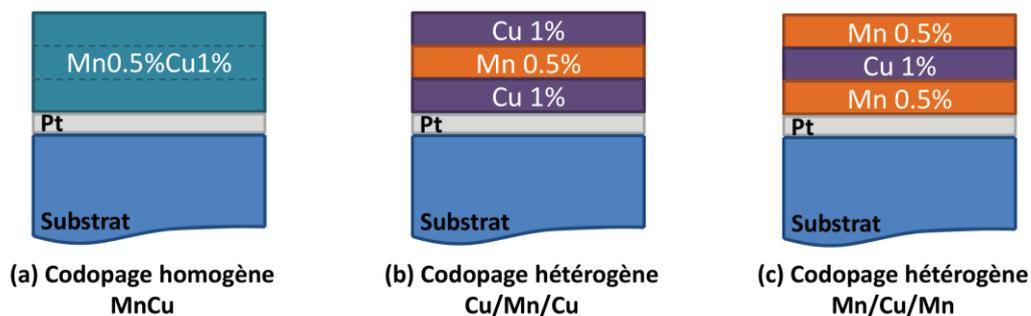


Figure 5.2 : Schéma des différents types d'architecture de BST70 codopé Mn et Cu (a) Codopage homogène Mn et Cu (b) Codopage hétérogène Cu/Mn/Cu (c) Codopage hétérogène Mn/Cu/Mn.

## II.B. Propriétés physico-chimiques

Afin de valider la qualité des dépôts, les propriétés physico-chimiques des trois films ont été étudiées, au travers d'analyses structurales par DRX et d'analyses microstructurales au MEB et à l'AFM.

### II.B.1) Analyses structurales

La structure et la cristallinité des films ont été étudiées par DRX. Les diffractogrammes des films de BST70 codopé sont présentés en Figure 5.3. D'après ces résultats, le BST déposé est monophasé pour chaque échantillon, dans la limite de détection de l'appareil. Les films sont polycristallins sans orientation préférentielle. Les intensités de la raie (101) et les paramètres de mailles obtenus sont présentés dans le Tableau 3.1. Dans le cas du codopage homogène, une intensité plus faible a été mesurée indiquant une moins bonne cristallisation du film. L'intensité est ensuite augmentée pour le Mn/Cu/Mn, puis à nouveau pour le Cu/Mn/Cu. L'augmentation du volume de couche dopé Mn semble donc diminuer la cristallinité des films. Ce comportement pourrait en effet être relié à la diminution de la cinétique de frittage observée avec l'augmentation de la concentration en Mn dans les céramiques du chapitre 3.

Pour chaque échantillon, un paramètre de maille similaire a été obtenu, d'environ 3,97Å. Une structure cubique a été obtenue pour les trois cas, suggérant que les films se trouvent en phase paraélectrique à la température ambiante.

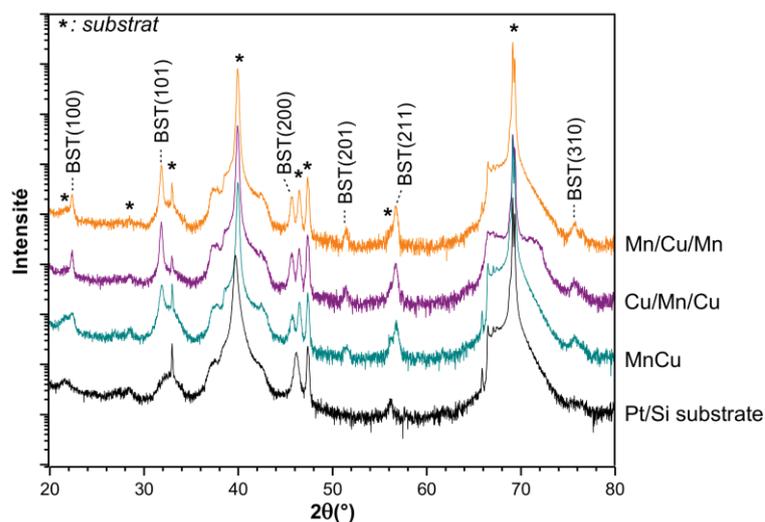


Figure 5.3 : Diffractogrammes des couches minces BST70 codopé Mn et Cu homogène et hétérogène.

Codopage	Intensité (101)	a (Å)
Homogène Mn&Cu	783	3.97(0)
Cu/Mn/Cu	1057	3.97(3)
Mn/Cu/Mn	991	3.97(4)

Tableau 5.1 : Intensité du pic (101) et paramètres de maille des différentes couches de BST70 codopé Mn et Cu, de manière homogène et hétérogène.

## II.B.2) Analyses microstructurales

Des analyses microstructurales ont été réalisées par MEB et AFM sur les trois échantillons de BST70 codopé. Les images obtenues sont présentées en Figure 5.4. Les vues de la surface montrent des grains équiaxes, une morphologie similaire peut être observée avec les deux techniques d'analyse, pour chaque cas de codopage. Les images de la vue en tranche des échantillons, découpés par FIB, montrent la même taille et la même morphologie sphérique dans le volume, que sur la surface des couches minces. Aucune hétérogénéité de la microstructure n'est observée suivant l'épaisseur dans le cas du Cu/Mn/Cu et du Mn/Cu/Mn.

Une taille de grain relativement faible peut être observée pour le codopage homogène. La taille des grains augmente ensuite pour le Mn/Cu/Mn, puis à nouveau pour le Cu/Mn/Cu. La diminution du volume de couche dopé Mn permettrait donc d'augmenter la taille des grains.

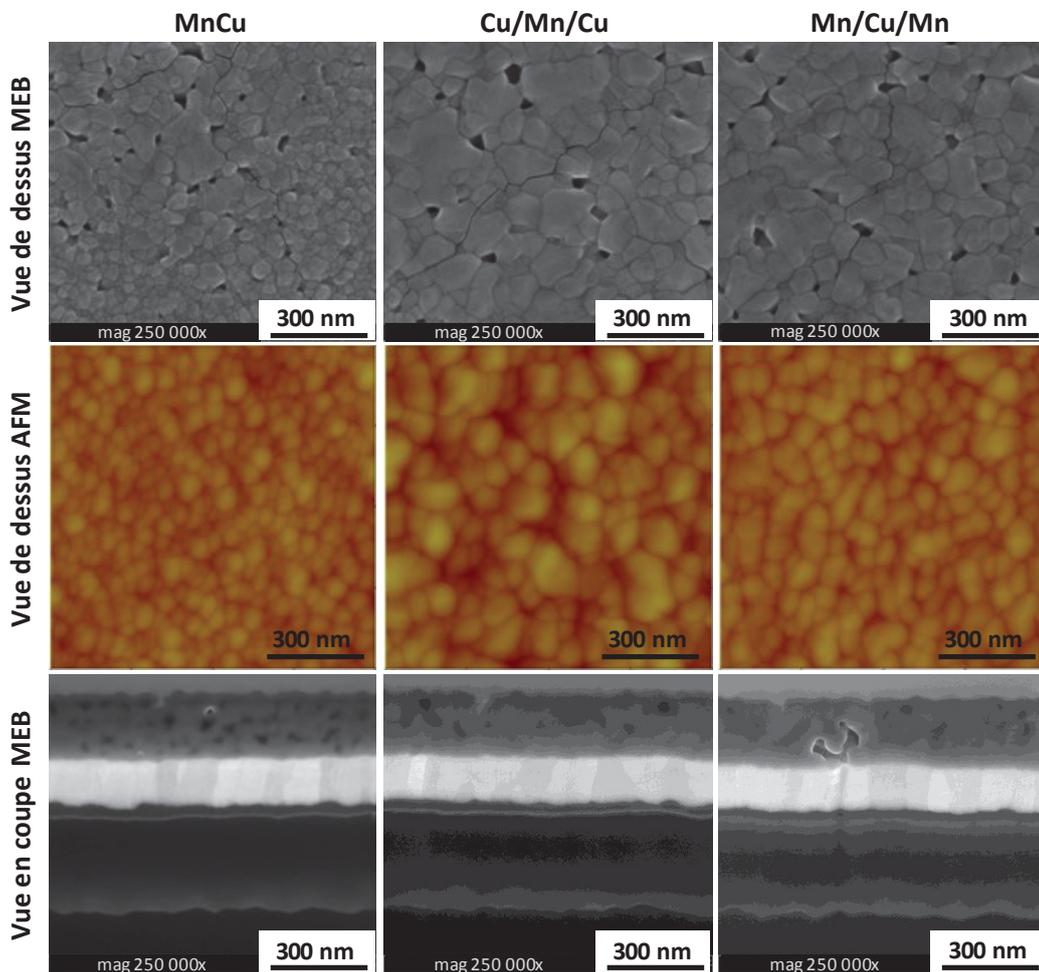


Figure 5.4 : Images de la microstructure des films de BST codopé Mn et Cu homogène et hétérogène, obtenues par MEB et AFM pour les vues de dessus, et par coupe FIB et MEB pour les vues de la tranche.

## II.C. Propriétés physiques

### II.C.1) Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques des différents films ont été étudiées à basses et hautes fréquences. Dans le cas des mesures basses fréquences des structures MIM Pt/BST/Pt ont été utilisées, de nature différente suivant le banc de mesure (Cf. Chapitre 3 §III.B.1), et dans le cas des mesures hautes fréquences, des structures MIM RF en or ont été employées.

#### ▪ Propriétés diélectriques en fonction de la température

Les propriétés diélectriques basses fréquences des couches minces ont dans un premier temps été étudiées en fonction de la température. Ces mesures ont permis de déterminer la signature de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la température, comme le montre la Figure 5.5. Une transition diffuse de l'état ferroélectrique vers paraélectrique peut être observée pour les trois cas de codopage. Dans le cas des deux dopages hétérogènes, la même signature diélectrique peut être observée, avec un maximum de permittivité relativement élevé d'environ 600, autour de 220K. Néanmoins, dans le cas du codopage MnCu homogène, le pic de transition est moins intense. Ce comportement, pouvant s'expliquer par la différence de cristallinité et de microstructure, peut être également lié au fait que la concentration volumique de la couche en Mn soit plus élevée, réduisant ainsi le maximum de permittivité à la transition (Cf. Chapitre 3 III.B.1). Les trois films sont paraélectriques à la température ambiante, ce qui est en bon accord avec les résultats de l'étude structurale.

Concernant les pertes diélectriques aucune anomalie diélectrique n'est relevée sur les courbes. Dans le cas du codopage MnCu et du codopage hétérogène, les niveaux de pertes sont très similaires et une légère augmentation des pertes à haute température peut être remarquée.

Une nette diminution globale des pertes a été mesurée dans le cas du dopage Mn/Cu/Mn, accompagnée d'une diminution des pertes de conduction à haute température. Ces résultats prédisent donc une diminution des courants de fuite pour cet échantillon.

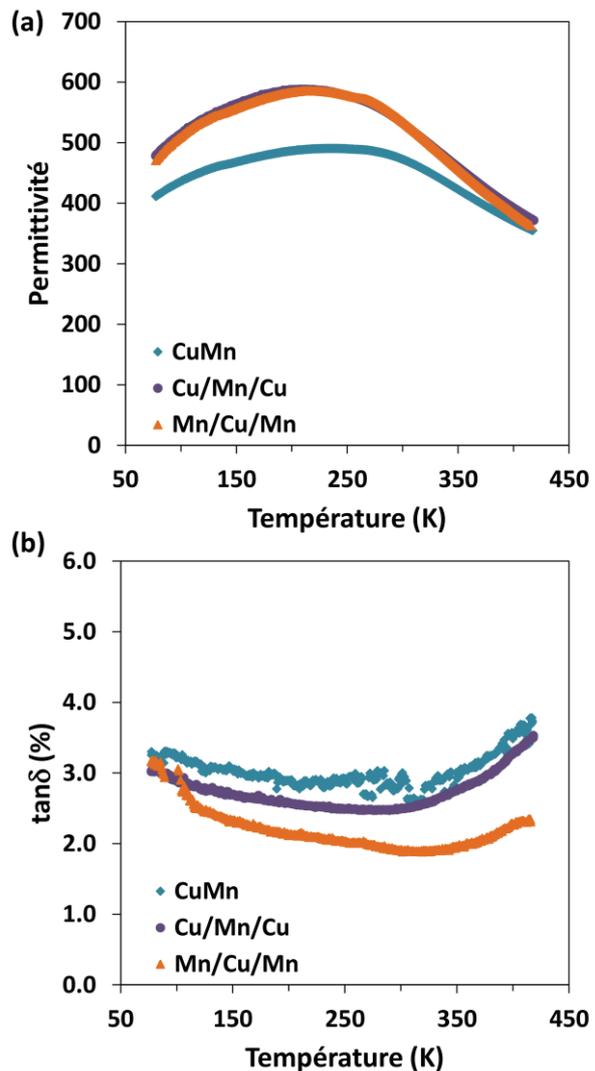


Figure 5.5 : (a) Permittivité et (b) pertes diélectriques des films codopés Mn et Cu, mesurées à 10kHz en fonction de la température.

### ▪ Propriétés diélectriques en fonction du champ électrique

Les propriétés diélectriques basses fréquences ont ensuite été mesurées en fonction du champ électrique à 30°C. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 5.6. Comme il vient d'être noté, à cette température, tous les échantillons sont en phase paraélectrique.

Concernant les deux codopages hétérogènes, une évolution identique de la permittivité en fonction du champ électrique peut être observée, avec une permittivité à 0V d'environ 600. Une forte accordabilité à 10kHz a été obtenue pour ces deux échantillons, de 78% sous 600kV/cm. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour le BST70:Cu1% dans le chapitre précédent. Sur la Figure 5.6(b), l'empilement Mn/Cu/Mn présente un abaissement global de sa courbe de pertes en fonction du champ électrique par rapport à l'empilement Cu/Mn/Cu. Les pertes à 0V du Mn/Cu/Mn de 1,06% sont les plus faibles des trois cas, ce qui est en bon accord avec le comportement observé sur les courbes en température.

Concernant le codopage homogène, la permittivité à champ nul ainsi que l'accordabilité sont plus faibles que pour le codopage hétérogène (Cf. Figure 5.6). Les pertes diélectriques sont quant à elles du même ordre de grandeur que le stack Cu/Mn/Cu, environ 1,3%. Il semble donc, qu'à basse fréquence, la présence du dopage Cu au niveau des interfaces entraîne des plus fortes pertes diélectriques.

Ces mesures diélectriques à basse fréquence ont été comparées aux mesures RF effectuées à 1GHz en Figure 5.7. Dans le cas des échantillons MnCu et Cu/Mn/Cu, la permittivité à champ nul à 1GHz est plus faible qu'à 10kHz. Ce comportement a été attribué dans le chapitre 3 à une contribution extrinsèque de défauts, tels que le  $Ti^{3+}$ . Dans le cas du Mn/Cu/Mn, une très bonne continuité entre les mesures de permittivité basses et hautes fréquences est observée. Ce résultat suggère donc que le dopage Cu au niveau des interfaces donne lieu à des phénomènes de charges d'espace, ou à la présence de défauts liés à la présence de lacunes d'oxygène. Ce phénomène pourrait également être à l'origine des plus fortes pertes observées pour les deux échantillons MnCu et Cu/Mn/Cu à basse fréquence.

L'accordabilité et les pertes RF sont reportées en Figure 5.8. Pour le MnCu et le Cu/Mn/Cu, l'accordabilité est diminuée d'environ 10% par rapport aux basses fréquences, à champ égal. Une plus faible diminution est observée pour le Mn/Cu/Mn, qui présente à 1GHz une accordabilité de 74% sous 600kV/cm. Concernant les pertes diélectriques RF, celles-ci sont pour tous les films plus élevées qu'à basse-fréquence, ce qui peut être lié au design PPC ou au modèle utilisé pour l'extraction des résultats. Tous les échantillons présentent des pertes du même ordre de grandeur, autour de 1,7%, valeur identique à celle du BST70:Mn0,5%.

Ces résultats obtenus pour les différents échantillons confirment donc l'intérêt d'une structure de BST70 codopé de manière hétérogène pour conserver l'accordabilité élevée. A l'inverse, l'échantillon codopé de manière homogène, le seul comportant une substitution du Ti par du Mn dans tout le volume de la couche voit ses performances dégradées. Comme discuté dans l'introduction, cette substitution est responsable de la chute de la permittivité, et surtout de l'accordabilité. Les échantillons codopés de manière hétérogène, possédant donc une partie de leur volume uniquement dopé Cu en ajout, conserve une très forte accordabilité à basse et haute fréquence.

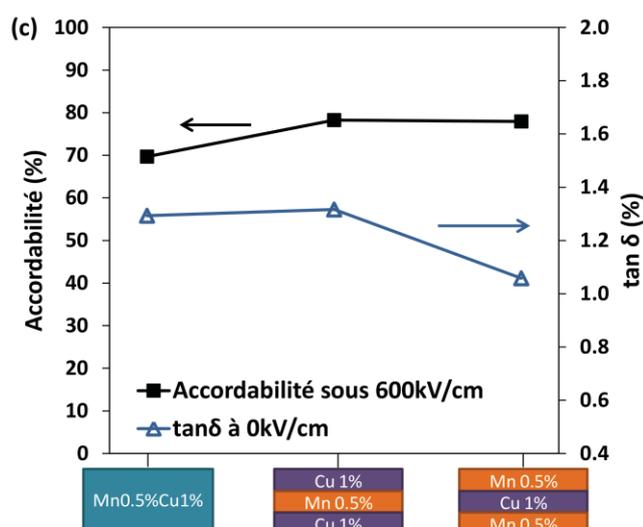
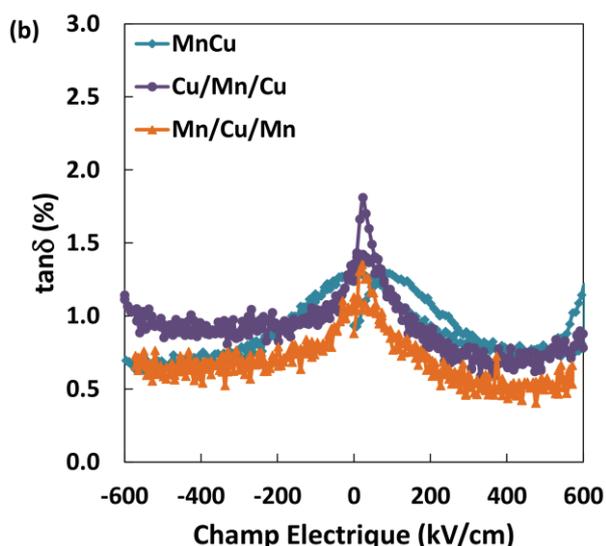
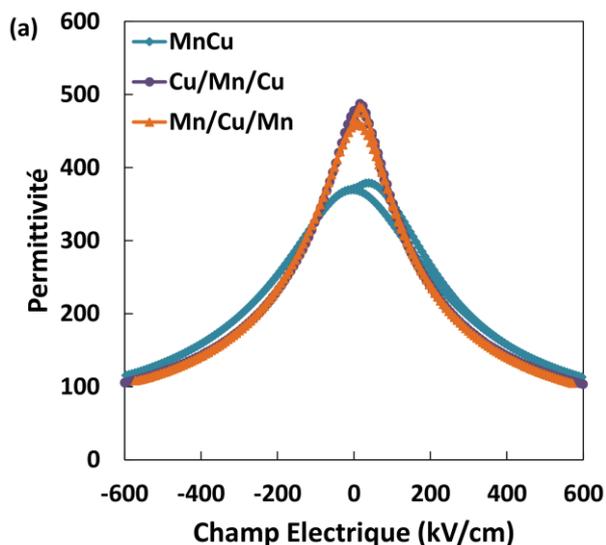


Figure 5.6 : Propriétés diélectriques basse fréquence (10kHz) des films de BST codopé Mn et Cu à 30°C. (a) Evolution de la permittivité en fonction du champ électrique. (b) Evolution des pertes diélectriques en fonction du champ électrique. (c) Accordabilité sous 600kV/cm et pertes diélectriques à champ nul pour les différents cas de codopage.

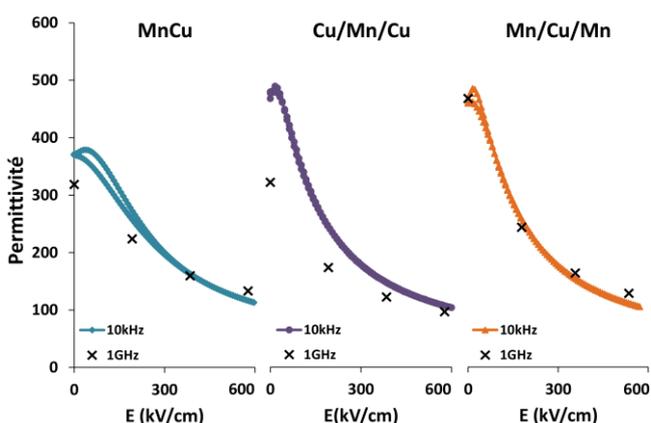


Figure 5.7 : Comparaison de la permittivité mesurée à basse et haute fréquence (respectivement 10kHz et 1GHz) sur le BST70 codopé MnCu de manière homogène et inhomogène. L'échelle verticale est la même pour chaque taux de dopage.

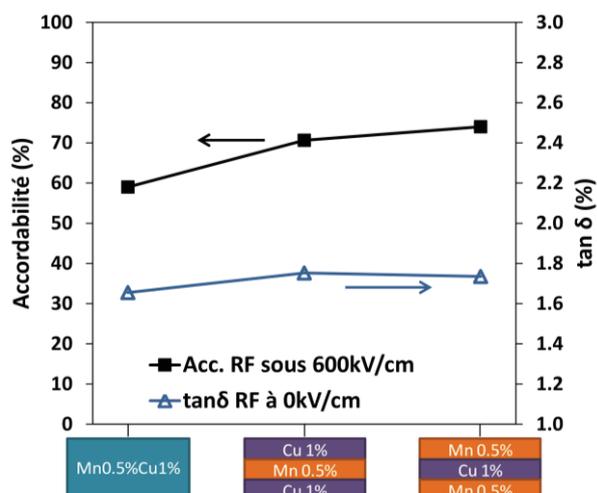


Figure 5.8 : Accordabilité mesurée à 1GHz sous 600kV/cm et pertes diélectriques mesurées à 0,2GHz à champ nul pour les différents cas de codopage.

## II.C.2) Propriétés électriques

Les courants de fuite des différentes couches minces codopées ont été étudiés en fonction du champ électrique. Ces mesures ont permis par la suite d'analyser les mécanismes de conduction afin de comprendre comment la propagation du courant est gouvernée dans les films.

### ▪ Evolution des courants de fuite en fonction du champ électrique

La mesure de l'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique a été effectuée suivant le protocole établi au chapitre 2 (Cf. III.B.1). Afin d'éviter de perturber la mesure  $I(V)$  par d'éventuels courants de relaxation et de mesurer les courants de fuites réels, les condensateurs ont au préalable été stressés sous  $700\text{kV/cm}$  à  $85^\circ\text{C}$  pendant 100s. Les plaquettes ont ensuite été trempées par contact avec une plaque de marbre à température ambiante pour figer le matériau dans cet état contraint. L'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique a ensuite été mesurée sur chaque condensateur à différentes températures de  $30^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$ . Pour chaque échantillon, un comportement symétrique a été obtenu, que la tension soit appliquée sur l'électrode supérieure ou inférieure. Ainsi tous les résultats présentés par la suite sont représentatifs des deux cas.

La Figure 5.9 présente l'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique obtenue pour chaque échantillon. Dans chaque cas, une forte dépendance du courant de fuite avec la température est observée, et aucune perturbation due à la relaxation du courant ou à la dégradation de la résistance n'a eu lieu. Les deux échantillons comportant du Cu à l'interface, soit le MnCu et le Cu/Mn/Cu présentent une évolution très similaire, avec des valeurs de densité de courant de  $2,1 \times 10^{-4}\text{A/cm}^2$  et  $2,3 \times 10^{-4}\text{A/cm}^2$ , respectivement, à  $30^\circ\text{C}$  sous  $600\text{kV/cm}$ . L'échantillon Mn/Cu/Mn possède quant à lui des courants de fuites plus faibles, de  $3,7 \times 10^{-5}\text{A/cm}^2$  à  $30^\circ\text{C}$  sous  $600\text{kV/cm}$ . Afin de comprendre l'origine de la différence de comportement entre les différents cas de codopage, les mécanismes de conduction gouvernant les courants de fuite dans les films ont été étudiés.

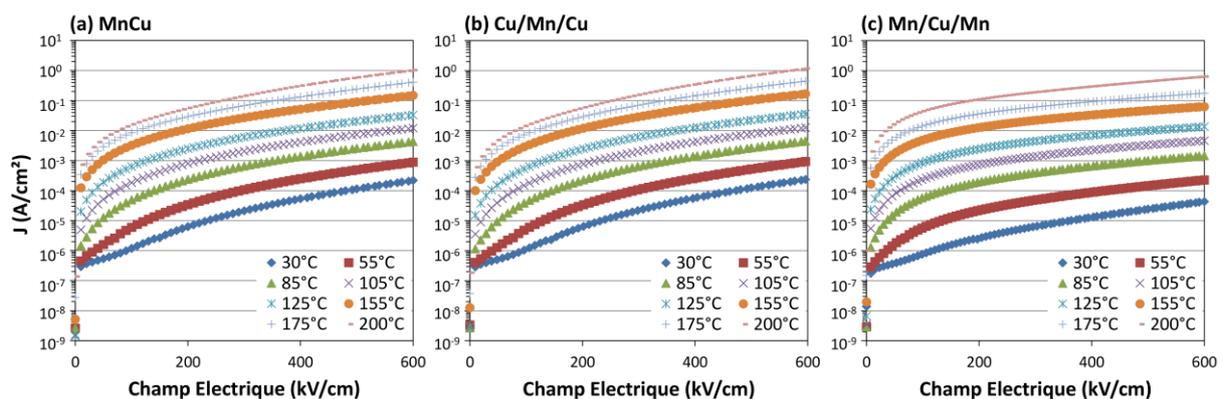


Figure 5.9 : Evolution de la densité de courant en fonction du champ électrique pour les différents codopages, mesurée à différentes températures. La tension est appliquée à l'électrode supérieure. (a) Codopage homogène MnCu, (b) Codopage hétérogène Cu/Mn/Cu, (c) Codopage hétérogène Mn/Cu/Mn.

### ▪ Les mécanismes de conduction dans le codopage homogène et hétérogène

L'étude des mécanismes de conduction dans le BST70 codopé Cu et Mn s'est restreinte à nouveau aux deux modèles de Schottky et Poole Frenkel, pour les mêmes raisons que celles évoquées dans les deux précédents chapitres sur le dopage simple (Cf. Chapitre 3 § III.B.2)). Ces deux modèles ont permis de correctement décrire les courbes expérimentales de la Figure 5.9 pour des tensions supérieures à 5V. Il est donc nécessaire de considérer les grandeurs physiques extraites des modèles, présentées en Figure 5.10.

L'indice de réfraction  $n$ , issu des ajustements, est comparé en Figure 5.10(a) à l'indice expérimental mesuré par ellipsométrie spectroscopique, à 790nm. Il est intéressant de noter que l'indice expérimental semble relié à la concentration volumique de dopant, celui-ci augmentant avec la diminution du volume de couche dopée Mn. Il semblerait, au vu des indices extraits des ajustements, que pour les trois cas, un mélange entre les deux mécanismes de Schottky et Poole Frenkel soit à l'origine de la conduction dans le film, comme dans le cas du dopage Mn0,5% (Cf. Chapitre 3 §III.C). Néanmoins, l'indice extrait de Schottky étant proche de 1, une dominance du modèle de conduction volumique Poole Frenkel est vraisemblable. Ce résultat est cohérent dans le cas du MnCu et du Mn/Cu/Mn qui comportent un dopage Mn de 0,5% au niveau des interfaces, mais plus surprenant pour l'échantillon Cu/Mn/Cu. En effet, dans le cas du dopage simple Cu1%, une forte dominance Schottky avait été obtenue, sous entendant que ce dernier cas de codopage aurait présenté le même comportement. Une explication possible est la diffusion du Mn vers les interfaces lors du recuit de cristallisation, les dopants ne seraient alors pas localisés comme dans les schémas de la Figure 5.2, mais plutôt en un gradient de concentration suivant l'épaisseur du film.

La diminution des courants de fuite observée dans le cas du Mn/Cu/Mn en Figure 5.9 est difficilement explicable par un changement de mécanisme de conduction. D'après les valeurs d'indice, le modèle de Poole Frenkel serait légèrement plus dominant que dans les autres cas, dû au dopage simple Mn à l'interface. Néanmoins, une élévation de la hauteur de barrière à l'interface et de la hauteur de piège d'environ 0,1eV est également observée.

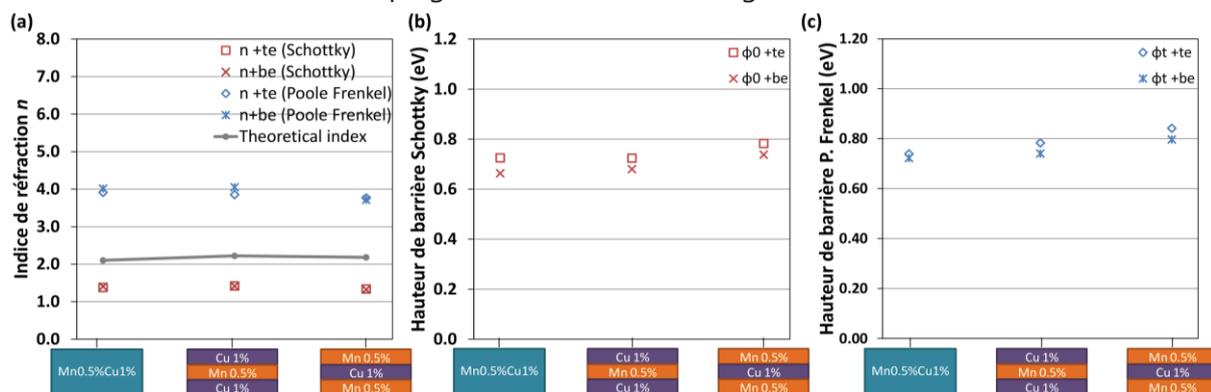


Figure 5.10 : Evolution des paramètres physiques extraits des modèles de Schottky et de Poole Frenkel pour les différents cas de codopage. (a) Indice de réfraction (l'indice mesuré par ellipsométrie est tracé avec une ligne pour guider les yeux). (b) Hauteur de barrière à l'interface  $\Phi_0$  extraite du modèle de Schottky. (c) Hauteur de piège  $\Phi_t$  extraite du modèle de Poole Frenkel.

### III. Discussion et perspectives

Les différentes architectures de films de BST70 codopé Mn et Cu ont présenté des comportements différents en termes de propriétés physiques, permettant d'apporter des réponses quant à la stratégie à adopter pour codoper le matériau. La discussion des résultats des deux dopages simples du matériau en début de chapitre avait en effet permis de dresser différentes suppositions, sur comment répartir les dopants pour contourner le principal obstacle des condensateurs accordables : conserver une forte accordabilité, tout en diminuant les pertes diélectriques et les courants de fuites du matériau. L'étude du codopage homogène et hétérogène du matériau nous a permis de vérifier ces différentes hypothèses.

Concernant le maintien d'une forte accordabilité, la nécessité de limiter la substitution du Ti par le Mn avait été présupposée. Ce postulat a pu être confirmé par l'étude : le codopage MnCu, comportant une répartition homogène des deux dopants dans tout le volume de la couche, a présenté une forte diminution de l'accordabilité à basse et haute fréquence, comparé aux deux codopages hétérogènes. Les trois films ayant la même température de transition ferroélectrique/paraélectrique, proche de celle du BST70 non dopé, ce comportement ne peut être attribué à un plus fort écart de la  $T_c$ . La plus faible taille de grain observée pour le codopage homogène ne permet pas non plus d'expliquer cette différence, car les deux dopages hétérogènes ne présentent pas non plus la même granulométrie. La forte accordabilité du codopage hétérogène semble donc pouvoir être attribuée à la répartition inégale des dopants, confirmant la nécessité de conserver une partie du volume de la couche uniquement dopée en ajout de Cu pour créer un effet composite.

Concernant les pertes diélectriques, une différence de comportement a été relevée entre les basses et les hautes fréquences. A basses fréquences, la présence de Cu au niveau des interfaces, à la fois pour le MnCu et le Cu/Mn/Cu, entraîne une augmentation des pertes extrinsèques par rapport au Mn/Cu/Mn. Ce phénomène pourrait être relié à la présence de défauts liés aux lacunes d'oxygènes en surface de l'échantillon, créant ainsi des zones de charge d'espace à l'interface avec l'électrode. A hautes fréquences, les pertes diélectriques des trois cas de codopage sont équivalentes. Plus élevées qu'à basses fréquences, ces pertes RF sont néanmoins inférieures à celles obtenues pour le BST70 non dopé ou dopé Cu, et identique à celles obtenues pour le dopage BST70:Mn0,5%. Cette observation met donc en avant l'influence bénéfique du dopage Mn sur les pertes RF du matériau codopé, quelle que soit l'architecture du film.

Enfin, la présence du dopage Mn au niveau des interfaces dans l'empilement Mn/Cu/Mn a permis de fortement diminuer les courants de fuites du matériau comparé aux deux autres cas de codopage comportant du Cu à l'interface. La modification du mécanisme de conduction ne semble néanmoins pas suffisante pour expliquer ce résultat, puisque pour les trois échantillons les courants de fuites sont gouvernés par un mélange entre le mécanisme de Schottky et de Poole Frenkel. Les hauteurs de barrière et de pièges plus élevées pour le Mn/Cu/Mn seraient

donc à l'origine de cette plus faible conductivité. L'origine de l'amélioration, toujours en cours d'étude, résiderait donc dans le nombre supérieur de pièges profonds induit par le dopage Mn.

L'échantillon Mn/Cu/Mn possède donc les meilleures performances parmi les trois cas de codopage. Cet empilement a permis de combiner les avantages des deux dopants, comme le montre la Figure 5.11. Le Mn/Cu/Mn possède la même accordabilité RF que le BST70:Cu1% et le même niveau de pertes diélectriques RF que le BST70:Mn0,5%. Les courants de fuite sont quant à eux identiques pour l'empilement et les deux dopages simples.

Il semble donc que la modification du mode de conduction vers un mode contrôlé par le volume de la couche ne soit pas suffisante à elle seule pour diminuer suffisamment la densité de courant de fuite et atteindre les spécifications du cahier des charges. Si la présence de Mn à l'interface est nécessaire dans le codopage, il est possible que le facteur limitant la réduction de la conduction soit la concentration en Mn utilisée. D'après la Figure 5.11, une solution pouvant être envisagée pour la suite, est d'utiliser une concentration en Mn plus élevée à l'interface avec les électrodes. Si l'empilement Mn1%/Cu1%/Mn1% présentait un décalage des courants de fuite au niveau de ceux du BST70Mn1%, alors une preuve directe serait apportée.

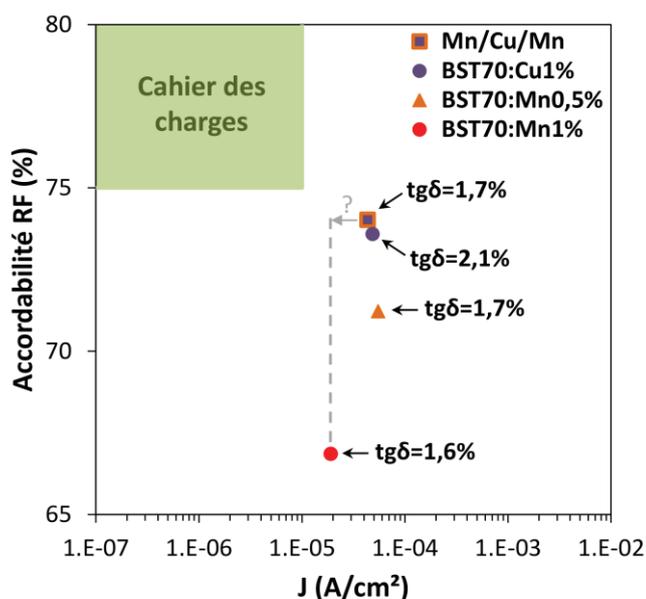


Figure 5.11 : Evolution de l'accordabilité mesurée à 1GHz sous 600kV/cm en fonction du courant de fuite mesuré à 600kV/cm pour le BST70 codopé suivant l'empilement Mn/Cu/Mn, et les meilleurs cas des dopages simples, BST70:Cu1%, BST70:Mn0,5% et BST70:Mn1%. Les pertes diélectriques mesurées à 0,2GHz sont annotées pour chaque point.

## IV. Conclusion

Ce chapitre avait pour objet d'étudier le codopage du BST70, en répondant à la problématique suivante : « Est-il possible de conjuguer les avantages du dopage Cu et du dopage Mn en codopant le matériau? »

Après avoir discuté des mécanismes à l'origine de la baisse de l'accordabilité, des pertes diélectriques et des courants de fuites dans le cas des dopages simples, la solution envisagée pour conserver la forte accordabilité du dopage Cu, et les faibles courants de fuite et faibles pertes du dopage Mn fut d'étudier le codopage hétérogène du matériau. La souplesse de la méthode de dépôts par voie sol-gel a en effet permis d'étudier différentes architectures de films BST70 codopé Mn et Cu. Des analyses des propriétés physico-chimiques et des propriétés diélectriques et électriques de différents cas de codopage a ensuite montré que l'empilement BST70:Mn0,5%/BST70:Cu1%/BST70:Mn0,5% permettait de répondre à la problématique de ce chapitre. Cette architecture a en effet permis de tirer les atouts des deux dopants, à savoir une forte accordabilité, de faibles pertes RF et de faibles courants de fuite. La discussion des résultats a montré que les performances atteintes pourraient encore être améliorées par la suite, en augmentant le taux de dopage Mn pour les deux couches à l'interface avec les électrodes et essayer d'atteindre les spécifications du cahier des charges.

# Conclusion générale

Les téléphones portables ont connu ces dernières années des évolutions majeures avec la multiplication de leurs fonctionnalités, telles que la 3G, le Bluetooth, le GPS, le Wifi, complexifiant leurs antennes. L'ajout de circuits d'adaptation dynamique de l'impédance des antennes s'impose donc à ce jour aux industriels pour assurer leur efficacité. Les recherches se multiplient sur les capacités accordables RF pour réaliser de tels dispositifs, dont l'intégration reste encore à ce jour un challenge technologique.

Dans ce contexte, cette thèse a porté sur l'étude du  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  (BST). Ce matériau ferroélectrique présente une forte permittivité diélectrique, variant sous l'effet d'un champ électrique, et lui conférant ainsi une très forte accordabilité pour réaliser des condensateurs accordables radiofréquences intégrés. Cependant, son intégration en couche mince entraîne une dégradation de ses propriétés. L'enjeu principal pour permettre son industrialisation, est d'obtenir des condensateurs avec une forte accordabilité, de faibles pertes diélectriques et de faibles courants de fuite. L'objectif de ce travail était donc d'étudier l'influence des propriétés physico-chimiques du matériau sur les propriétés de l'application, afin de trouver des solutions innovantes pour atteindre les spécifications du cahier des charges industriel.

La voie de dépôt sol-gel par spin-coating a été retenue pour cette étude, sur des substrats de silicium platiné, pour son fort intérêt industriel. Cette méthode à bas coût permet de déposer des films homogènes sur de très grandes surfaces, avec des temps de procédés courts, et de parfaitement contrôler la stoechiométrie du matériau. Une méthode d'analyses systématiques des propriétés de tous les échantillons a été adoptée, afin d'examiner la structure, la microstructure et la composition des phases en présence, suivi de l'étude des propriétés physiques de l'application. Une attention particulière s'est portée sur la pertinence des résultats obtenus, en effet, les procédés de dépôt et d'intégration industriels nous ont permis de nous assurer de la reproductibilité des mesures sur de nombreux condensateurs.

Une première étude systématique de la composition en baryum/strontium des couches minces de BST et de leur température de recuit de cristallisation a été menée. La microstructure des films obtenue, constituée d'un empilement désordonné de grains équiaxes, est favorable à la diminution des courants de fuites. L'augmentation de la température de recuit permet d'augmenter la taille des grains, et de diminuer le volume de joints de grain dans la couche. Ainsi, le comportement diélectrique des couches minces tend vers celui des céramiques. Suite à l'analyse des propriétés physiques des films, la composition retenue pour la suite de l'étude est le  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ , et la température de cristallisation  $800^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, le matériau présente une transition ferroélectrique/paraélectrique diffuse, à une température légèrement inférieure à la température d'application, ce qui lui confère une forte accordabilité. Cependant, les pertes diélectriques et les courants de fuite trop élevés nous ont conduits à l'étude du dopage du matériau.

Le dopage du BST en substitution du titane par un métal de transition aliovalent permet en effet de compenser les charges libres du matériau, et ainsi d'améliorer les performances des

condensateurs. Notre choix s'est orienté vers le manganèse, qui a montré des résultats très prometteurs dans la littérature. Afin de distinguer l'effet du dopage de l'effet de l'intégration en couche mince, l'étude a été réalisée à la fois sur des céramiques et sur des films, synthétisés à partir des mêmes solutions chimiques. Cette démarche originale, allant du matériau massif jusqu'aux couches minces intégrées, nous a permis de clairement caractériser l'influence du dopant sur les propriétés physico-chimiques et sur les propriétés physiques. Dans un premier temps, un procédé de synthèse et de frittage des céramiques a été mis en place, afin d'obtenir des pastilles ayant une densité relative élevée. Puis les caractérisations physico-chimiques sur tous les échantillons nous ont permis de valider leur composition chimique, et l'insertion du dopant dans la maille. Les résultats obtenus ont ensuite montré un lien direct entre les défauts liés aux lacunes d'oxygène, les propriétés diélectriques à basses et hautes fréquences, et les mécanismes de conduction du matériau. L'augmentation du taux de manganèse a pour effet de diminuer la concentration en  $Ti^{3+}$ , et d'abaisser le niveau de Fermi du système. Ce comportement permet de diminuer la contribution extrinsèque à la permittivité basse fréquence, mais également de diminuer les pertes et la conductivité du matériau. La redistribution des niveaux d'énergie dans le diagramme de bandes causée par le dopage, entraîne alors une modification du mode de conduction au travers du film. Avec l'augmentation du taux de Mn, les courants de fuite, à l'origine gouvernés par les interfaces et décrits par le modèle de Schottky, sont diminués et progressivement contrôlés par le volume de la couche mince, via le modèle de Poole Frenkel. Cependant, malgré la forte diminution des courants de fuite et des pertes diélectriques apportée par le dopage manganèse, l'emploi de ce dopant seul entraîne une trop forte chute de l'accordabilité pour l'application souhaitée.

La suite de l'étude s'est alors tournée vers un type de dopage différent : l'ajout de cuivre dans le BST. Ce dopage, très peu étudié en couche mince dans la littérature, a montré des résultats encourageants en céramique. Une démarche similaire à celle du dopage précédent a été adoptée, du matériau massif à la couche mince, afin d'obtenir une compréhension plus poussée des mécanismes d'amélioration des propriétés avec l'ajout de cuivre. L'étude des céramiques a montré que le dopage entraîne un effet fondant sur le matériau lors du frittage, augmentant légèrement la taille des grains. Pour les faibles concentrations en Cu, le dopant semble s'insérer dans la maille de BST en substitution du Ti. Cependant, une limite de solubilité très faible a été obtenue, inférieure à 0,5% de Cu. Pour les concentrations supérieures, l'excès de titane ainsi libéré conduit à la formation d'une phase secondaire aux joints triples, de  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  enrichi en Cu, créant alors un effet composite sur les propriétés physiques et diminuant la conductivité du matériau. Une fois déposé en couche mince, le BST dopé cuivre en addition a montré des propriétés intéressantes. Bien que la présence de phases secondaires n'ait pu être mise en évidence à cette échelle, les courants de fuite ont pu être diminués, tout en conservant une forte accordabilité. L'étude des mécanismes de conduction a montré que la conduction des films reste principalement gouvernée par les interfaces avec les électrodes, d'après le modèle de Schottky. Toutefois, en dépit du maintien de l'accordabilité, les pertes diélectriques du matériau restent encore trop élevées pour l'application.

L'étude des deux dopages simples a donc dévoilé des mécanismes différents d'amélioration des propriétés du BST pur, soit en limitant le nombre de défauts liés aux lacunes d'oxygènes et en diminuant la contribution des interfaces lors la substitution du Ti par le Mn, soit en créant un effet composite dans le cas de l'ajout de Cu. La complémentarité de ces deux dopants nous a alors conduit à explorer le codopage du BST en couche mince, pour tenter de conjuguer leurs avantages. Pour répondre à cette problématique, l'étude s'est orientée vers un codopage hétérogène du matériau, en jouant sur l'architecture du film lors du dépôt sol-gel. Nous avons pu alors montrer, qu'un empilement de trois monocouches, dopées Mn en substitution aux interfaces et Cu en addition au centre du film, permet de conserver une forte accordabilité RF, tout diminuant les pertes diélectriques hautes fréquences et les courants de fuite.

En conclusion, l'aboutissement majeur de ce travail de thèse repose sur l'étude complète de deux cas de dopage du matériau, via une démarche originale allant du matériau massif jusqu'aux couches minces intégrées. La compréhension poussée des mécanismes d'amélioration des propriétés diélectriques et électriques, à l'aide de nombreuses caractérisations systématiques du matériau, nous a alors permis de proposer un codopage hétérogène Mn et Cu du BST inédit. Cette architecture de dépôt, offre de nouvelles perspectives pour réaliser des condensateurs accordables. Entièrement compatible avec des procédés de dépôts industriels, elle permet de combiner les avantages des deux dopants et de s'approcher fortement des spécifications imposées par le cahier des charges.

Pour approfondir cette étude, différents axes de recherche peuvent être envisagés. La discussion des résultats du dernier chapitre a en effet montré qu'il serait intéressant d'augmenter le taux de dopage Mn des couches à l'interface avec les électrodes, afin de diminuer les courants de fuite de l'empilement. L'ajustement des épaisseurs de monocouches serait probablement nécessaire pour conserver une forte accordabilité. Il serait également judicieux d'augmenter le rapport Ba/Sr dans les monocouches dopées Mn, pour maintenir une température de Curie identique à celle du matériau dopé Cu, et ainsi améliorer l'accordabilité. Ce travail sur l'architecture hétérogène pourrait être également élargi à d'autres dopants, permettant par exemple de créer des niveaux de piège plus profonds dans le diagramme de bandes, et ainsi de renforcer la modification du mécanisme de conduction et diminuer les courants de fuite.

L'optimisation approfondie d'autres paramètres du procédé de dépôt permettrait d'améliorer l'accordabilité ou les pertes diélectriques, tels que le temps de palier ou la pression partielle en oxygène lors du recuit de cristallisation des films. Il serait de même intéressant par la suite de travailler sur la microstructure des films, en ajustant certaines étapes du procédé de dépôts, pour augmenter la densité des films et ainsi améliorer la fiabilité des condensateurs. Enfin, pour étudier plus avant l'effet du dopage sur les couches minces en les comparant avec le matériau massif, il serait opportun de réaliser des céramiques ayant une taille de grain proche de celle des films, pour se dispenser de l'effet de la microstructure.

# Bibliographie

- [1] Valasek, J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Phys. Rev.* **17**, 475–481 (1921).
- [2] Cross, L. E., Newnham, R. E. *History of Ferroelectrics, High technology ceramics: past, present, and future : the nature of innovation and change in ceramic technology*, vol. 3. 289–305 (American Ceramic Society, 1986).
- [3] Scott, J. F. Applications of modern ferroelectrics. *Science* **315**, 954–959 (2007).
- [4] Gevorgian, S. *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems: Physics, Modelling, Fabrication and Measurements*. Engineering materials and processes (Springer London, Limited, 2009).
- [5] Miranda, F. A., Van Keuls, F. W., Romanofsky, R. R., Mueller, C. H., Alterovitz, S., et al. Ferroelectric thin films-based technology for frequency- and phase-agile microwave communication applications. *Integrated Ferroelectrics* **42**, 131–149 (2002).
- [6] Tagantsev, A., Sherman, V., Astafiev, K., Venkatesh, J., Setter, N. Ferroelectric materials for microwave tunable applications. *Journal of Electroceramics* **11**, 5–66 (2003).
- [7] Hubert, C. *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences*. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1 (2003).
- [8] Reymond, V. *Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO<sub>3</sub> : optimisation des propriétés diélectriques*. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1 (2004).
- [9] Guigues, B. *Elaboration de Capacités Variables Ferroélectriques à base de (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> pour Applications RadioFréquences*. Ph.D. thesis, Ecole Centrale Paris (2009).
- [10] Niepce, J.-C., Beauger, A., Haussonne, J.-M. Condensateurs. *Techniques de l'ingénieur Matériaux pour l'électronique et dispositifs associés e1925* (2013).
- [11] Kittel, C. *Introduction à la physique de l'état solide: Traduit par A. Honnart* (Paris: Dunod, 1970), 2nd ed.
- [12] Leblebici, D., Leblebici, Y. *Fundamentals of High-Frequency CMOS Analog Integrated Circuits* (New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2009), 1st ed.
- [13] Kral, A. *A 2.4 GHz CMOS Frequency Synthesizer*. Master's thesis, Integrated Circuits and Systems Laboratory, UCLA (1998).
- [14] Sze, S., Ng, K. *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, 2006).
- [15] Svelto, F., Erratico, P., Manzini, S., Castello, R. A metal-oxide-semiconductor varactor. *Electron Device Letters, IEEE* **20**, 164–166 (1999).
- [16] Pedersen, E. RF CMOS Varactors for 2 GHz Applications. *Analog Integrated Circuits and Signal Processing* **26**, 27–36 (2001).
- [17] Bunch, R., Raman, S. Large-signal analysis of MOS varactors in CMOS -Gm LC VCOs. *Solid-State Circuits, IEEE Journal of* **38**, 1325–1332 (2003).
- [18] Soorapanth, T., Yue, C., Shaeffer, D., Lee, T., Wong, S. Analysis and optimization of accumulation-mode varactor for RF ICs. *VLSI Circuits, 1998. Digest of Technical Papers. 1998 Symposium on*, 32–33 (1998).
- [19] Young, D., Boser, B. A micromachine-based RF low-noise voltage-controlled oscillator. *Custom Integrated Circuits Conference, 1997., Proceedings of the IEEE 1997*, 431–434 (1997).
- [20] Dec, A., Suyama, K. Micromachined varactor with wide tuning range. *Electronics Letters* **33**, 922–924 (1997).

- [21] Zou, J., Liu, C., Schutt-Aine, J., Chen, J., Kang, S.-M. Development of a wide tuning range MEMS tunable capacitor for wireless communication systems. *Electron Devices Meeting, 2000. IEDM '00. Technical Digest. International*, 403–406 (2000).
- [22] Jensen, S., Yalcinkaya, A., Jacobsen, S., Rasmussen, T., Rasmussen, F., et al. Deep reactive ion etching for high aspect ratio Microelectromechanical components. *Physica Scripta. Topical Issues* **T114**, 188–192 (2004).
- [23] Gu, L., Wu, Z., Li, X. Post-CMOS micromachined nickel tunable-capacitors with a large tuning-range under low actuating voltage. *Microwave and Optical Technology Letters* **50**, 2469–2472 (2008).
- [24] Yoon, J.-B., Nguyen, C. T. C. A high-Q tunable micromechanical capacitor with movable dielectric for RF applications. *Electron Devices Meeting, 2000. IEDM '00. Technical Digest. International*, 489–492 (2000).
- [25] Cruau, A., Lissorgues, G., Nicole, P., Placko, D., Ionescu, A. V-shaped micromechanical tunable capacitors for RF applications. *Microsystem Technologies* **12**, 15–20 (2005).
- [26] Ma, Z., Becker, A., Polakos, P., Huggins, H., Pastalan, J., et al. RF measurement technique for characterizing thin dielectric films. *Electron Devices, IEEE Transactions on* **45**, 1811 – 1816 (1998).
- [27] Dube, D. C., Baborowski, J., Muralt, P., Setter, N. The effect of bottom electrode on the performance of thin film based capacitors in the gigahertz region. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3546–3548 (1999).
- [28] Kim, Y., Oh, J., Kim, T.-G., Park, B. Effect of microstructures on the microwave dielectric properties of ZrTiO<sub>4</sub> thin films. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2363–2365 (2001).
- [29] Vorobiev, A., Rundqvist, P., Khamchane, K., Gevorgian, S. Silicon substrate integrated high Q-factor parallel-plate ferroelectric varactors for microwave/millimeterwave applications. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3144–3146 (2003).
- [30] Tiggelman, M. P. J. *Thin film barium strontium titanate capacitors for tunable RF front-end applications*. Ph.D. thesis, University of Twente, Enschede, Netherlands (2009).
- [31] M. DiDomenico, J., Johnson, D. A., Pantell, R. H. Ferroelectric harmonic generator and the large-signal microwave characteristics of a ferroelectric ceramic. *J. Appl. Phys.* **33**, 1697–1706 (1962).
- [32] Rabe, K., Ahn, C., Triscone, J. *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*. Topics in Applied Physics (Springer, 2010).
- [33] Maglione, M., Decourt, R. Matériaux diélectriques. *Techniques de l'ingénieur Propriétés électriques et électrochimiques* **k722** (2013).
- [34] Maglione, M., Höchli, U. T., Joffrin, J. Dipolar glass state in K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>TaO<sub>4</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 436–439 (1986).
- [35] Borderon, C., Renoud, R., Ragheb, M., Gundel, H. W. Description of the low field nonlinear dielectric properties of ferroelectric and multiferroic materials. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 112903 (2011).
- [36] Tagantsev, A. DC-electric-field-induced microwave loss in ferroelectrics and intrinsic limitation for the quality factor of a tunable component. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1182–1184 (2000).
- [37] Schlömann, E. Dielectric losses in ionic crystals with disordered charge distributions. *Phys. Rev.* **135**, A413–A419 (1964).
- [38] Vendik, O., L.M., P. Effect of charged lattice imperfections on the dielectric properties of materials. *Sov. Phys. Solid State* **13**, 1353–1359 (1971).

- [39] Garin, B. M. One phonon dielectric losses by excitation of sound. *Sov. Phys. Solid State* **32**, 1917 (1990).
- [40] Petzelt, J., Ostapchuk, T., Gregora, I., Rychetský, I., Hoffmann-Eifert, S., et al. Dielectric, infrared, and raman response of undoped SrTiO<sub>3</sub> ceramics: Evidence of polar grain boundaries. *Phys. Rev. B* **64**, 184111 (2001).
- [41] Tagantsev, A. K. Dielectric losses in displacive ferroelectrics. *Sov. Phys. JETP* **59**, 1290 (1984).
- [42] Gentner, J. O., Gerthsen, P., Schmidt, N. A., Send, R. E. Dielectric losses in ferroelectric ceramics produced by domain-wall motion. *J. Appl. Phys.* **49**, 4485–4489 (1978).
- [43] Venkatesh, J., Sherman, V., Setter, N. Synthesis and Dielectric Characterization of Potassium Niobate Tantalate Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 3397–3404 (2005).
- [44] Rousseau, A., Laur, V., Députier, S., Bouquet, V., Guilloux-Viry, M., et al. Influence of substrate on the pulsed laser deposition growth and microwave behaviour of KTa<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> potassium tantalate niobate ferroelectric thin films. *Thin Solid Films* **516**, 4882 – 4888 (2008).
- [45] Simon, Q., Corredores, Y., Castel, X., Benzerga, R., Sauleau, R., et al. Highly tunable microwave stub resonator on ferroelectric KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> thin film. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 092904 (2011).
- [46] Xu, N., Zhao, H., Zhou, X., Wei, W., Lu, X., et al. Dependence of critical radius of the cubic perovskite ABO<sub>3</sub> oxides on the radius of a- and b-site cations. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 7295 – 7301 (2010).
- [47] Merz, W. J. Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> single crystals. *Phys. Rev.* **95**, 690–698 (1954).
- [48] McQuarrie, M. Structural behavior in the system (Ba,Ca,Sr)TiO<sub>3</sub> and its relation to certain dielectric characteristics. *J. Am. Ceram. Soc.* **38**, 444–449 (1955).
- [49] Smolenskii, G. A., Isupov, V. A. *Sov. J. Techn. Phys.* **24**, 1375 (1954).
- [50] Kim, S., Choi, H., Lee, M., Park, J., Kim, D., et al. Electrical properties and phase of BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> solid solution. *Ceramics International* **39**, **Supplement 1**, S487 – S490 (2013).
- [51] Simon, Q. *Croissance et Caractérisations de Couches Minces Ferroélectriques de KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> pour des Applications Hyperfréquences : Contribution à la Diminution des Pertes Diélectriques*. Ph.D. thesis, Université de Rennes 1 (2009).
- [52] Meyerhofer, D. Characteristics of resist films produced by spinning. *J. Appl. Phys.* **49**, 3993–3997 (1978).
- [53] Cole, M. W., Nothwang, W. D., Hubbard, C., Ngo, E., Ervin, M. Low dielectric loss and enhanced tunability of Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> based thin films via material compositional design and optimized film processing methods. *J. Appl. Phys.* **93**, 9218–9225 (2003).
- [54] Okatan, M. B., Cole, M. W., Alpay, S. P. Dielectric tunability of graded barium strontium titanate multilayers: Effect of thermal strains. *J. Appl. Phys.* **104**, 104107 (2008).
- [55] Acikel, B., Liu, Y., Nagra, A., Taylor, T., Hansen, P., et al. Phase shifters using (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films on sapphire and glass substrates. *Microwave Symposium Digest, 2001 IEEE MTT-S International*, vol. 2, 1191–1194 vol.2 (2001).
- [56] Delprat, S., Ouaddari, M., Vidal, F., Chaker, M., Wu, K. Voltage and frequency dependent dielectric properties of BST-0.5 thin films on alumina substrates. *Microwave and Wireless Components Letters, IEEE* **13**, 211–213 (2003).

- [57] Abadei, S., Gevorgian, S., Cho, C.-R., Grishin, A. Low-frequency and microwave performances of laser-ablated epitaxial  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  films on high-resistivity  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates. *J. Appl. Phys.* **91**, 2267–2276 (2002).
- [58] Erker, E., Nagra, A., Liu, Y., Periaswamy, P., Taylor, T. R., et al. Monolithic Ka-band phase shifter using voltage tunable  $\text{BaSrTiO}_3$  parallel plate capacitors. *Microwave and Guided Wave Letters, IEEE* **10**, 10–12 (2000).
- [59] Kirchoefer, S. W., Pond, J. M., Carter, A. C., Chang, W., Agarwal, K. K., et al. Microwave properties of  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin-film interdigitated capacitors. *Microwave and Optical Technology Letters* **18**, 168–171 (1998).
- [60] Keuls, F. W. V., Romanofsky, R. R., Bohman, D. Y., Winters, M. D., Miranda, F. A., et al.  $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}, \text{Au})/\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  thin film conductor/ferroelectric coupled microstripline phase shifters for phased array applications. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3075–3077 (1997).
- [61] Koutsaroff, I., Woo, P., McNeil, L., Zelner, M., Kassam, A., et al. Dielectric properties of  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  MOD films grown on various substrates. *Applications of Ferroelectrics, 2002. ISAF 2002. Proceedings of the 13th IEEE International Symposium on*, 247–250 (2002).
- [62] Outzourhit, A., Trefny, J. U., Kito, T., Yarar, B., Naziripour, A., et al. Fabrication and characterization of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  tunable thin film capacitors. *Thin Solid Films* **259**, 218 – 224 (1995).
- [63] Li, H.-C., Si, W., West, A. D., Xi, X. X. Thickness dependence of dielectric loss in  $\text{SrTiO}_3$  thin films. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 464–466 (1998).
- [64] Basceri, C., Streiffer, S. K., Kingon, A. I., Waser, R. The dielectric response as a function of temperature and film thickness of fiber-textured  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  thin films grown by chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **82**, 2497–2504 (1997).
- [65] Streiffer, S. K., Basceri, C., Parker, C. B., Lash, S. E., Kingon, A. I. 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**, 4565–4575 (1999).
- [66] Parker, C. B., Maria, J.-P., Kingon, A. I. Temperature and thickness dependent permittivity of  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  thin films. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 340–342 (2002).
- [67] Chang, L.-W., Alexe, M., Scott, J. F., Gregg, J. M. Settling the "Dead Layer" Debate in Nanoscale Capacitors. *Advanced Materials* **21**, 4911–4914 (2009).
- [68] Zhou, C., Newns, D. M. Intrinsic dead layer effect and the performance of ferroelectric thin film capacitors. *J. Appl. Phys.* **82**, 3081–3088 (1997).
- [69] Natori, K., Otani, D., Sano, N. Thickness dependence of the effective dielectric constant in a thin film capacitor. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 632–634 (1998).
- [70] Vendik, O. G., Zubko, S. P., Ter-Martirosyan, L. T. Experimental evidence of the size effect in thin ferroelectric films. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 37–39 (1998).
- [71] Tyunina, M., Levoska, J. Application of the interface capacitance model to thin-film relaxors and ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 262904 (2006).
- [72] Gerra, G., Tagantsev, A. K., Setter, N., Parlinski, K. Ionic polarizability of conductive metal oxides and critical thickness for ferroelectricity in  $\text{BaTiO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* **96**, 107603 (2006).
- [73] Stengel, M., Spaldin, N. A. Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors. *Nature* **443**, 679 (2006).
- [74] Catalan, G., Sinnamon, L. J., Gregg, J. M. The effect of flexoelectricity on the dielectric properties of inhomogeneously strained ferroelectric thin films. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 2253 (2004).

- [75] Bratkovsky, A. M., Levanyuk, A. P. Smearing of phase transition due to a surface effect or a bulk inhomogeneity in ferroelectric nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 107601 (2005).
- [76] Gerra, G., Tagantsev, A. K., Setter, N. Ferroelectricity in Asymmetric Metal-Ferroelectric-Metal Heterostructures: A Combined First-Principles - Phenomenological Approach. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 207601 (2007).
- [77] Majdoub, M. S., Maranganti, R., Sharma, P. Understanding the origins of the intrinsic dead layer effect in nanocapacitors. *Phys. Rev. B* **79**, 115412 (2009).
- [78] Choi, D.-K., Kim, B.-S., Son, S.-Y., Oh, S.-H., Park, K.-W. Evaluation of tailored electrode (Ba,Sr)RuO<sub>3</sub> for (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* **86**, 3347–3351 (1999).
- [79] Saad, M. M., Baxter, P., Bowman, R. M., Gregg, J. M., Morrison, F. D., et al. Intrinsic dielectric response in ferroelectric nano-capacitors. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, L451 (2004).
- [80] Chang, L. W., McMillen, M., Morrison, F. D., Scott, J. F., Gregg, J. M. Size effects on thin film ferroelectrics: Experiments on isolated single crystal sheets. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 132904 (2008).
- [81] Stengel, M., Vanderbilt, D., Spaldin, N. A. Enhancement of ferroelectricity at metal-oxide interfaces. *Nat. Mater.* **8**, 392–397 (2009).
- [82] Brennan, C. J. Defect chemistry model of the ferroelectric electrode interface. *Integrated Ferroelectrics* **7**, 93–109 (1995).
- [83] Hirano, T., Ueda, M., Ichi Matsui, K., Fujii, T., Sakuta, K., et al. Dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub> epitaxial film and their application to measurement of work function of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> epitaxial film. *Japanese Journal of Applied Physics* **31**, L1345–L1347 (1992).
- [84] Tagantsev, A. K., Pawlaczyk, C., Brooks, K., Setter, N. Built-in electric field assisted nucleation and coercive fields in ferroelectric thin films. *Integrated Ferroelectrics* **4**, 1–12 (1994).
- [85] Bratkovsky, A. M., Levanyuk, A. P. Ferroelectric phase transitions in films with depletion charge. *Phys. Rev. B* **61**, 15042–15050 (2000).
- [86] Liou, J. W., Chiou, B. S. Dielectric tunability of barium strontium titanate/silicone-rubber composite. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 2773 (1998).
- [87] Landau, L. D., Lifshitz, E. M. *Electrodynamics of continuous media / by L.D. Landau and E.M. Lifshitz ; translated from the Russian by J.B. Skyes and J.S. Bell.* ix, 417 p. (Pergamon Press ; Addison-Wesley, Oxford : Reading, Mass. :, 1960).
- [88] Sinnamon, L. J., Saad, M. M., Bowman, R. M., Gregg, J. M. Exploring grain size as a cause for "dead-layer" effects in thin film capacitors. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 703–705 (2002).
- [89] Berge, J., Vorobiev, A., Gevorgian, S. The effect of growth temperature on the nanostructure and dielectric response of BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric films. *Thin Solid Films* **515**, 6302–6308 (2007).
- [90] Haeni, J. H., Irvin, P., Chang, W., Uecker, R., Reiche, P., et al. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO<sub>3</sub>. *Letters to Nature* **430**, 758–761 (2004).
- [91] Shaw, T. M., Suo, Z., Huang, M., Liniger, E., Laibowitz, R. B., et al. The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2129–2131 (1999).
- [92] Chang, W., Horwitz, J. S., Carter, A. C., Pond, J. M., Kirchoefer, S. W., et al. The effect of annealing on the microwave properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1033–1035 (1999).

- [93] Vendik, O., Hollmann, E., Kozyrev, A., Prudan, A. Ferroelectric tuning of planar and bulk microwave devices. *J. Supercond.* **12**, 325–338 (1999).
- [94] Moeckly, B., Zhang, Y. Strontium titanate thin films for tunable  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  microwave filters. *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on* **11**, 450–453 (2001).
- [95] Lemaitre, Y., Marcilhac, B., Mansart, D., Siejka, J., Mage, J.-C. Study of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{SrTiO}_3$  heterostructures on 2"  $\text{LaAlO}_3$  substrates for microwave applications. *Physica C: Superconductivity* **372-376, Part 2**, 667–670 (2002).
- [96] Simmons, J. Theory of metallic contacts on high resistivity solids (II) deep traps. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **32**, 2581 – 2591 (1971).
- [97] Boser, O. Resistivity changes in acceptor doped  $\text{BaTiO}_3$  due to sintering and annealing in hydrogen containing atmospheres. *Solid-State Electron.* **32**, 377 – 383 (1989).
- [98] Siegel, E., Müller, K. A. Structure of transition-metal–oxygen–vacancy pair centers. *Phys. Rev. B* **19**, 109–120 (1979).
- [99] Erdem, E., Jakes, P., Eichel, R.-A., Sinclair, D., M., P., et al. Formation of  $(\text{Ti}'_{\text{T}}\text{V}^{\circ\circ}_{\text{O}})^{\circ}$  defect dipoles in  $\text{BaTiO}_3$  ceramics heat-treated under reduced oxygen partial-pressure. *Functional Materials Letters* **3**, 65–68 (2010).
- [100] Eichel, R.-A. Structural and dynamic properties of oxygen vacancies in perovskite oxides-analysis of defect chemistry by modern multi-frequency and pulsed EPR techniques. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 368–384 (2011).
- [101] Mitra, C., Lin, C., Robertson, J., Demkov, A. A. Electronic structure of oxygen vacancies in  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{LaAlO}_3$ . *Phys. Rev. B* **86**, 155105 (2012).
- [102] Actis, M., Michel-Calendini, F. Impurity levels and nonlinear optical properties of doped  $\text{BaTiO}_3$  from extended cluster LDA calculations. *Int. J. Quantum Chem.* **61**, 657–664 (1997).
- [103] Dawber, M., Scott, J., Hartmann, A. Effect of donor and acceptor dopants on Schottky barrier heights and vacancy concentrations in barium strontium titanate. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1633 – 1636 (2001).
- [104] Scott, J. F., Melnick, B. M., Araujo, C. A., McMillan, L. D., Zuleeg, R. D.C. leakage currents in ferroelectric memories. *Integrated Ferroelectrics* **1**, 323–331 (1992).
- [105] Scott, J. F. Dielectric breakdown in high- $\epsilon$  films for ULSI DRAMs: III. Leakage current precursors and electrodes. *Integrated Ferroelectrics* **9**, 1–12 (1995).
- [106] Dietz, G. W., Antpöhler, W., Klee, M., Waser, R. Electrode influence on the charge transport through  $\text{SrTiO}_3$  thin films. *J. Appl. Phys.* **78**, 6113–6121 (1995).
- [107] Bouyssou, E., Jerisian, R., Cezac, N., Leduc, P., Guegan, G., et al. Wafer level reliability and leakage current modeling of PZT capacitors. *Materials Science and Engineering: B* **118**, 28 – 33 (2005).
- [108] Li, P., Lu, T.-M. Conduction mechanisms in  $\text{BaTiO}_3$  thin films. *Phys. Rev. B* **43**, 14261–14264 (1991).
- [109] Mihara, T., Watanabe, H. Electronic conduction characteristics of sol-gel ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  thin-film capacitors: Part I. *Japanese Journal of Applied Physics* **34**, 5664 (1995).
- [110] Mihara, T., Watanabe, H. Electronic conduction characteristics of sol-gel ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  thin-film capacitors: Part II. *Japanese Journal of Applied Physics* **34**, 5674 (1995).
- [111] Simmons, J. G. Poole-Frenkel effect and Schottky effect in metal-insulator-metal systems. *Phys. Rev.* **155**, 657–660 (1967).

- [112] Dietz, G. W., Waser, R. Charge injection in SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Thin Solid Films* **299**, 53 – 58 (1997).
- [113] Frenkel, J. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors. *Phys. Rev.* **54**, 647–648 (1938).
- [114] Scott, J. F., Araujo, C. A., Melnick, B. M., McMillan, L. D., Zuleeg, R. Quantitative measurement of space-charge effects in lead zirconate-titanate memories. *J. Appl. Phys.* **70**, 382–388 (1991).
- [115] Bouyssou, E. *Fiabilité fonctionnelle de condensateurs intégrés pour la téléphonie mobile : cas du PZT*. Ph.D. thesis, Université François Rabelais Tours (2006).
- [116] Contreras, J. R., Kohlstedt, H., Poppe, U., Waser, R., Buchal, C., et al. Resistive switching in metal–ferroelectric–metal junctions. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4595–4597 (2003).
- [117] Kao, K., Hwang, W. *Electrical transport in solids: with particular reference to organic semiconductors*. International series in the science of the solid state (Pergamon Press, 1981).
- [118] Sengupta, L. C., Sengupta, S. Novel ferroelectric materials for phased array antennas. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on* **44**, 792–797 (1997).
- [119] Sengupta, L. C., Sengupta, S. Breakthrough advances in low loss, tunable dielectric materials. *Material Research Innovations* **2**, 278–282 (1999).
- [120] Chang, W., Sengupta, L. MgO-mixed Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> bulk ceramics and thin films for tunable microwave applications. *J. Appl. Phys.* **92**, 3941–3946 (2002).
- [121] Joshi, P. C., Cole, M. W. Mg-doped Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for tunable microwave applications. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 289–291 (2000).
- [122] Cole, M. W., Joshi, P. C., Ervin, M. H., Wood, M. C., Pfeffer, R. L. The influence of Mg doping on the materials properties of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for tunable device applications. *Thin Solid Films* **374**, 34 – 41 (2000).
- [123] Cole, M. W., Hubbard, C., Ngo, E., Ervin, M., Wood, M., et al. Structure-property relationships in pure and acceptor-doped Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for tunable microwave device applications. *J. Appl. Phys.* **92**, 475–483 (2002).
- [124] Jain, M., Majumder, S. B., Katiyar, R. S., Agrawal, D. C., Bhalla, A. S. Dielectric properties of sol–gel-derived MgO:Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin-film composites. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3212–3214 (2002).
- [125] Chiu, M.-C., Yao, H.-C., Huang, C.-J., Shieu, F.-S. Improvement of dielectric properties of Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thin films by MgO doping. *J. Appl. Phys.* **102**, 014110 (2007).
- [126] Lee, S.-G., Kang, D.-S. Dielectric properties of ZrO<sub>2</sub>-doped (Ba,Sr,Ca)TiO<sub>3</sub> ceramics for tunable microwave device applications. *Materials Letters* **57**, 1629 – 1634 (2003).
- [127] Jia, Q. X., Park, B. H., Gibbons, B. J., Huang, J. Y., Lu, P. Dielectric response and structural properties of TiO<sub>2</sub>-doped Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> films. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 114–116 (2002).
- [128] Chong, K. B., Kong, L. B., Chen, L., Yan, L., Tan, C. Y., et al. Improvement of dielectric loss tangent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for tunable microwave devices. *J. Appl. Phys.* **95**, 1416–1419 (2004).
- [129] Skapin, S., Kolar, D., Suvorov, D. Chemical reactions and dielectric properties of the BaTiO<sub>3</sub>-LaAlO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>-LaAlO<sub>3</sub>-LaTi<sub>3/4</sub>O<sub>3</sub> systems. *Journal of Solid State Chemistry* **129**, 223 – 230 (1997).
- [130] Zhang, J., Zhai, J., Jiang, H., Yao, X. Raman and dielectric study of Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>TiO<sub>3</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tunable microwave composite. *J. Appl. Phys.* **104**, 084102 (2008).

- [131] Chou, X., Zhai, J., Yao, X. Dielectric tunable properties of low dielectric constant  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$  microwave composite ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 122908 (2007).
- [132] Yan, L., Chen, L., Tan, C., Ong, C., Anisur Rahman, M., et al.  $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3\text{-BaTi}_4\text{O}_9$  composite thin films with improved microwave dielectric properties. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **41**, 201–205 (2004).
- [133] Yan, L., Kong, L. B., Chen, L. F., Chong, K. B., Tan, C. Y., et al.  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  composite thin films with promising microwave dielectric properties for microwave device applications. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3522–3524 (2004).
- [134] Fu, W., Cao, L., Wang, S., Sun, Z., Cheng, B., et al. Dielectric properties of  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7/\text{Mn-doped Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  heterolayered films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 132908 (2006).
- [135] Ren, W., Trolier-McKinstry, S., Randall, C. A., Shrout, T. R. Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications. *J. Appl. Phys.* **89**, 767–774 (2001).
- [136] Yang, L., Wang, G., Dong, X., Rémiens, D. Improved dielectric properties of  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7/((111)\text{-Oriented Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  bilayered films for tunable microwave applications. *Journal of the American Ceramic Society* **93**, 1215–1217 (2010).
- [137] Yang, L., Wang, G., Dong, X., Ponchel, F., Rémiens, D. Microwave Properties of  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7/\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  Hetero Layered Films Directly Sputtered on Si up to 50 GHz. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 2262–2265 (2011).
- [138] Reymond, V., Michau, D., Payan, S., Maglione, M. Substantial reduction of the dielectric losses of  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films using a  $\text{SiO}_2$  barrier layer. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 9155 (2004).
- [139] Zhu, W., Cheng, J., Yu, S., Gong, J., Meng, Z. Enhanced tunable properties of  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films grown on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates using MgO buffer layers. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 032907 (2007).
- [140] Kim, H.-S., Kim, H.-G., Kim, I.-D., Kim, K.-B., Lee, J.-C. High-tunability and low-microwave-loss  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films grown on high-resistivity Si substrates using  $\text{TiO}_2$  buffer layers. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 212903 (2005).
- [141] Ott, R., Wördenweber, R. A new design of tunable ferroelectric capacitors in RF applications. *Physica C: Superconductivity* **372-376, Part 1**, 540 – 542 (2002).
- [142] Cole, M. W., Joshi, P. C., Ervin, M., Wood, M., Pfeffer, R. L. Evaluation of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  as a buffer layer film for integration of microwave tunable  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  based thin films with silicon substrates. *J. Appl. Phys.* **92**, 3967–3973 (2002).
- [143] Kim, I.-D., Tuller, H. L., Kim, H.-S., Park, J.-S. High tunability  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  thin films grown on atomic layer deposited  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  buffer layers. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4705–4707 (2004).
- [144] Jeon, Y.-A., Shin, W.-C., Seo, T.-S., Yoon, S.-G. 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/SiO<sub>2</sub>/Si substrates. *J. Mater. Res.* **17**, 2831–2836 (2002).
- [145] Chan, N. H., Smyth, D. M. Defect chemistry of  $\text{BaTiO}_3$ . *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1584–1585 (1976).
- [146] Chan, N.-H., Sharma, R., Smyth, D. Nonstoichiometry in undoped  $\text{BaTiO}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 556–562 (1981).
- [147] Chan, N.-H., Smyth, D. M. Defect Chemistry of Donor-Doped  $\text{BaTiO}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 285–288 (1984).

- [148] Duverger, E., Jannot, B., Maglione, M., Jannin, M. Electrical transport properties of Mn- and Ni-doped barium titanate at high temperature. *Solid State Ionics* **73**, 139 – 145 (1994).
- [149] Duverger, E. *Etude sous pression partielle d'oxygène et à haute température de l'évolution de la conductivité dans les structures pérovskites : Application à l'étude de BaTiO<sub>3</sub> pur et dopé en accepteur*. Ph.D. thesis, Université de Bourgogne (1992).
- [150] Samanta, A., E, W., Zhang, S. B. Method for defect stability diagram from *ab initio* calculations: A case study of SrTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **86**, 195107 (2012).
- [151] Zhang, R.-B., Yang, C.-S., Ding, G.-P. The effects of oxygen partial pressure on BST thin films deposited on multilayered bottom electrodes. *Materials Letters* **59**, 1741 – 1744 (2005).
- [152] Heywang, W. Semiconducting barium titanate. *J. Mater. Sci.* **6**, 1214–1224 (1971).
- [153] Cole, M. W., Joshi, P. C., Ervin, M. H. La doped Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for tunable device applications. *J. Appl. Phys.* **89**, 6336–6340 (2001).
- [154] Wang, R.-V., McIntyre, P. C., Baniecki, J. D., Nomura, K., Shioga, T., et al. Effect of Y doping and composition-dependent elastic strain on the electrical properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films deposited at 520°C. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 192906 (2005).
- [155] Hofman, W., Hoffmann, S., Waser, R. Dopant influence on dielectric losses, leakage behaviour, and resistance degradation of SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Thin Solid Films* **305**, 66 – 73 (1997).
- [156] Sun, X., Zhu, B., Liu, T., Li, M., Zhao, X.-Z., et al. Dielectric and tunable properties of K-doped Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thin films fabricated by sol-gel method. *J. Appl. Phys.* **99**, 084103 (2006).
- [157] Jayadevan, K. P., Liu, C. Y., Tseng, T. Y. Dielectric characteristics of nanocrystalline Ag–Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> composite thin films. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1211–1213 (2004).
- [158] Wang, H.-W., Nien, S.-W., Lee, K.-C. Enhanced tunability and electrical properties of barium strontium titanate thin films by gold doping in grains. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2874–2876 (2004).
- [159] Zhang, J., Zhai, J., Chou, X., Yao, X. Influence of rare-earth addition on microstructure and dielectric behavior of Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics. *Materials Chemistry and Physics* **111**, 409 – 413 (2008).
- [160] Gon, T., Su, S., Kuk, J. Cu-doping effects on the dielectric and insulating properties of sol-gel derived Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> thin films. *Journal of the Korean Physical Society* **49** (2006).
- [161] In, T.-G., Baik, S., Kim, S. Leakage current of Al- or Nb-doped Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films by rf magnetron sputtering. *J. Mater. Res.* **13**, 990–994 (1998).
- [162] Burn, I. Mn-doped polycrystalline BaTiO<sub>3</sub>. *J. Mater. Sci.* **14**, 2453–2458 (1979).
- [163] Buscaglia, M., Buscaglia, V., Viviani, M., Nanni, P., Hanuskova, M. Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO<sub>3</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 1997 – 2007 (2000).
- [164] Liang, R.-H., Dong, X.-L., Chen, Y., Cao, F., Wang, Y.-L. Effect of various dopants on the tunable and dielectric properties of Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics. *Ceram. Int.* **31**, 1097 – 1101 (2005).
- [165] Jain, M., Majumder, S. B., Katiyar, R. S., Miranda, F. A., Keuls, F. W. V. Improvement in electrical characteristics of graded manganese doped barium strontium titanate thin films. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1911–1913 (2003).
- [166] Yuan, Z., Lin, Y., Weaver, J., Chen, X., Chen, C. L., et al. Large dielectric tunability and microwave properties of Mn-doped (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 152901 (2005).

- [167] Ahn, K. H., Baik, S., Kim, S. S. Significant suppression of leakage current in (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films by ni or mn doping. *J. Appl. Phys.* **92**, 2651–2654 (2002).
- [168] Seo, H., Kim, Y.-B., Lucovsky, G., Kim, I.-D., Chung, K.-B., et al. Enhanced leakage current properties of Ni-doped Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thin films driven by modified band edge state. *J. Appl. Phys.* **107**, 024109 (2010).
- [169] Ye, Y., Guo, T. Dielectric properties of Fe-doped Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thin films fabricated by the sol-gel method. *Ceram. Int.* **35**, 2761 – 2765 (2009).
- [170] Michel-Calandini, F., Müller, K. Interpretation of charge transfer bands in Fe doped SrTiO<sub>3</sub> crystals. *Solid State Communications* **40**, 255 – 260 (1981).
- [171] Selme, M. O., Pecheur, P. A tight-binding study of energy levels of substitutional transition-metal atoms in SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **18**, 551 (1985).
- [172] Moretti, P., Michel-Calandini, F. M. Impurity energy levels and stability of Cr and Mn ions in cubic BaTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **36**, 3522–3527 (1987).
- [173] Miki, T., Fujimoto, A., Jida, S. An evidence of trap activation for positive temperature coefficient of resistivity in BaTiO<sub>3</sub> ceramics with substitutional Nb and Mn as impurities. *J. Appl. Phys.* **83**, 1592–1603 (1998).
- [174] Robertson, J. Energy levels of point defects in SrTiO<sub>3</sub> and related oxides. *J. Appl. Phys.* **93**, 1054–1059 (2003).
- [175] Kvyatkovskii, O. Ab initio calculations of the geometry and electronic structure of point defects in ferroelectrics with a perovskite structure. *Phys. Solid State* **51**, 982–990 (2009).
- [176] Ruste, J. Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie TIB387DUO*. (2013).
- [177] Rahaman, N. *Ceramic Processing and Sintering*. Materials Engineering Series (Marcel Dekker, 2003).
- [178] Zhu, X.-H., Chan, H.-W., Choy, C.-L., Wong, K.-H. Influence of ambient oxygen pressure on the preferred orientation, microstructures, and dielectric properties of (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films with compositionally graded structures. *Applied Physics A* **80**, 591–595 (2005).
- [179] Boch, P. *Matériaux et processus céramiques*. Mécanique et ingénierie des matériaux (Paris: Hermès science publications, 2001). Notes bibliogr. Index.
- [180] Pontes, F. M., Leite, E. R., Longo, E., Varela, J. A., Araujo, E. B., et al. Effects of the postannealing atmosphere on the dielectric properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> capacitors: Evidence of an interfacial space charge layer. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2433–2435 (2000).
- [181] Gevorgian, S., Vorobiev, A., Lewin, T. dc field and temperature dependent acoustic resonances in parallel-plate capacitors based on SrTiO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>TiO<sub>3</sub> films: Experiment and modeling. *J. Appl. Phys.* **99**, 124112 (2006).
- [182] Hu, H., Krupanidhi, S. Current-voltage characteristics of ultrafine-grained ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films. *J. Mater. Res.* **9**, 1484–1498 (1994).
- [183] Waser, R., Klee, M. Theory of conduction and breakdown in perovskite thin films. *Integrated Ferroelectrics* **2**, 23–40 (1992).
- [184] Chen, X., Kingon, A. I., Mantese, L., Auciello, O., Hsieh, K. Y. Characterization of conduction in PZT thin films produced by laser ablation deposition. *Integrated Ferroelectrics* **3**, 355–363 (1993).
- [185] Scott, J. F., Melnick, B. M., McMillan, L. D., De Araujo, C. A. P. Dielectric breakdown in high-ε films for ULSI DRAMs. *Integrated Ferroelectrics* **3**, 225–243 (1993).

- [186] Waser, R., Baiatu, T., Hrdtl, K.-H. dc electrical degradation of perovskite-type titanates: I, ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1645–1653 (1990).
- [187] Wouters, D. J., Willems, G. J., Maes, H. E. Electrical conductivity in ferroelectric thin films. *Microelectronic Engineering* **29**, 249 – 256 (1995).
- [188] Al-Shareef, H., Dimes, D. Accelerated life-time testing and resistance degradation of thin-film decoupling capacitors. *Applications of Ferroelectrics, 1996. ISAF '96., Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on*, vol. 1, 421–425 vol.1 (1996).
- [189] Defranoux, C., Piel, J.-P., Bernoux, F., Boher, P., Stehlé, J.-L., et al. Ellipsométrie théorie. *Techniques de l'ingénieur Métrologie optique et photonique* **R6490** (2013).
- [190] Tcheliébou, F., Ryu, H., Hong, C., Park, W., Baik, S. On the microstructure and optical properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> films. *Thin Solid Films* **299**, 14 – 17 (1997).
- [191] Panda, B., Dhar, A., Nigam, G., Bhattacharya, D., Ray, S. Optical properties of {RF} sputtered strontium substituted barium titanate thin films. *Thin Solid Films* **332**, 46 – 49 (1998).
- [192] Zelezný, V., Chvostová, D., Pajasová, L., Jelínek, M., Kocourek, T., et al. Optical study of BST films combining ellipsometry and reflectivity. *Applied Surface Science* **255**, 5280 – 5283 (2009).
- [193] Bruzzese, D., Fahnestock, K. J., Schauer, C. L., Spanier, J. E., Weiss, C. V., et al. The optical dielectric function in monolithic Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>. *Integrated Ferroelectrics* **111**, 27–36 (2010).
- [194] Singh, S. B., Sharma, H., Sarma, H., Phanjoubam, S. Influence of crystallization on the spectral features of nano-sized ferroelectric barium strontium titanate (Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>) thin films. *Physica B: Condensed Matter* **403**, 2678 – 2683 (2008).
- [195] Tian, H. Y., Luo, W. G., Pu, X. H., He, X. Y., Qiu, P. S., et al. Determination of the optical properties of sol-gel-derived Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> thin film by spectroscopic ellipsometry. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 4065 (2001).
- [196] Jeong, J., Han, Y. Electrical Properties of Acceptor Doped BaTiO<sub>3</sub>. *Journal of Electroceramics* **13**, 549–553 (2004).
- [197] Wu, H.-D., Barnes, F. S. Doped Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for microwave device applications at room temperature. *Integrated Ferroelectrics* **22**, 291–305 (1998).
- [198] Laur, V., Costes, R., Houndonougbo, F., Madrangeas, V., Cros, D., et al. Microwave study of tunable planar capacitors using mn-doped Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on* **56**, 2363–2369 (2009).
- [199] Yoon, S.-H., Sung-Hyung Kang, S.-H. K., Hur, K.-H. Resistance degradation behavior of Ca-doped BaTiO<sub>3</sub>. *J. Mater. Res.* **25**, 2135:2142 (2010).
- [200] Hansen, P., Hennings, D., Schreinemacher, H. Dielectric Properties of Acceptor-Doped (Ba,Ca)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> Ceramics. *Journal of Electroceramics* **2**, 85–94 (1998).
- [201] Rahaman, M., Manalert, R. Grain boundary mobility of BaTiO<sub>3</sub> doped with aliovalent cations. *Journal of the European Ceramic Society* **18**, 1063 – 1071 (1998).
- [202] Albertsen, K., Hennings, D., Steigelmann, O. Donor-acceptor charge complex formation in barium titanate ceramics: Role of firing atmosphere. *Journal of Electroceramics* **2**, 193–198 (1998).
- [203] Langhammer, H., Müller, T., Polity, A., Felgner, K.-H., Abicht, H.-P. On the crystal and defect structure of manganese-doped barium titanate ceramics. *Materials Letters* **26**, 205 – 210 (1996).
- [204] Arveux, E. *Surface and interface properties of BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric thin films studied by in-situ photoemission spectroscopy*. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1 (2009).

- [205] Göpel, W., Rucker, G., Feierabend, R. Intrinsic defects of  $\text{TiO}_2$  (110): Interaction with chemisorbed  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , and  $\text{CO}_2$ . *Phys. Rev. B* **28**, 3427–3438 (1983).
- [206] Cord, B., Courths, R. Photoemission study of  $\text{BaTiO}_3$ (100) surfaces. *Surf. Sci.* **152-153, Part 2**, 1141 – 1146 (1985).
- [207] Hofmann, S. Sputter depth profile analysis of interfaces. *Reports on Progress in Physics* **61**, 827 (1998).
- [208] Robertson, J., Chen, C. W. Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalate. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1168–1170 (1999).
- [209] Kim, R.-Y., Kim, H.-S., Lim, M.-H., Kim, H.-G., Kim, I.-D. Dielectric Properties of Mn-Doped BST Thin Films for Microwave Application. *Integrated Ferroelectrics* **66**, 195–204 (2004).
- [210] Fan, Y., Yu, S., Sun, R., Li, L., Yin, Y., et al. Microstructure and electrical properties of Mn-doped barium strontium titanate thin films prepared on copper foils. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 6531 – 6535 (2010).
- [211] Kim, K., Kim, C. Structure and dielectric properties of Bi-doped  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films fabricated by sol-gel method. *Microelectron. Eng.* **66**, 835–841 (2003).
- [212] Fang, L., Shen, M., Yang, J., Li, Z. Reduced dielectric loss and leakage current in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{SiO}_2/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  multilayered films. *Solid State Commun.* **137**, 381 – 386 (2006).
- [213] Chung, U.-C., Elissalde, C., Mornet, S., Maglione, M., Estournès, C. Controlling internal barrier in low loss  $\text{BaTiO}_3$  supercapacitors. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 072903 (2009).
- [214] Artemenko, A., Elissalde, C., Chung, U.-C., Estournès, C., Mornet, S., et al. Linking hopping conductivity to giant dielectric permittivity in oxides. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 132901 (2010).
- [215] Zafar, S., Hradsky, B., Gentile, D., Chu, P., Jones, R. E., et al. Resistance degradation in barium strontium titanate thin films. *J. Appl. Phys.* **86**, 3890–3894 (1999).
- [216] Stolichnov, I., Tagantsev, A. Space-charge influenced-injection model for conduction in  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films. *J. Appl. Phys.* **84**, 3216–3225 (1998).
- [217] Moretti, P., Michel-Calendini, F. M. Theoretical active impurity levels of iron, chromium, and manganese for photorefractive effects in barium titanate. *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 1697–1701 (1988).
- [218] Lee, Y.-C., Huang, Y.-L. Effects of  $\text{CuO}$  doping on the microstructural and dielectric properties of  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 2661–2667 (2009).
- [219] Rekas, M. Defect structure of  $\text{Cu}$ -doped  $\text{BaTiO}_3$ . *Solid State Ionics* **20**, 55 – 59 (1986).
- [220] Shukla, A., Choudhary, R., Thakur, A., Pradhan, D. Structural, microstructural and electrical studies of  $\text{La}$  and  $\text{Cu}$  doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Physica B: Condensed Matter* **405**, 99 – 106 (2010).
- [221] Cho, J., Kim, B., Je, H., Kim, B. Effects of copper-based compounds addition on the microstructures and dielectric properties of barium titanate ceramics having ultra-fine grains. *Journal of The Korean Physical Society* **35**, S1430–S1433 (1999).
- [222] Derling, S., Müller, T., Abicht, H.-P., Felgner, K.-H., Langhammer, H. Copper oxide as a sintering agent for barium titanate based ceramics. *J. Mater. Sci.* **36**, 1425–1431 (2001).
- [223] Medvecky, L., Trpcevska, J., Briancin, J.  $\text{Cu}$  segregation into the secondary phase of  $(\text{Sb}, \text{Cu})$ -doped  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  ceramics. *Journal of Materials Science Letters* **18**, 1249–1252 (1999).

- [224] Medvecký, L., Briancin, J., Trpcevska, J., Pelikan, P., Bastl, Z. The oxidation states of copper in Sb, Cu doped Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Materials Science Letters* **20**, 419–422 (2001).
- [225] Negas, T., Roth, R., Parker, H., Minor, D. Subsolidus phase relations in the BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system. *Journal of Solid State Chemistry* **9**, 297 – 307 (1974).
- [226] Phule, P., Risbud, S. Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO-TiO<sub>2</sub> system. *J. Mater. Sci.* **25**, 1169–1183 (1990).
- [227] Krasevec, V., Drogenik, M., Kolar, D. Topotaxy between BaTiO<sub>3</sub> and Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, C–193–C–195 (1987).
- [228] Senz, S., Graff, A., Blum, W., Hesse, D., Abicht, H.-P. Orientation relationships of reactively grown Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> and Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> on BaTiO<sub>3</sub> (001) determined by X-ray diffractometry. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1317–1321 (1998).
- [229] Lotnyk, A., Graff, A., Senz, S., Zakharov, N., Hesse, D. Topotaxial formation of titanium-rich barium titanates during solid state reactions on (110) TiO<sub>2</sub> (rutile) and (001) BaTiO<sub>3</sub> single crystals. *Solid State Sciences* **10**, 702 – 708 (2008).
- [230] Fisher, J. G., Lee, B.-K., Choi, S.-Y., Wang, S.-M., Kang, S.-J. L. Inhibition of abnormal grain growth in BaTiO<sub>3</sub> by addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 1619 – 1628 (2006).
- [231] Yuan, Y., Zhang, S., Li, C. The effect of doping process on microstructure and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>-based X7R materials. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **15**, 601–606 (2004).
- [232] Ouedraogo, A., Palm, K., Chanussot, G. Ferroelectric Phase Transition in Cu-doped BaTiO<sub>3</sub> Crystals. *Journal of Scientific Research* **1** (2009).
- [233] Ramesh Babu, A., Prasadarao, A. Effect of copper substitution on the microstructure and ferroelectric properties of barium titanate. *Journal of Materials Science Letters* **16**, 313–315 (1997).
- [234] Xu, N., Pu, Y.-P., Wang, B., Wu, H.-D., Chen, K. Microstructure and electrical properties of BaTiO<sub>3</sub>/Cu ceramic composite sintered in nitrogen atmosphere. *Ceramics International* **38**, Supplement **1**, S249 – S253 (2012).
- [235] Beltrán, H., Gómez, B., Masó, N., Cordoncillo, E., Escribano, P., et al. Electrical properties of ferroelectric BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and dielectric Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> ceramics. *J. Appl. Phys.* **97**, 084104 (2005).
- [236] Xu, X., Hilmas, G. E. Effects of Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> on the dielectric properties of Nb-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 2496–2501 (2006).
- [237] Ritter, J. J., Roth, R., Blendell, J. E. Alkoxide precursor synthesis and characterization of phases in the barium-titanium oxide system. *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 155–162 (1986).
- [238] Guo, D., Gong, Y., Wang, C., Shen, Q., Zhang, L. Dielectric and ferroelectric properties of BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films prepared by sol-gel method. *Materials Letters* **95**, 55 – 58 (2013).

# Annexes

## Annexe 1 : Description des condensateurs intégrés à STMICROELECTRONICS

Les condensateurs intégrés à STMICROELECTRONICS sont des condensateurs MIM avec deux électrodes de Pt. Ils sont également constitués d'une couche de passivation de  $\text{SiO}_2$  et d'un alliage métallique à base de Cu et d'Al pour déporter les contacts.

Ils ont été employés pour effectuer les mesures de courants de fuites aux chapitres 2 à 5 et les mesures diélectriques basses fréquences en fonction du champ électrique aux chapitres 3 à 5.

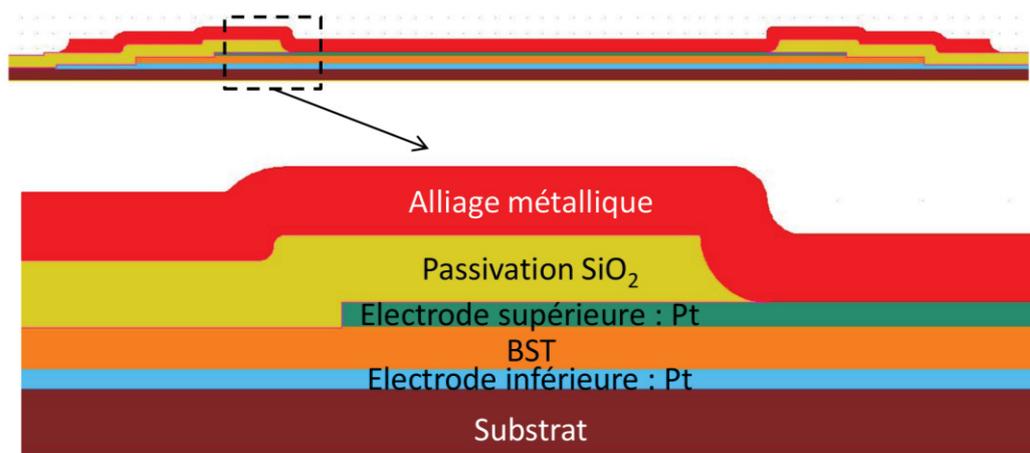


Schéma de la vue en coupe des condensateurs intégrés à STMICROELECTRONICS.

## Annexe 2 : Principe du Microscope à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de microscopie à sonde locale permettant de réaliser une image de la topographie de surface d'un échantillon. Elle permet donc de déterminer la taille et la morphologie des grains, ainsi que la rugosité de surface.

Doté d'une pointe très fine, supportée par un micro-levier, l'AFM balaye la surface de l'échantillon. La pointe alors très proche de la surface subit des forces répulsives, pouvant être dues, entre autre et suivant la situation, au contact mécanique, aux forces de van der Waals, ou à des forces électrostatiques. Le déplacement vertical de la pointe entraîne une flexion du micro-levier, analysée par un faisceau laser réfléchi à sa surface et détecté par un capteurs à photodiodes, comme le montre la figure. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, et ainsi de reconstruire point par point une image de la topographie.

Il existe trois différents modes d'utilisation de l'AFM :

- Le mode contact : la pointe reste en appuie sur la surface, elle est donc repoussée par le principe de Pauli. La rétroaction se fait alors sur la direction de flexion de la pointe.
- Le mode sans contact : essentiellement utilisé sous vide, il consiste à faire vibrer le levier autour de sa fréquence propre de résonance au dessus de la surface. Les forces de van der Waals, agissent sur la fréquence de résonance du micro-levier. La rétroaction se fait alors par le maintien de l'amplitude ou de la fréquence de l'oscillation en ajustant la distance pointe-échantillon.
- Le mode « Tapping » : le levier vibre autour de sa fréquence de résonance, avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude par le maintien de l'amplitude d'oscillation du micro-levier.

La résolution de l'appareil, essentiellement liée à la dimension du rayon de courbure de la pointe peut atteindre la dizaine de nanomètres en résolution latérale et descendre jusqu'à l'Angström en résolution verticale.

L'appareil utilisé est un AFM Veeco dimension 3100 avec platine motorisée 200 mm, avec une pointe OMCL-AC160TS-R3 en silicium, ayant un rayon de courbure de  $7\text{nm} \pm 3\text{nm}$ . Les analyses présentées dans le manuscrit ont été réalisées en mode tapping.

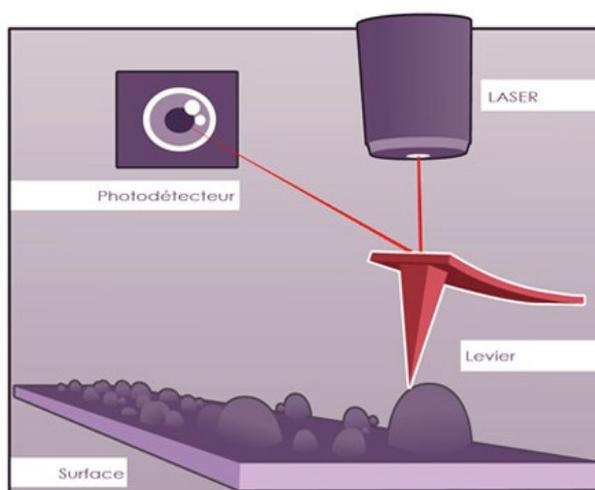


Schéma du principe de l'AFM.

## Annexe 3 : Principe de la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique de caractérisation de surface, qui permet d'analyser la composition élémentaire, la formule chimique empirique, et les états électroniques des éléments en présence dans le matériau.

Le principe de l'XPS est le suivant : l'échantillon est irradié par des photons X qui provoquent l'ionisation des atomes de la surface par effet photoélectrique. L'énergie cinétique  $E_c$  de ces photoélectrons est mesurée, donnant un spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée.

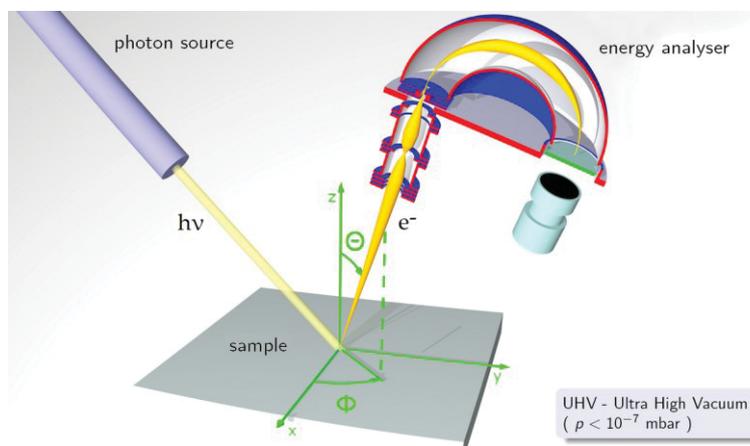
Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. En effet lors de l'interaction entre le photon X, d'énergie  $h\nu$ , avec un atome, une partie de l'énergie va permettre de rompre une liaison d'énergie  $E_L$ , l'électron éjecté se déplace alors avec l'énergie cinétique restante  $E_c$  :

$$E_L = h\nu - E_c$$

avec  $E_L$  l'énergie de liaison,  $E_c$  l'énergie cinétique des électrons détectés,  $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de radiation.

Un analyseur d'énergie permet ensuite de déterminer l'énergie cinétique des électrons à la sortie et ainsi déterminer l'énergie de liaison, comme le montre la figure ci-dessous.

Les analyses présentées dans le manuscrit ont été réalisées en collaboration avec le CeCaMA de l'Université Bordeaux 1. L'appareil utilisé est un VG Scientific 220 i-XL ESCALAB, avec une source monochromatique  $AlK\alpha$  ( $h\nu=1486.6\text{eV}$ ) de 70W et la taille du faisceau est d'environ  $200\mu\text{m}$  de diamètre. Les analyses en fonction de l'épaisseur ont été réalisées avec un décapage à l'argon. A chaque étape, un spectre entier a été enregistré (0-700eV), avec une énergie de passage constante de 150eV, les spectres haute résolution avec une énergie de passage constante de 20eV. Les spectres haute résolution ont ensuite été ajustés et déconvolués à l'aide du logiciel AVANTAGE, fourni par ThermoFisher Scientific.



**Schéma du principe de l'XPS.**

# Glossaire

- AFM** : Microscope à Force Atomique (*Ang*: Atomic Force Microscopy)
- BE** : Electrode Inférieure (*Ang*: Bottom Electrode)
- BF** : Basses Fréquences
- BST** :  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$
- CB** : Bande de Conduction
- CNRS** : Centre National de la Recherche Scientifique
- CSD** : Dépôt chimique en solution (*Ang*: Chemical Solution Deposition)
- CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur (*Ang*: Chemical Vapor Deposition)
- DRX** : Diffraction des Rayons X
- FEG** : Canon à Effet de Champ (*Ang*: Field Effect Gun)
- FeRAM** : Ferroelectric Random Access Memory
- FIB** : Son Ionique Focalisée (*Ang*: Focused Ion Beam)
- ICMCB** : Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
- KDP** :  $\text{KH}_2\text{PO}_4$
- LAAS** : Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes
- MEB** : Microscope à Force Atomique
- MEMS** : MicroElectroMechanical System
- MIM** : Métal/Isolant/Métal
- MOS** : Métal/Isolant/Semiconducteur
- PF** : Poole Frenkel
- PLD** : Dépôt par Ablation Laser Pulsé (*Ang*: Pulsed Laser Deposition)
- PPC** : Parallel Plate Capacitor
- PTCR** : Positive Thermal Coefficient of Resistivity
- RF** : RadioFréquences
- Sc** : Schottky
- STO** :  $\text{SrTiO}_3$
- TE** : Electrode Supérieure (*Ang*: Bottom Electrode)
- UPR** : Unité Propre de Recherche
- VB** : Bande Valence
- WDS** : Spectroscopie Dispersive en Longueur d'onde (*Ang*: Wavelength Dispersive Spectroscopy)
- XPS** : Spectroscopie de Photoélectrons X (*Ang*: X-ray Photoelectron Spectroscopy)



# **Nouvelle génération de capacités intégrées : influence des matériaux sur les performances diélectriques des capacités en couches minces**

## **Résumé**

Cette thèse porte sur l'intégration de condensateurs accordables à base de  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST), pour réaliser des dispositifs radiofréquences reconfigurables destinés aux antennes de téléphones portables. L'enjeu industriel principal est d'obtenir des condensateurs avec une forte accordabilité, de faibles pertes diélectriques et de faibles courants de fuite, en jouant sur la composition chimique du matériau et en contrôlant la chimie des défauts liés aux lacunes d'oxygène. La stratégie adoptée dans cette étude pour atteindre cet objectif est de doper le BST par du Mn en substitution du Ti et par du Cu en addition. Une étude complète de ces deux cas de dopage simple, réalisée à la fois sur des céramiques et des couches minces synthétisées à partir des mêmes solutions sol-gel, a dévoilé des mécanismes différents d'amélioration des propriétés diélectriques et électriques du matériau suivant le type de dopage. La complémentarité de ces deux dopants nous a alors conduit à explorer le codopage du BST en couche mince. Une architecture originale de codopage hétérogène a été mise en place, permettant de combiner les avantages des deux voies de dopage et de s'approcher fortement des spécifications imposées par le cahier des charges industriel.

**Mots clés :**  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST), céramiques, couches minces, condensateurs accordables, dopage, propriétés diélectriques, courants de fuite, mécanismes de conduction

## **New generation of integrated capacitors: influence of the materials on the dielectric performances of thin film capacitors**

### **Abstract**

This PhD work is about integration of  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST) based tunable capacitors, in order to perform radiofrequency reconfigurable devices for cell phone antennas. The main industrial goal is to obtain capacitors with a high tunability, low dielectric losses and low leakage currents, by playing on the chemical composition of the material and by controlling the oxygen vacancy related defect chemistry. The strategy addressed in this study to reach this objective is doping the BST by Mn in substitution of Ti or by adding Cu. A full study of each case of doping, performed on both ceramics and thin films synthesized from the same sol-gel solutions, revealed different improvement mechanisms of the dielectric and electrical properties of the material according to the type of doping. The complementarity of the two doping ways has led us to investigate codoping of BST thin films. An original architecture of heterogeneous codoping has been set up, allowing to combine the benefits of each doping way and to closely meet the industrial specifications.

**Key words:**  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST), ceramics, thin films, tunable capacitors, doping, dielectric properties, leakage currents, conduction mechanisms