



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier  
Discipline ou spécialité : Génie Électrique

---

Présentée et soutenue par

Chafé CHEBALLAH

Le

jeudi 13 décembre 2012

**Titre :** *Étude des mécanismes physiques à l'origine de la permittivité colossale observée dans certaines céramiques*

---

### JURY

M. Frédéric MAZALEYRAT, Professeur à l'ENS Cachan, Rapporteur

M. Petru NOTINGHER, Professeur à l'Université Montpellier II, Rapporteur

M. Pierre BIDAN, Professeur à l'Université Toulouse III, Président

M. Thierry LEBEY, Directeur de Recherche au CNRS, Examineur

M. Loïc MARCHIN, Directeur de la société Pylote, Examineur

Mme Sophie GUILLEMENT-FRITSCH, Chargée de Recherche au CNRS, Examinatrice

M. Zarel VALDEZ NAVA, Chargé de Recherche au CNRS, Directeur de thèse

M. Lionel LAUDEBAT, Maître de Conférences, Co-directeur de thèse

---

**École doctorale :** Génie Électrique, Électronique, Télécommunications, du système au nanosystème

**Unité de recherche :** Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (UMR 5213)

**Directeur(s) de Thèse :** M. Zarel VALDEZ NAVA, Chargé de Recherche au CNRS

M. Lionel LAUDEBAT, Maître de Conférences au Centre universitaire Jean-François Champollion

**Rapporteurs :** Frédéric MAZALEYRAT et Petru NOTINGHER



# Remerciements

Les travaux que je présente dans ce manuscrit ont été effectués au sein du laboratoire LAPLACE, Ils n'auraient pas été possibles sans l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Mes pensées vont en premier lieu, tout naturellement à Monsieur Zarel VALDEZ NAVA, Chargé de Recherches au CNRS, et à Monsieur Lionel LAUDEBAT, Maître de conférences au centre interuniversitaire Jean-François Champollion, pour avoir été mes encadrants au cours de ces trois années. Un grand merci pour leur formidable encadrement, leur disponibilité et pour m'avoir fait profiter de leurs connaissances et de leurs qualités tant professionnelles qu'humaines.

Je remercie sincèrement Monsieur. Pierre BIDAN, professeur à l'Université Toulouse III, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi que pour tous ces conseils bienveillants et expérience dont il m'a fait profiter tout au long de nos discussions.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Petru NOTINGHER, professeur à l'Université Montpellier II et Monsieur Frédéric MAZALEYRAT, professeur à l'École Normale Supérieure de Cachan, pour avoir évalué mon travail de thèse et pour avoir accepté d'en être les rapporteurs. Je remercie également, Monsieur Loïc MARCHIN, Directeur de la société PYLOTE, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je souhaite aussi remercier Sophie GUILLEMET-FRITSCH pour tous ces conseils et les discussions qu'on a pu avoir sur côté chimie de mon travail, ainsi que pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de faire parti du jury.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Thierry LEBEY, Directeur de Recherche au CNRS qui malgré ses responsabilités, à pu suivre mes travaux de près ; ses conseils prodigieux et son expérience m'ont été beaucoup apporté.

Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du LAPLACE et j'en remercie tous les membres, particulièrement Christian LAURENT, directeur du laboratoire, et Jean-Pascal CAMBRONNE, responsable de l'équipe MDCE où j'ai été accueilli. J'exprime également ma gratitude à tous ses membres permanents, Sombel DIAHAM, Marie-Laure LOCATELLI, Sorin DINCULESCU, Vincent BLEY, Philippe CASTELAN, David MALEC, et Céline COMBETTE.

J'associe étroitement ce travail à tout le personnel technique du laboratoire LAPLACE et collaborateurs. Je tiens à remercier cette occasion Benoit SCHLEGEL, Benoit LANTIN du LAPLACE, Christophe VOISIN et Cédric CHARVILLAT du laboratoire CIRIMAT, ainsi que Mónica A. CENCEROS REYES et Esmeralda SAUCEDO SALAZARDU du Laboratoire de microscopie électronique au centre d'investigation en chimie appliquée (CIQA) au Mexique.

Je souhaite également remercier mes collègues doctorants, post-docs, ainsi que tous mes amis, avec qui j'ai partagé des moments agréables, que ce soit au travail où ailleurs.

Que ma famille trouve ici exprimée toute ma gratitude envers elle pour toutes ces années de soutien continu et l'affection qu'ils m'ont témoignés tout au long de ce travail.

Et finalement, Dieu...Merci.

*À ma mère, À mon père*

*À mes sœurs et frères.*

## Résumé

Ces dernières années, des matériaux céramiques présentant une permittivité relative colossale ont été découverts. Les premiers travaux de recherche ont montré qu'une forte corrélation existe entre les propriétés électriques et la structure de ces matériaux. Ainsi, plusieurs types de caractérisations électriques ont été entrepris. La mesure par spectroscopie d'impédance est, de loin, la plus utilisée; elle a permis à partir d'une modélisation par des circuits électriques équivalents d'avancer quelques hypothèses sur une polarisation interfaciale. Jusqu'à présent, ces interprétations sont toujours sujet à discussion et aucun modèle ne tient en compte toutes les propriétés connues pour ces matériaux, plus particulièrement, une réponse directionnelle (non-symétrique) par rapport au champ électrique. L'enjeu de ce travail est de savoir s'il y a une relation entre toutes les caractéristiques de ces matériaux et d'avoir une explication par des mécanismes physiques les plus simples possibles de l'origine de la permittivité colossale.

Des travaux antérieurs ont montré l'importance des effets d'interfaces dans ces matériaux à permittivité colossale, qu'ils soient associés à leurs contacts avec les électrodes métalliques, ou bien à une non homogénéité électrique entre les grains et les joints de grains qui les constituent. Afin de comprendre quelles sont les interfaces qui contrôlent les comportements de ces matériaux, et spécialement leur réponse non-symétrique, un panel de caractérisations électriques ont été effectuées ; aussi bien à l'échelle macroscopique (pastille du matériau métallisé) qu'à un niveau local de grains et joints de grains individuels ; avec un soin particulier à la qualité des mesures (conditions, reproductibilité...etc). Les résultats de ce panel élargi de caractérisations sont analysés et confrontés aux modèles existants dans la littérature afin d'améliorer ou de proposer un nouveau modèle qui décrit le plus complètement possible ce type de matériaux. Les caractérisations électriques du CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) ont montré des propriétés différentes de celles des matériaux diélectriques classiques, notamment la non-symétrie et la « faible résistivité !!! » qui mènent à reconsidérer la nature diélectrique de ce type de matériaux. Une caractérisation capacité-tension (C-V) utilisé habituellement pour caractériser les matériaux semiconducteurs a révélé une structure de type Métal-Isolant-Semiconducteur au contact matériau-électrodes. Une telle structure arrive à corrélérer les différents comportements électriques du matériau et à expliquer l'origine de la permittivité colossale apparente observée dans ces matériaux.

**Mots clefs :** permittivité colossale, caractérisations électriques, condensateurs, modélisation, céramiques,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , spectroscopie diélectrique.

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>1</b>
<b>Avant propos</b>	<b>5</b>
<b>1 Introduction générale</b>	<b>9</b>
1.1 La polarisation diélectrique . . . . .	9
1.1.1 Définition . . . . .	9
1.1.2 Différents types de polarisation diélectrique . . . . .	10
1.2 Mécanismes de conduction sous champ continu . . . . .	12
1.2.1 Courants transitoires . . . . .	12
1.2.1.1 Définitions . . . . .	12
1.2.1.2 Caractérisation des courants transitoires . . . . .	14
1.2.1.3 Réversibilité des courants d'absorption et de résorption . . . . .	15
1.2.2 Courant de conduction . . . . .	15
1.2.2.1 Conduction limitée par les interfaces . . . . .	16
1.2.2.2 Conduction limitée par le volume . . . . .	19
1.3 Les Condensateurs . . . . .	22
1.3.1 Définitions . . . . .	22
1.3.2 Les condensateurs céramiques . . . . .	24
1.3.2.1 Les types de condensateurs céramiques . . . . .	25
1.3.3 Les condensateurs céramique pour l'électronique de puissance . . . . .	27
1.3.3.1 Le découplage . . . . .	27
1.3.3.2 Le filtrage . . . . .	28
1.3.3.3 Les condensateurs céramiques pour le stockage d'énergie . . . . .	28
<b>2 Propriétés et modèles pour les matériaux à permittivité colossale</b>	<b>31</b>
2.1 Matériaux à permittivité relative colossale . . . . .	31
2.1.1 Historique . . . . .	31
2.1.2 Propriétés des matériaux à permittivité diélectrique colossale . . . . .	32
2.1.2.1 La permittivité en fonction de la température . . . . .	32

2.1.2.2	La permittivité en fonction de la fréquence . . . . .	33
2.1.2.3	Caractéristique courant-tension . . . . .	34
2.1.3	Effet de la structure . . . . .	36
2.2	État de l'art sur les modèles utilisés pour expliquer l'origine de la permittivité colossale . . . . .	38
2.2.1	La Spectroscopie d'impédance . . . . .	39
2.2.2	Modèle de couches barrières isolantes (IBLC) . . . . .	41
2.2.2.1	Hétérogénéité électrique . . . . .	42
2.2.2.2	Les domaines intragranulaires . . . . .	43
2.2.3	Le modèle couches barrières surfaciques (SBLC) . . . . .	44
2.2.3.1	Structure Métal/Isolant/ Semi-conducteur . . . . .	44
2.2.3.2	Structure Métal/Semi-conducteur . . . . .	45
2.2.4	Limites des modèles . . . . .	48
<b>3</b>	<b>Caractérisations électriques pour matériaux diélectriques</b>	<b>51</b>
3.1	Matériau d'étude . . . . .	51
3.1.1	Mise en œuvre . . . . .	51
3.1.2	Dépôt des électrodes . . . . .	52
3.2	Caractérisations électriques . . . . .	52
3.2.1	Mesure courant-tension I-V . . . . .	52
3.2.1.1	Effet de la re-métallisation . . . . .	55
3.2.1.2	Effet des interfaces et du volume . . . . .	56
3.2.2	Nature de la conduction dans le matériau . . . . .	57
3.2.2.1	Mesures courant-tension (I-V) . . . . .	58
3.2.2.2	Mesures I-V en température . . . . .	61
3.2.3	Mesures I-V grains et joints de grains . . . . .	64
3.2.3.1	Préparation de l'échantillon . . . . .	64
3.2.3.2	Mesure I-V grains sur la tranche . . . . .	68
3.2.3.3	Mesure I-V grains à la surface . . . . .	68
3.2.4	Mesures courant-temps . . . . .	69
3.2.4.1	Comparaison des réponses en courant des faces avant et arrière . . . . .	71
3.2.4.2	Courants transitoires . . . . .	72
3.2.5	Spectroscopie d'impédance . . . . .	74
3.2.5.1	Principe de la mesure . . . . .	74
3.2.5.2	Circuits . . . . .	75
3.2.5.3	Matériel utilisé . . . . .	76
3.2.5.4	Réponse diélectrique en température et en fréquence . . . . .	77



3.2.5.5	Effet de l'épaisseur . . . . .	78
3.2.5.6	Symétrie de la structure . . . . .	82
3.2.6	Mesure Sawyer-Tower . . . . .	83
3.2.6.1	Principe de la mesure . . . . .	83
3.2.6.2	Adaptation du montage pour notre étude . . . . .	85
3.2.7	Corrélation entre la mesure I-V et ST . . . . .	86
3.2.7.1	Simulation pour un dipôle "test" symétrique et non linéaire . . . . .	88
3.2.7.2	Simulation ST avec les résultats de I-V obtenus sur le CCTO . . . . .	89
<b>4</b>	<b>Caractérisation du CCTO en tant que Semi-conducteur</b>	<b>93</b>
4.1	La capacité MIS . . . . .	93
4.1.1	La structure capacitive MIS idéale . . . . .	94
4.1.2	Principe de la mesure C(V) . . . . .	95
4.1.2.1	La zone d'accumulation . . . . .	96
4.1.2.2	La zone déplétion . . . . .	97
4.1.2.3	La zone d'inversion (ou de forte déplétion) . . . . .	98
4.2	Description des mesures . . . . .	100
4.2.1	C(V) pour la structure Métal/CCTO/Métal . . . . .	100
4.2.1.1	En basse fréquence . . . . .	101
4.2.1.2	En haute fréquence . . . . .	103
4.3	Adéquation de la double structure MIS avec les mesures électriques . . . . .	104
4.3.1	mesure courant tension I-V . . . . .	105
4.3.2	Sawyer-Tower . . . . .	105
4.3.3	Spectroscopie d'impédance . . . . .	105
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>107</b>
	<b>Annexe</b>	<b>113</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>123</b>



# Avant propos

De nos jours, l'électronique fait partie intégrante de notre vie quotidienne (téléphones et ordinateurs portables, électroménagers, automobile...etc), et la présence de composants électroniques aussi bien dans tous les secteurs industriels que dans la domotique est devenue chose courante. L'un des composants passifs qui occupe une place de choix dans ces dispositifs est le condensateur. Il assure globalement des fonctions de filtrage ou de stockage d'énergie.

Il existe un large choix de type de condensateurs candidats à une application visée en fonction de leurs caractéristiques : Le choix s'effectue non seulement en tenant compte de la valeur de la capacité recherchée mais aussi de la nature du diélectrique, de son comportement en fonction de la température, de la fréquence, de l'amplitude du signal à traiter...etc. Ces caractéristiques sont très variées et dépendent de la méthode de fabrication. Ainsi, la maîtrise de la composition chimique et de la microstructure du matériau diélectrique est très importante, puisque ce sont elles qui conditionnent les performances en terme de capacité à stocker l'énergie. La permittivité diélectrique du matériau permet de quantifier cette propriété qui peut varier sur un large intervalle.

L'évolution constante des appareils électroniques en terme de fonction et de rapidité fait en sorte que les composants doivent assurer des performances de plus en plus élevées dans des espaces de plus en plus réduits. Leur miniaturisation devient alors un enjeu primordial et incontournable. Pour pouvoir atteindre cet objectif, le développement de nouveaux condensateurs passe alors par l'optimisation de la capacité de stockage, ce qui implique, soit de modifier la géométrie afin d'augmenter la surface spécifique ; soit d'augmenter la constante diélectrique.

Actuellement, et depuis plusieurs décennies, le titanate de baryum,  $\text{BaTiO}_3$ , est le matériau diélectrique le plus utilisé dans l'industrie pour la fabrication de condensateurs céramiques. Ce matériau ferroélectrique présente une valeur de permittivité relative de l'ordre de quelques dizaines de milliers centrée autour de sa température de Curie. Récemment, des matériaux tel que le titanate de calcium cuivre  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , présentant des propriétés exceptionnelles et prometteuses avec des valeurs de permittivité diélectrique colossale ( $> 10^5$ ) ont été découverts. Avec une bonne stabilité en température et en fréquence ce matériau s'avère être un candidat intéressant pour remplacer les matériaux diélectriques traditionnels. Depuis cette découverte, de nombreux travaux ont été menés pour augmenter la valeur de la permittivité. En complément, quelques modèles ont été proposés pour expliquer l'origine de ce phénomène, cependant, le sujet est toujours objet de débats et la discussion reste encore ouverte car aucun modèle ne tient compte de toutes les propriétés de ces matériaux

L'objectif de ce travail de recherche est de mettre en perspective toutes les caractéristiques électriques de ces matériaux, d'établir des liens et de proposer une explication

quant à l'origine de la permittivité colossale de ces matériaux.

Le Chapitre I présente quelques notions fondamentales de physique pour comprendre les propriétés des matériaux diélectriques et les caractéristiques recherchées pour les condensateurs dans le but de situer ce travail dans le contexte actuel.

Dans le Chapitre II, nous décrirons les différentes caractéristiques électriques des matériaux céramiques à permittivité colossale, et les paramètres qui influencent cette propriété. Ensuite nous présenterons les différents modèles proposés dans la littérature pour expliquer ce phénomène de permittivité colossale avec leurs techniques d'observations, les interprétations, et les limites des modèles les plus utilisés.

Le Chapitre III présentera la démarche expérimentale adoptée qui permet de mieux définir les propriétés diélectriques du CCTO, et les paramètres qui délimitent sa gamme d'utilisation. Une attention très particulière sera portée à la reproductibilité et la qualité des mesures ; dans une analyse qui considère le matériau à permittivité colossale en tant que diélectrique. Les résultats de ces caractérisations électriques sont ainsi exploités pour vérifier ou écarter la validité des différents modèles appliqués aux matériaux à permittivité colossale.

La dernière partie de ce travail, exposée dans le Chapitre IV, sera consacrée à une analyse habituellement utilisée pour les matériaux semi-conducteurs. Une technique de caractérisation qui nous permet après comparaison des résultats expérimentaux avec nos résultats de simulation de proposer un modèle complémentaire pour décrire les caractéristiques électriques du CCTO.



# Chapitre 1

## Introduction générale

Nous présentons dans cette partie, quelques notions fondamentales de physique nécessaires à la compréhension des comportements électriques des matériaux diélectriques dans les applications pour des condensateurs et l'intérêt d'avoir une forte permittivité diélectrique. Dans cette optique, nous introduisons quelques rappels sur la polarisation, la permittivité, les pertes, et les différents mécanismes de conduction qui peuvent se manifester dans une structure avec un diélectrique métallisé. La compréhension de tous ces paramètres et les relations qui existent entre eux sont très importantes car elles constituent les propriétés physiques des diélectriques et ont un effet direct sur leur comportement électrique. Elles seront exploitées tout au long de ce manuscrit, notamment lors de l'interprétation des résultats expérimentaux dans le chapitre III. Nous porterons ensuite notre étude sur un nouveau type de matériaux céramiques à très forte permittivité qui a émergé cette dernière décennie avec un potentiel en terme d'applications en électronique de puissance peut être très étendu.

### 1.1 La polarisation diélectrique

#### 1.1.1 Définition

Lorsqu'on applique un champ électrique  $\vec{E}$  sur des charges libres placées entre deux armatures métalliques dans le vide, le déplacement électrique induit  $\vec{D}$  s'écrit [1, 2] :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} \tag{1.1}$$

Où  $\varepsilon_0 = 8,854.10^{-12} F/m$  est la permittivité du vide.

Si on introduit un matériau diélectrique linéaire, homogène, et isotrope, entre les deux armatures, il faut alors tenir compte de l'aptitude de ce matériau à se polariser sous

l'action du champ électrique appliqué, uniformément réparti dans tout son volume. Le déplacement électrique est alors défini par :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (1.2)$$

Avec

$$\vec{P} = N_0 \alpha_g \vec{E} + \chi \varepsilon_0 \vec{E} = (\varepsilon_r - 1) \varepsilon_0 \vec{E} \quad (1.3)$$

Où  $\vec{P}$  représente la polarisation diélectrique (ou moment dipolaire par unité de volume),  $N_0$  est la densité de dipôles intrinsèques,  $\alpha_g$  est la polarisabilité globale (électronique, ionique et d'orientation),  $\chi$  est la susceptibilité diélectrique, et  $\varepsilon_r$  est la permittivité relative du matériau.

Dans les matériaux isolants, la polarisation diélectrique est définie à partir de la capacité qu'ont les éléments polaires (nuage électronique, atomes ionisés, molécules, interface entre matériaux hétérogènes, etc) à pouvoir s'orienter suivant le sens du champ électrique appliqué.

La polarisation d'un matériau ne suit pas instantanément le champ électrique appliqué, ce retard se traduit par une différence de phase en régime sinusoïdal. La permittivité est alors présentée comme une fonction complexe :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (1.4)$$

Où  $\varepsilon'(\omega)$  est reliée à l'énergie stockée dans le matériau, et  $\varepsilon''(\omega)$  est reliée à la dissipation d'énergie. Ces deux grandeurs physiques sont reliées entre elles par les relations de Kramers-Kronig [3, 4] :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{u\varepsilon''(u)}{u^2 - \omega^2} du \quad (1.5)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(u) - \varepsilon_\infty}{u^2 - \omega^2} du \quad (1.6)$$

Où  $u$  est une variable réelle d'intégration, et  $\varepsilon_\infty$  est la permittivité à fréquence infinie.

### 1.1.2 Différents types de polarisation diélectrique

Selon la polarisabilité des entités polaires dans le matériau, différents types de polarisation diélectrique peuvent être identifiées. En général, on distingue quatre types de polarisation, présentés ici suivant leur sensibilité à la fréquence d'excitation : électronique, atomique, d'orientation et de charges d'espace (cf Tableau 1.1).

La contribution électronique provient du déplacement des orbitales électroniques par rapport au noyau, la contribution atomique met en jeu le déplacement des atomes au sein



de la molécule, les uns par rapport aux autres, la contribution dipolaire (d'orientation) provient d'un moment dipolaire permanent (sans application de champ électrique), quant à la contribution des charges d'espace, elle découle des charges semi-liées qui transitent d'un piège à un autre.

Dans les matériaux hétérogènes, constitués de différentes phases avec des permittivités et des conductivités différentes; on peut observer une polarisation dite interfaciale (ou Maxwell-Wagner) due à l'accumulation de charges aux interfaces entre ces différentes phases. Son temps de relaxation est beaucoup plus important que celui de la polarisation d'orientation.

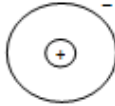







Type de polarisation	Sans champ électrique	Avec champ électrique
Électronique		
Atomique		
D'orientation		
De charge d'espace		

TABLE 1.1: Représentation des différents types de polarisation [5].

Lors de l'application d'un champ électrique, ces types de polarisation apparaissent selon leur temps de relaxation respectifs (cf figure 1.1). Lorsque la fréquence augmente, les contributions de chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres suivies d'un pic qui apparaît à chaque fois sur la partie imaginaire de la permittivité correspondant à la relaxation de l'espèce concernée. Compte tenu de la gamme de fréquence de notre étude ( $10^{-1}$  à  $10^7$  Hz), les contributions instantanées des polarisations électronique et atomique auront déjà eu lieu et leur influence sera donc négligeable devant les autres.

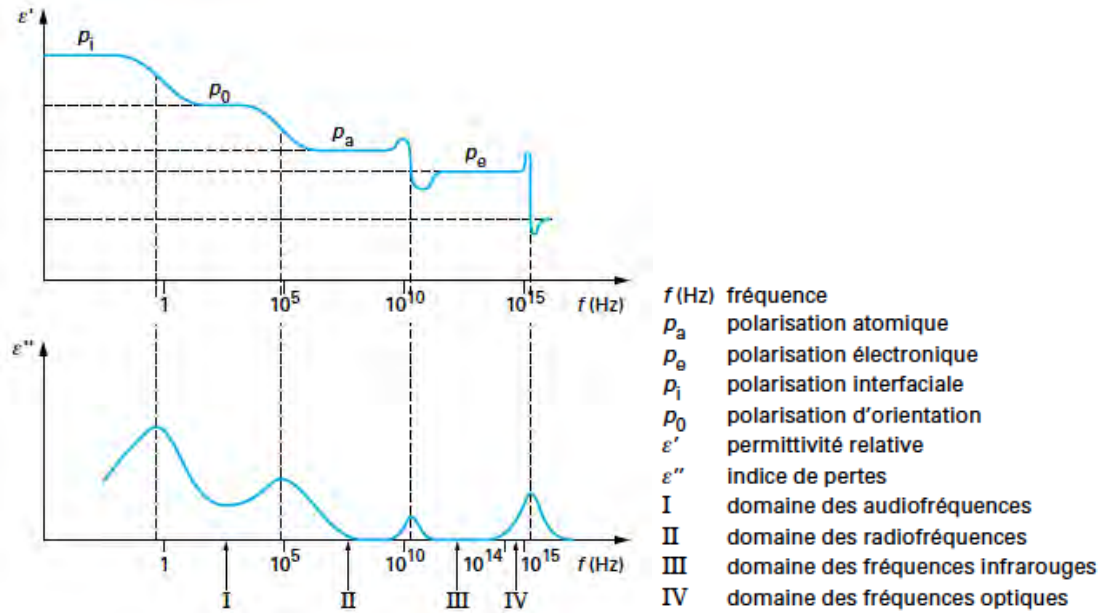


FIGURE 1.1: Réponse diélectrique des différents types de polarisation avec la fréquence [5].

Jusqu'ici nous avons introduit les concepts de polarisation, de permittivité et de pertes diélectriques. Ces grandeurs physiques servent d'outils de base pour appréhender les phénomènes à l'origine de la relaxation diélectrique. Dans la partie suivante, nous présenterons les mécanismes de conduction sous une polarisation continue. En effet, l'étude des différents courants traversant un diélectrique dans le temps est une autre façon de caractériser le diélectrique. La réponse en courant à temps court est une image de la réponse fréquentielle en hautes fréquences, et la réponse aux temps longs est l'image de la réponse fréquentielle en basses fréquences.

## 1.2 Mécanismes de conduction sous champ continu

### 1.2.1 Courants transitoires

#### 1.2.1.1 Définitions

Lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à une tension continue, le courant qui en résulte évolue dans le temps et peut être décomposé en deux phases principales qui sont :

- Un pic dont la hauteur est finie et qui dépend du front de tension appliquée et de la capacité hautes fréquences du diélectrique, puis une décroissance du courant plus ou moins longue, correspondant à divers phénomènes de polarisation intervenant dans le matériau et/ou aux interfaces dans le matériau et aux électrodes (cf. paragraphe précé-

dent). Cette décroissance a une durée variable et peut être très longue avant d'atteindre un régime établi, constant aux temps longs. Ce courant de première phase (appelé courant de polarisation) est lui-même composé de deux courants ; le *courant d'absorption*  $I_A$  qui correspond à la partie transitoire du courant et le *courant de conduction*  $I_C$  pendant le régime stationnaire [2]. Le courant d'absorption ( $I_A$ ) correspond donc au courant de charge ( $I_P$ ) auquel on a retranché le courant de conduction ( $I_C$ ) :

$$I_A = I_P - I_C \quad (1.7)$$

Le courant d'absorption est lié à l'orientation des dipôles à l'intérieur du diélectrique dans le sens du champ électrique appliqué. Lorsque les dipôles atteignent leur position d'équilibre progressivement avec le temps, le courant provoqué par ces déplacements diminue. Le courant de conduction, quant à lui, est lié au déplacement des entités libres dans le matériau (électrons, trous, ions), il nous renseigne donc sur la conductivité électrique du matériau.

Outre la valeur caractéristique de la conductivité, ces mesures de courants sous champ continu permettent d'obtenir de nombreuses informations sur le mode de conduction dans les matériaux. Nous décrivons dans la suite les différents régimes de conduction dans les isolants en rappelant les phénomènes de base et les équations qui leurs sont associées [6, 7, 8].

- *Le courant de dépolarisation* ou de *résorption* ( $I_R$ ), c'est le transitoire du courant enregistré entre l'arrêt de la tension et l'annulation du courant. Il correspond à une redistribution aléatoire des dipôles après suppression du champ électrique. Il en résulte un courant de signe opposé au courant d'absorption qui diminue jusqu'à annulation, lorsque le nouvel équilibre est atteint. Il s'exprime par :

$$I_D = I_R = -I_A \quad (1.8)$$

Les courants transitoires, lors de l'application d'un échelon de tension à un matériau diélectrique, sont représentés sur la figure 1.2.

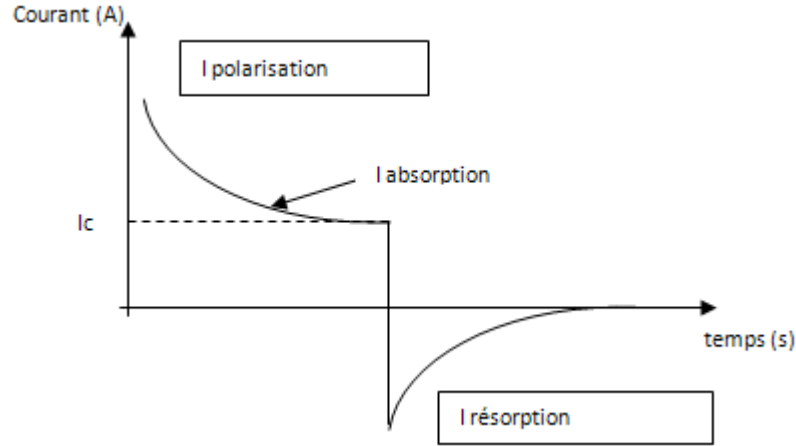


FIGURE 1.2: Allure des courants d'absorption et de résorption [8].

### 1.2.1.2 Caractérisation des courants transitoires

Les courants transitoires dans les matériaux diélectriques ont fait l'objet de nombreuses études [9, 10, 11], la forme de décroissance du courant de polarisation est donnée par la loi empirique de Curie-Von Schweider :

$$I(t) = A t^{-n} \quad (1.9)$$

Où  $A$  est une constante définie pour une température donnée et  $n$  est le facteur de puissance qui représente la pente de décroissance du courant ( $0 < n < 2$ ) lorsqu'on trace le courant en fonction du temps à l'échelle logarithmique [8].

Les valeurs expérimentales des courants transitoires sont généralement représentées dans un diagramme bilogarithmique  $\log_{10}(I) = f(\log_{10}(t))$  car les plages de variations du courant peuvent être très longues.

Ce même tracé bilogarithmique de l'évolution des courants transitoires est aussi exploité pour distinguer les régions qui correspondent aux différents phénomènes de polarisation qui peuvent exister. La figure 1.3 représente une comparaison entre une décroissance de type exponentielle et une autre qui suit l'équation 1.9. Sur la figure 1.3 on peut distinguer, aux temps longs, l'évolution d'un courant d'origine dipolaire ( $n = m + 1 > 1$ ) et celle d'un courant dû au déplacement de porteurs de charge ( $n = n_2 < 1$ ). Les courants d'absorption et de résorption sont réversibles, un même comportement est attendu (au signe du courant près) pour les deux types de courant.

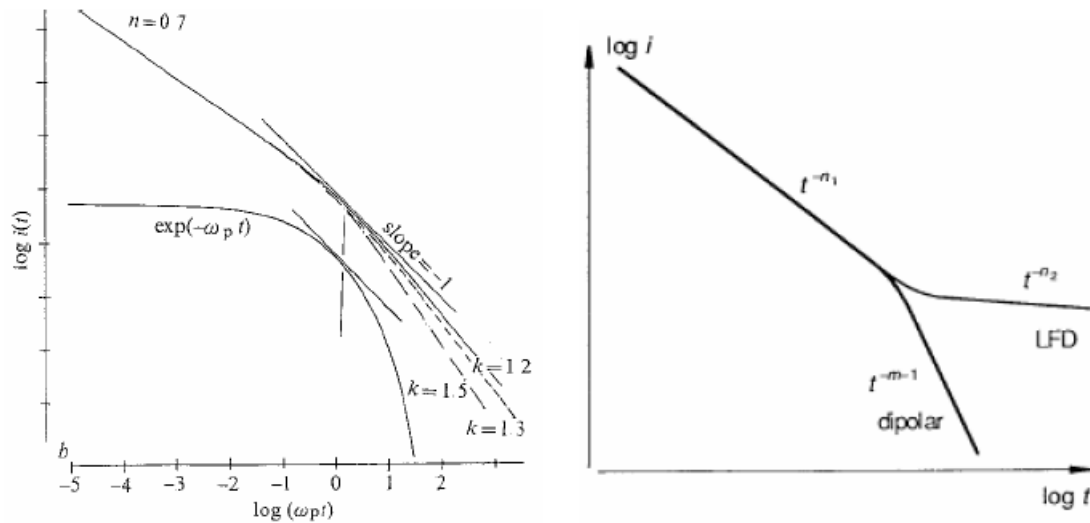


FIGURE 1.3: Tracé bilogarithmique de l'évolution des courants transitoires [4, 12].

### 1.2.1.3 Réversibilité des courants d'absorption et de résorption

Sous l'effet d'un champ électrique continu, les dipôles s'orientent et provoquent un déplacement de charges jusqu'à atteindre un état d'équilibre, ce qui induit un courant transitoire dans le circuit extérieur. Lorsqu'on supprime la contrainte (le champ électrique), l'agitation thermique tend à redistribuer aléatoirement l'orientation des dipôles. Il s'ensuit alors un courant de même amplitude et de polarité opposée au courant précédent, qui diminue jusqu'à s'annuler quand il atteint le nouvel état d'équilibre.

On peut donc dire, que lorsque les phénomènes de polarisation dans un matériau diélectrique ont une origine purement dipolaire, les courants transitoires (courants d'absorption et de résorption) sont réversibles (ou superposables) [8]. Cette superposition est essentiellement liée à une distribution uniforme du champ électrique appliqué dans ce matériau homogène. Cette condition est vérifiée dans un matériau qui présente une distribution uniforme des dipôles et des dimensions grandes par rapport à celles d'un dipôle. Une non-superposition des courants transitoires va nous orienter, de manière générale, vers la présence d'une charge d'espace dans le matériau. Ce peut être le cas typique des matériaux liquides ou des solides contenant des impuretés chargées susceptibles de s'accumuler aux électrodes.

## 1.2.2 Courant de conduction

Dans cette partie nous présentons succinctement les principaux modes de conduction identifiés dans les matériaux diélectriques. Pour cela nous allons identifier deux cas : les mécanismes de conduction limités par les interfaces et ceux limités par le volume. Pour

une lecture plus approfondie, nous conseillons [1, 7, 8] qui traitent plus amplement le sujet.

### 1.2.2.1 Conduction limitée par les interfaces

La conduction dans un matériau diélectrique nécessite l'injection de charges à partir des électrodes dans la bande de conduction de l'isolant ou dans des états localisés. Un schéma idéalisé de l'interface électrode-isolant est représenté sur la figure 1.4. Sans champ électrique appliqué, la hauteur de barrière est représentée par la grandeur  $\phi_0$ . Cette hauteur de barrière dépend de l'énergie du niveau de Fermi du métal constituant l'électrode.

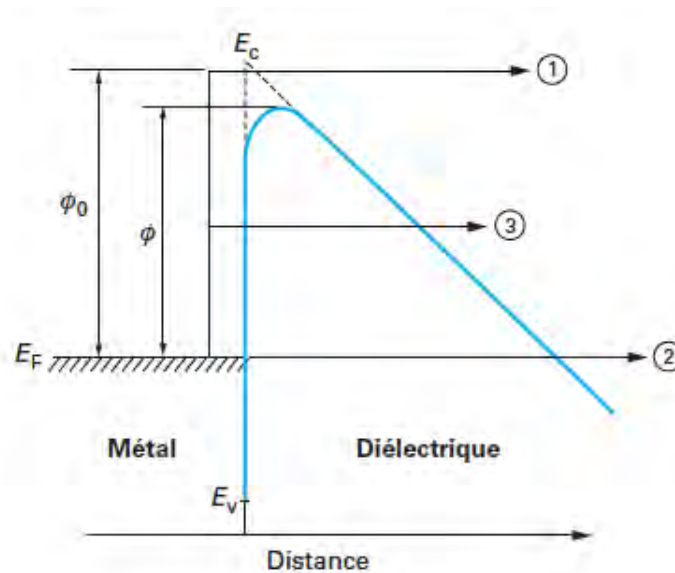


FIGURE 1.4: Diagramme des bandes d'énergie à l'interface matériau/électrode [8].

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à l'isolant, une énergie supplémentaire est fournie aux charges injectées par l'électrode en plus de leur énergie thermique. Cet apport d'énergie conduit à un abaissement de la hauteur de barrière. Si l'injection de charges est faible devant la mobilité de ces mêmes charges dans l'isolant, alors les courants de conduction seront limités par le phénomène d'injection.

Les trois mécanismes d'injection de charges sont représentés sur la figure 1.4, suivant leur numérotation on a :

1. L'effet Schottky (thermo-électronique), avec un passage des électrons au dessus de la barrière de potentiel ;
2. L'effet tunnel, avec un passage des électrons à énergie constante ;
3. L'effet tunnel assisté thermiquement, où le passage des électrons s'obtient après un gain d'énergie d'origine thermique.

Les deux dernières voies sont appelées aussi effet Fowler-Nordheim.

### Effet Schottky

L'effet Schottky, également appelé effet thermo-électronique, est l'injection de charges dans le diélectrique par passage au dessus de la barrière de potentiel que représente l'interface. Il est représenté par le chemin  $n^{\circ} 1$  sur la figure 1.4. L'application d'un champ électrique va abaisser la barrière de potentiel et donc favoriser ce type d'injection. La hauteur de barrière s'exprime alors :

$$\phi = \phi_0 - \beta_S \sqrt{E} \quad (1.10)$$

$\beta_S$  est la constante de Schottky, sa valeur dépend du matériau diélectrique considéré et est calculée selon l'équation :

$$\beta_S = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \quad (1.11)$$

La densité du courant électrique d'un tel mécanisme est donnée par :

$$J = A T^2 \exp \left[ \frac{\phi_0 - \beta_S \sqrt{E}}{k_B T} \right] \quad (1.12)$$

Dans cette équation,  $A$  est la constante de Richardson-Schottky et vaut  $120 \text{ A.cm}^{-2}$ .

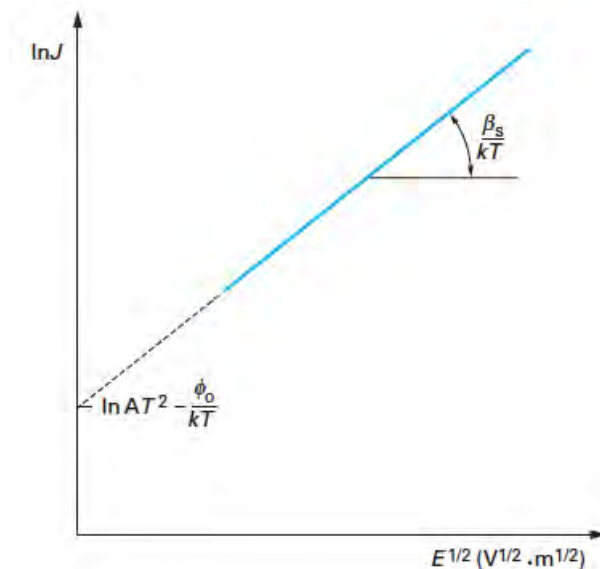


FIGURE 1.5: Tracé de  $\ln J = f(E^{1/2})$  pour un mécanisme de conduction type Schottky [8].

Un tel mécanisme est représenté par une droite sur un graphique  $\ln J = f(E^{1/2})$ . La pente de cette droite est  $\frac{\beta_S}{k_B T}$  (cf figure 1.5).

$\beta_S$  ne dépendant que de la permittivité du diélectrique.

Sur ce même graphique, l'extrapolation à champ nul donne accès à la hauteur de barrière à l'interface électrode-isolant  $\phi_0$ .

L'effet Schottky est très sensible à la température, comme le montre l'équation 1.12. En traçant  $\ln J = f(E^{1/2})$  (ou bien de  $\ln I = f(V^{1/2})$ ) pour différentes températures, on obtient des droites avec une pente qui diminue lorsqu'on augmente la température (cf figure 1.6).

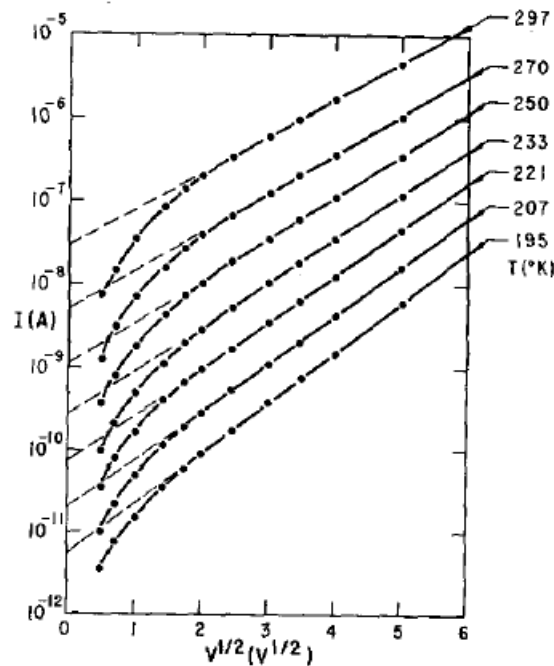


FIGURE 1.6: Variation de la pente de  $\ln I = f(V^{1/2})$  avec la température pour un contact de type Schottky [13].

### Effet tunnel

Ce mécanisme, également appelé effet Fowler-Nordheim, traduit le passage des charges directement à travers la barrière de potentiel. Il est représenté sur la figure 1.4 par les chemins  $n^{\circ}2$  et 3 (dans ce dernier cas, il y a successivement un effet Schottky suivi d'un effet tunnel). Un tel mécanisme est quasiment indépendant de la température; la densité de courant peut donc s'exprimer seulement en fonction du champ appliqué et de la hauteur de barrière par l'équation :



$$J = A E^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad (1.13)$$

avec  $A = \frac{\epsilon^3}{8\pi\hbar\phi_0}$ , et  $B = \frac{8[\sqrt{2m}\phi_0^{3/2}]}{3\hbar k}$ .

Si la conduction est contrôlée par ce mécanisme, alors une représentation de  $\ln(J/E^2)$  en fonction de  $(1/E)$  donne une droite. Il est facile d'identifier si un courant est contrôlé par un tel mécanisme car c'est le seul mécanisme qui varie en  $\exp(-\frac{1}{E})$ . L'effet de la température est négligeable sur ce mécanisme ; de ce fait, il est généralement observé aux très basses températures et/ou aux champs très élevés.

### 1.2.2.2 Conduction limitée par le volume

#### Conduction ohmique

Sous faible champ (quelques  $kV/mm$ ), les matériaux isolants obéissent à la loi d'Ohm. La densité de courant circulant dans le matériau s'exprime en fonction du champ électrique par :

$$J = \sigma E \quad (1.14)$$

$J$  étant la densité de courant ( $A/m^2$ ),  $E$  est le champ électrique appliqué ( $V/m$ ) et  $\sigma$  représente la conductivité du matériau ( $S/m$ ), indépendante du champ électrique dans ce cas.

#### Conduction ionique

Le mécanisme de conduction ionique consiste en une série de sauts au dessus des barrières de potentiel, ce qui permet aux ions de se déplacer d'un état énergétique à l'autre. La densité du courant est donnée par l'équation :

$$J = J_0 \sinh\left[\frac{q l_i E}{k_B T}\right] \quad (1.15)$$

Où  $l_i$  représente la distance de saut ionique.

On a alors deux cas de figure :

- Si  $q l_i E \ll k_B T$ , le courant est alors proportionnel au champ et on a un comportement ohmique.
- Sinon, dans le cas des champs forts (de l'ordre de  $10^7 V/m$ ) [8]

$$J = J_0 \exp\left[-\frac{\phi - q l_i E}{k_B T}\right] \quad (1.16)$$

Pour le tracé de  $\ln J = f(E)$ , on doit alors obtenir une droite d'une pente  $\frac{q l_i E}{k_B T}$ .

## Conduction de type de Poole-Frenkel

Ce mécanisme décrit le déplacement des porteurs se trouvant dans la bande de conduction et pouvant être piégés. La figure 1.7 représente la configuration énergétique d'un piège dans le matériau.

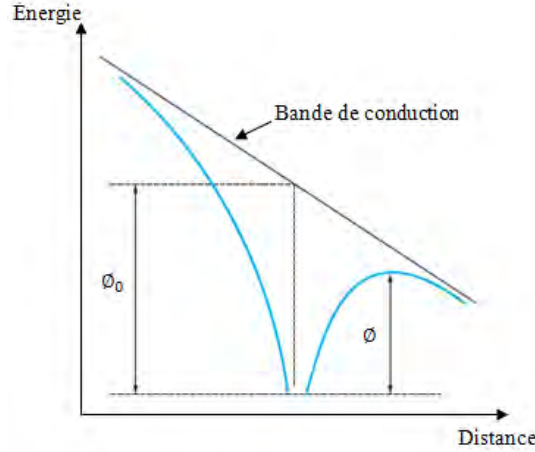


FIGURE 1.7: Diagramme des bandes d'énergie dans le cas d'une conduction de type Poole-Frenkel [8]

Un porteur issu de la bande de conduction peut donc être piégé à la profondeur  $\phi_0$ . Ce porteur peut se dépiéger en acquérant une énergie thermique  $k_B T$  permettant de passer au dessus de la barrière. L'effet du champ électrique facilite ce dépiégeage du fait de l'abaissement de la barrière d'une quantité :

$$\Delta\phi_0 - \phi = \beta_{PF} E^{1/2} \quad (1.17)$$

Où  $\beta_{PF}$  est la constante de Poole-Frenkel qui s'exprime par :

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon_r\epsilon_0}} = 2\beta_S \quad (1.18)$$

La densité de courant en fonction du champ électrique s'exprime alors par :

$$J = J_0 \exp\left[\frac{\phi_0 - \beta_{PF} \sqrt{E}}{k_B T}\right] \quad (1.19)$$

Où  $J_0$  est un facteur pré-exponentiel.

## Courant limité par charges d'espace (SCLC)

Le régime de conduction SCLC (Space Charge Limited Current) [6] décrit l'évolution du courant lorsque les charges injectées sont plus importantes que les charges intrinsèques.

La figure 1.8 représente la caractéristique densité de courant-tension, avec les différents régimes associés à cette conduction. On peut distinguer deux régimes caractérisés par des pentes différentes. Lorsque la pente  $p = 1$ , cette région correspond au régime ohmique (Champ faible, zone A), quand la pente  $p \geq 2$ , cette région correspond aux différents régimes d'injection de charges (zones B, C, D).

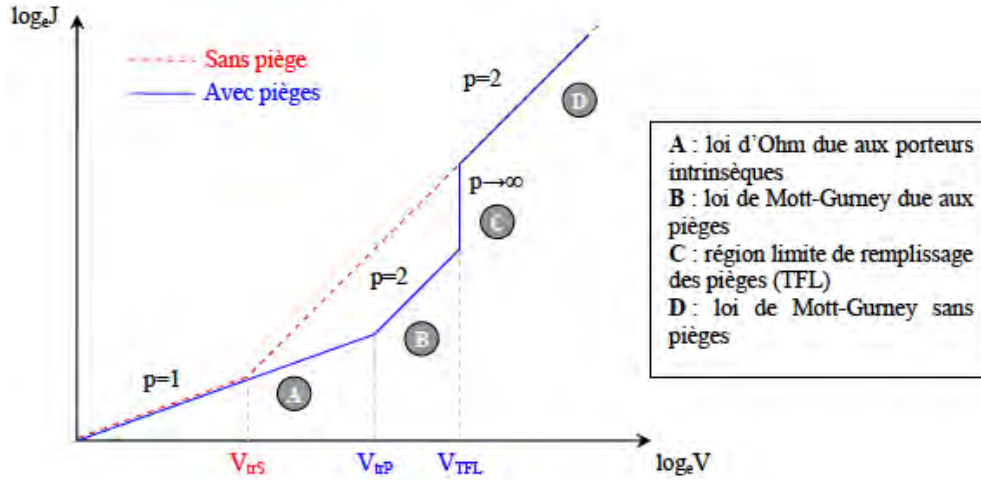


FIGURE 1.8: Caractéristique courant-tension pour un mécanisme de conduction limité par charge d'espace[14].

La relation courant-tension va dépendre de la répartition énergétique et de la densité des pièges. En pratique, ce régime de d'injection est souvent simplifié par une approximation avec la loi de Mott-Gurney :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \theta \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (1.20)$$

Où  $\theta$  est le rapport du nombre des porteurs libres/porteurs piégés ; le produit  $\theta\mu$  est la mobilité effective ;  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon ; et  $V$  la tension appliquée. Différentes tensions de transitions de cette caractéristique sont représentées sur le graphe 1.8, elles sont définies analytiquement par :

$$V_{trS} = \frac{9}{8} q n_0 \frac{d^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (1.21)$$

$$V_{trP} = \frac{9}{8} q n_0 \frac{d^2}{\theta \varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (1.22)$$

$$V_{TFL} = q N_t \frac{d^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (1.23)$$

$N_t$  est la densité totale de pièges.

## Tableau récapitulatif

Le tableau 1.2 résume les principaux mécanismes régissant les courants transitoires et leur dépendance avec le temps, le champ électrique, la température, l'épaisseur, et le type d'électrode. Ainsi que sur la réversibilité entre le courant d'absorption et de résorption.

Mécanisme	Dépendance avec $t$	Dépendance avec $E$	Dépendance avec $T$	Dépendance avec $d$ à $E=cte$	Influence de la nature des électrodes	Réversibilité entre $I_A$ et $I_R$
Orientation dipolaire	$n < 1$ pour $t < \tau$ $n > 1$ pour $t > \tau$	$J \propto E$	Activé thermiquement	Indépendant	pas d'influence	Réversible
Conduction par saut	$n < 1$ aux temps longs	$J \propto E$	Activé thermiquement	Indépendant	pas d'influence	Réversible
Effet Fowler-Nerdheim	$0 < n < 2$ aux temps courts	$J \propto E$	Pratiquement indépendant	$\propto \frac{1}{d}$	Fortement dépendant	Incertaine
Injection de charges avec péageage	$n < 1$ aux temps longs	Reliée aux mécanismes d'injection	Reliée aux mécanismes d'injection	Indépendant	Reliée aux mécanismes d'injection	Non réversible
Polarisation d'électrodes	$n = 0,5$ puis $n > 1$	$J \propto E$	Activé thermiquement	-	Fortement dépendant (électrode bloquante)	Incertaine
Courant limité par charge d'espace	$I_p$ croit pour $0 < t < t_1$ puis décroît pour $t > t_1$	$J \propto \frac{V^{m+1}}{V^{2m+1}}$ , $0 < m < 3$	Activé thermiquement	$\propto \frac{1}{d^3}$	Reliée au caractère bloquant des électrodes	Non réversible

$t$  : temps ;  $E$  : champ électrique,  $T$  : température ;  $d$  : épaisseur ;  $J$  : densité de courant ;  $V$  : tension ;  $\tau$  : temps de relaxation.

TABLE 1.2: Principaux mécanismes responsables de la réponse transitoire des courants et leur dépendance [8, 14].

## 1.3 Les Condensateurs

### 1.3.1 Définitions

Un condensateur est défini de manière générale comme deux électrodes séparées par un matériau diélectrique. Sa fonction dans un circuit électrique est d'emmagasiner des

charges électriques et de les restituer au moment voulu par l'utilisateur. Ses performances électriques dépendent de la nature du diélectrique et de la structure électrode-isolant-électrode. C'est un des composants passifs, utilisé aussi bien dans les domaines de l'électronique : télécommunications, informatique, spatial, etc ; que dans celui de l'électronique de puissance : automobile, traction ferroviaire, etc [15, 16].

Le condensateur est caractérisé par sa capacité ( $C$ ), qui constitue une mesure de la quantité de charges qui peut être accumulée. Cette quantité de charges est proportionnelle à la tension appliquée aux bornes des électrodes du condensateur :

$$Q = C V \quad (1.24)$$

Où :

$Q$  est la charge stockée (*coulomb*) ;

$V$  est la tension aux bornes du composant (*volt*) ;

$C$  est la capacité électrique du condensateur (*farad*).

La capacité est également souvent exprimée en fonction de la nature du matériau diélectrique entre les armatures et des caractéristiques géométriques du condensateur :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{e} \quad (1.25)$$

Où :

$C$  est la capacité du condensateur ( $F$ ) ;

$\varepsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8,84.10^{-12} F.m^{-1}$ ) ;

$\varepsilon_r$  est la permittivité relative du matériau diélectrique (sans unité) ;

$S$  est la surface des électrodes en regard ( $m^2$ ) ;

$e$  est la distance entre les électrodes ( $m$ ).

Plusieurs caractéristiques sont couramment spécifiées pour le fonctionnement d'un condensateur, on peut citer :

- la capacité, valeur nominale à 25°C, exprimée en farad ( $F$ ) ;
- la tangente de l'angle de pertes,  $\tan \delta$ , ou facteur de dissipation, est le rapport entre la puissance dissipée dans le condensateur et la puissance réactive qu'il fournit à une fréquence donnée ;
- la tension de service, tension pouvant être supportée de façon continue sur toute la gamme de température ;
- le courant maximum dépend du dimensionnement des armatures et des bornes de connexion, c'est un paramètre particulièrement important en électrotechnique ;
- la résistance série équivalente (ESR) et l'inductance série (ESL), sont des éléments parasites dus aux surfaces des armatures et aux longueurs des connexions qu'il convient de minimiser ;

- la résistance d'isolement qui exprime l'isolation en courant continu du condensateur. Cette valeur est en général proportionnelle à la capacité du condensateur pour une tension de service donnée. Elle doit être la plus élevée possible ;
- la gamme de température dans laquelle on peut appliquer la tension nominale ;
- la tolérance, en % de la valeur nominale de capacité pour toute la gamme de température et de tension de service ;
- la durée de vie qui dépend beaucoup de la technologie et des conditions d'utilisation (température, courant, fréquence...etc).

Le choix du type de condensateur dépend de l'application voulue : il s'effectue en tenant compte de la valeur de la capacité recherchée, ainsi que du comportement du diélectrique en fonction de la température, de la fréquence, de la tension de polarisation...etc.

L'évolution technologique des appareils électroniques avec toujours plus de fonctionnalités exige une densification plus importante des composants. Ceci se traduit pour les condensateurs par une double sollicitation de miniaturisation et de baisse des coûts.

En s'appuyant sur l'équation 1.25, on voit que le développement de nouveaux condensateurs est conditionné par l'optimisation de sa capacité ( $C$ ), ce qui implique, soit de modifier la géométrie du condensateur ( $S/e$ ), soit de rechercher de nouveaux matériaux avec une plus forte permittivité relative ( $\epsilon_r$ ). Cette double stratégie est actuellement employée en microélectronique pour augmenter la capacité. Lorsqu'on est libre sur le choix de la géométrie, on peut agir sur le rapport ( $S/e$ ) en utilisant des matériaux à forte surface spécifique comme les nanotubes de carbone, ou bien en réalisant des structures avec un fort facteur de forme. Par contre, si la géométrie ( $S/e$ ) est fixée, on cherche des matériaux de plus grande permittivité ( $\text{HfO}_2$ ,  $\epsilon_r = 30$ ) pour remplacer la silice ( $\text{SiO}_2$ ,  $\epsilon_r = 3,9$ ) qui est actuellement le matériau le plus utilisé.

Cette discussion suppose bien évidemment que le champ électrique a été homogène et uniforme dans la nouvelle géométrie et que la loi  $S/e$  puisse s'appliquer.

### 1.3.2 Les condensateurs céramiques

Suivant la nature de leur diélectrique, les condensateurs peuvent être classés en trois grandes familles :

- Condensateurs à film polymère ;
- Condensateurs électrolytiques ;
- Condensateurs céramiques.

Dans notre étude, on s'intéressera uniquement à ces derniers.

### 1.3.2.1 Les types de condensateurs céramiques

Ils sont largement utilisés dans les circuits électroniques, avec un faible encombrement, ils couvrent une large gamme de capacité (de  $0,5 pF$  à  $30 \mu F$ ) selon la composition du diélectrique). Ils se présentent sous forme de disques ou de multicouches. On distingue trois grandes familles de condensateurs céramiques :

– **Type I**

Ils sont à base de mélange d'oxydes non ferroélectriques comme le  $TiO_2$ ,  $CaTiO_3$ , et le  $MgTiO_3$ . Ce sont des matériaux linéaires. Ces mélanges permettent de couvrir une large gamme de permittivité (entre 10 et 500) qui varie linéairement avec la température, le champ électrique, la fréquence, et sont facilement modulables en fonction du mélange, avec des pertes très faibles ( $\tan \delta < 0,1\%$  à  $1 MHz$ ). Ils sont utilisés dans les circuits à hautes fréquences, comme condensateurs de liaison.

– **Type II**

Ce sont des matériaux non linéaires. Ceci revient au fait que la polarisation n'est plus proportionnelle au champ électrique appliqué, comme pour les matériaux précédents. Ils sont à base d'oxydes ferroélectriques, ils présentent donc une polarisation électrique spontanée, dépendante de la température. Ils sont caractérisés par des permittivités diélectriques très élevées (comprises entre 2000 et 20000) tendant théoriquement vers un maximum à la température de transition ferro/para-électrique, que l'on confond en général avec la température de Curie  $T_C$ . Ils sont également très sensibles au champ électrique appliqué, à la fréquence et aux contraintes environnantes (température et pression). Le matériau, le plus répandu est le titanate de baryum  $BaTiO_3$ , il présente une température de Curie  $T_C = 125^\circ C$ , une valeur trop élevée pour permettre une exploitation pratique de sa forte permittivité diélectrique. Afin de pallier à ces inconvénients, une double stratégie est adoptée. En premier lieu, une modification de la composition chimique du  $BaTiO_3$  par substitutions ( $Zr^{4+}$  en site  $Ti^{4+}$ ), et ( $Ca^{2+}$  ou  $Sr^{2+}$  en site  $Ba^{2+}$ ) dans la maille cristalline pérovskite. Par conséquent, on arrive à diminuer la température de transition ferroélectrique ce qui permet de moduler la valeur de la permittivité à la température ambiante (cas du  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ ). Cependant, cela ne permet pas d'avoir une bonne stabilité en température. La seconde étape consiste à induire des gradients de compositions entre les grains de la céramique ou bien même dans le même grain [17]. Ainsi, par superposition d'un nombre important de comportements différents on arrive à lisser la variation thermique de la permittivité.

### Diélectriques ferroélectriques

On appelle ferroélectricité la propriété selon laquelle un diélectrique cristallin possède spontanément une polarisation électrique. Sous un champ électrique variable suffisamment

intense, le sens de l'axe de polarisation peut être inversé. Ainsi l'état de polarisation macroscopique d'un matériau ferroélectrique en fonction du champ électrique représente un cycle d'hystérésis (comme pour les matériaux ferromagnétiques).

L'influence de la température sur la polarisation dipolaire dans les matériaux ferroélectrique est très importante. Ainsi, au-delà d'une certaine valeur, dite température de Curie, des changements de phases modifient l'organisation des moments dipolaires de telle sorte que leur résultante totale devient nulle. Dans ce cas, le matériau est dit *paraélectrique*. Le tableau 1.3 donne la température de Curie de quelques matériaux ferroélectriques.

Matériaux	Température de Curie (K)
SrTiO <sub>3</sub>	22
BaTiO <sub>3</sub>	393
PbTiO <sub>3</sub>	763
LiNbO <sub>3</sub>	1470

TABLE 1.3: Température de Curie de quelques matériaux ferroélectriques [18].

### – Type III

Aussi appelés diélectriques à couche d'arrêt aux joints de grains. Ce sont des condensateurs de type II dont le cœur des grains est rendu semi-conducteur puis réoxydé en surface. On a alors une couche isolante très mince (10 – 100 nm) et dont la capacité globale est augmentée par un effet de confinement géométrique (quelques microfarads). La surface du condensateur devient la surface totale des joints de grains et son épaisseur est celle de la couche diélectrique (< 100 nm). L'application de l'équation (1.22) permet donc d'obtenir de très fortes capacités même si la permittivité intrinsèque des constituants de la céramique reste analogue à celle des diélectriques de type II. Cependant, le fait de diminuer le diélectrique à des épaisseurs très faibles conduit à une augmentation très importante du champ électrique effectivement appliqué au diélectrique. Par conséquent, la tension de fonctionnement est réduite à quelques dizaines de volts (25 V). Ce type de matériau n'est utilisé que pour les condensateurs monocouches.

Le tableau 1.4 représente un récapitulatif des matériaux diélectriques les plus utilisés pour la fabrication des condensateurs.



Type de condensateur	Nature de l'isolant	Permittivité relative	Tangente de l'angle de pertes (1 kHz) (en $10^{-4}$ )	Épaisseur minimale du diélectrique ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta C/C$ entre $-55^\circ\text{C}$ et $T_{\text{max}}$ (%)	$T_{\text{max}}$ de fonctionnement ( $^\circ\text{C}$ )	Gamme de tension (V)
<b>Films</b>							
	Polypropylène	2,2	< 10	4	+ 2 à 3	85	de 63 à 2 000
	Polystyrène	2,5	< 10	6	+ 1 à - 1	85	de 63 à 500
	Polycarbonate	2,8	< 10	2	- 2 à + 2	125	de 63 à 400
	PEN	3,0	60	1,2	- 3 à + 3	125	de 50 à 250
	PPS	3,1	< 10	2	+ 2 à - 1	150	de 50 à 250
	Polyester	3,2	50	0,9	- 4 à + 4	125	de 63 à 630
<b>Céramiques</b>							
Type I	Paraélectrique	de 10 à 100	< 10	1	< 0,3	125	de 5 à 200
Type II	BaTiO <sub>3</sub>	de 3 000 à 4 000	250	1	+ 15 à - 15	125	de 5 à 250
	BaTiO <sub>3</sub>	10 000	250	1	+ 22 à - 56	85	de 5 à 100
<b>Electrochimiques</b>							
Type aluminium liquide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	5 000	1,4 nm/V	+ 12 à - 12	125	de 6 à 600
Type aluminium solide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	1 000	1,4 nm/V	+ 12 à - 12	175	de 6 à 40
Type tantale gélifié	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27	400	1,4 nm/V	< + 10 à - 10	175 [avec réduction de la charge ( <i>derating</i> )]	de 6 à 500
Type tantale solide	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27	400	1,4 nm/V	< + 10 à - 10	125 (avec <i>derating</i> )	de 6 à 50

TABLE 1.4: Tableau récapitulatif des performances des diélectriques utilisés dans les principales familles de condensateur [16].

### 1.3.3 Les condensateurs céramique pour l'électronique de puissance

L'électronique de puissance est une branche de l'électronique qui s'intéresse plus à l'énergie contenue dans les signaux électriques et aux techniques de sa conversion qu'à l'information qu'ils véhiculent. Elle couvre une large gamme de puissance qui peut aller de quelques microwatts à plusieurs Mégawatts. Dans un convertisseur de puissance, un condensateur peut remplir plusieurs fonctions différentes [16]. On peut citer, par exemple, le découplage/stockage d'énergie, le filtrage ou l'aide à la commutation. Les contraintes et les performances requises pour chaque application peuvent être assez différentes.

#### 1.3.3.1 Le découplage

La fonction est utilisée essentiellement en tête d'un convertisseur alimenté par une source de tension continue. Le condensateur garantit alors la stabilité de la source de tension, lors des commutations, en répondant rapidement à des appels de courant. Cet usage au sein d'un onduleur de tension sollicite particulièrement le condensateur. Dans ces conditions de fonctionnement, le condensateur est un composant essentiel de la cellule de commutation. Il est soumis à de fortes variations de courant ( $di/dt$ ). Les courants efficaces

peuvent atteindre des valeurs élevées. Le condensateur doit par conséquent présenter de bonnes performances notamment au niveau des pertes dynamiques pour limiter l'auto-échauffement. Les éléments parasites tels que résistance série (ESR) des terminaisons ou de la connectique ou l'inductance série créées par les électrodes, sont un critère pour le choix du composant et de sa géométrie. Ainsi, une inductance série excessive soumise à de forts  $di/dt$  va engendrer des surtensions. Lors du choix du composant, des technologies de condensateurs avec une forte densité de stockage d'énergie et d'excellentes performances dynamiques sont préférées. Cela implique que le matériau diélectrique présente une grande densité volumique de stockage d'énergie et des pertes diélectriques faibles.

### 1.3.3.2 Le filtrage

Au niveau d'un système, le filtrage assure la compatibilité entre différents éléments raccordés à la même source. En électronique de puissance, des normes de bon fonctionnement sont principalement formulées sous forme de gabarit ou de taux d'ondulation sur certains courants et tensions, et certaines gammes de fréquences.

### 1.3.3.3 Les condensateurs céramiques pour le stockage d'énergie

L'énergie totale stockée dans un condensateur est définie par  $\frac{1}{2} CV^2$ . Une des voies possibles pour augmenter sa valeur est de maximiser la capacité électrique  $C = \varepsilon_0 \varepsilon_r S/e$ . La technologie des céramiques est déjà capable d'optimiser le facteur géométrique  $S/e$  avec les condensateurs multicouches dont l'épaisseur individuelle des couches diélectriques est inférieure à  $1 \mu m$ . L'amélioration en terme de mise en forme est donc limitée. L'autre possibilité est alors d'augmenter la permittivité diélectrique des matériaux. De ce point de vue, la valeur de référence de  $\varepsilon_r$  est d'environ 20 000 pour des composés à base de  $BaTiO_3$ . Cependant, comme on l'a déjà vu, l'inconvénient majeur de ces matériaux est leur dérive thermique importante. C'est à partir des années 2000, que la découverte de matériaux à permittivité dite « géante ou colossale » a donné un nouvel élan pour le développement des supercondensateurs en céramique. En effet, les titanates cuivre calcium  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (CCTO), avec une structure pérovskite analogue à celle du  $BaTiO_3$  peuvent atteindre une permittivité apparente de l'ordre de  $10^5$  pour des fréquences inférieures à  $10 kHz$  et une stabilité en température inférieure à  $0,1\%$  par  $^\circ C$ . L'inconvénient principal de ce type de condensateurs est leur faible tenue en tension et leurs courants de fuite élevés.

Les très fortes valeurs de permittivité de ces céramiques sont un facteur plus qu'intéressant pour le développement de condensateurs à forte capacité, voir mêmes des "supercondensateurs". Des travaux antérieurs au laboratoire CIRIMAT ont montré avec succès la possibilité de réaliser des condensateurs multicouches à base de CCTO [19]. Néanmoins, malgré des recherches intenses sur le(s) mécanisme(s) physique(s) à l'origine de

cette permittivité géante, cette question est toujours d'actualité. En effet l'identification de ces mécanismes peut donner la clef pour le contrôle de la valeur de la permittivité et des pertes diélectriques, qui sont des paramètres essentiels lors de la conception d'un condensateur.

### **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons exposé quelques définitions sur les quatre familles de polarisations, la permittivité et les pertes diélectriques. Nous avons également présenté les principaux mécanismes de conduction dans les diélectriques. Ensuite, nous avons introduit l'intérêt que représente toutes ces notions dans les propriétés des condensateurs céramiques en général, et ceux utilisés en électronique de puissance. Enfin, nous avons porté la discussion sur le futur potentiel des matériaux à forte permittivité pour des applications comme condensateurs pour le stockage d'énergie à condition de comprendre les mécanismes physiques à l'origine de ce phénomène.



# Chapitre 2

## Propriétés et modèles pour les matériaux à permittivité colossale

Dans ce chapitre, nous allons aborder les différents matériaux présentant des valeurs de permittivité colossale. Nous exposerons en première partie, leurs caractéristiques communes par rapport à la fréquence, à la température, et leurs réponses en courant-tension. Puis, nous montrerons l'effet de la microstructure sur ces caractéristiques. Dans une seconde partie, nous traiterons les modèles existant dans la littérature pour expliquer l'origine de cette forte permittivité et les limites de ces modèles.

### 2.1 Matériaux à permittivité relative colossale

#### 2.1.1 Historique

Les premières observations de propriétés diélectriques exceptionnelles avec des valeurs de permittivité relatives dites « colossales » ont été faites sur des céramiques de formules  $ACu_3Ti_4O_{12}$  et  $CaCu_3Ti_3FeO_{12}$  (avec A un cation trivalent ou Bi) dans les années 2000 [20]. Une telle valeur de la permittivité diélectrique ( $> 10^5$  pour le  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ), avec une bonne stabilité sur une large gamme de température et de fréquence a suscité un grand intérêt. En effet, de telles propriétés diélectriques permettraient d'envisager une large gamme d'applications comme par exemple des condensateurs avec un fort potentiel de densité de stockage d'énergie électrique. Depuis, ce phénomène a été observé dans d'autres types de matériaux céramiques, toutes avec une structure pérovskite, telles que le  $N_{\frac{1}{2}}ACu_3Ti_4O_{12}$  avec A(La, Sm, Gd, Dy, Y, Yb, Bi) [21], le  $LaMnO_3$ ,  $SrNbO_{3.41}$ ,  $Gd_{0.6}Y_{0.4}BaCo_2O_{5.5}$  [22],  $Cu_2Ta_4O_{12}$  [23],  $Ca_2TiMnO_6$  [24], le  $Ln_{\frac{2}{3}}Cu_3Ti_4O_{12}$  avec (Ln=La, Ce, Pr, Dy) [25, 26, 27], et le  $BaTiO_3$  dopé La et fritté par SPS (Spark Plasma Sintering) [28, 29], ainsi que sur d'autres pérovskites complexes à base de fer

$AFe_{\frac{1}{2}}B_{\frac{1}{2}}O_3$  avec ( $A=Ba, Sr, Ca$ ; et  $B=Nb, Ta, Sb$ ) [30, 31, 32], ou bien sur d'autres céramiques non-pérovskites telles que le  $CuO$  [33, 34], le  $NiO$  dopé [35]. Cette liste n'est évidemment pas exhaustive, néanmoins, tous ces matériaux présentent quelques propriétés électriques communes qui seront décrites en détail dans les sections suivantes.

Parmi ces matériaux, le  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (CCTO) présente les meilleures performances en température et en fréquence. Du fait de la facilité et la disponibilité de plusieurs techniques pour sa mise en œuvre, il est de loin, le plus étudié; c'est le matériau traité dans notre étude.

## 2.1.2 Propriétés des matériaux à permittivité diélectrique colossale

Les matériaux qui présentent une permittivité diélectrique colossale ont montré quelques caractéristiques communes, qu'ils aient des structures monocristallines ou polycristalline, et qu'ils soient sous la forme de couches minces ou épaisses.

### 2.1.2.1 La permittivité en fonction de la température

Avec les matériaux diélectriques utilisés dans l'industrie comme le titanate de baryum dopé, on peut atteindre des valeurs de permittivité relative de l'ordre de quelques milliers dans une plage de température restreinte centrée sur la température de Curie (cf figure 2.1), ce qui limite considérablement leur domaine d'application.

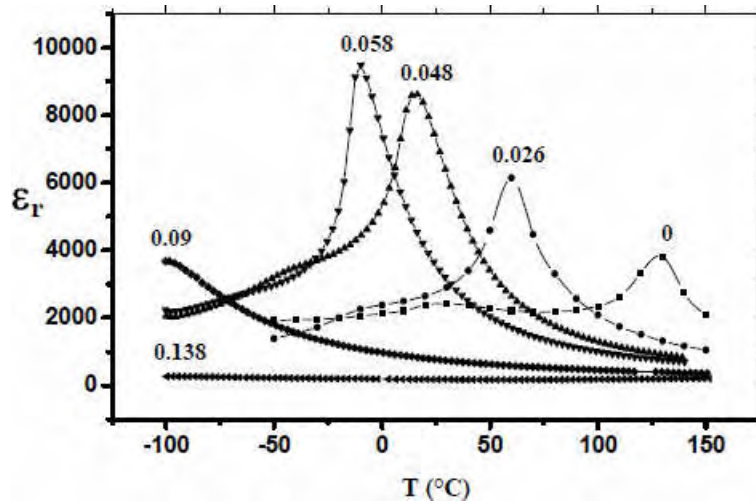


FIGURE 2.1: Variation de la permittivité en fonction de la température du  $BaTiO_3$  dopé La [36].

Contrairement aux matériaux ferroélectriques, les matériaux à permittivité colossale présentent une faible dépendance de leur permittivité en température sur une large gamme comme le montre la spectroscopie d'impédance du CCTO entre 100 et 600 K [20].

La figure 2.2 montre qu'au dessous d'une température critique 100 K pour une fréquence de 1 kHz, le CCTO voit sa permittivité chuter de plusieurs ordres de grandeur suivie d'un pic sur les pertes diélectriques ( $\tan(\delta)$ ). Par une mesure de diffraction des rayons X, Ramirez et al. [37] ont montré qu'aucun changement dans la structure cristallographique n'accompagne cette chute de permittivité; une propriété connue dans le cas des matériaux ferroélectriques qui subissent un passage d'une forme cristallographique à une autre.

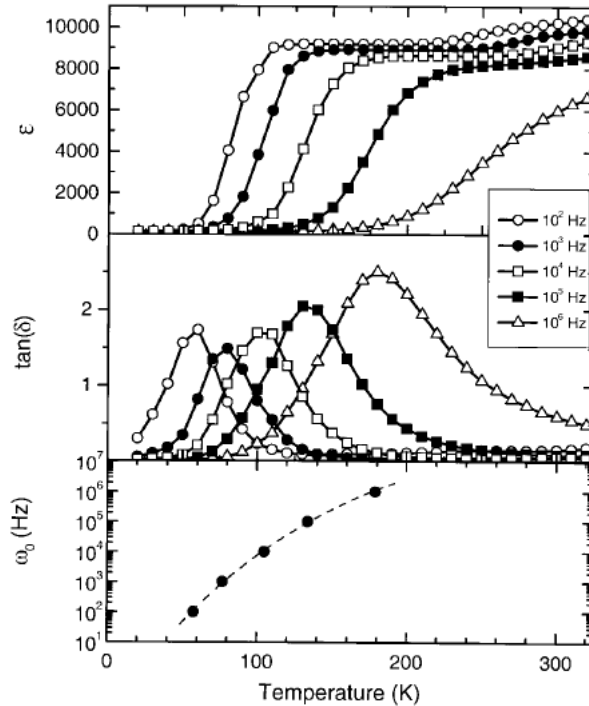


FIGURE 2.2: Variation de la permittivité du CCTO en fonction de la température [37].

### 2.1.2.2 La permittivité en fonction de la fréquence

À température ambiante, le CCTO présente une constante diélectrique stable jusqu'à une valeur critique autour de 1 MHz où cette permittivité diminue brusquement pour atteindre une valeur de 100. Comme il est montré sur la figure 2.3; ce phénomène de relaxation se déplace vers une plus haute fréquence lorsque la température augmente.

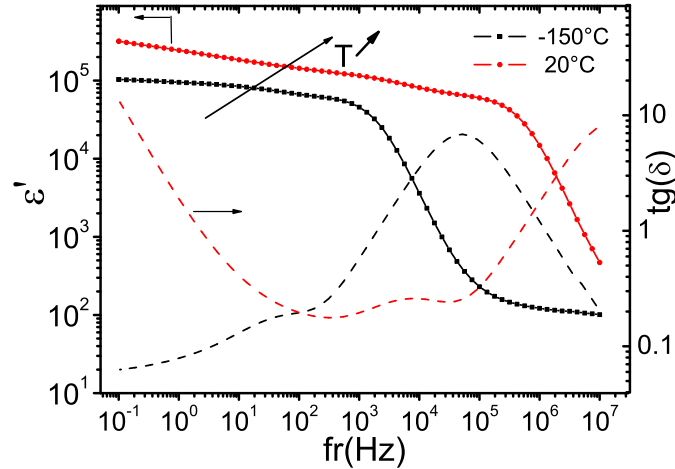


FIGURE 2.3: Variation de la permittivité du CCTO en fonction de la fréquence et de la température.

Ces matériaux présentent des pertes diélectriques importantes ( $\text{tg}(\delta) \gg 1$ ) ce qui est une limitation importante pour les applications. En effet pour les matériaux diélectriques utilisés comme condensateur, de très faibles valeurs de pertes sont recherchées ( $\text{tg}(\delta) < 10^{-3}$ ). De ce fait, la plupart des travaux menés au début sur ces matériaux portaient sur la diminution de cette grandeur. Actuellement, la plus faible valeur atteinte est de l'ordre de 0,02 par ajout de  $\text{CaTiO}_3$  (à température ambiante et  $1 \text{ kHz}$ ). Dans la littérature, la valeur des pertes diélectriques pour le CCTO pur est de 0,1 à 0,3. L'ajout d'additifs peut diminuer cette valeur, par contre ceci est accompagné d'une diminution de la permittivité.

### 2.1.2.3 Caractéristique courant-tension

Lorsque ce type de matériaux est soumis à une tension de polarisation électrique continue via des électrodes métalliques, sa réponse en régime permanent en courant présentée sur la figure 2.4 est non linéaire.



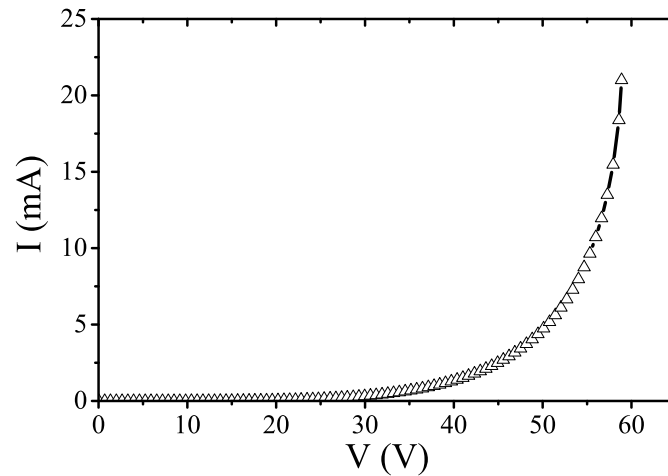


FIGURE 2.4: Réponse courant-tension du CCTO métallisé.

La tension à partir de laquelle on observe une forte augmentation du courant, est généralement appelée tension de seuil, par analogie à celle définie pour une jonction PN dans les semi-conducteurs.

### Le coefficient de non-linéarité $\alpha$

Pour décrire le comportement non linéaire de la caractéristique courant-tension, un coefficient ( $\alpha$ ) est défini comme la pente observée dans le tracé en échelle logarithmique de cette caractéristique (cf figure 2.5). Pour les matériaux dont la non-linéarité est exploitée pour des applications de protection électrique, ce coefficient est généralement calculé pour des valeurs de faibles courants (souvent entre 0,1 et 100 mA).

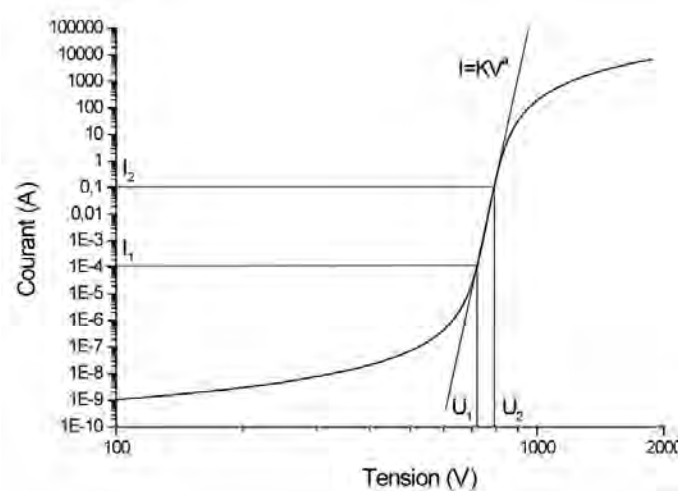


FIGURE 2.5: Calcul du coefficient de non-linéarité.

Nous avons

$$I = K.V^\alpha \text{ soit } \log I = \log K + \alpha \log V$$

$$\alpha = \frac{\partial \log I}{\partial \log U} \text{ en pratique } \alpha = \frac{\log \frac{I_2}{I_1}}{\log \frac{U_2}{U_1}}$$

Lors de leur étude, Chung et al. [38] ont pu mesurer une forte valeur du coefficient de non-linéarité du CCTO ( $\alpha=912$ ), comme il est montré à la figure 2.6 ; ce qui les a conduit à le proposer comme candidat pour remplacer le ZnO (coefficient entre 30-80) dans les varistances<sup>1</sup>. Par contre, une précision doit être mise en avance par rapport à l'intervalle de courant choisi car ce coefficient est généralement défini pour une densité de courant entre  $(1 - 10 \text{ mA/cm}^2)$ , or Ramirez et al. [39] ont pu calculer des valeurs de  $\alpha$  qui varient fortement avec l'intervalle de courant choisi ( 1500 sur la gamme  $3 - 30 \text{ mA/cm}^2$  et 65 pour un courant entre  $1 - 10 \text{ mA/cm}^2$ ). D'autres auteurs [40, 41, 42], ont déterminé des valeurs de  $\alpha$  comprises entre 1 et 10 sans préciser la gamme de courant de calcul.

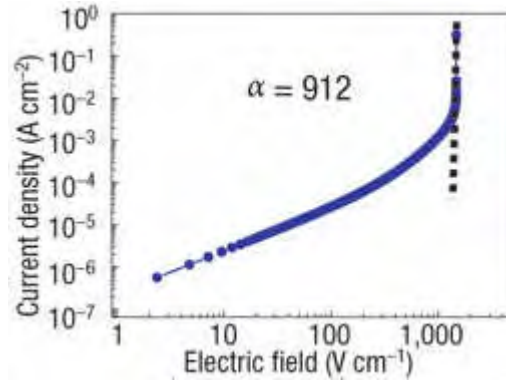


FIGURE 2.6: Coefficient de non-linéarité du CCTO [38].

La compréhension du mécanisme qui contrôle le courant de conduction dans ces matériaux est un point très important car selon la nature de la conduction, cela peut contenir des informations sur le phénomène physique à l'origine de la permittivité colossale. Une analyse de ces mécanismes de conduction sera présentée dans le chapitre suivant.

### 2.1.3 Effet de la structure

La préparation des échantillons de CCTO passe par plusieurs étapes ; les poudres de CCTO peuvent être obtenues par plusieurs techniques de synthèse [43]. Ces poudres sont ensuite mises sous les formes voulues : massifs (pastilles) ; couches minces ou épaisses. L'étape suivante est le frittage, il permet de densifier la céramique en la portant à une température entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1150^\circ\text{C}$ . Enfin des électrodes métalliques sont déposées sur chaque surface pour pouvoir effectuer les mesures électriques permettant la caractérisation du matériau.

1. un composant permettant la protection contre les surtensions dans les circuits.

La première valeur de permittivité relative colossale a été observée par Subramanian et al. [20] sur des pastilles céramiques de CCTO, elle est de l'ordre de 12 000 à  $1\text{ kHz}$  et à température ambiante. Depuis, plusieurs études ont montré des valeurs de permittivité relative beaucoup plus élevées, par exemple, Adams et al. [44] ont relevé une valeur de permittivité relative supérieure à 250 000 (à  $1\text{ kHz}$  et à température ambiante). Dans leur étude, ils ont montré qu'une variation de la durée de frittage de  $3\text{ h}$  à  $24\text{ h}$  fait d'une part varier la taille des grains de  $5\text{ }\mu\text{m}$  à  $100\text{ }\mu\text{m}$ , mais aussi la permittivité relative de 9 000 à 280 000 ceci pour une fréquence de  $10\text{ kHz}$ , et température ambiante (cf figure 2.7). Ils attribuent cette augmentation directement à la microstructure du matériau.

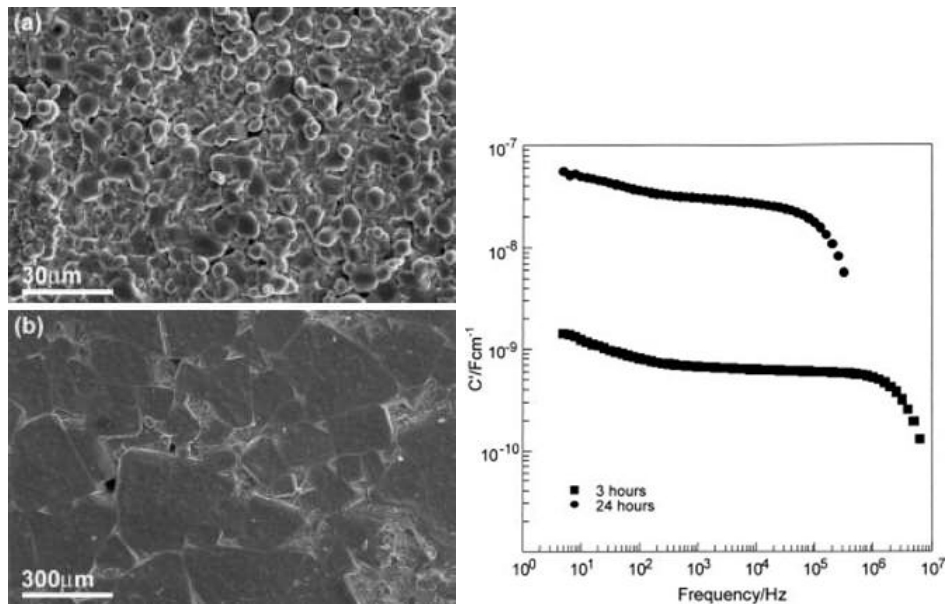


FIGURE 2.7: Variation de la taille des grains et la valeur de la capacité avec le frittage, a) 3 h et b) 24 h [44].

Après un recuit sous argon à  $1000^{\circ}\text{C}$ , Bender et al. [45] ont pu atteindre une valeur de permittivité relative de 1 000 000 ( $1\text{ kHz}$  et à température ambiante). Dans une autre étude, Fang et al [46] ont pu obtenir une plus grande valeur de la permittivité diélectrique sur une couche mince de CCTO après un post traitement thermique sous atmosphère d'azote, au lieu d'un traitement sous oxygène. De plus, la quantité de phase additionnelle de CuO lors du frittage a une influence sur la taille finale des grains, en modifiant les proportions, Marchin et al. [47] ont atteint une valeur optimale de 540 000 à  $1\text{ kHz}$  et à température ambiante pour une teneur en CuO  $2,4\text{ wt}\%$  (cf figure 2.8).

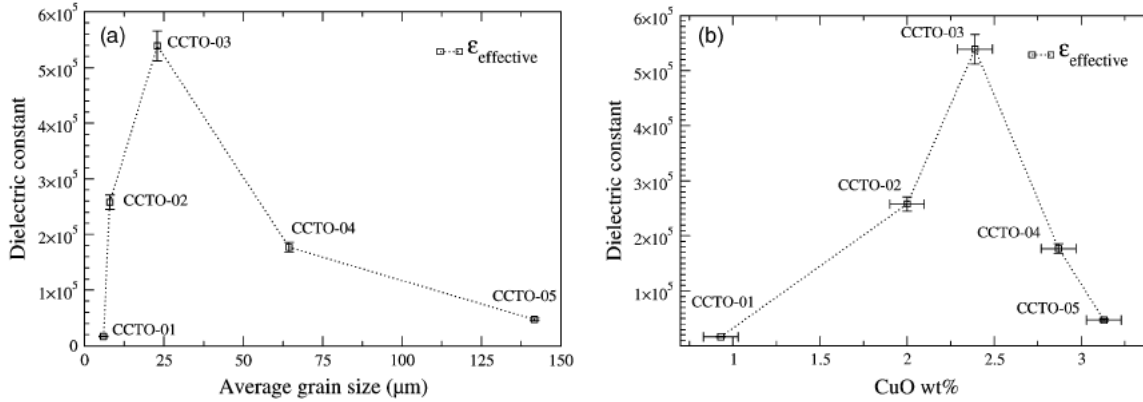


FIGURE 2.8: Valeur de la permittivité fonction (a) de la taille moyenne des grains et (b) du pourcentage en masse de CuO [47].

D'autres travaux ont aussi montré que le dopage du CCTO peut influencer ses caractéristiques diélectriques :

- En dopant le CCTO par du TiO<sub>2</sub>, cela conduit à une diminution de la permittivité du matériau (Lin et al.) [41].
- En substituant le Ca par différentes concentrations en aluminium dans le CCTO, cela peut modifier la taille des grains. On modifie alors la tension de seuil de la caractéristique de la réponse du courant électrique en fonction de la tension. Cheng et al. [48].
- En dopant avec du Zn, Hutagalung et al. [49] ont pu diminuer les pertes diélectriques dans le CCTO.
- Enfin, Cai et al. [50] effectuent une substitution par du manganèse et observent une disparition de la propriété de non-linéarité du courant électrique.

Toutes ces études montrent que la microstructure du CCTO est très sensible au procédé de fabrication et change avec la durée, la température, l'atmosphère de frittage, le recuit, ainsi que la composition chimique du matériau. Ceci se traduit aussi par une variation des propriétés diélectriques du CCTO.

## 2.2 État de l'art sur les modèles utilisés pour expliquer l'origine de la permittivité colossale

Dans la littérature, plusieurs modèles ont été avancés pour expliquer l'origine physique de cette forte valeur de permittivité relative. Les premiers travaux basés sur une origine plutôt intrinsèque invoquent un mécanisme de polarisation impliquant un déplacement des ions Ti<sup>4+</sup> de leur centre de symétrie de la structure pérovskite du CCTO [37, 51] pour

expliquer l'origine de cette forte permittivité. Aucune mise en évidence expérimentale n'a permis de valider cette hypothèse. Onodera et al. [52] ont pu démontrer qu'aucune transition ferroélectrique ou transformation de phase ne se manifeste dans le CCTO sur une large gamme de température allant jusqu'à 735 K. Plus récemment, après des calculs sur les propriétés électroniques et structurales du CCTO, He et al. [53] ont conclu qu'aucune polarisation intrinsèque ne se manifeste dans la structure de ce matériau. Depuis, la plupart des travaux effectués considèrent une origine extrinsèque pour expliquer ce phénomène.

### 2.2.1 La Spectroscopie d'impédance

Cette technique consiste à mesurer l'impédance électrique  $Z$  en fonction de la fréquence du signal d'entrée sur une large gamme de fréquence. Les données rassemblées peuvent être visualisées sur le diagramme de Nyquist, représentant la composante imaginaire l'impédance  $Z''$  en fonction de la composante réelle  $Z'$  (cf figure 2.9a). Dans la pratique et selon les conditions de mesure et d'élaboration des échantillons, un ou plusieurs demi-cercles sont observables. Une modélisation de ces réponses par un circuit électrique équivalent constitué d'un ou plusieurs circuits de résistances  $R$  et de capacités  $C$  mises en série et en parallèle permet d'obtenir les valeurs correspondantes de chaque réponse.

Sous l'effet du champ électrique appliqué sur un diélectrique, sa relaxation en fonction de la fréquence se rapporte à la contribution des polarisations de chaque espèces présentes dans le matériau. Ce retard à l'équilibre des différentes polarisations avec le champ électrique est appelé temps de relaxation  $\tau$ .

L'analyse par spectroscopie d'impédance consiste à faire l'analogie entre les temps de relaxations  $\tau$  observées sur l'échantillon et la constante de temps d'un circuit  $\tau = RC$ . La réponse en fréquence des différents éléments constituant l'échantillon (grains, joints de grains, électrodes) peut ainsi être modélisée par un circuit  $RC$  en parallèle (figure 2.9b). Les valeurs de  $RC$  sont déterminées lors d'un balayage en fréquence, sachant que  $RC \omega_{max} = 1$  au sommet de l'arc du demi-cercle. La pulsation de la relaxation est égale à  $\omega_{max} = 2\pi f$ , où  $f$  est la fréquence de résonance pour laquelle les pertes sont maximales.

La résistance  $R$  est déterminée à partir des abscisses des points d'intersection de l'arc des demi-cercles avec l'axe des réels. Connaissant  $R$  et  $\tau$  on peut déduire la capacité  $C$  en utilisant les deux équations déjà définies :

$$\tau = RC \tag{2.1}$$

$$RC \omega_{max} = 1 \tag{2.2}$$

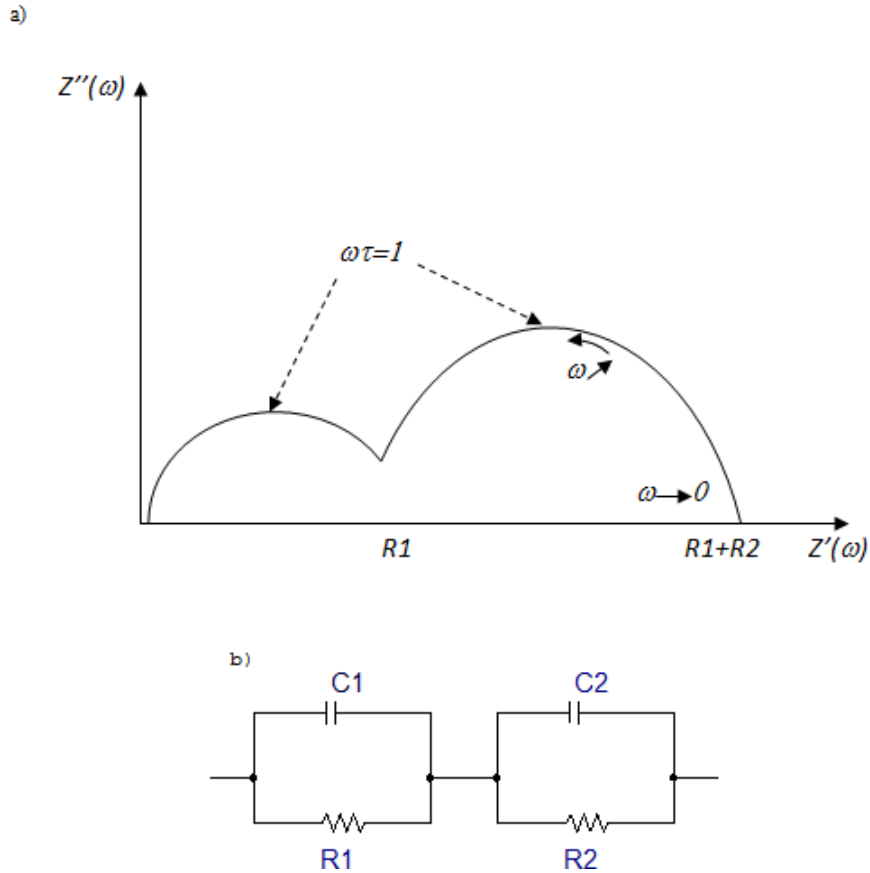


FIGURE 2.9: (a) Diagramme de Nyquist et (b) circuit électrique correspondant à la relaxation de deux régions définies à partir de l'impédance complexe.

L'étape suivante consiste à attribuer les valeurs de  $R$  et  $C$  à des "régions" de l'échantillon. Pour un condensateur plat et parallèle, avec une surface  $A$ , une épaisseur  $e$ , et une permittivité du matériau  $\varepsilon'$ , la capacité est donnée par :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{e} \quad (2.3)$$

Pour le cas d'un matériau présenté comme une cellule unitaire ( $A/e = 1$ ) et une permittivité typique de 10, une valeur de la capacité estimée à  $10^{-12}F$  est attendue. C'est la capacité du volume (bulk) du matériau. La capacité donnée par le demi cercle en haute fréquence est dans cette gamme de grandeur, sa résistance associée sera alors la résistance du volume du matériau.

En utilisant le même raisonnement, on peut attribuer pour chaque demi-cercle, des valeurs de  $C$  et  $R$  pour une région de la microstructure de l'échantillon.

Dans une publication, West et al. [54] ont établi une liste des différents phénomènes pouvant intervenir pour les matériaux électrocéramiques, en fonction des différentes valeurs de capacité correspondantes. Elle sont représentées dans le tableau 2.1.

Capacité (F)	Phénomène responsable
$10^{-12}$	Conduction dans le volume
$10^{-11}$	Phase secondaire ou mineur
$10^{-10} - 10^{-8}$	Joints de grains
$10^{-10} - 10^{-9}$	Grains ferroélectriques
$10^{-9} - 10^{-7}$	Couche de surface
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface électrode-échantillon
$10^{-4}$	Réaction électrochimique

TABLE 2.1: Interprétation de la réponse diélectrique selon les valeurs de la capacité [54].

En appliquant cette technique de caractérisation, basée sur une modélisation par des circuits électriques équivalents, on attribue ainsi le premier demi-cercle observé en hautes fréquences à la réponse du « volume » des grains dans le CCTO, avec des valeurs de résistivité  $R_g$  (1 à 100  $\Omega.cm$ ) à  $T = 25^\circ C$ . En basses fréquences, le deuxième demi-cercle est attribué à la réponse des joints de grains avec une résistivité beaucoup plus importante  $R_{jg}$  (0,1 à 10  $M\Omega.cm$ ) à  $25^\circ C$ .

Sinclair et al. [55] ont été les premiers à adopter cette technique sur le CCTO. Depuis, cette technique est largement utilisée lors de l'interprétation du comportement électrique des différents éléments constituant la microstructure des céramiques à fortes permittivité [46, 56, 57, 58, 59, 60].

### 2.2.2 Modèle de couches barrières isolantes (IBLC)

Ce modèle a été proposé pour la première fois pour le CCTO par Sinclair et al. [55] qui, à partir des mesures par spectroscopie d'impédance, suppose que le matériau polycristallin présente une hétérogénéité électrique avec des grains semi-conducteurs et des joints de grains qui présenteraient des barrières isolantes (Internal Barrier Layer Capacitors) analogue à d'autres matériaux céramiques comme le ZnO et le SrTiO<sub>3</sub>. Le matériau sera représenté au final comme un réseau de condensateurs portés par les grains et les joints de grains mis en série les uns à coté des autres (cf figure 2.10).

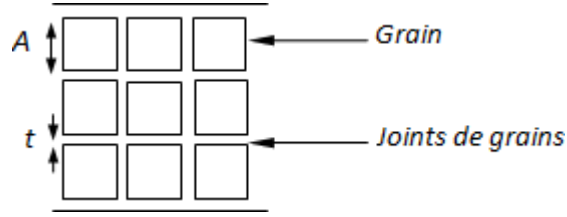


FIGURE 2.10: Modèle couches barrières avec une approximation de forme cubique des grains.

En considérant une approximation cubique de la microstructure du matériau comme elle est représentée sur la figure 2.10, avec une épaisseur totale  $e$  et une taille moyenne des grains  $A$ , le nombre de couches isolante est  $n = (\frac{e}{A}) - 1 \approx \frac{e}{A}$ .

Chaque couche représente une capacité  $C_{jg} = \varepsilon_0 \varepsilon_{jg} S/t$  avec ( $S$  surface de la céramique,  $t$  épaisseur du joint de grain, et  $\varepsilon_0, \varepsilon_{jg}$  sont respectivement les permittivités du vide et du joint de grains). Ainsi la capacité totale construite à partir des capacités  $C_{jg}$  mises en série est :

$$C = \frac{C_{jg}}{n} = \varepsilon_0 \varepsilon_{jg} \frac{S}{(nt)} = \varepsilon_0 \varepsilon_{jg} A \frac{S}{(te)} \quad (2.4)$$

À partir de cette approximation, on peut définir une permittivité “effective” relative de l’échantillon comme :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{jg} \frac{A}{t} \quad (2.5)$$

Cette permittivité dépend seulement des dimensions de la microstructure du matériau. A partir de ce modèle, on peut donc estimer une valeur de permittivité effective d’un matériau en fonction de la taille moyenne de ses grains semi-conducteurs  $A$ , de l’épaisseur moyenne  $t$  ainsi que de la permittivité diélectrique des joints de grains isolants.

L’équation (2.5) indique qu’on peut augmenter le rapport  $A/t$  pour avoir une forte valeur de permittivité en ajustant la taille des grains et l’épaisseur des joints de grains. Plusieurs études vont dans le sens que prédit cette équation ; en terme de procédé d’élaboration, une augmentation de la durée ou de la température de frittage permet d’augmenter la taille des grains et en conséquence, la valeur de la permittivité [44, 38, 61, 62, 56] ; cependant le mécanisme de croissance des grains pendant le frittage reste encore incompris.

### 2.2.2.1 Hétérogénéité électrique

L’hétérogénéité électrique entre les grains et les joints de grain a été aussi étudiée par d’autres méthodes d’analyse. Avec une mesure par sonde de Kelvin à balayage, Chung et al. [38] ont révélé la présence d’une barrière électrostatique au niveau des joints de



grains de la céramique CCTO. Ensuite, ils ont déposé des micro-électrodes en or sur la céramique (figure 2.11a) ; ce qui a permis sous pointes, d'obtenir une réponse non linéaire du courant électrique des grains et des joints de grains, avec une barrière de potentiel plus importante pour les joints de grain comme il est montré sur la figure 2.11b.

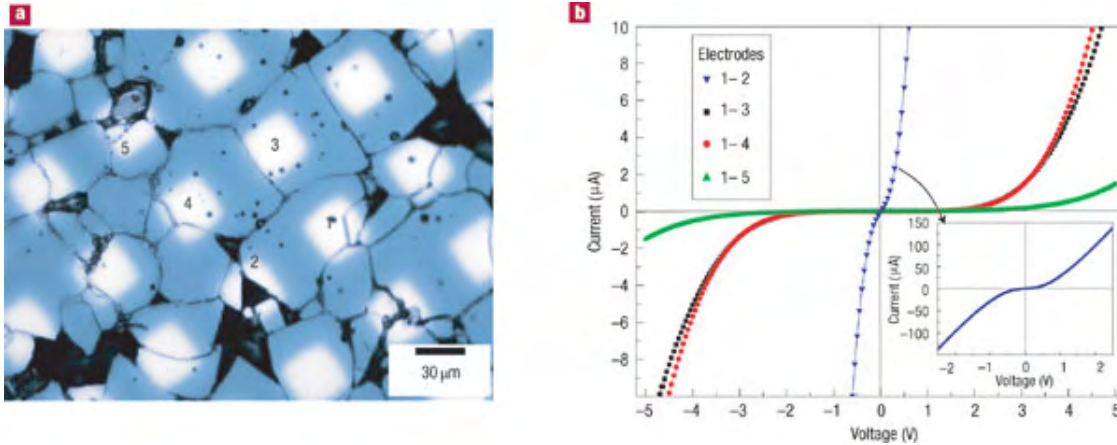


FIGURE 2.11: Image des microélectrodes déposées sur du CCTO (a) et la réponse I-V des mesures sur les grains ou à travers des joints de grains (b) [38].

La réponse non linéaire est interprétée comme une barrière électrique de type Schottky entre les grains et les joints de grain du matériau. Fiorenza et al. [63] ont observé une zone de déplétion reliée à une barrière électrique au niveau des joints de grains, en utilisant un microscope à balayage d'impédance haute résolution couplé avec un microscope à force atomique. Ces résultats confirment l'hétérogénéité électrique avancée lors de l'interprétation des résultats observés par la spectroscopie d'impédance.

### 2.2.2.2 Les domaines intragranulaires

En 2005, Fang et al. [64] ont mené une étude de la microstructure d'une céramique CCTO. Par microscope électronique à balayage (MEB) et par microscope électronique en transmission haute-résolution (HRMEB), ils ont montré la présence de domaines à l'intérieur des grains et ils ont suggéré qu'ils peuvent aussi participer à la forte valeur de permittivité relative mesurée (figure 2.12). Ce mécanisme peut être assimilé à un effet IBLC à la différence que cette fois-ci, les barrières isolantes se trouvent à l'intérieur des grains et non plus aux joints de grains. Dans le cas des céramiques polycristallines, les fortes valeurs des permittivités relatives pourraient ainsi être reliées à la contribution des deux interfaces intragranulaires et intergranulaires (joints de grains).

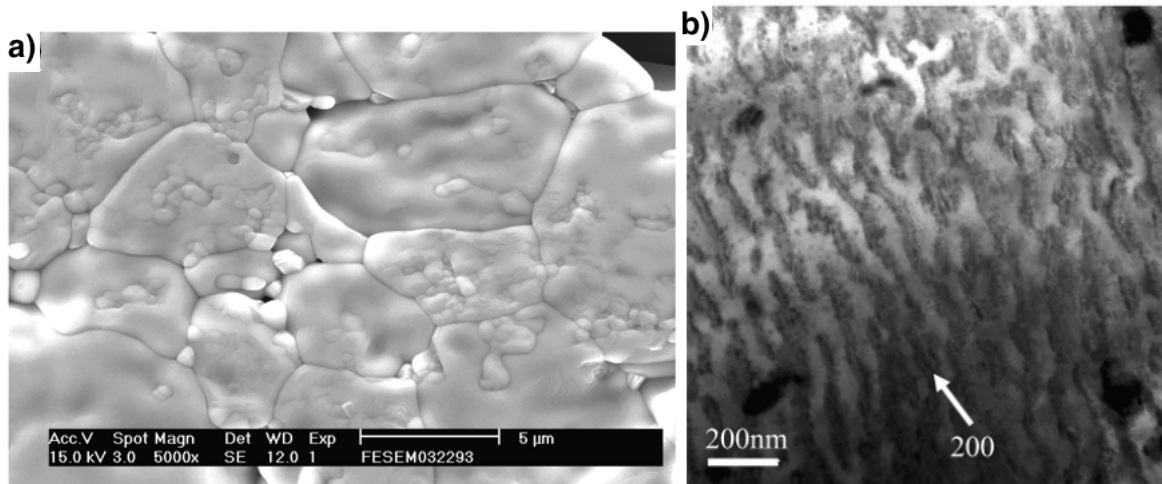


FIGURE 2.12: Images prises a) par MEB montrant la présence de domaines à l'intérieur des grains et b) par MEBHR montrant une juxtaposition de domaines claires et sombres à l'intérieur d'un grain de CCTO[64].

### 2.2.3 Le modèle couches barrières surfaciques (SBLC)

D'autres modèles ont été proposés pour expliquer l'origine de la forte permittivité du CCTO ; suivant la nature du contact entre le matériau et l'électrode, deux cas de figure ont été envisagés :

- Une structure Métal / Isolant / Semi-conducteur :
- Une structure Métal / Semi-conducteur.

#### 2.2.3.1 Structure Métal/Isolant/ Semi-conducteur

Ce modèle, à l'image de l'IBLC se fonde lui aussi sur la présence de couches barrières mais cette fois-ci ces dernières sont situées à la surface de contact des électrodes de métallisation avec le matériau considéré comme semi-conducteur (cf figure 2.13). Ce type de contact va alors induire un phénomène de polarisation interfaciale.

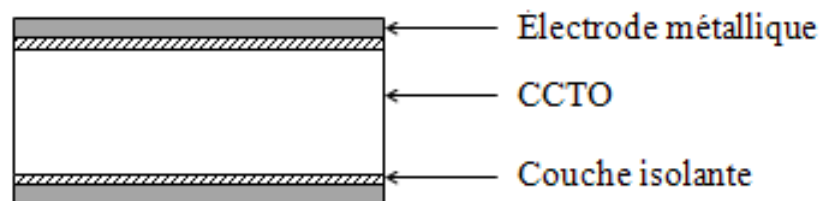


FIGURE 2.13: Schéma représentant le une structure de type MIS.

Dans ce cas, la permittivité mesurée est une valeur effective (apparente) reliée à l'erreur sur l'épaisseur considérée. En effet, la valeur de la capacité est définie par l'équation (1.25).

Lorsqu'on considère que la capacité est portée par toute l'épaisseur de l'échantillon ( $e$ ), la capacité est donnée par :

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (2.6)$$

Avec,  $S$  la surface de l'échantillon et  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide.

En prenant l'épaisseur réelle ( $t$ ) qui porte la capacité mesurée et qui serait l'épaisseur de la couche d'oxyde, on a :

$$C = \varepsilon_{effective} \varepsilon_0 \frac{S}{t} \quad (2.7)$$

A partir des équations (2.6) et (2.7), on trouve :  $\varepsilon_r = \varepsilon_{effective} e/t$ . Donc, si on prend un exemple d'un échantillon de  $1\text{ mm}$  d'épaisseur et une couche isolante de  $10\text{ nm}$ , on aura une permittivité apparente d'une valeur  $10^5$  fois supérieure.

Lunkenheimer et al. [3] ont été les premiers à relever l'effet du contact avec l'électrode lorsqu'ils ont introduit une fine couche de mica entre cette dernière et une céramique monocristalline  $\text{CdF}_2$ . Ceci a diminué la valeur de la constante diélectrique comme il est montré sur la figure 2.14.

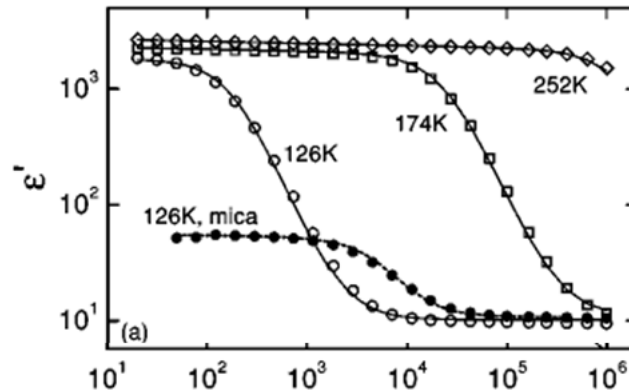


FIGURE 2.14: Effet de l'introduction d'une fine couche de mica entre la céramique monocristalline  $\text{CdF}_2$  et l'électrode sur la permittivité relative [22].

### 2.2.3.2 Structure Métal/Semi-conducteur

Dans cette structure, la polarisation interfaciale est portée par une couche de déplétion qui se forme au contact du métal avec le matériau considéré comme étant un semi-conducteur (figure 2.15).

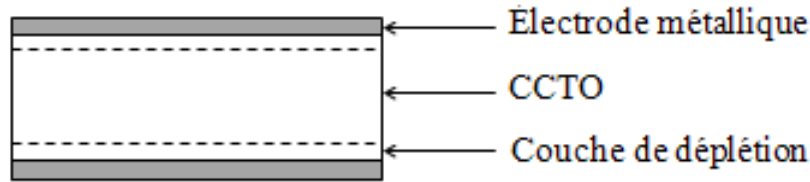


FIGURE 2.15: Schéma représentant une structure de type MS.

En 2004 [65], la même équipe a confirmé l'effet des interfaces électrode/CCTO sur la permittivité avec une variation des métaux utilisés comme électrodes, ou bien en comparant une mesure avec une métallisation avant et après polissage du CCTO. La permittivité est alors définie comme une valeur apparente, liée à l'épaisseur considérée. Dans ce cas, c'est une zone de déplétion qui se forme lors du contact du métal avec le CCTO comme dans le cas connu du contact Métal/semi-conducteur [66].

Yang et al. [67] ont démontré par une mesure de spectroscopie d'impédance, la contribution du contact électrode/CCTO à la forte valeur de permittivité par la formation d'une barrière Schottky à ces interfaces, ceci en faisant varier la nature du métal (Ag et Pt) dans une CCTO à faible résistivité de surface. Lorsque la valeur de résistivité surfacique est de l'ordre de  $1,8 \cdot 10^8 \Omega.cm$ , aucune charge d'espace mobile n'a été détectée, les propriétés diélectriques de l'échantillon sont insensibles à la nature du métal; alors qu'après un traitement thermique sous atmosphère d'azote à  $750^\circ C$ , la résistivité du matériau diminue à  $3,1 \cdot 10^7 \Omega.cm$  et devient dépendante de la nature du métal utilisé. Une métallisation en Pt a permis d'obtenir une plus grande valeur de permittivité diélectrique qu'une métallisation en Ag.

Après un traitement chimique de la surface d'une CCTO en couches minces avec du HCl; Deng et al. [68] ont pu observer un courant plus important sur la caractéristique I-V (cf figure 2.16) et une plus grande sensibilité du matériau à la tension appliquée observée dans la caractéristique capacité-tension C-V ainsi qu'une augmentation de la capacité (cf figure 2.17).

Tous ces comportements sont attribués à la suppression d'une fine couche isolante (quelques *nm*) qui s'est formée entre le CCTO et le métal produisant ainsi une structure Métal-Isolant-Semi-conducteur.

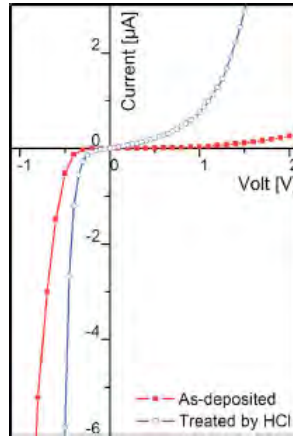


FIGURE 2.16: Caractéristiques I-V de CCTO en couches minces juste après dépôt et après un traitement par acide [68].

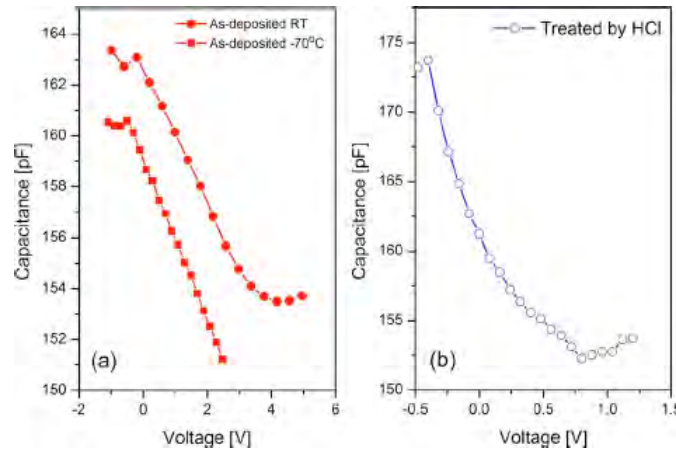


FIGURE 2.17: Caractéristiques C-V de CCTO couches minces (a) juste après dépôt et (b) après un traitement par acide [68].

Plus récemment, la même équipe a déposé des couches minces de CCTO (donc-a priori- sans joints de grains) par Pulsed Laser Deposition et suivant la distance cible-substrat, ils ont obtenu deux types de contacts Metal-Semi-conducteur et Metal-Isolant-Semi-conducteur, avec des propriétés électriques différentes [69]. Dans les deux cas, la forte valeur de permittivité est expliquée en utilisant les théories des semi-conducteurs comme une valeur apparente attribuée à la faible couche de déplétion qui se forme aux contacts dans les deux cas de structures.

En 2011, Lin et al [70] ont déposé une fine couche de CCTO (250 nm) par spin coating. Des métaux avec différents travaux de sortie (Al, Cu, Ni, Pd et Pt) ont été ensuite déposés sur plusieurs échantillons de CCTO. Par des caractérisations I-V, il a été montré qu'il y a formation d'une barrière Schottky pour chaque contact métal/CCTO et que la réponse

électrique de ces échantillons est fonction de la hauteur de cette barrière associée à la valeur du travail de sortie des différents métaux.

### 2.2.4 Limites des modèles

La spectroscopie d'impédance est un outil largement utilisé pour caractériser des polarisations de type Maxwell-Wagner, cette dernière est due à des blocs dans le matériau présentant des conductivités et des permittivités différentes. C'est une technique de caractérisation macroscopique, dans le sens où l'échantillon de test est traité comme une "boite noire" et on ne connaît que les signaux d'entrée et de sortie, il est donc difficile de relier directement sa réponse à la microstructure. Lorsqu'elle est utilisée pour le modèle IBLC, par exemple, les grains sont supposés homogènes et de même taille, et une permittivité typique de 10 est utilisée pour estimer la valeur de la capacité qui leur est attribuée, alors que pratiquement, aucune des deux suppositions n'est validée.

Les deux relaxations observées dans le CCTO, par exemple, ne peuvent pas être reliées aux grains et joints de grains sans ambiguïté [71]. En effet, d'autres mécanismes peuvent être à l'origine de ces relaxations comme le contact avec les électrodes, ou bien aux domaines à l'intérieur des grains. L'interprétation d'un comportement physique à partir des circuits électriques est un peu spéculative, car plusieurs circuits équivalents avec des combinaisons différentes ( $R$  et  $C$  en parallèle-série) peuvent donner la même réponse électrique.

Plus particulièrement, sur le CCTO, une autre controverse sur le modèle IBLC a émergé lorsque Fu et al. [72] ont effectué des mesures de conductivité par microscope à force atomique (AFM). Ils ont constaté que les joints de grains étaient plus conducteurs que les grains. Ces derniers ont attribué la forte permittivité à la contribution des joints de grains semi-conducteurs et des zones isolantes à l'intérieur de grains semi-conducteurs. Ceci a ouvert une large discussion sur l'hétérogénéité des différents éléments des céramiques [73, 72, 74].

Le modèle IBLC n'arrive pas à expliquer l'origine de la très forte permittivité observée dans le cas des céramiques monocristallines où les joints de grains n'existent pas. De plus, en appliquant l'équation (2.5), ce même modèle, ne permet pas d'expliquer les fortes valeurs de permittivité que l'on retrouve dans le cas du titanate de baryum fritté SPS et dopé La [75], où les grains présentent une taille très fine (70 – 300 nm) et des joints de grains d'un nanometre.

Aygun et al. [76] ont également montré que cette équation n'est pas toujours valable. En effet, ils ont observé une augmentation linéaire de la permittivité avec le temps de frittage, alors que la taille des grains a montré une saturation au fil du temps. Une

polarisation microscopique reliée à des points de défauts de manque d'oxygène a été suggérée.

En utilisant des électrodes avec différents travaux de sortie ( $Au=4,1 eV$ ,  $InGa=5,1 eV$ ) sur une céramique CCTO; Sinclair et al. [57] ont observé des réponses en impédance identiques. Ils ont ainsi exclu l'effet d'une polarisation aux contacts des électrodes avec le matériau.

En augmentant le nombre de joints de grains entre les microélectrodes de mesure, Chung et al. [38] ont observé une augmentation de la barrière de potentiel. Ils ont attribué le contact Schottky aux joints de grains et non pas à la métallisation. Ces résultats sont en contradiction avec le modèle SBLC. Au final, ces deux modèles de polarisations interfaciales, ne prennent pas en compte la propriété de non-symétrie de ces matériaux par rapport à la direction du champ électrique appliqué [29, 77].

### Conclusion

Ce chapitre, consacré à la présentation des différents modèles existants dans la littérature pour expliquer l'origine de la permittivité colossale observée dans certaines céramiques nous a permis également de voir les différentes propriétés de ces matériaux et les techniques de caractérisation les plus utilisées pour justifier ces modèles. Les limites et/ou les contradictions relevées sur chaque modèle ont été avancées. Ces points seront un appui lors de l'interprétation de nos résultats expérimentaux exposés dans le chapitre suivant.





# Chapitre 3

## Caractérisations électriques pour matériaux diélectriques

Nous présenterons dans ce chapitre les différentes expériences menées lors de cette étude pour les caractérisations électriques, chimiques, structurales et optiques du CCTO.

Dans un premier temps, nous exposerons la procédure de mise en œuvre du matériau, puis nous détaillerons pour chaque technique de caractérisation, son principe, le banc de mesure expérimental utilisé, la structure des échantillons CCTO retenue pour le test et les différents paramètres à prendre en considération lors de la mesure.

Nous achèverons chaque partie expérimentale par une présentation des résultats obtenus et une discussion par rapport aux propriétés du CCTO étudié. On prendra à chaque fois un soin particulier à la mise en perspective de la propriété de non-symétrie du matériau dans l'étude.

### 3.1 Matériau d'étude

#### 3.1.1 Mise en œuvre

Les échantillons de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  utilisés dans ces travaux ont été élaborés par la technique de coprécipitation d'oxalates. Cette méthode a été mise au point au cours de la thèse de Madona Boulos [78] au laboratoire CIRIMAT de Toulouse, puis optimisée par Loic Marchin [43] dans le but d'obtenir des céramiques à forte permittivité relative. Les réactifs de départ sont le chlorure de titane  $\text{TiCl}_3$ , le chlorure de cuivre  $\text{CuCl}_2$ , le chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ , et l'acide oxalique dissous dans l'éthanol. Cette solution est mélangée pendant quelques heures. Le précipité obtenu est centrifugé puis séché à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Les précurseurs obtenus après broyage et tamisage sont ensuite exposés à un traitement thermique de calcination dans un four à  $950^\circ\text{C}$  sous air pendant 10 h. Des

pastilles sont ensuite obtenues par pressage uniaxial (100 *MPa*) des poudres après l'ajout d'un liant organique pour les compacter. Les pastilles d'environ 5 *mm* de diamètre et 1,2 *mm* d'épaisseur (figure 3.1) sont frittées sous air statique à 1050°C pendant 24 *h*. Une description plus détaillée des caractéristiques chimiques et structurales de cette céramique est proposée en Annexe1(p114).



FIGURE 3.1: Pastille de CCTO métallisée.

### 3.1.2 Dépôt des électrodes

Après frittage des échantillons, une couche métallique a été déposée sur chacune des deux faces de la pastille pour former ainsi les armatures d'un condensateur de structure plaques parallèles. Différents métaux avec des couches de différentes épaisseurs peuvent être déposés selon la technique de dépôt utilisée. Dans notre travail trois techniques de dépôts ont été utilisées :

- Peinture d'une laque d'argent suivie d'un traitement thermique à 700°C pendant 20 minutes sous air dans un four à passage. Ce dépôt est effectué directement sur la surface des pastilles sans polissage ;
- Dépôt d'Au en couche mince d'une épaisseur de 50 *nm* par pulvérisation cathodique (sputtering) après polissage de l'échantillon par des disques en carbure de silicium.
- Dépôt de divers métaux (Ag, ITO, Cu) par évaporation après polissage par disque de carbure de silicium.

## 3.2 Caractérisations électriques

### 3.2.1 Mesure courant-tension I-V

L'échantillon préalablement métallisé est polarisé à travers une cellule en téflon à l'aide d'une source de tension (0 *V* à 1100 *V*) SM Keithley 2410 (Source Meter) dotée d'un ampèremètre (calibre : 10<sup>-9</sup> *A* à 150 *mA*). Cette source est pilotée par le logiciel Labtracer 2.0 utilisé en mode balayage de tension par application successive de plusieurs niveaux de tension qui nous permet d'obtenir les courants de conduction associés. (figure 3.2).



FIGURE 3.2: Cellule et source de tension utilisées.

Comme on l'a évoqué dans le chapitre I, le courant de conduction ne s'établit pas instantanément, mais en régime établi après un certain temps correspondant à l'extinction du régime transitoire. Il est nécessaire d'attendre un certain temps (délai) qui dépend de l'échantillon étudié pour relever la valeur du courant (cf figure 3.3).

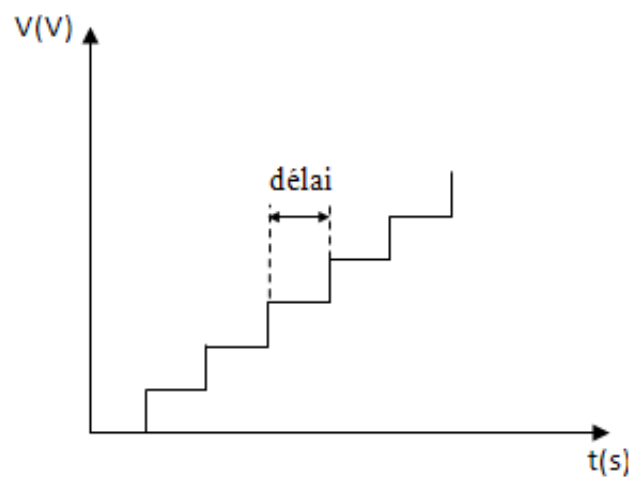


FIGURE 3.3: : Créneau de tension appliquée pour une mesure I-V.

Tout matériau diélectrique, homogène, avec le même contact métallique sur les deux faces, devrait présenter la même réponse I-V, qu'il soit polarisé positivement ou négativement. Si l'on considère le courant de conduction, quel que soit le sens de positionnement de l'échantillon, on mesure le même courant de conduction. Ceci implique une superposition des deux courants lorsqu'ils sont tracés sur un même graphe. On introduit ici le terme de symétrie de l'échantillon (dans les circuits électriques, on parle de polarité d'un composant qui n'a pas les mêmes caractéristiques dans un sens ou dans un autre comme par exemple la diode). Dans les diélectriques la polarité est une propriété physique du matériau et a une autre définition, c'est pour cela qu'on introduit ici le terme de symétrie.

Pour tester la symétrie électrique du CCTO, nous avons dans un premier temps identifié les deux faces (*A* et *B*) de chaque échantillon, comme il est montré sur la figure 3.4. Lorsque la borne de tension positive est appliquée sur la face dite '*A*', on dit qu'on est en configuration '*A*(+)' ; on est en configuration '*B*(+)' dans le second cas après inversion des fils électriques.

Afin d'éviter tout effet mémoire d'une mesure antérieure, l'échantillon est dépolarisé par un court-circuit pendant plusieurs minutes avant chaque mesure.

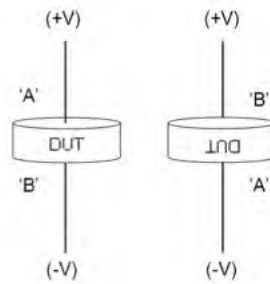


FIGURE 3.4: Définition des deux configurations pour la polarisation de l'échantillon.

La figure 3.5 montre que l'on n'a pas une symétrie de la réponse I-V entre les deux polarisations. Afin d'observer l'origine de cette réponse non symétrique, nous avons vérifié que celle-ci ne provient pas d'un artefact de mesure. Pour cela, la reproductibilité des mesures pour une même face ('*A*' ou '*B*') a été testée à chaque fois. Pour une tension appliquée dans la zone non linéaire, on mesure une variation sur la reproductibilité des mesures  $< 5\%$  (à  $60\text{ V}$ ) ; alors que pour la même tension, on a une variation de  $20\%$  entre les réponses des deux configurations '*A*(+)' et '*B*(+)'. Le calcul de ce taux de variation ( $t$ ) pour une tension donnée est effectué suivant la formule :

$$t = \frac{I_A - I_B}{I_B} 100 \quad (3.1)$$

Avec  $I_A$  et  $I_B$ , respectivement, les courants pour les configurations '*A*(+)' et '*B*(+) pour la même tension.

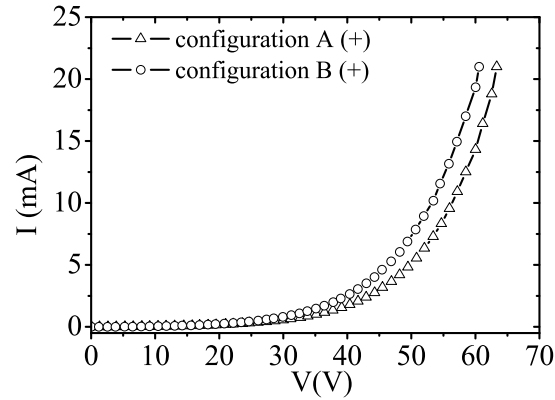


FIGURE 3.5: Réponse I-V de la céramique CCTO pour les configurations 'A(+)' et 'B(+)'.

Ainsi, si on considère le CCTO comme un matériau électriquement homogène, le seul paramètre pour expliquer cette non-symétrie est une différence entre les deux contacts métalliques avec les faces 'A' et 'B' du matériau.

Afin de déterminer le paramètre responsable des propriétés observées sur les échantillons de CCTO (non-linéarité et non-symétrie), on se propose d'étudier l'effet du contact du métal/matériau et du volume (bulk) sur ces propriétés.

Pour cela, on prend un échantillon métallisé (50 nm d'au) de 1,1 mm d'épaisseur, on le polit à chaque fois d'un seul côté 'A' ou 'B' de 10% par rapport à son épaisseur initiale et on refait la même métallisation.

### 3.2.1.1 Effet de la re-métallisation

Avant de mener cette expérience avec le polissage du CCTO, nous avons vérifié que le fait de changer la métallisation avec un polissage aussi faible que possible (quelques  $\mu m$ ), en re-métallisant l'échantillon avec le même métal n'avait pas d'incidence sur les propriétés de l'échantillon.

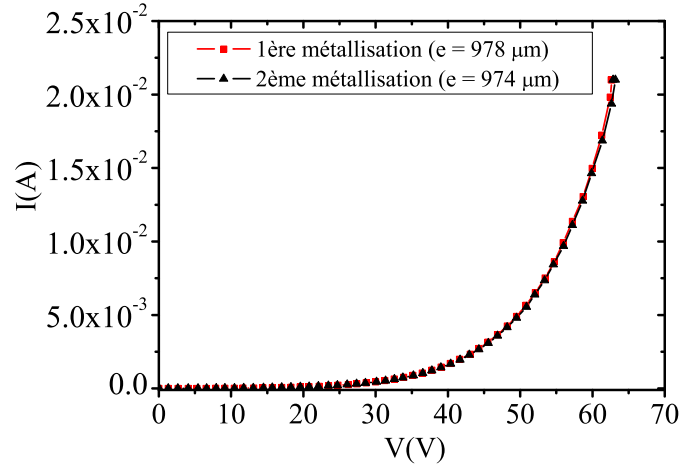


FIGURE 3.6: Effet de Changement de la métallisation sur les propriétés I-V de l'échantillon CCTO

Comme le montre la figure 3.6, le changement de la couche déposée d'Au sur notre échantillon n'a pas d'influence sur la caractéristique I-V, ce qui veut dire que ce paramètre ne va pas affecter les mesures lorsque l'échantillon sera poli d'une épaisseur plus importante.

### 3.2.1.2 Effet des interfaces et du volume

La figure 3.7 montre la réponse I-V de l'échantillon CCTO après chaque polissage. La non-linéarité est présente pour toutes les épaisseurs mesurées. La non-symétrie (non-superposition des réponses) est aussi vérifiée. On remarque une inversion de la réponse entre les configurations après un premier polissage (inversion des parties pointillées et pleines entre les courbes rouges et noires).

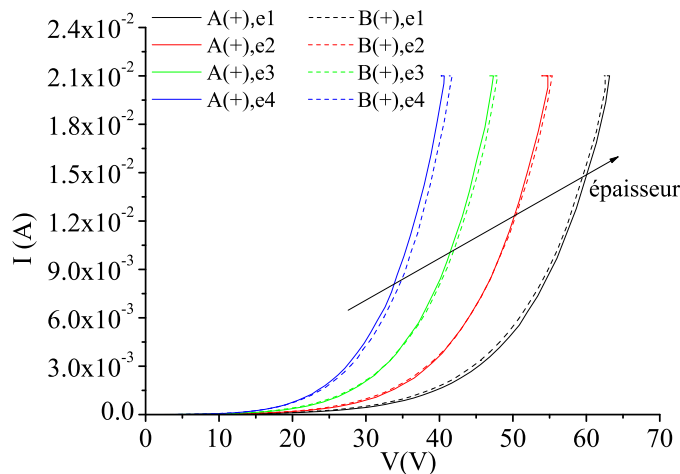


FIGURE 3.7: Réponse I-V pour différentes épaisseurs de CCTO

Si on représente les mêmes résultats en terme de densité de courant  $J(A/cm^2)$  fonction du champ électrique  $E (V/cm)$ , on n'observe pas de superposition de la réponse entre les différentes épaisseurs (cf figure 3.8). Nous avons bien un effet de la non-symétrie de la structure de l'échantillon avec une réponse différente suivant la configuration 'A' ou 'B'.

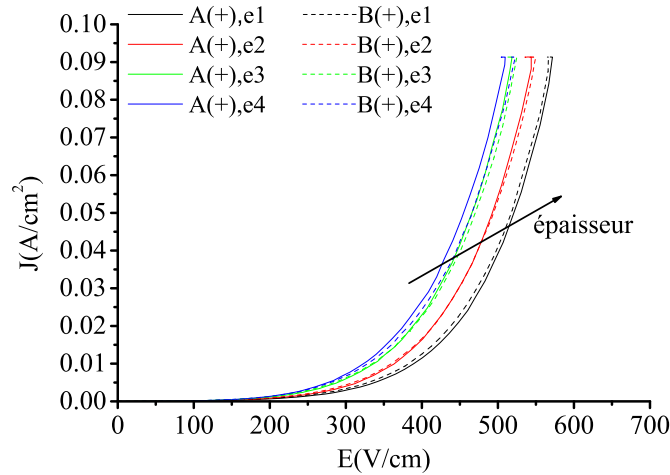


FIGURE 3.8: Réponse  $J(E)$  pour différentes épaisseurs de CCTO

Si l'on considérait le matériau, avec une approche par des couches de barrières portées par les joints de grain (IBLC), la diminution de la tension de seuil<sup>1</sup> pourrait-être expliquée par la diminution du nombre de barrières après chaque polissage. Par contre cette approche ne peut pas expliquer l'inversion de la réponse entre la configuration 'A' et 'B' après un premier polissage (en rouge). En effet, quel que soit le sens de positionnement de l'échantillon, ce sont les mêmes barrières électriques qui entrent en jeu. Si cet effet ne peut pas être expliqué dans le volume, nous pouvons faire l'hypothèse d'un effet produit par une différence de contact entre le métal et le matériau CCTO.

### 3.2.2 Nature de la conduction dans le matériau

La compréhension du mécanisme qui contrôle la conduction du courant dans notre structure peut s'avérer d'une grande importance. En effet, si on arrive à prouver la dominance d'un mécanisme physique par rapport à un autre (conduction électronique, ioniques, contrôlée par sauts...etc), et en prenant en compte les informations sur la nature électrique du matériau, on obtiendra des éléments qui peuvent être essentiels pour comprendre la propriété principale de ce matériau : sa forte permittivité.

Les différents types de conduction (contrôlée par le volume ou par les interfaces) qui peuvent se manifester dans la structure d'un matériau diélectrique métallisé ont été

1. tension à partir de laquelle on a une forte augmentation du courant

présentés dans le chapitre I. Jusqu'à présent, le mécanisme régissant la conduction dans ces matériaux n'est pas encore clairement établi. Selon la littérature, les résultats obtenus sont en accord aussi bien avec le modèle de Pool-Frenkel que celui de Schottky, mais l'origine est souvent attribuée à ce dernier [57, 79, 80, 81].

### 3.2.2.1 Mesures courant-tension (I-V)

Dans le but de déterminer le mécanisme de conduction prédominant dans notre structure, nous avons effectué des mesures de courant à différentes températures pour un champ électrique allant de 0 à 500V/cm (la limitation du champ appliqué est due à l'appareil de mesure qui présente une compliance en courant de 21 mA) ; puis nous avons confronté nos résultats de mesures I-V aux différentes équations d'évolution de la densité du courant pour chaque type de conduction. La définition de chacun de ces mécanismes de conduction, les équations qui les régissent avec leurs paramètres sont développés dans le chapitre I ; nous rappellerons ici juste ces équations.

Les figures 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 et 3.13, présentent les différentes manières de mettre en évidence ces mécanismes.

#### Conduction ohmique

Équation associée :

$$J = \sigma E \quad (3.2)$$

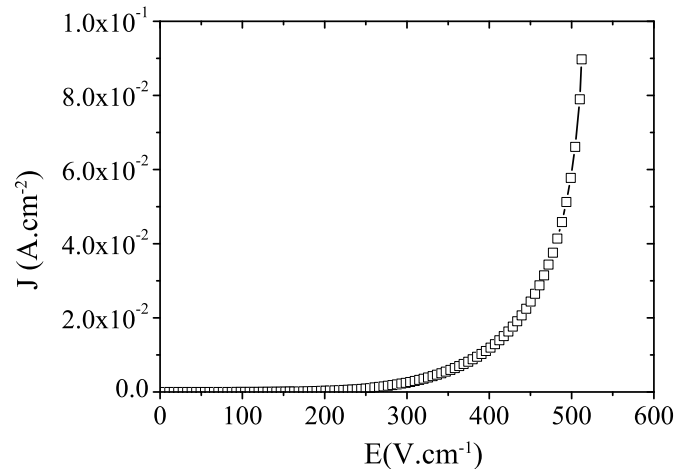


FIGURE 3.9: Représentation  $J(E)$  à 20°C selon le modèle de conduction ohmique.

#### Conduction ionique

Équation associée :



$$J = J_0 sh\left[\frac{q \cdot l_i E}{k_B \cdot T}\right] \quad (3.3)$$

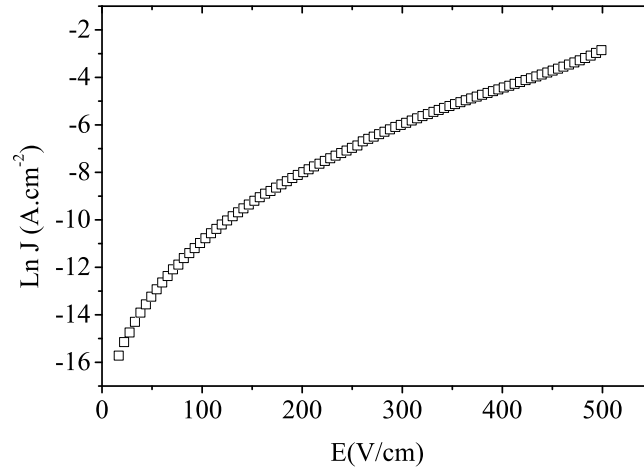


FIGURE 3.10: Représentation en  $\ln J(E)$  à  $20^\circ\text{C}$  selon le modèle de conduction ionique.

### Courant limité par charges d'espace (SCLC)

Équation associée :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \theta_\mu \frac{V^2}{L^3} \quad (3.4)$$

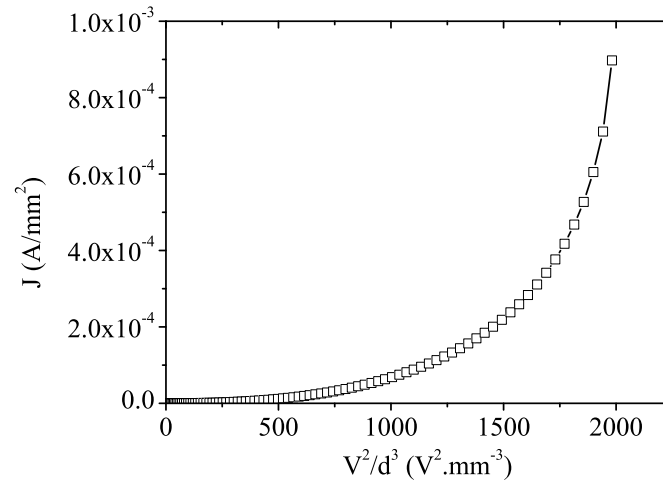


FIGURE 3.11: Représentation  $J(V^2/L^3)$  à  $20^\circ\text{C}$  selon le modèle de conduction SCLC.

### Effet Fowler-Nordheim

Équation associée :

$$J = A E^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad (3.5)$$

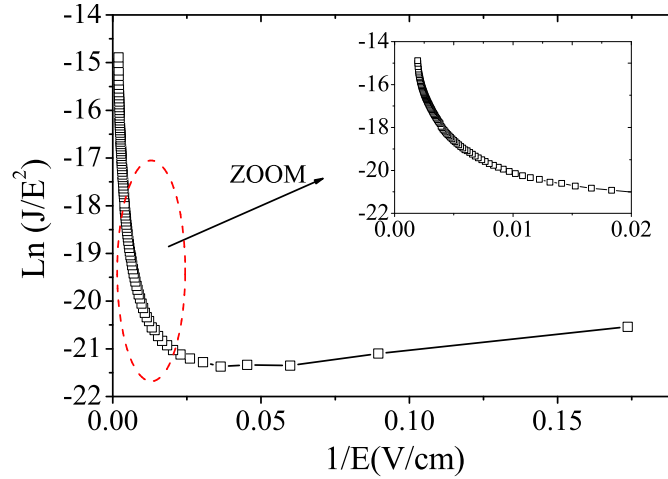


FIGURE 3.12: Représentation  $\ln J/E^2(1/E)$  à  $20^\circ\text{C}$  selon le modèle d'injection Fowler-Nordheim.

### Effet Schottky et Pool-Frenkel

Pour un effet Shottky la densité de courant est donnée par :

$$J = A T^2 \exp\left[\frac{\phi_0 - \beta_S \sqrt{E}}{k_B T}\right] \quad (3.6)$$

Pour un effet Pool-Frenkel :

$$J = J_0 \exp\left[\frac{\phi_0 - \beta_{PF} \sqrt{E}}{k_B T}\right] \quad (3.7)$$

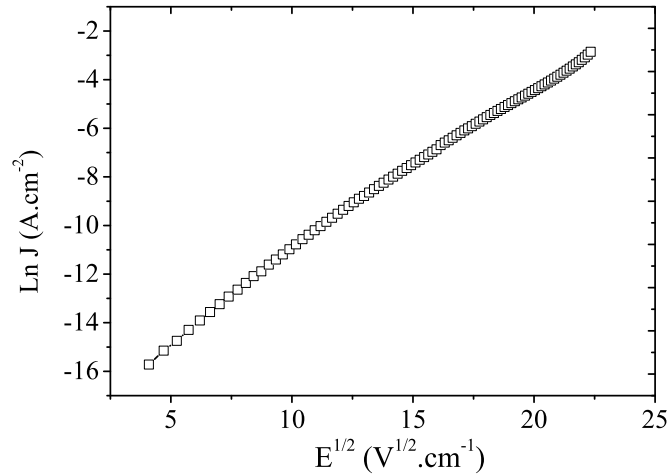


FIGURE 3.13: Représentation  $\ln J(E^{1/2})$  à  $20^\circ C$  selon le modèle Schottky ou Poole-Frenkel.

Les mécanismes de conduction ohmique, ionique, Flower-Nordheim et SCLC, ne sont pas en accord avec les résultats obtenus pour les champs appliqués, du fait que l'on n'observe pas une droite sur leurs représentations correspondantes (cf figures 3.9 à 3.12, respectivement).

La densité de courant dans la structure CCTO métallisée suit une exponentielle en fonction de la racine du champ électrique appliqué, conformément aux modèles de type Schottky ou Poole-Frenkel. Afin de vérifier la validité de ces deux modèles de conduction et de les départager, nous avons évalué la variation de la densité du courant électrique pour les différents paramètres dans les expressions 3.6 et 3.7.

### 3.2.2.2 Mesures I-V en température

Des mesures de courant-tension ont été effectuées en utilisant le Keithley 2410, l'échantillon était dans une enceinte contrôlée thermiquement (Heraeus 7010). L'intervalle de température varie entre ( $-60$  et  $60^\circ C$ ).

La figure 3.14 montre les résultats de la mesure en courant pour différentes températures. On a bien des lignes droites et parallèles pour une représentation en  $\ln I = f(V^{1/2})$  comme il est montré à la figure 3.15, conformément aux équations 3.6 et 3.7.

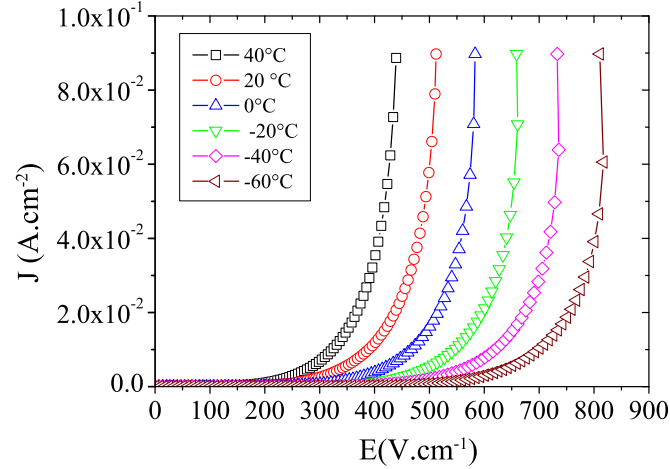


FIGURE 3.14: Représentation de  $J(E)$  à différentes températures.

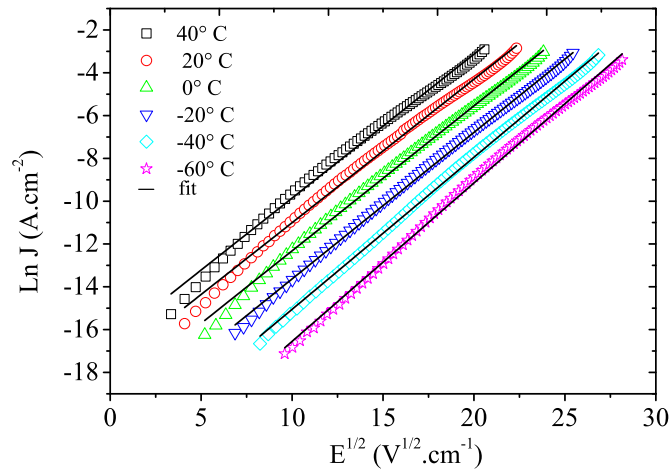


FIGURE 3.15: Représentation de  $\text{Ln } J(E^{1/2})$  à différentes températures.

Afin de distinguer lequel de ces deux mécanismes contrôle la conduction dans notre structure, on compare les expressions de leurs densités de courants respectifs, données par les équations 3.6 et 3.7. Ainsi, on voit que les deux types de conduction (Schottky ou Poole-Frenkel) peuvent être thermiquement activés, par contre, le mécanisme de type Schottky est beaucoup plus sensible à la température (avec un facteur  $T^2$ ). Si on a une conduction contrôlée par les interfaces, le tracé de  $\ln(\frac{J}{T^2}) = f(\frac{1}{T})$  devrait donner une droite.

Pour un champ suffisamment intense, où on pense être en injection ( $500 \text{ V.cm}^{-1}$ , suivant la figure 3.14), la représentation de  $\ln(\frac{J}{T^2}) = f(\frac{1}{T})$  montre bien une droite (cf. figure 3.16), ce qui confirme une conduction de type Schottky.

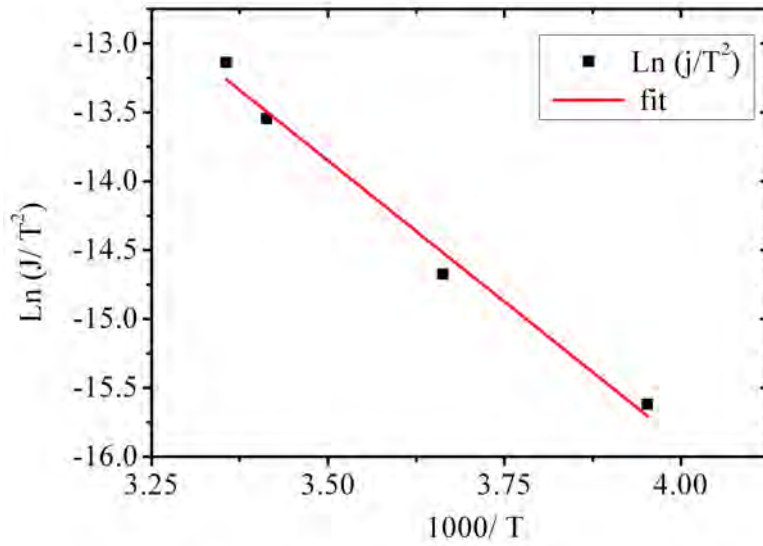


FIGURE 3.16: Tracé de  $\ln(\frac{j}{T^2}) = f(1000/T)$  pour la validation d'un contact de type Schottky.

Une autre technique pour différencier la conduction contrôlée par un mécanisme lié aux interfaces (Schottky) ou bien par le volume (Poole-Frenkel) de la structure, peut être proposée, elle consiste à calculer la valeur de la permittivité relative du matériau introduite dans les coefficients  $\beta_S$  et  $\beta_{PF}$ . À partir d'une des droites dans le graphe 3.15 représentant une température donnée, on peut extraire les pentes qui valent  $\frac{\beta_S}{k_B \cdot T \cdot d^{1/2}}$  et  $\frac{\beta_{PF}}{k_B \cdot T \cdot d^{1/2}}$ , pour respectivement les modèles Schottky et Poole-Frenkel.

En utilisant les dimensions réelles de notre échantillon (épaisseur, surface), la valeur de la permittivité  $\epsilon_\infty$  calculée est  $\ll 1$  que ce soit pour un effet Schottky ou Poole-Frenkel. Ces valeurs ne sont pas possibles. Les permittivités calculées par le « *premier principe* » [80], ou par spectroscopie de réflexion infrarouge [82] sont respectivement égales à 6, 1 et  $6.0 \pm 0.5$ ; celle obtenue par mesures de conductivité optique [51] est de  $\epsilon_\infty = 80$ .

La question qui se pose est maintenant la suivante : quel est le mécanisme de conduction qui expliquerait les résultats obtenus ? À partir des résultats déjà observés avec les mesures courant-tension et avec la variation de l'épaisseur, on a constaté que la réponse est sensible au sens de la polarisation appliquée et que les interfaces métal/matériau jouent un rôle clef pour expliquer ce phénomène. L'effet Schottky est aussi un mécanisme d'interface ; si on considère ce mécanisme par rapport à la valeur vraisemblablement faible de la permittivité calculée, une des interprétations possibles est qu'il y a une erreur sur l'épaisseur de l'échantillon à considérer. En effet, pour un mécanisme Schottky, la valeur de l'épaisseur à prendre en compte est l'épaisseur effective et doit être associée à la zone de déplétion qui se forme aux interfaces de contact des électrodes métalliques avec le CCTO et non l'épaisseur totale. Ainsi, en utilisant la même équation qu'auparavant, connaissant la valeur de  $\epsilon_\infty$ , on peut estimer la valeur de cette épaisseur.

Avec des valeurs de  $\varepsilon_\infty$  reportées dans la littérature, le tableau (3.1) liste les valeurs de la couche de déplétion obtenues. Ces valeurs sont tout à fait dans la gamme habituelle des zones de déplétions connues pour un contact métal/Semi-conducteur [66].

Référence	$\varepsilon_\infty$	Épaisseur estimée pour un contact schottky
Li et al. [83]	6, 1	90 nm
He et al. [53]	40	13, 6 nm
Homes et al. [51]	80	6, 77 nm

TABLE 3.1: Valeur de l'épaisseur estimée pour un contact Schottky en fonction des valeurs de  $\varepsilon_\infty$  dans la littérature.

Tous ces résultats montrent que le mécanisme le plus probable qui contrôle la conduction dans notre structure est un effet d'interface de type Schottky.

### 3.2.3 Mesures I-V grains et joints de grains

Les mesures I-V à l'échelle macroscopique (pastille), ont montré un comportement non linéaire et non symétrique du courant. Dans cette partie, on se propose de caractériser le matériau à l'échelle microscopique au niveau local des grains et des joints des grains. Cette étude est susceptible de nous fournir plus d'éléments par rapport à la polarisation interfaciale du matériau, qui serait portée par le contact avec l'électrode ou bien par les joints de grains.

#### 3.2.3.1 Préparation de l'échantillon

Pour effectuer des mesures de courant à l'échelle locale, une première étape de révélation des grains et des joints de grains est nécessaire. Pour ce faire, l'échantillon de CCTO est coupé sur la tranche à l'aide d'une scie diamantée (modèle ESCIL W3241), puis enrobé dans une résine. On procède ensuite à son polissage avec du papier carbure de silicium à différents grains (jusqu'à  $1\ \mu m$ ). L'échantillon est ensuite extrait de la résine et mis dans un four jusqu'à une température de  $950^\circ C$  pendant 20 minutes [84]. Cette dernière étape permet de modifier l'état de surface de la céramique en profitant des différences de mobilité atomique entre les grains et les joints de grains. Cette légère différence nous permet de les observer au microscope optique. Le traitement thermique de l'échantillon est effectué à une température inférieure à celle de son frittage ( $1050^\circ C$  pendant  $24\ h$ ) pour une durée assez courte, afin qu'aucun changement ne puisse affecter les propriétés structurales du matériau.

La figure 3.17 présente une image MEB de la microstructure de la CCTO à tester. Elle montre des grains d'une grande taille ( $\sim 150 \mu m$ ) avec une surface poreuse.

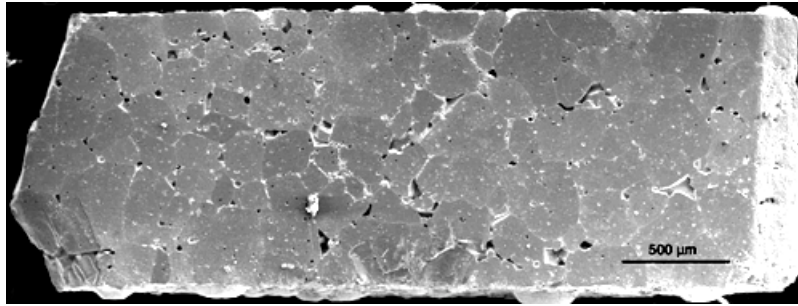


FIGURE 3.17: Image MEB d'une tranche d'une pastille de céramique CCTO après révélation des joints de grains (barre  $500 \mu m$ ).

Après avoir collé l'échantillon sur un support à l'aide d'une laque d'argent (cf figure 3.18), l'ensemble est posé dans une station sous pointes thermo-régulée (modèle Signatone S-1160). Des pointes en tungstène de  $10 \mu m$  de diamètre, reliées à une source mètre via des câbles coaxiaux, ont été utilisées pour assurer le contact local avec la surface des grains.

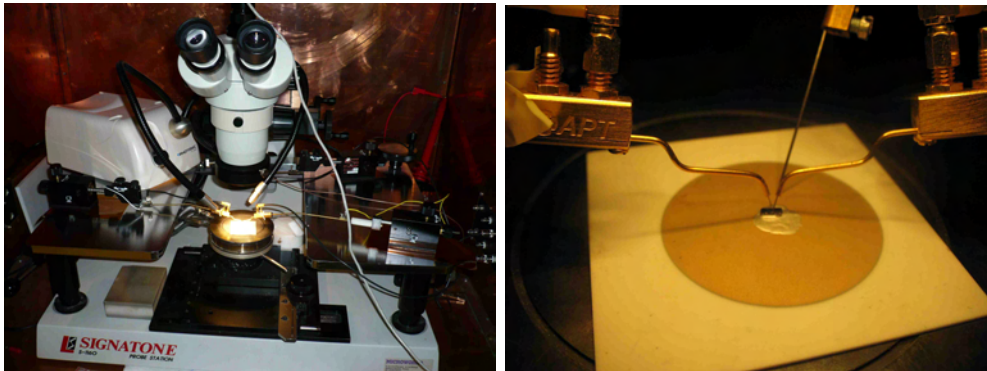


FIGURE 3.18: Station sous pointes et contact de mesure avec l'échantillon.

Pour vérifier la réponse du matériau à l'échelle locale notamment, vis-à-vis de la direction du champ électrique, nous avons effectué des mesures avec des tensions de signes différents pour les deux cas de figure :

1. une mesure avec les pointes à l'intérieur du grain (cf figure 3.19a) ;
2. une mesure à travers un joint de grains (cf figure 3.19b).

Comme il est schématisé sur la figure 3.19.

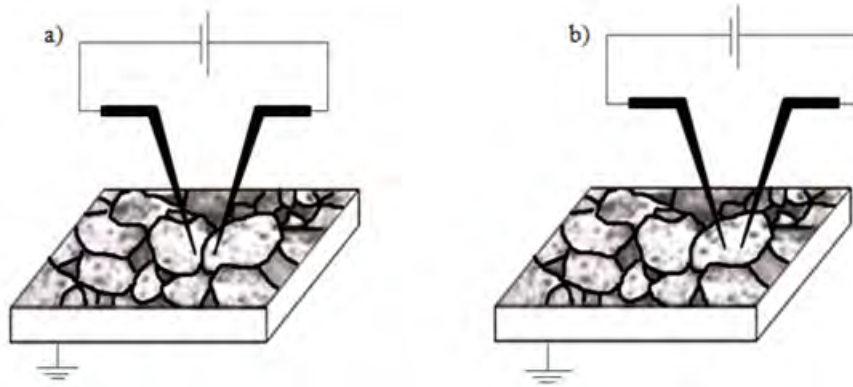


FIGURE 3.19: Schéma illustrant les deux configurations de mesures a) à l'intérieur du grain, b) à travers un joint de grains.

Une des particularités de la mesure courant-tension au niveau local à la surface du matériau est, que le chemin parcouru par le courant ainsi que la distribution du champ électrique dans la structure, sont inconnus. Du fait de cette complexité, notre attention s'est portée sur une interprétation plus qualitative que quantitative de nos résultats. Pour la mesure de la sensibilité du matériau par rapport au sens du champ électrique (donc le sens du courant), l'inversion de la polarité appliquée est effectuée par inversion des fils au niveau de la source (sans toucher les pointes). La valeur du courant mesuré est sensible au positionnement des pointes métalliques (leur pression sur le matériau), ainsi une attention particulière est portée au contrôle de la distance verticale entre la surface de notre échantillon et les deux pointes métalliques dont la hauteur est contrôlée simultanément par leur support amovible.

Les figures 3.20a et 3.20b montrent une réponse fortement non linéaire du courant, que ce soit pour une mesure intragranulaire ou à travers un joint de grains. Un autre résultat surprenant a été observé : les réponses en fonction de la polarité ne sont pas superposables pour les deux configurations.



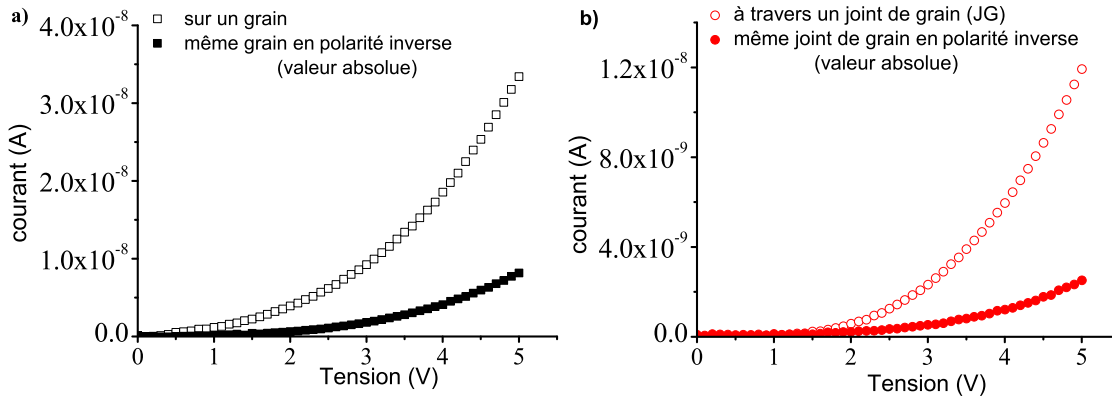


FIGURE 3.20: Réponses des mesures I-V a) sur le grain et b) à travers un joint de grains.

En effectuant des mesures I-V sur une céramique CCTO polie à travers des micro-électrodes en or ou en tungstène, Chung et al. [38, 85] ont pu observer une barrière de potentiel au niveau des joints de grains accompagnée d'un comportement non linéaire du courant ; les grains ont aussi présenté une réponse non linéaire avec une barrière de potentiel plus faible que celle des joints de grains. De plus, l'augmentation de la température de frittage (de 3 h à 20 h heures) qui augmente la taille des grains et par conséquent réduit le nombre des joints de grains, a montré une forte diminution de la tension de seuil (de  $1300 V/cm$  à  $300 V/cm$ ) ; la barrière de tension est ainsi liée aux joints de grains. Ceci a conforté le modèle IBLC.

Contrairement aux travaux de Chung, nos mesures sont effectuées sans dépôt d'électrodes métalliques, en posant directement les pointes de test sur le matériau. La caractéristique non linéaire, obtenue dans notre cas sur les grains et à travers un joint de grains, peut être expliquée soit par une réponse intrinsèque du matériau et/ou par un contact non ohmique qui se manifesterait au contact des pointes de mesure avec notre échantillon. On ne peut hélas confirmer telle ou telle hypothèse car l'effet du volume (bulk) du matériau et de son contact avec l'électrode sont indissociables.

Pour expliquer l'origine de la non-symétrie de la réponse observée aussi bien à l'échelle macroscopique qu'au niveau des grains et des joints de grains, l'hypothèse suivante peut être avancée :

- Chaque grain est polarisé dans un sens préférentiel, selon sa position dans la matrice du matériau. Cette orientation dépendrait des différents traitements lors du processus de fabrication (contraintes mécaniques, exposition à la température...etc). Ainsi, la réponse à l'échelle macroscopique (pastille) est la moyenne des contributions de chacun des grains.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des mesures I-V sur la tranche et sur la surface d'une pastille de CCTO. Au niveau de la tranche, on compare la réponse des grains

du haut et du bas ; pour les mesures en surface, des grains au centre vers la périphérie de la pastille.

Afin de garder les mêmes conditions de mesures pour chaque grain, une attention particulière a été portée au positionnement des pointes en les gardant toujours à la même distance.

### 3.2.3.2 Mesure I-V grains sur la tranche

La figure 3.21 montre que la réponse du courant est toujours non linéaire, par contre on n'observe pas de gradient lié au positionnement du grain dans la structure. On remarque aussi que la réponse des grains n'est pas proportionnelle à leur taille.

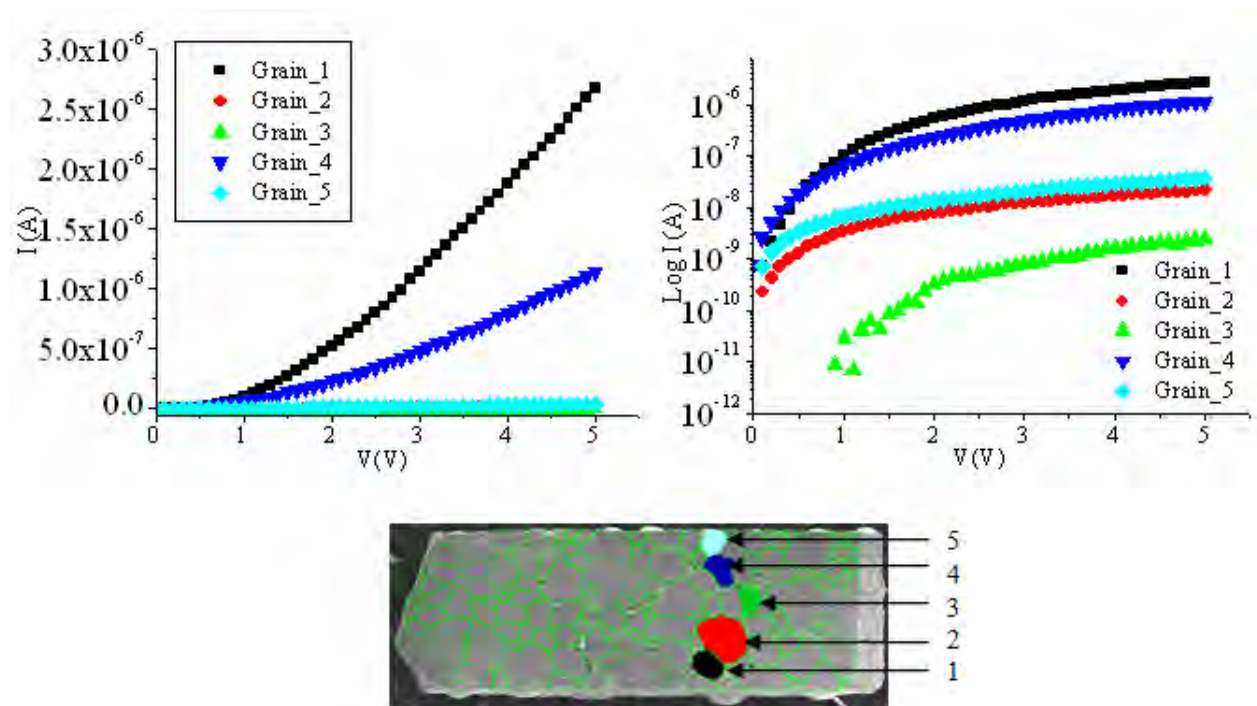


FIGURE 3.21: Résultat de mesure I-V sur la tranche en partant des grains du bas vers le haut.

### 3.2.3.3 Mesure I-V grains à la surface

Si on analyse les grains à la surface avec un balayage de la périphérie vers le centre de la pastille, on obtient le même comportement des grains que pour ceux étudiés sur la tranche de l'échantillon (figure 3.22).

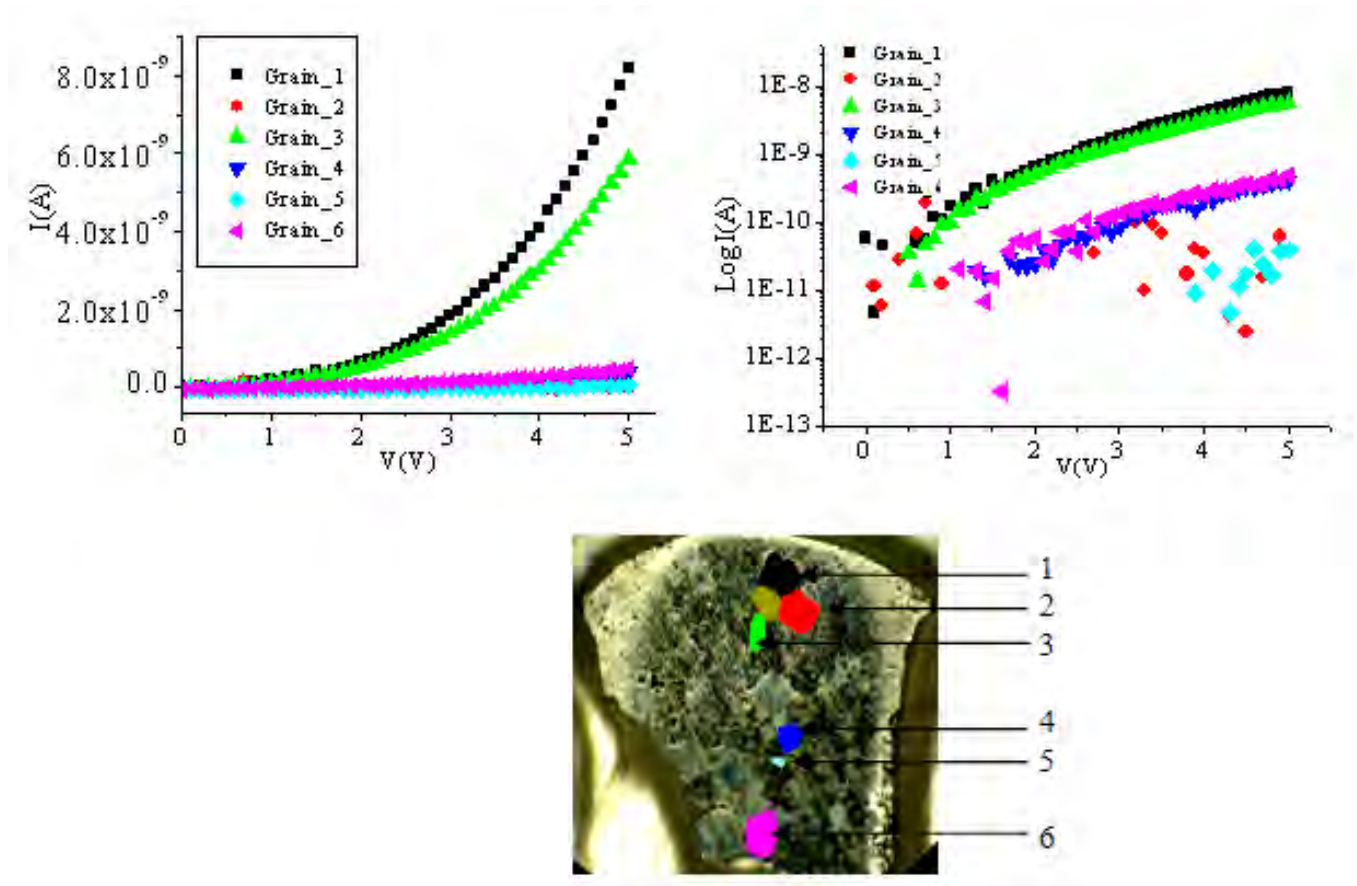


FIGURE 3.22: Résultat de mesures I-V sur la surface en partant des grains du bord vers le centre.

On n'observe pas d'influence vis-à-vis du positionnement des grains dans la structure, ou bien par rapport à leur taille. Par contre, on remarque que le courant sur la surface est plus faible que celui mesuré sur la tranche. Pour les mesures I-V des grains en surface, l'échantillon a été poli d'une dizaine de micromètres, cette différence de résistivité avec les grains se trouvant dans le volume (i.e dans la tranche) peut être expliquée par une plus grande exposition de la surface de l'échantillon à l'oxygène lors du process de mise en œuvre, comme il a été discuté au deuxième chapitre [45, 86].

Un problème de reproductibilité des mesures est survenu après quelques semaines, ce qui a empêché plus de caractérisations du matériau à l'échelle locale. Une des causes la plus probable est l'oxydation des échantillons à l'air, compte tenu de leurs conditions de stockage.

### 3.2.4 Mesures courant-temps

Les mesures des courants de polarisation et de dépolarisation ont été effectuées à l'aide d'un électromètre Keithley 6517A muni d'une source de tension interne (0 à 1 kV) et d'un

picoampèremètre (calibre :  $10^{-15} A$  à  $21 mA$ ). La figure 3.23 donne le schéma électrique du principe de mesure et l'électromètre utilisé. L'ensemble de l'appareillage est piloté par le logiciel Labview 8.6 qui enregistre simultanément la tension appliquée, le courant et le temps écoulé.

Pour une meilleure précision de nos mesures, la cellule de mesure avec l'échantillon ont été isolés de l'environnement extérieur par une cage de Faraday.

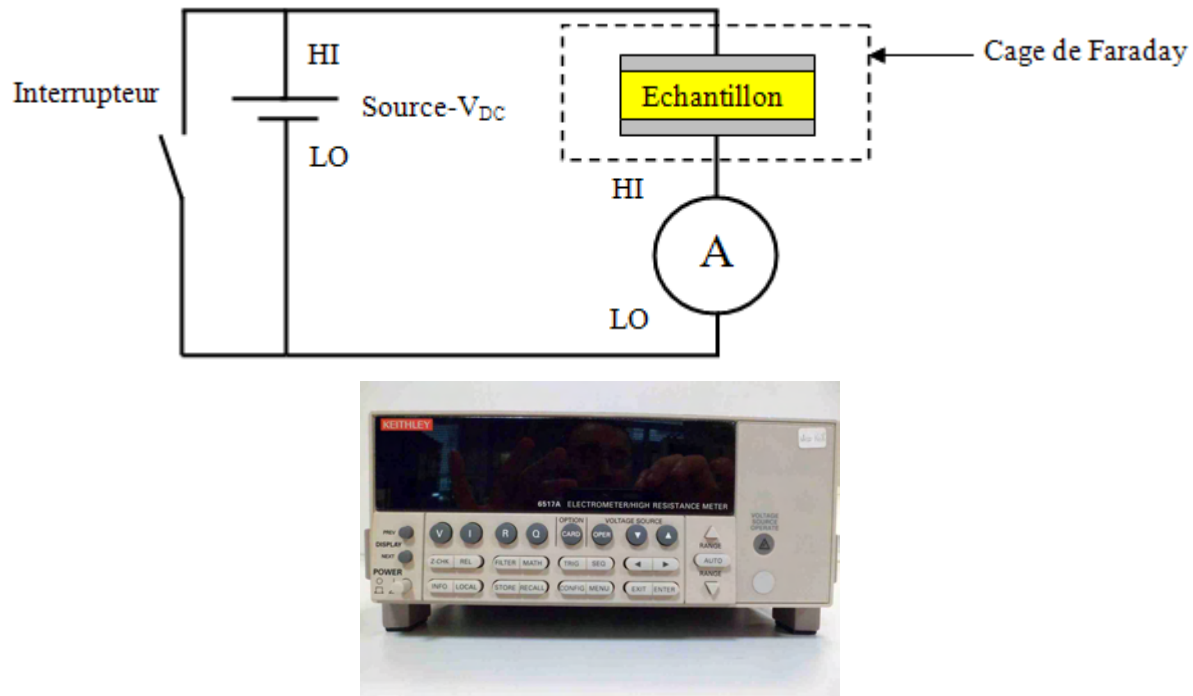


FIGURE 3.23: Schéma de principe de la mesure courant-temps.

Pour la mesure de courant, l'électromètre est utilisé comme source de tension en configuration *Force Voltage Measure Current* (FVMI). Les pôles négatifs de la source de tension et de l'ampèremètre ( $LO$ ) ont été connectés par un fil externe (cf. figure 3.23), ainsi, la source de tension est utilisée comme source indépendante.

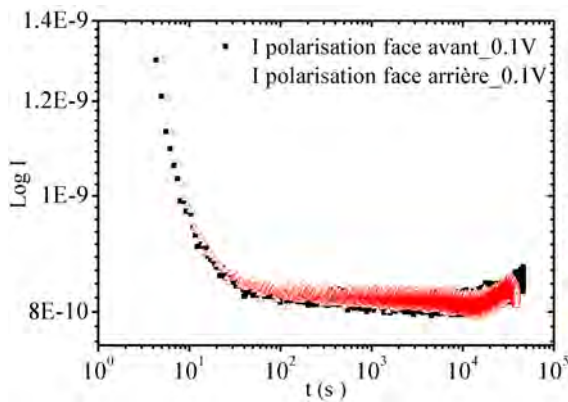
Si on laisse la mesure s'exécuter d'une manière complètement automatique, lors de la mesure du courant de dépolarisation, la source de courant ne va pas faire un vrai court-circuit mais plutôt appliquer une tension de  $\sim 0V$ , une perturbation qui peut générer un courant non nul qui va être pris en compte par le préamplificateur d'entrée de l'ampèremètre. Ce qui pourrait engendrer une erreur sur notre mesure. Pour pallier ce problème, un court-circuit manuel du voltmètre est effectué dès que l'on souhaite mesurer le courant de dépolarisation.

Pour vérifier la symétrie de la réponse en courant de notre structure, nous avons effectué une comparaison de la réponse temporelle en courant électrique pour une polarisation

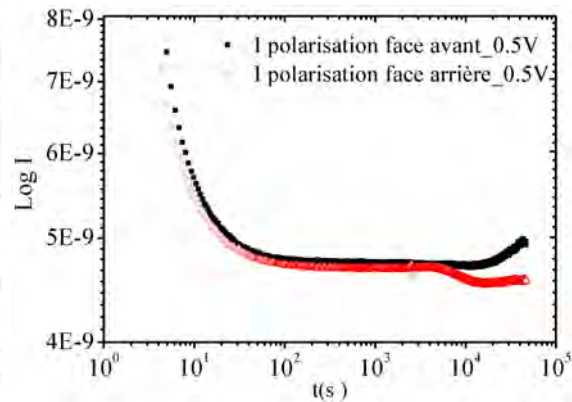
positive sur la face avant avec celle sur la face arrière du matériau. Cette étude a été faite pour différents niveaux de tension.

### 3.2.4.1 Comparaison des réponses en courant des faces avant et arrière

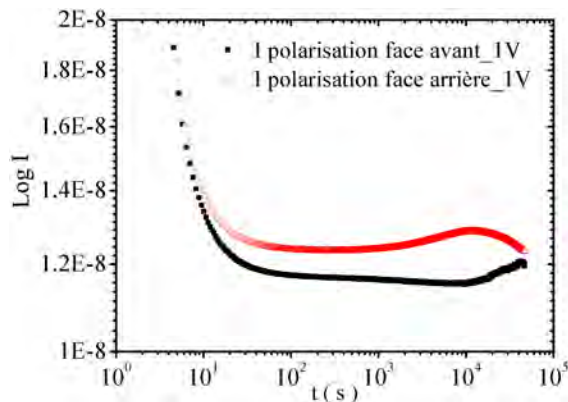
Les figures 3.24a-f montrent une comparaison de la réponse en courant transitoire entre les deux faces de la pastille à différents niveaux de tensions.



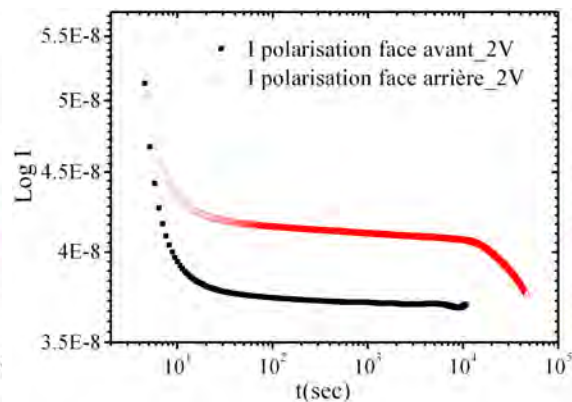
(a)



(b)



(c)



(d)



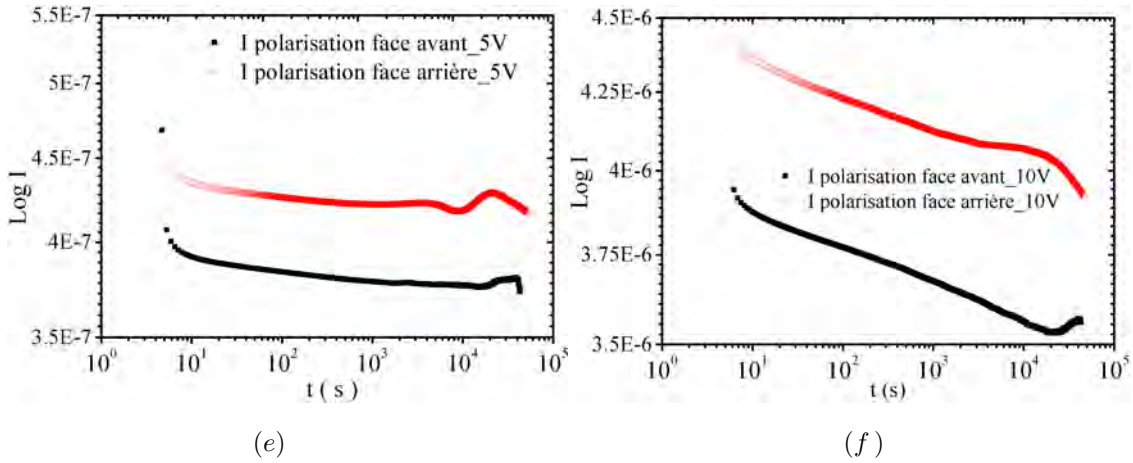


Figure 3.24: Comparaison des courants de polarisation entre les deux faces d'un échantillon CCTO pour différents niveaux de tension.

Comme on peut le remarquer, les réponses sont superposables pour de très faibles niveaux de tension. Si à partir d'environ  $2\text{ Volts}$ , les allures des courants restent toujours comparables, ils ne sont plus superposables. Ce phénomène rejoint la non-symétrie observée sur les mesures I-V en augmentant la tension dans la zone fortement non linéaire.

L'origine des courbure de type paraboliques observées sur toutes les mesures au temps long ( $> 10^4\text{ s}$ ) a été étudiée en effectuant la même mesure avec une résistance à la place de notre échantillon. Le même phénomène a été obtenu, cela est dû à une dérive de l'appareil de mesure au temps longs.

### 3.2.4.2 Courants transitoires

Comme on l'a expliqué au Chapitre I, pour un matériau diélectrique classique (homogène, isotrope, linéaire), les courants d'absorption et de résorption sont égaux au signe près<sup>2</sup>. Ils seront donc superposables si on les trace sur le même graphe. Dans ce qui suit, nous vérifierons cette propriété pour notre structure avec des caractérisations à différents niveaux de tensions continues  $V_{DC}$ .

Les figures 3.24a-f montrent le courant de polarisation pour différents niveaux de tensions appliquées. On remarque que le courant décroît jusqu'à atteindre un niveau de courant quasi-statique à partir d'une centaine de secondes, correspondant au courant de conduction dans le matériau. Afin de comprendre l'origine du régime transitoire du courant dans notre structure, nous avons comparé la composante d'absorption  $I_A$ , du courant de polarisation, au courant de résorption  $I_R$ , afin d'observer leur réversibilité (ref Chapitre I.2). Cette étude a été réalisée pour des faibles champs allant de  $0.1\text{ V/mm}$  à  $10\text{ V/mm}$ .

2. Après avoir retranché le courant de conduction au courant de polarisation

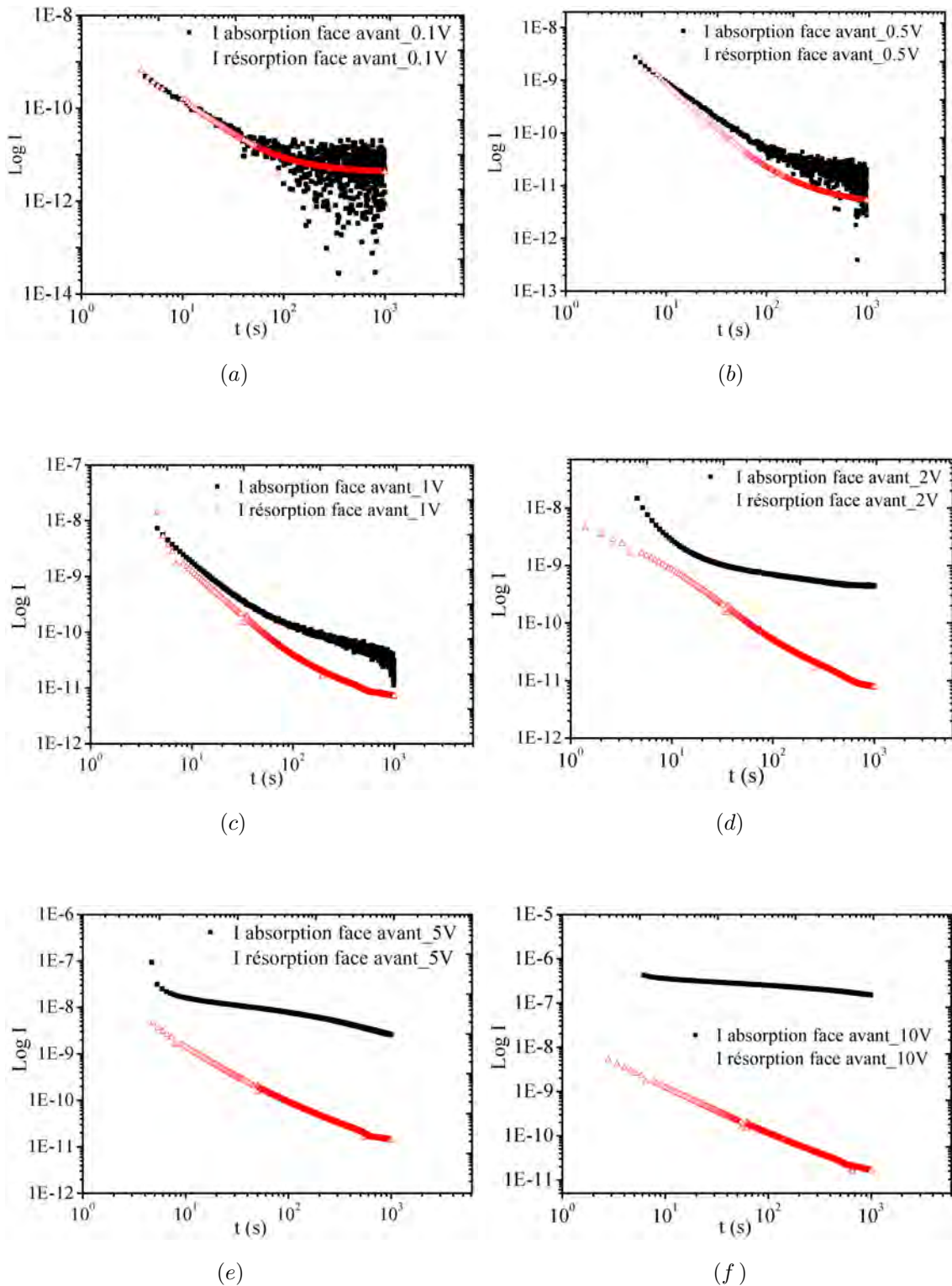


FIGURE 3.25: Comparaison des courants d'absorption et de résorption à différents niveaux de polarisation.

Les figures 3.25a-b-c montrent des courants d'absorption et de résorption superposables pour des tensions inférieures à 2V. Au-delà de ce niveau de tension, les deux

réponses ne sont plus superposables (figures 3.25d-e-f). Le matériau ne se comporte plus alors comme un matériau diélectrique classique et présente de fortes pertes.

La présence d'une charge d'espace dans le matériau peut expliquer cette non-superposition, cependant, l'étude des mécanismes de conduction dans notre structure a écarté ce phénomène (cf. Chapitre II.2).

Comme on l'a défini au Chapitre I.2, le courant transitoire suit l'équation  $I(t) = At^{-n}$ . Une identification claire des mécanismes à l'origine de ces courants transitoires seulement à partir des facteurs de puissance (valeur de  $n$ ) est généralement difficile. Néanmoins, on peut écarter une orientation d'origine uniquement polaire du fait de la non-réversibilité des courants d'absorption et de résorption aux tensions supérieures à 2 V.

**Conclusion** Les mesures courant-temps (I-t) nous ont permis de vérifier le comportement non symétrique du matériau à travers la non superposition des courants de polarisation dans la zone non linéaire. L'étude de la nature de la polarisation de notre structure par comparaison des courants d'absorption et de résorption a montré l'existence d'un courant de fuite pour de faibles niveaux de tensions ( $> 2V$ ) qui se manifeste par la non superposition de ces deux composantes.

### 3.2.5 Spectroscopie d'impédance

Pour étudier les propriétés diélectriques d'un matériau, telles que la permittivité relative, le facteur de pertes, ou la conductivité électrique, on mesure l'impédance complexe  $\varepsilon^*$  d'un condensateur soumis à une tension sinusoïdale en régime établi dont l'espace entre les électrodes est rempli du matériau à analyser.

#### 3.2.5.1 Principe de la mesure

Le concept d'impédance électrique a été introduit par Oliver Heaviside en 1880, il consiste en l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (Inversement le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel)[87, 88].

Le rapport des amplitudes tension/courant définit le module de l'impédance  $|Z|$ ; le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe  $Z^*$ . On a alors l'expression suivante :

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \{ \cos[\theta(\omega)] + i \sin[\theta(\omega)] \} \quad (3.8)$$

La permittivité diélectrique complexe et le facteur de pertes diélectriques sont donnés par :



$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (3.9)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (3.10)$$

Où  $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d}$  est la capacité géométrique sans diélectrique (vide ou air) et  $\delta = \frac{\pi}{2} - \theta$  définit l'angle de pertes diélectriques.

### 3.2.5.2 Circuits

Le comportement diélectrique d'un isolant peut se représenter à partir d'un schéma électrique équivalent plus ou moins détaillé constitué de composants passifs  $R$ ,  $L$  et  $C$  (figure 3.26). Par exemple, le schéma le plus simple correspondant à la relaxation de Debye est constitué d'une capacité et d'une résistance en série ou en parallèle (figure 3.26). L'expression de l'admittance complexe  $Y^*(\omega)$  représentant ce schéma équivalent s'écrit alors :

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{1}{R_p(\omega)} + iC_p(\omega) = \frac{1}{R_s(\omega) + \frac{1}{i\omega C_s(\omega)}} \quad (3.11)$$

Avec :  $C_s$  et  $R_s$  capacité et résistance série ;  $R_p$  et  $C_p$  capacité et résistance parallèles.

Le schéma peut être complété (figure 3.26 avec (c), (d) et (e)) en rajoutant une capacité  $C$ , représentative d'autres processus physiques dépendant de la fréquence [3, 4].

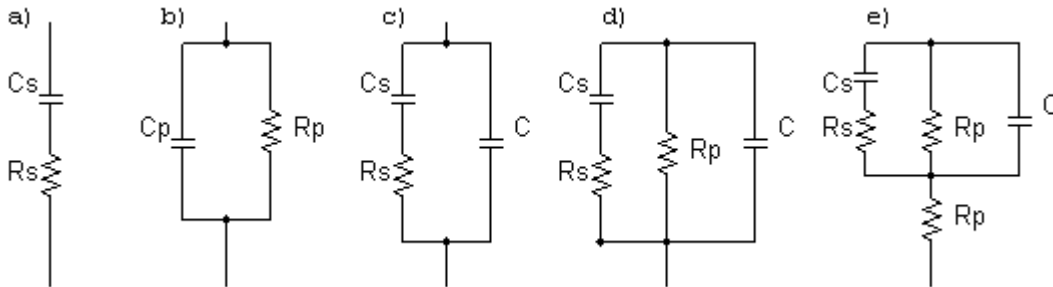


FIGURE 3.26: Schémas électriques équivalents du comportement diélectrique d'un isolant.

Dans ce qui suit, nous allons travailler avec le modèle électrique équivalent  $R_p - C_p$  en parallèle. Les valeurs respectives des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique complexe et du facteur de pertes diélectriques ont ainsi été calculées pour chaque fréquence grâce aux expressions :

$$\varepsilon' = \frac{C_p d}{\varepsilon_0 S} \quad (3.12)$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{\omega R_p \varepsilon_0 S} \quad (3.13)$$

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega R_p C_p} \quad (3.14)$$

### 3.2.5.3 Matériel utilisé

Les mesures de spectroscopie diélectrique ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre diélectrique large bande Novocontrol Alpha-A sous une atmosphère azote (figure 3.27), qui permet la caractérisation des échantillons sur une gamme de températures allant de  $-150$  à  $400^\circ\text{C}$ , sous une tension sinusoïdale de valeur efficace allant de  $5\text{ mV}$  à  $3\text{ V}$ . La fréquence est comprise entre  $10^{-1}$  et  $10^7$  Hz. La régulation en température et la résolution du facteur de pertes diélectriques sont données avec, respectivement, des précisions de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  et  $5 \times 10^{-5}$ .



FIGURE 3.27: Description du dispositif Novocontrol Alpha-A [89].

Lors de la mesure, l'échantillon métallisé est placé entre deux pastilles métalliques ( $\phi = 5\text{ mm}$  et  $2\text{ cm}$ ), le tout étant posé sur un ressort ( $\phi = 2\text{ cm}$ ) comme il est montré à la figure 3.28.



FIGURE 3.28: (a) L'échantillon métallisé et placé entre deux pastilles de  $2\text{ cm}$  et  $5\text{ mm}$  de diamètre, le tout est déposé sur un ressort de  $2\text{ cm}$ . (b) Cellule de mesure avec l'ensemble échantillon-pastilles.

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté du rôle important que la caractérisation par spectroscopie d'impédance a joué lors de l'étude des propriétés diélectriques des matériaux à permittivité colossale, dans la reconnaissance du modèle IBLC [90, 55, 57, 91]. L'intérêt de cette approche est qu'elle permet de distinguer les participations des différentes composantes d'un système complexe dans la réponse diélectrique de ce dernier. Dans le cas de ces céramiques à très forte permittivité et particulièrement le CCTO, elle a permis de mettre en évidence la réponse diélectrique des grains, des joints de grains et des interfaces avec les électrodes de mesure.

Dans la partie suivante, nous chercherons à mettre en évidence les réponses diélectriques des grains, joints de grains et des interfaces CCTO/électrodes. Ainsi, la réponse diélectrique du CCTO métallisé a été étudiée en fonction de la température, de la fréquence et du champ électrique pour différentes épaisseurs.

#### 3.2.5.4 Réponse diélectrique en température et en fréquence

La figure 3.29 montre une réponse diélectrique identique à celle connue pour ce matériau [92, 93, 94, 95], avec une permittivité relative  $> 10^5$  (à  $20^\circ\text{C}$  et  $1\text{ kHz}$ ) stable sur une large gamme de fréquence (jusqu'à  $1\text{ MHz}$ ). A partir de cette fréquence, une chute brutale de permittivité est accompagnée d'une relaxation observée sur les pertes ( $\tan \delta = 10$ ) qui deviennent elles aussi "colossales".

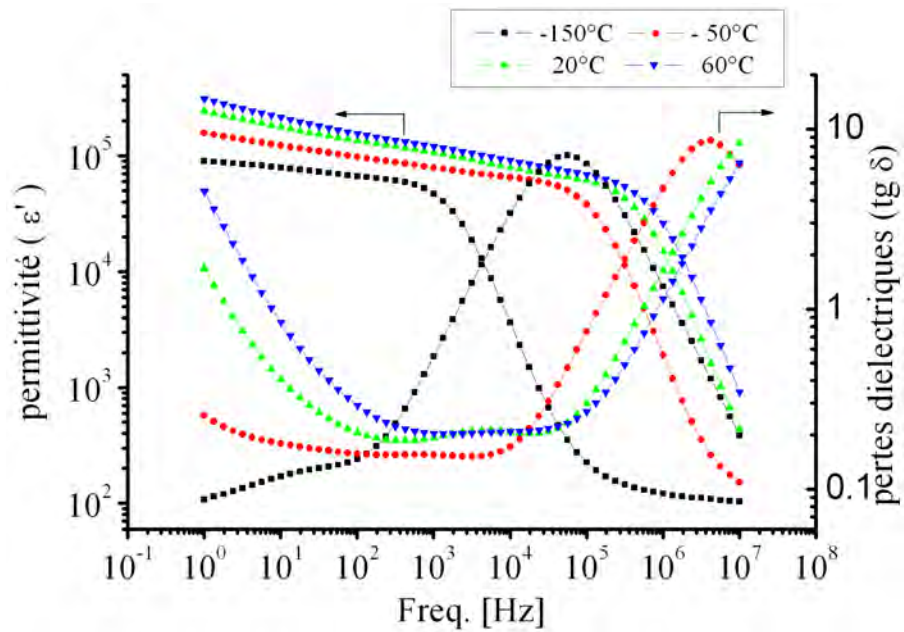


FIGURE 3.29: Réponse diélectrique du CCTO fonction de la fréquence pour différentes températures.

### 3.2.5.5 Effet de l'épaisseur

L'objectif de cette partie est d'essayer de distinguer la contribution du volume du matériau à celui des interfaces. Pour ce faire, un échantillon de CCTO est poli de 10% par rapport à son épaisseur puis métallisé avec une couche en Au à chaque fois.

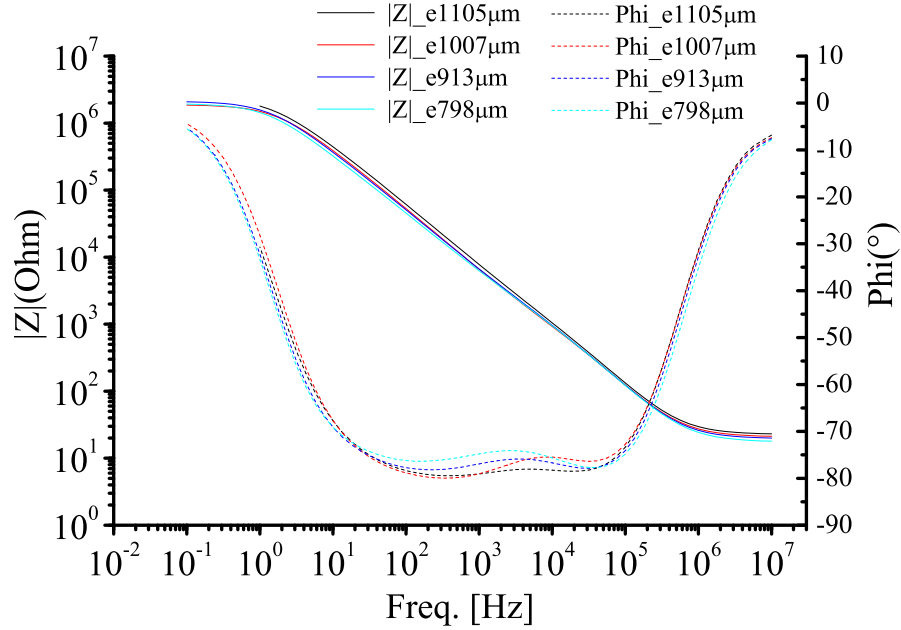


FIGURE 3.30: Réponse en impédance de CCTO pour différentes épaisseurs en fonction de la fréquence à  $20^{\circ}C$ .

La figure 3.30 montre la réponse en impédance de l'échantillon de CCTO métallisé pour les différentes épaisseurs en fonction de la fréquence. Ce tracé nous permet dans un premier temps de distinguer la gamme de fréquences où la structure représente un comportement capacitif (pente de  $-20\text{ db/décade}$  et phase =  $-90^{\circ}$ ). On observe une réponse quasi capacitive ( $Phi \sim -80^{\circ}$ ) entre  $100\text{ Hz}$  et  $10^5\text{ Hz}$ .

A partir du graphe 3.30, on peut remarquer que la réponse en impédance est proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon en basse fréquence ( $100\text{ Hz}$ ), alors qu'on n'arrive plus à distinguer les réponses des différentes épaisseurs en haute fréquence. A fin de mieux comprendre cette relation, nous avons tracé la variation de la capacité avec l'épaisseur de l'échantillon.

Pour un condensateur plan classique, la capacité est définie par :

$$C = \frac{\varepsilon' \varepsilon_0 S}{e} \quad (3.15)$$

Dans ce cas, seule la polarisation du volume du matériau va intervenir (pas de polarisation interfaciale) ; le tracé de la capacité  $C$  en fonction de l'inverse de l'épaisseur ( $1/e$ ) va représenter une droite d'une pente égale à  $\varepsilon' \varepsilon_0 S$  qui passe par les origines des axes pour ( $\frac{1}{e} = 0$ ), comme le montre la figure 3.31.

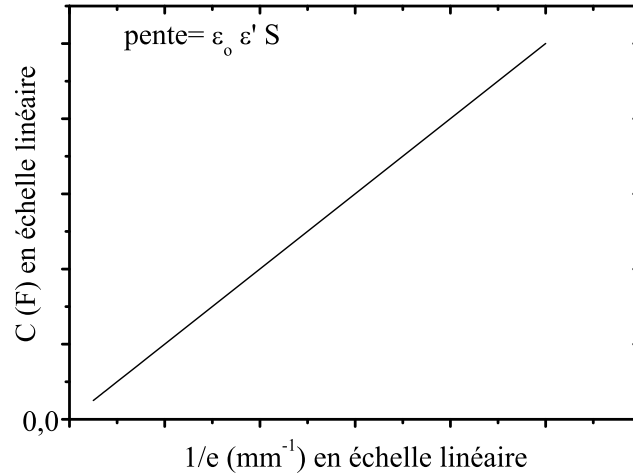


FIGURE 3.31: Tracé de la capacité  $C$  en fonction de l'inverse de l'épaisseur ( $1/e$ ) d'un condensateur plan classique.

La figure 3.32 représente la variation de la capacité de l'échantillon CCTO en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs.

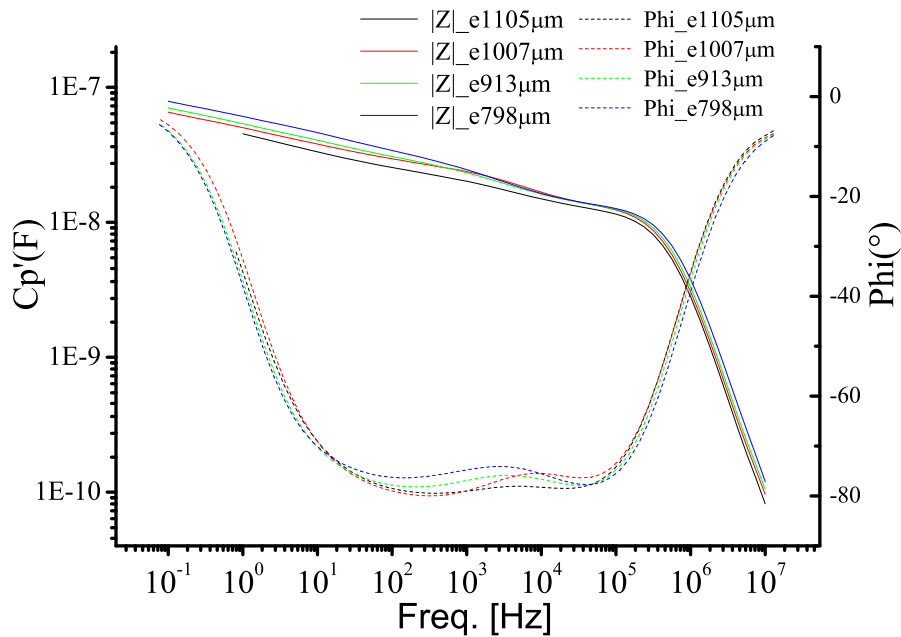


FIGURE 3.32: Variation de la capacité en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs à  $20^\circ\text{C}$ .

La figure montre une relation inversement proportionnelle entre la capacité et l'épaisseur conformément à l'équation (3.15). Afin de voir l'effet de cette épaisseur ; le tracé de la capacité en fonction de ( $1/e$ ) est donné sur la figure 3.33 pour différentes fréquences.

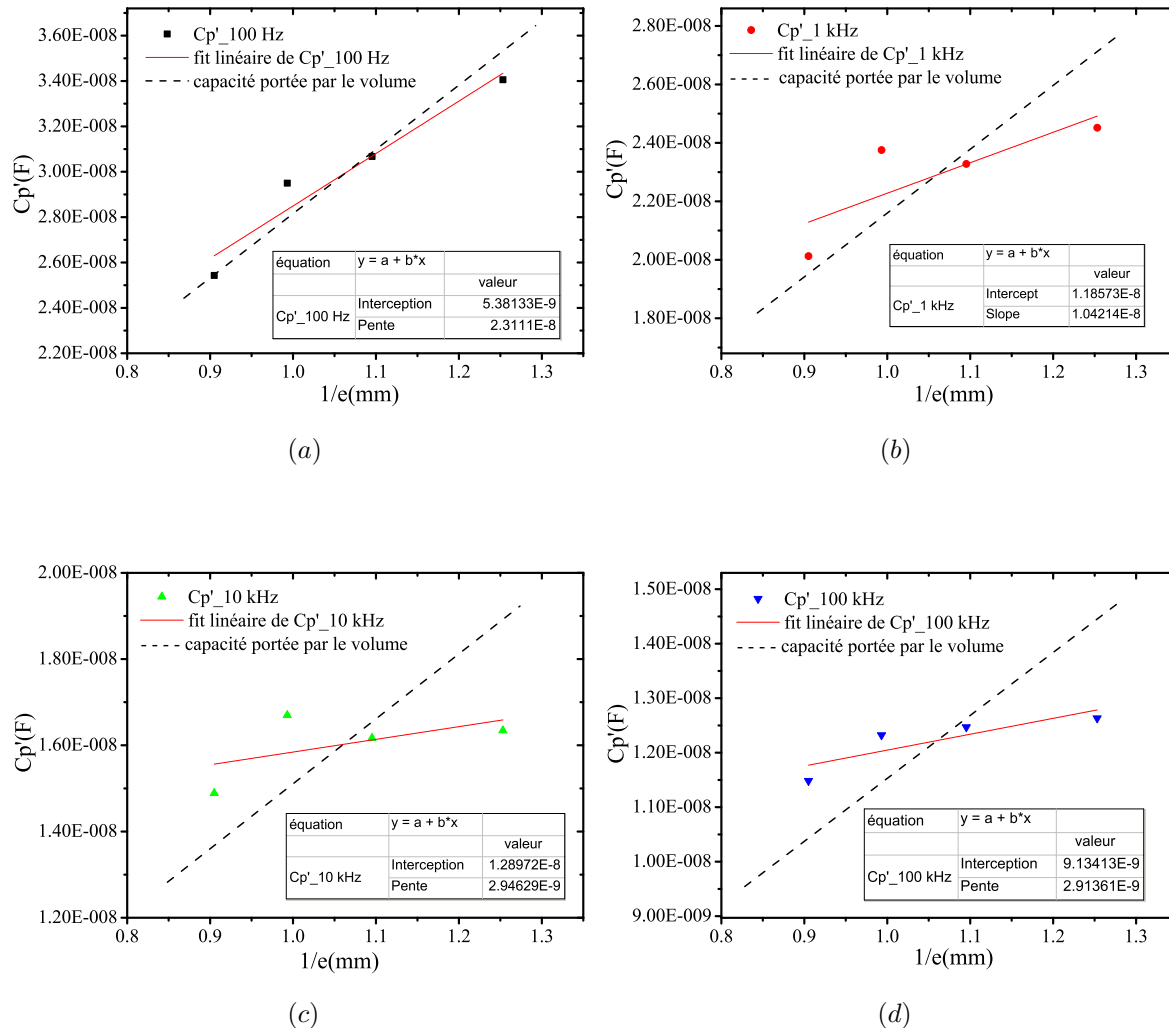


FIGURE 3.33: Variation de la capacité CCTO en fonction de  $(1/e)$  pour différentes fréquences à  $20^\circ C$ .

Dans la figure 3.33, les lignes discontinues en noir représentent la capacité correspondante à une permittivité portée par le volume (i.e  $C_p=0$  quand  $e=\text{inf.}$ ). Une polarisation interfaciale qui aurait comme origine le contact céramique/électrode serait complètement indépendante de l'épaisseur (donc horizontale dans la représentation de la figure 3.33), dans la limite de la dimension de la couche de déplétion [96].

La comparaison entre les pentes (cf figure 3.33) pour une permittivité portée par le volume (noir) et les valeurs expérimentales à différentes fréquences, montre qu'aux basses fréquences (100 Hz), les valeurs seraient en accord avec une permittivité portée par le volume. On observe aussi que plus la fréquence augmente, plus la pente diminue, ce qui veut dire que la capacité devient de moins en moins sensible à la variation de l'épaisseur. Ce double comportement de notre matériau en fonction de la fréquence, nous amène à envisager qu'un autre type de polarisation (au niveau des joints de grain où entre domaines

à l'intérieur d'un grain) peut aussi participer dans la polarisation totale, en plus de la contribution amené par le contact céramique/électrode.

### 3.2.5.6 Symétrie de la structure

Afin de vérifier la symétrie électrique de notre structure, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été effectuées en appliquant des polarisations continues positives et négatives, superposées à un signal sinusoïdal. Les mesures sont menées à l'aide d'un pont *HP4284A*, dans la gamme de fréquences de  $100\text{ Hz} - 1\text{ MHz}$ , avec un signal sinusoïdal de  $200\text{ mV}$  et une polarisation statique allant de  $-20\text{ V}$  à  $+20\text{ V}$ . Les mesures ont été effectuées à température ambiante.

La figure 3.34 montre que l'influence de la polarisation sur la réponse fréquentielle se manifeste en basse fréquence. Des résultats identiques ont été déjà observés par A.Rumeau [97]. En basse fréquence, on retrouve naturellement les résultats que l'on avait observés précédemment avec les mesures de courant-temps (aux temps longs) pour différents niveaux de polarisations en DC avec une non-symétrie des résultats.

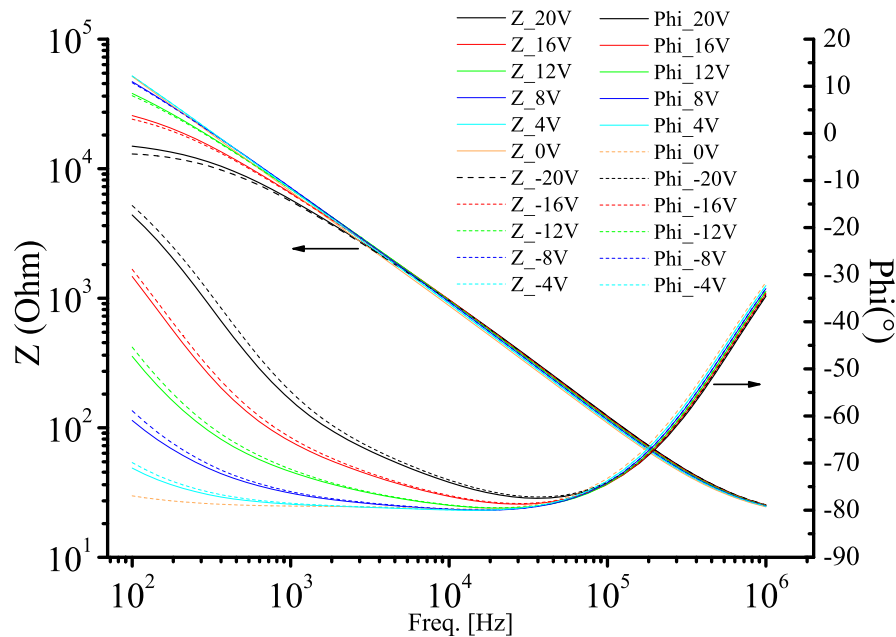


FIGURE 3.34: Diagramme de Bode de l'impédance pour différents niveaux de polarisation.

On retrouve aussi un comportement similaire de l'échantillon en fonction de l'amplitude du signal appliqué : La différence des réponses des deux faces est proportionnelle à l'amplitude du signal appliqué.



### 3.2.6 Mesure Sawyer-Tower

La caractérisation du matériau en DC à montrer une non-symétrie du matériau que ce soit à l'échelle macroscopique ou au niveau local des grains. Dans cette partie, la non-symétrie du matériau est étudiée en régime alternatif en exploitant une mesure classiquement utilisée pour caractériser les matériaux ferroélectriques.

#### 3.2.6.1 Principe de la mesure

C'est en 1930 que Sawyer et Tower (ST) ont proposé pour la première fois ce montage [98]. C'est un montage électrique permettant la mesure du cycle d'hystérésis dans les matériaux ferroélectriques (polarisation en fonction du champ électrique d'excitation).

L'échantillon à étudier est préparé sous la forme d'une plaquette sur laquelle on dépose des électrodes sur les deux faces, formant ainsi un condensateur. L'échantillon est alors mis en série avec un condensateur d'une capacité connue, supérieure à celle de l'échantillon (figure 3.35). On peut alors montrer que la tension aux bornes de ce condensateur est une image de la polarisation de l'échantillon. L'enregistrement par un oscilloscope de cette tension en fonction de la tension appliquée permet de visualiser directement le cycle d'hystérésis.

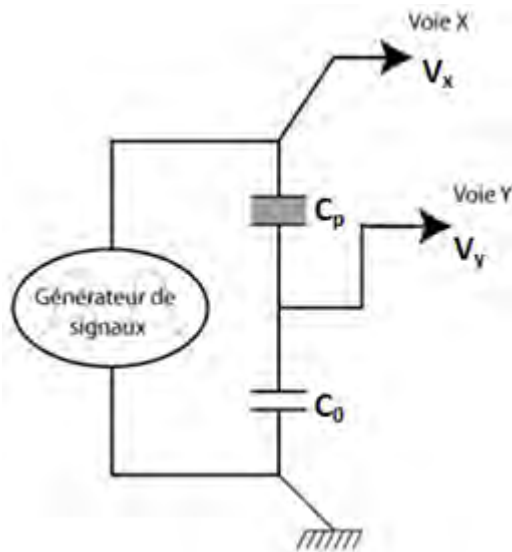


FIGURE 3.35: Montage Sawyer-Tower simplifié pour la mesure de polarisation des matériaux ferroélectriques.

Comme on l'a déjà évoqué au chapitre I ; le vecteur déplacement en fonction du champ électrique appliqué  $\vec{E}$  et la polarisation diélectrique du matériau  $\vec{P}$  est donné par l'équation :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.16)$$

Avec

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} \quad (3.17)$$

On a alors

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \chi \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_0 \chi (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (3.18)$$

En remplaçant  $\vec{D}$  dans l'équation (3.16),  $\vec{P}$  peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{P} = \vec{D} - \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} - \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \quad (3.19)$$

Pour les matériaux ferroélectriques (comme pour notre matériau),  $\varepsilon_r \gg 1$ , on a alors :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} - \varepsilon_0 \vec{E} = \vec{D} \quad (3.20)$$

Le vecteur déplacement ou induction électrique est associé aux charges surfaciques totales du matériau  $\sigma$ , et son module est donné par

$$D = \sigma = \frac{Q}{S} \quad (3.21)$$

$Q$  est la charge stockée sur chacune des armatures,  $S$  est la surface.

Comme pour tout condensateur classique, la charge est définie par

$$Q = C_0 V_y = C_p V_p \quad (3.22)$$

En combinant les équations (3.20), (3.21) et (3.22), on aura :

$$P = \frac{C_0}{S} V_y \quad (3.23)$$

L'équation (3.23) montre que la tension mesurée  $V_y$  aux bornes du condensateur  $C_0$  est proportionnelle à la polarisation du matériau.

Comme on a défini  $C_0 \gg C_p$ , et sachant que l'impédance d'un condensateur est donné par  $Z = 1/j\omega C$ , on a alors  $Z_p \gg Z_0$ .

La tension  $V_x$  aux bornes de l'échantillon est donnée par :

$$V_x = \frac{Z_p}{Z_p + Z_0} V \quad (3.24)$$

Elle est proportionnelle à la tension totale appliquée  $V$ , et donc au champ électrique  $E$ .

Ainsi, le tracé de la courbe  $P = f(E)$  revient finalement à visualiser sur l'oscilloscope  $V_y = f(V_x)$ .

### 3.2.6.2 Adaptation du montage pour notre étude

Les mesures sont effectuées après amplification d'un signal sinusoïdal en basses fréquences ( $200\text{ Hz}$ ) avec une amplitude dans un intervalle de  $[0, 20\text{ V}]$  à l'aide d'un générateur d'ondes (Stanford DS340) relié à un amplificateur opérationnel (cf figure 3.36). Cette tension alternative  $V_{ac}$  est appliquée sur l'échantillon (DUT) qui est mis en série avec un condensateur d'une capacité de  $1\ \mu\text{F}$ , une valeur dont l'impédance est inférieure à celle de notre échantillon à cette fréquence de mesure ( $20\ \text{nF}$  à  $200\ \text{Hz}$ ).

La mesure à l'aide de l'oscilloscope d'une tension continue moyenne  $V_{2\text{moy}}$  aux bornes du condensateur, représente alors les charges stockées sur chaque électrode ( $Q = CV$ ). Une tension moyenne  $V_{2\text{moy}}$  non nulle, signale la présence d'un déséquilibre de charges stockées entre les deux électrodes de l'échantillon.

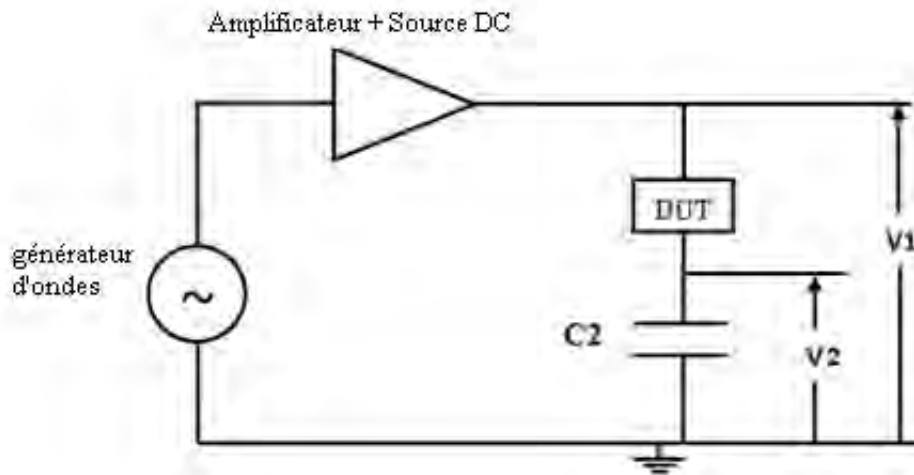


FIGURE 3.36: Schéma du montage Sawyer-Tower adapté à notre mesure.

La figure 3.37 représente une réponse  $V_2$  moyenne lors d'un test ST d'un échantillon de CCTO en fonction de la valeur efficace de la tension appliquée  $V_1$ . On observe une tension moyenne non nulle aux bornes du condensateur ( $V_{2\text{moy}}$ ), ce qui veut dire que les charges stockées sont différentes entre les deux demi-périodes du signal alternatif sinusoïdal appliqué. Ce résultat est vérifié pour les deux configurations possibles de l'échantillon (face 'A' en haut puis la face 'B' après inversion).

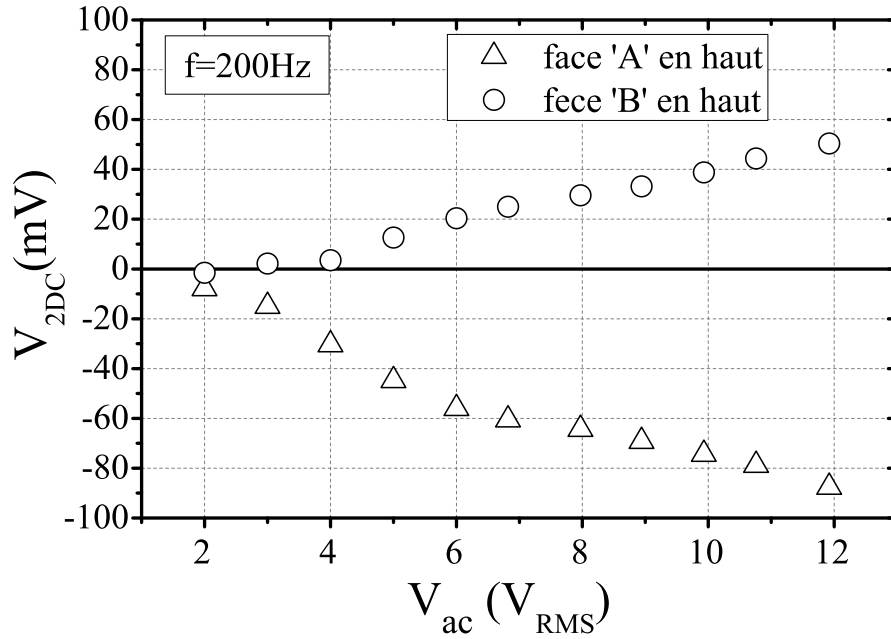


FIGURE 3.37: Réponse S-T d'un échantillon CCTO métallisé.

Cette expérience montre clairement la non-symétrie électrique du matériau par une mesure en régime alternatif à faible fréquence. Dans la suite nous présenterons la corrélation qui existe entre cette non-symétrie en régime alternatif et celle déjà observée par une mesure I-V en régime continu.

### 3.2.7 Corrélation entre la mesure I-V et ST

La mesure I-V est une caractérisation électrique en régime statique du matériau, elle consiste à évaluer le courant de conduction pour chaque niveau de polarisation appliquée. Ceci revient à calculer le nombre de charges qui traverse le matériau pour un temps donné suivant la relation  $I = \frac{dQ}{dt}$ .

Quant à la mesure ST, elle est effectuée en régime dynamique ( $200\text{ Hz}$ ), elle mesure la tension moyenne ( $u(t)$ ) aux bornes du condensateur  $C$  (cf figure 3.38), qui est la résultante de la différence entre les charges stockées entre les deux demi-périodes du signal appliqué. La tension est reliée à la charge par l'équation :  $Q = CV$ .

L'objectif ici, est de corréler les résultats des deux techniques de caractérisation vis à vis de la non-symétrie des échantillons. Dans ce qui suit, on propose une méthode qui consiste à intégrer des valeurs expérimentales de I-V dans un circuit de simulation ST et comparer ensuite, les résultats de cette simulation avec les résultats expérimentaux du ST effectués sur le même échantillon.

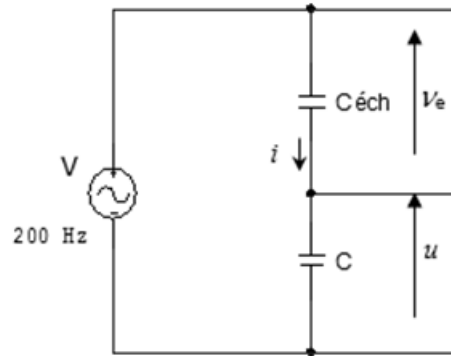


FIGURE 3.38: Circuit électrique du montage ST.

Lors des mesures I-V, on a obtenu une réponse non linéaire du courant et non symétrique par rapport au sens de polarisation. Ces deux comportements peuvent être reproduits dans un circuit électrique par deux diodes têtes bèches avec des tensions de seuils différentes et des résistances différentes (cf. figure 3.39).

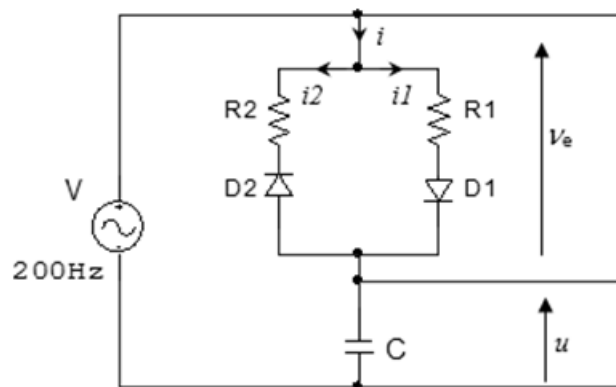


FIGURE 3.39: Schéma électrique équivalent du CCTO pour une caractérisation ST.

Les diodes sont utilisées dans le circuit électrique juste pour schématiser les tensions de seuils de chaque face de l'échantillon dans la caractéristique I-V.

En appliquant la loi des mailles sur le circuit de la figure 3.39 :

$$v(t) = u(t) + R1 i_1(t) - R2 i_2(t) \quad (3.25)$$

$i(t)$  est déterminé pour chacune des demi-périodes du signal appliqué :

- $i(t) = i_1(t)$  pour  $0 < t < T/2$ ;
- $i(t) = i_2(t)$  pour  $T/2 < t < T$ .

En écrivant l'équation avec les valeurs moyennes :

$$\widehat{v}(t) = \widehat{u}(t) + R1\widehat{i}_1(t) - R2\widehat{i}_2(t) = 0 \quad (3.26)$$

$$\text{Donc } \widehat{u}(t) = -R1\widehat{i}_1(t) + R2\widehat{i}_2(t)$$

$$\text{On a } \widehat{i}(t) = \widehat{i}_1(t) - \widehat{i}_2(t) = 0$$

Alors la tension moyenne aux bornes du condensateur  $C$  est :

$$\widehat{u}(t) = (R2 - R1)\widehat{i}_1(t) \quad (3.27)$$

Cette tension est donc nulle lorsque le composant testé est symétrique.

### 3.2.7.1 Simulation pour un dipôle "test" symétrique et non linéaire

La simulation est effectuée avec le circuit représenté dans la figure 3.40, en intégrant une réponse I-V non linéaire mais symétrique, par exemple par transformation de la tension appliquée par la fonction tangente hyperbolique :  $I = \tanh V$ .

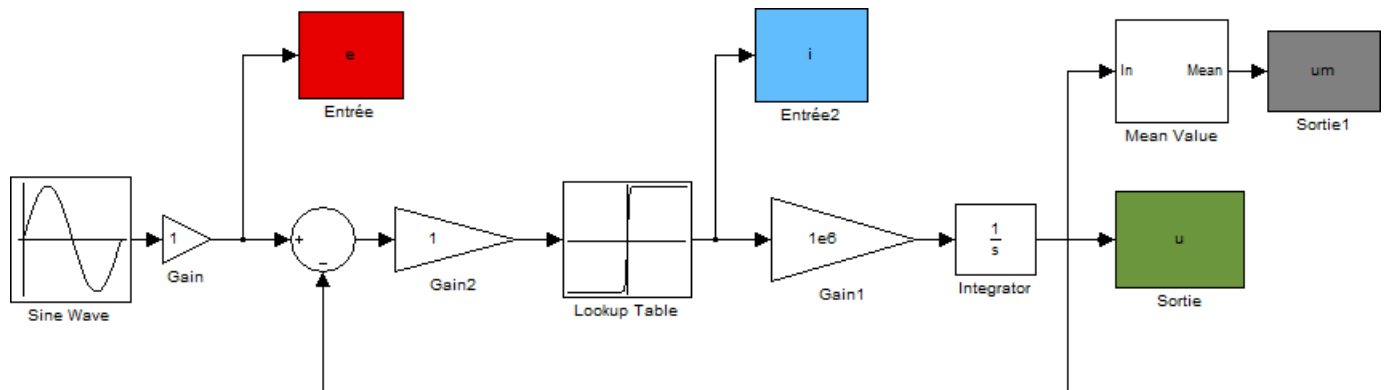


FIGURE 3.40: Circuit de simulation sous Simulink d'un montage ST pour un dipôle symétrique non linéaire.

La figure 3.41 représente la tension moyenne obtenue aux bornes du condensateur série, on remarque que cette tension s'annule au bout de quelques périodes qui correspond au temps de stabilisation du signal  $u(t)$  (régime transitoire). On a bien une tension moyenne nulle comme il est attendu pour un dipôle symétrique (cf équation 3.27).

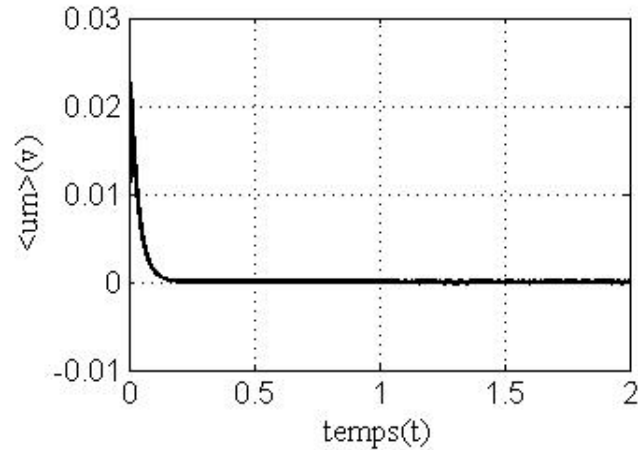


FIGURE 3.41: : Tension moyenne de simulation représentant la symétrie du composant non linéaire.

### 3.2.7.2 Simulation ST avec les résultats de I-V obtenus sur le CCTO

Cette simulation est effectuée en utilisant les mêmes paramètres que les simulations précédentes, en intégrant les mesures I-V pour les polarisations positives et négatives (i.e face avant et arrière) de l'échantillon CCTO.

La figure 3.42 représente la caractéristique I-V mesurée que l'on a introduite dans la simulation. Elle met en évidence la propriété de non-symétrie traduite par la non superposition des réponses pour des polarisations positives et négatives.

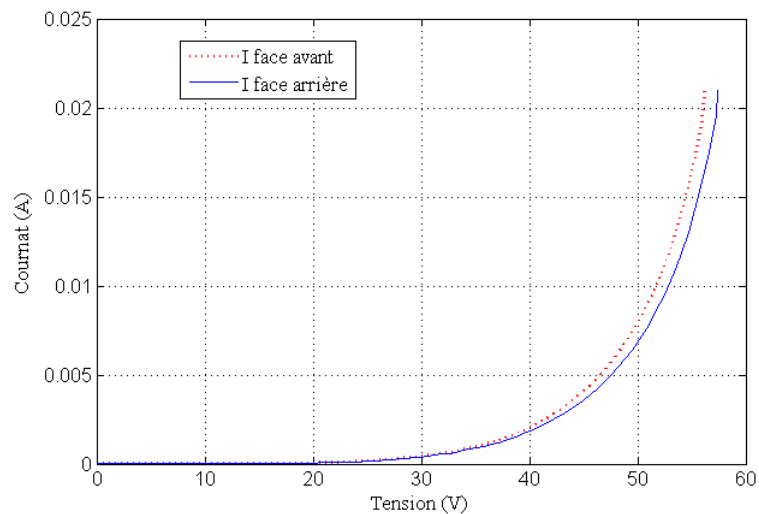


FIGURE 3.42: Résultat de mesure I-V non symétrique utilisé pour la simulation ST.

La figure 3.43 représente la tension moyenne obtenue aux bornes du condensateur mis

en série avec l'échantillon de CCTO. Par simulation, on obtient bien le même comportement non symétrique du CCTO avec une valeur non nulle de la tension moyenne.

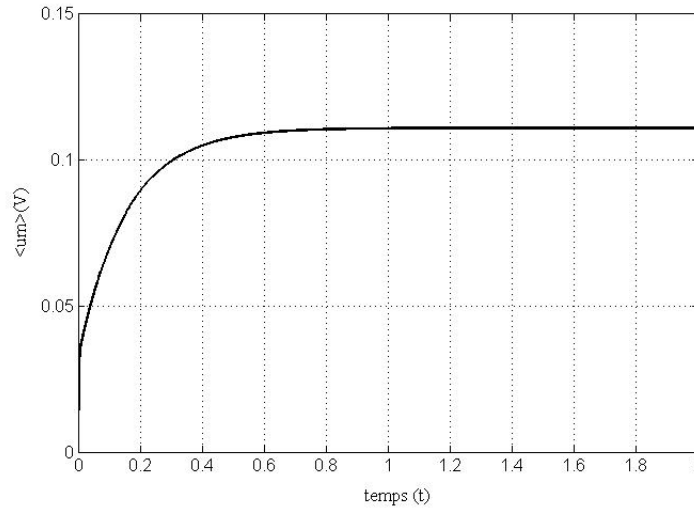


FIGURE 3.43: Tension moyenne aux bornes du condensateur en série avec la CCTO.

Cependant, la comparaison de la valeur moyenne des tensions obtenues par la mesure et par simulation montre une différence : dans l'exemple, nous mesurons une tension de  $250\text{ mV}$  (mesure effectuée par oscilloscope) et  $110\text{ mV}$  par simulation pour une tension appliquée de  $15\text{ V}$ . Outre les incertitudes de mesure, cette différence peut être reliée à plusieurs facteurs comme :

- La différence entre la valeur de la capacité du CCTO suivant la polarisation (déjà observée avec la spectroscopie d'impédance)
- La valeur de la capacité en faible signal (spectroscopie d'impédance) et en fort signal pour le ST ;
- Les conditions initiales pour le mesure I-V et ST ne sont pas exactement les mêmes et cela peut sans doute avoir de l'influence sur les dipôles non linéaires.

Mais il est cependant intéressant qu'un comportement qualitativement identique est obtenu à l'aide de l'approche proposée.

## Conclusion

Différentes techniques de caractérisations électriques ont été effectuées sur notre structure de CCTO métallisé. L'étude de la nature de la conduction à travers notre matériau a montré le rôle primordial que joue les interfaces de contact avec les électrodes dans ses propriétés électriques. Ainsi, un mécanisme de conduction de type Schottky a été identifié avec une zone de déplétion reliée à ces interfaces. La non-symétrie électrique de ce matériau a été prouvée aussi bien par des mesures en régime statique comme la I-V et



I-t qu'en régime dynamique avec la spectroscopie d'impédance et ST, d'autant plus qu'on a pu corréler les résultats de la mesure I-V avec ceux de ST. Cette non-symétrie a été ensuite vérifiée à l'échelle microscopique du matériau, au niveau des grains et des joints de grains. Les études en courant-temps ont montré un comportement identique à celui des diélectriques classiques seulement pour des faibles tensions ( $< 2 V$ ). Pour des valeurs plus importantes, une non-superposition des courants d'absorption et de résorption, ainsi que des réponses des deux faces du même échantillon pour les mêmes niveaux de tension ont été constatées dans les zones non linéaires du matériau. Ces dernières observations sont des comportements non connus pour les matériaux diélectriques classiques ; ceci nous conduit à devoir reconsidérer la nature diélectrique de ces matériaux.



# Chapitre 4

## Caractérisation du CCTO en tant que Semi-conducteur

Dans le chapitre précédent, différentes techniques de caractérisations spécifiques aux matériaux diélectriques ont été mises en oeuvre sur le CCTO. Les résultats de ces mesures ont montré des comportements différents des matériaux diélectriques classiques. Ceci a soulevé un questionnement par rapport à l'adéquation de ces outils de caractérisations aux matériaux à permittivité colossale. Dans ce chapitre, la nature électrique de ce matériau est reconsidérée, ainsi, une caractérisation capacité-tension  $C(V)$ , communément utilisée en microélectronique pour évaluer les structures Métal-Isolant-Semi-conducteurs (MIS) est proposée. Les résultats des mesures obtenus sur les condensateurs en CCTO seront comparés avec une simulation de cette structure sous Matlab-Simulink.

### 4.1 La capacité MIS

En microélectronique, une des étapes les plus importantes lors de la fabrication des transistors MOS est l'évaluation de la capacité Métal-Isolant-Semi-conducteur (MIS) qui représentera plus tard la capacité de la grille. La détermination présentée ci-après est le dispositif le plus simple et le plus utilisé pour l'évaluation des qualités des couches de l'isolant et des propriétés de l'interface isolant/semi-conducteur [99]. Comme la qualité des dispositifs à semi-conducteurs est fortement liée à ces deux derniers paramètres, une bonne compréhension de la physique de cette structure à l'aide d'un dispositif aussi simple que la capacité MIS est essentielle. La plupart du temps, l'isolant utilisé est un oxyde, c'est pour cela qu'on retrouve souvent la dénomination de structure MOS. Cette structure illustrée sur la figure 4.1 est considérée comme un condensateur plan avec une électrode métallique sur l'isolant et l'autre sur le semi-conducteur.

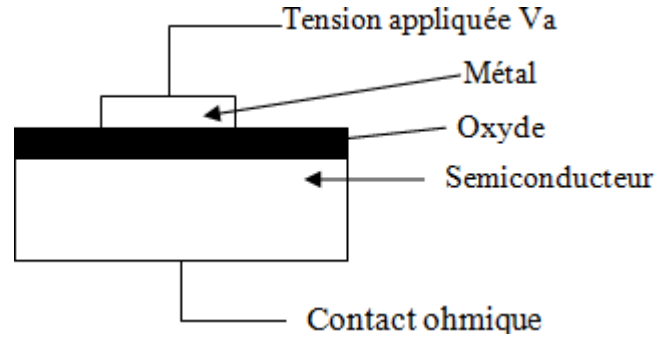


FIGURE 4.1: Structure MIS polarisée.

#### 4.1.1 La structure capacitive MIS idéale

Dans le cas d'une structure idéale, on considère qu'il n'y a pas de charges dans l'oxyde et que la différence des travaux de sortie métal-semi-conducteur est nulle. Dans de telles conditions la structure de bande (dit régime de bandes plates) est représentée par la figure 4.2 :

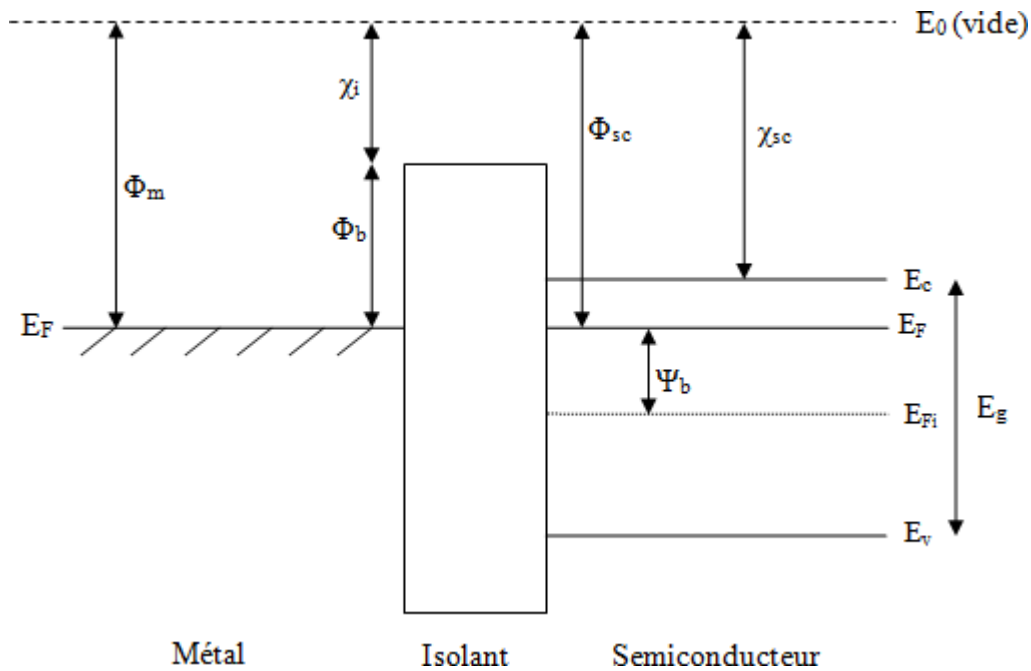


FIGURE 4.2: Diagramme de bandes d'énergie d'une capacité MIS idéale de type N non polarisée.

$E_0$  niveau d'énergie du vide,  $E_v$  et  $E_c$  sont respectivement, les énergies des niveaux de valence et conduction,  $E_F$  est l'énergie du niveau de Fermi,  $E_{F_i}$  est l'énergie de Fermi intrinsèque du semi-conducteur,  $E_g$  l'énergie de gap.

$\phi_m$  est le travail de sortie du métal,  $\phi_b$  la hauteur de barrière Métal-Isolant,  $\phi_{sc}$  le travail de sortie du semi-conducteur,  $\chi_{sc}$  est l'affinité électronique du semi-conducteur.

Lorsqu'aucune polarisation n'est appliquée sur l'électrode (on parle de grille pour les capacités MOS), la structure MOS est dite idéale si les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- Les travaux de sortie du métal  $\phi_m$  et du semi-conducteur ( $\chi_{sc} + \frac{E_c - E_F}{q}$ ) sont égaux. Dans ces conditions, les niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur sont alignés à l'équilibre thermodynamique ;
- Le niveau de Fermi du semi-conducteur est constant dans le volume jusqu'à l'interface ; il est déterminé par la concentration en dopants N (silicium) ;
- Il n'y a aucun piège, ni à l'interface métal-oxyde, ni à l'interface oxyde/semi-conducteur. L'isolant est sans défaut (défauts structuraux, impuretés, défauts de liaisons, etc.). Les seules charges permises dans la structure existent dans le semi-conducteur et, de type opposé, dans le métal ;
- L'isolant a une résistivité infinie il ne présente donc pas de fuites.

Ainsi, pour une polarisation nulle sur l'électrode, les bandes du semi-conducteur restent plates du volume jusqu'à l'interface. Si l'on applique une tension sur le métal, le champ électrique attire les charges de signe opposé à l'autre face de l'isolant, induisant soit une accumulation (porteurs majoritaires) soit une déplétion.

### 4.1.2 Principe de la mesure C(V)

Il consiste à superposer un signal alternatif de faible amplitude ( $\delta v$ ) à une tension continue  $V_0$  que l'on applique à la structure et de mesurer la variation de la capacité dynamique en fonction de la tension appliquée  $V_a$  et de la fréquence.

$$V_a = V_0 + \delta v = V_0 + a \exp(i\omega t) \quad (4.1)$$

Lors de la polarisation de la structure, trois configurations se présentent suivant la valeur de la tension appliquée  $V_a$  [100, 66]. Le tracé d'une  $C(V)$  idéale, en haute fréquence, pour un semi-conducteur de type N est représenté dans la figure 4.3. Les trois régions associées à ce graphe sont : l'accumulation, la déplétion et l'inversion.

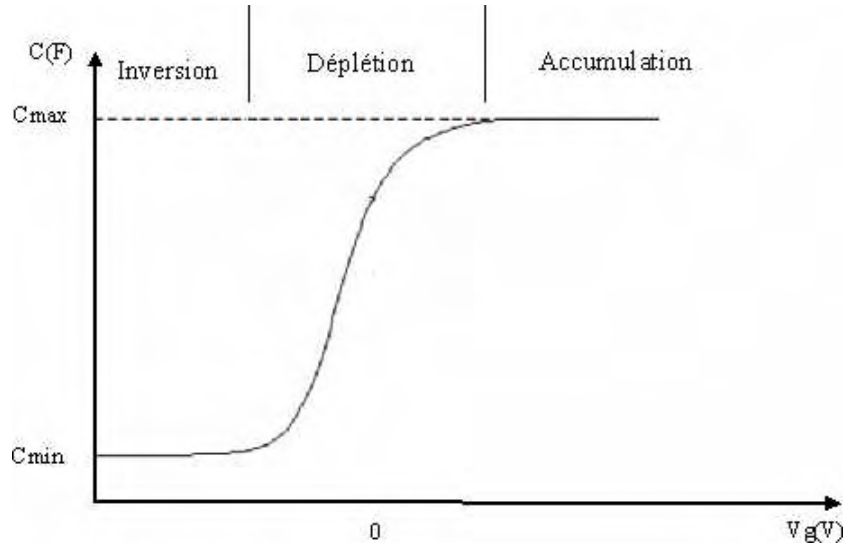


FIGURE 4.3: Caractéristique  $C(V)$  d'une structure MOS de type N.

Dans le cas d'une structure MOS réelle, l'oxyde contient à la fois des charges fixes et mobiles ; de plus, à l'interface, il existe des pièges qui affectent les caractéristiques  $C(V)$ . Par ailleurs, la différence de travaux de sortie métal/semi-conducteur devient non nulle, impliquant une déviation des bandes à l'interface. Afin de compenser cette déviation et retrouver la situation des bandes plates, une tension sur la cathode doit être appliquée ; cette tension va décaler les caractéristiques  $C(V)$  sur l'axe des abscisses. On a alors :

$$V_a = V_{FB} = \phi_{ms} + \frac{Q_{eff}}{C_{ox}} \quad (4.2)$$

$V_{FB}$  est appelée tension des bandes plates,  $Q_{eff}$  est la densité des charges effectives par unité de surface, et  $C_{ox}$  la capacité d'oxyde par unité de surface.

#### 4.1.2.1 La zone d'accumulation

Pour une  $C - MOS$  de type  $N$ , la région d'accumulation est observée lorsque des tensions positives sont appliquées sur l'électrode. Cette polarité positive attire les porteurs majoritaires (électrons) à proximité de l'interface semi-conducteur-oxyde. L'oxyde de silicium étant un isolant, les électrons s'accumulent dans le substrat à l'interface avec l'oxyde (cf. figure 4.4). On se retrouve dans une configuration où la capacité mesurée est similaire à un condensateur plan parallèle porté par l'oxyde.

Dans ce cas,

$$C_{totale} = C_{max} = C_{ox} = \varepsilon_{ox} \frac{A}{t_{ox}} \quad (4.3)$$

Où  $\varepsilon_{ox}$ ,  $A$ , et  $t_{ox}$ , représentent respectivement la permittivité, la surface et l'épaisseur de l'oxyde.

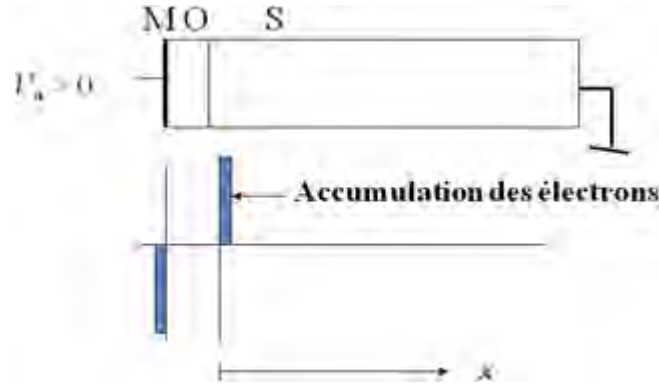


FIGURE 4.4: Schéma représentant une structure C-MOS en accumulation (Sc type N).

Quand l'accumulation est établie, la capacité mesurée  $C_{ox}$  devient indépendante de la tension appliquée  $V_a$ , un plateau constant est alors observé sur le tracé de  $C(V)$ .

#### 4.1.2.2 La zone déplétion

Lorsque la tension appliquée sur l'électrode diminue vers des valeurs négatives, les porteurs majoritaires (électrons) qui se trouvaient à l'interface de contact avec l'oxyde vont être repoussés vers le volume du semi-conducteur et créent ainsi une zone désertée (sans porteurs libres) constituée d'ions ionisés positivement. La capacité mesurée est alors égale à la mise en série de la capacité d'oxyde  $C_{ox}$  et d'une capacité  $C_s$  associée à cette zone de déplétion dans le semi-conducteur (cf. figure 4.5).

$$C_{ox} = \varepsilon_{ox} \frac{A}{t_{ox}} \quad (4.4)$$

$$C_s = \varepsilon_s \frac{A}{W} \quad (4.5)$$

Avec  $\varepsilon_s$  : permittivité du semi-conducteur et  $W$  : épaisseur de la zone de déplétion donnée par l'expression :

$$W = \left[ \frac{2 \varepsilon_s \phi_s}{q N_D} \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

$\phi_s$  est le potentiel de surface du semi-conducteur et  $N_D$  son dopage [66].

La capacité totale s'écrit alors comme :

$$\frac{1}{C_{totale}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_s} \quad (4.7)$$

$$C_{totale} = \frac{C_{ox} + C_s}{(C_{ox} + C_s)} \quad (4.8)$$

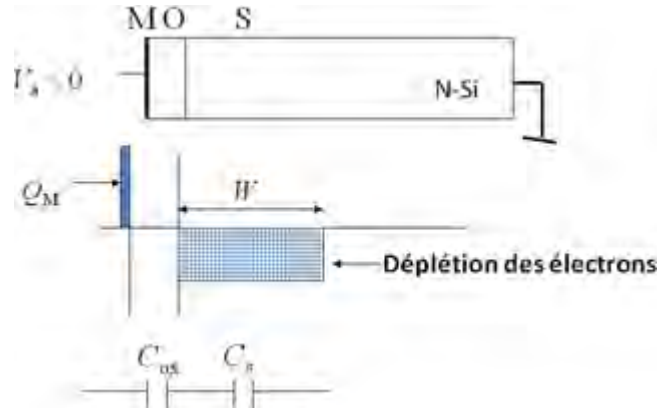


FIGURE 4.5: Schéma représentant une structure C-MOS en déplétion (Sc type N).

Plus la tension appliquée  $V_a$  diminue, plus la zone de déplétion s'élargit dans le semi-conducteur. La capacité  $C_s$  diminue et par conséquent la capacité totale  $C_{totale}$  aussi.

#### 4.1.2.3 La zone d'inversion (ou de forte déplétion)

Lorsque la tension appliquée  $V_a$  diminue au dessous d'une tension de seuil  $V_s$ , cette polarisation va générer une paire d'électron-trou dans le volume du semi-conducteur et attire les trous (porteurs minoritaires) vers l'électrode (polarisée négativement). L'oxyde étant un isolant qui présente un gap élevé (une forte barrière de potentiel), ces porteurs minoritaires s'accumulent dans le substrat, à l'interface avec l'oxyde, créant ainsi *une couche d'inversion*. Au-delà d'une certaine tension négative appliquée sur l'électrode, tous les porteurs minoritaires disponibles sont dans la couche d'inversion et une augmentation de l'amplitude de la polarisation ne va pas induire plus de déplétion dans le semi-conducteur. Ainsi, la zone de déplétion atteint son maximum. Dans ces conditions, la largeur de la zone désertée est donnée par [66] :

$$W = W_T \left[ \frac{2\varepsilon_s}{qN_D} 2\phi_F \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

$\phi_F$  représente le potentiel de Fermi du semi-conducteur.

En haute fréquence, le temps de génération de paire électron-trou et de création d'une couche d'inversion ne peut pas suivre le signal appliqué ( $V_{ac}$ ). Ainsi, une fois que la zone de déplétion a atteint sa largeur maximale, la capacité  $C - MOS$  mesurée en haute fréquence est basée uniquement sur la distribution des porteurs majoritaires (électrons). Dans ces conditions, la capacité totale mesurée en haute fréquence est la mise en série de la capacité d'oxyde ( $C_{ox}$ ) et d'une capacité associée à la zone de déplétion maximale. La capacité totale de la structure atteint un minimum et reste indépendante de la tension appliquée  $V_a$ .



$$C_{ox} = \varepsilon_{ox} \frac{A}{t_{ox}}$$

$$C_s = \varepsilon_s \frac{A}{W_T}$$

$$C_{totale}(f \rightarrow \infty) = C_{min} = \frac{C_{ox} C_s}{C_{ox} + C_s} \quad (4.10)$$

En basse fréquence, dans la zone d'inversion, quand les trous peuvent suivre le signal appliqué ( $V_{ac}$ ), la capacité totale correspondra à la capacité de l'oxyde (similaire au condensateur parallèle comme dans le cas de l'accumulation).

$$C_{totale}(f \rightarrow 0) = C_{ox} = \varepsilon_{ox} \frac{A}{t_{ox}} \quad (4.11)$$

Ainsi, la caractéristique  $C(V)$  dans la zone d'inversion va dépendre de la fréquence selon que les porteurs minoritaires vont pouvoir suivre ou non le signal appliquée  $V_{ac}$  :

- En hautes fréquences,  $C - MOS$  est la résultante de la capacité d'oxyde et celle du maximum de déplétion ;
- En basses fréquences,  $C - MOS$  tend vers la capacité d'accumulation ;
- On obtiendra une valeur intermédiaire pour des fréquences moyennes.

**Remarque :** Dans le cas d'un dopage de type  $P$  (au lieu d'un  $N$ ), on obtient un comportement similaire (au signe près), avec les trois zones caractéristiques (inversion, accumulation, déplétion).

L'allure de la  $C(V)$  en fonction de la fréquence est représentée par la figure 4.6.

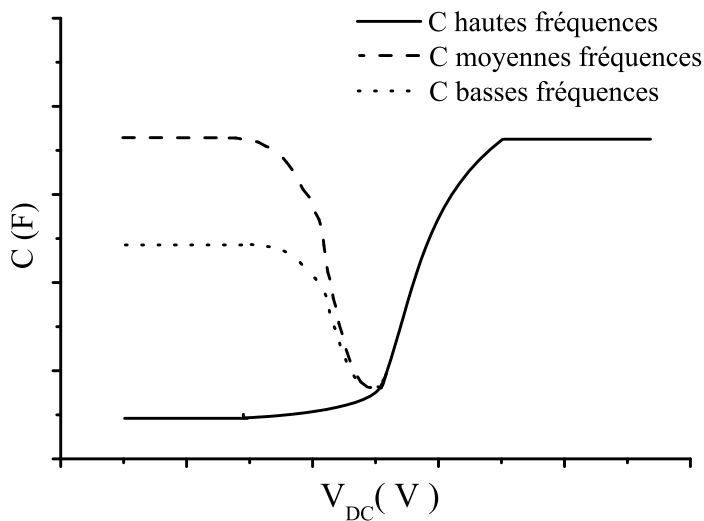


FIGURE 4.6: Allure de la  $C(V)$  en fonction de la fréquence (semi-conducteur type N).

## 4.2 Description des mesures

Les mesures  $C(V)$  ont été effectuées à l'aide d'un analyseur d'impédance de type *HP4284A*, un signal alternatif ( $100\text{ Hz}$ ,  $1\text{ MHz}$ ) de  $200\text{ mV}$  auquel a été superposé à une tension continue ( $-40, +40\text{ V}$ ) a été appliqué sur les échantillons. Des structures  $C - MOS$  avec des caractéristiques connues (épaisseur de l'oxyde, dopage du semi-conducteur, surface de l'électrode) à base du silicium comme semi-conducteur ont été récupérées à l'AIME (Atelier Interuniversitaire de Micro-Nano électronique de Toulouse) et utilisées comme référence. Afin de valider notre modèle numérique, les résultats des mesures sur ces structures  $C - MOS$  en silicium ont été confrontées aux résultats de simulation.

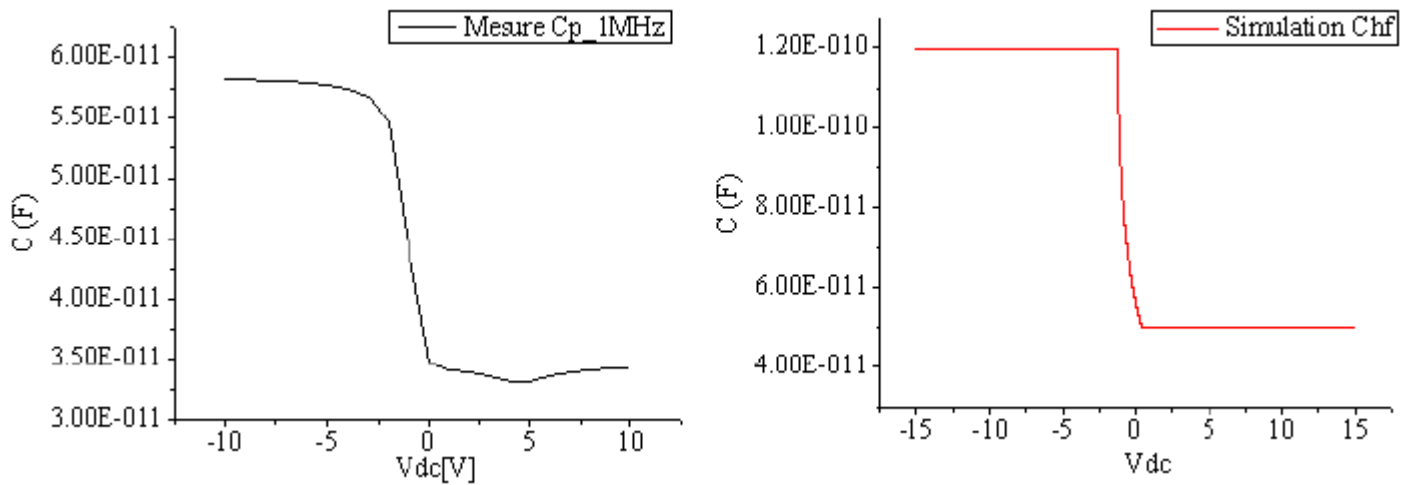


FIGURE 4.7: comparaison entre les résultats de mesures et de simulation d'une C-MOS en haute fréquence.

La comparaison entre le résultat expérimental et la simulation d'une structure idéale montre une adéquation très appréciable avec le modèle (cf. figure 4.7). Néanmoins, un écart existe entre les deux valeurs obtenues ; il correspond au fait que certains paramètres de notre structure *MOS* devraient être ajustés car nous ne sommes pas dans le cas d'une structure idéale (le nombre de charges dans l'oxydes, aux interfaces, la permittivité réelle de l'oxyde, la résistance de contact avec la capacité...etc) [100].

### 4.2.1 $C(V)$ pour la structure Métal/CCTO/Métal

Nous avons vu dans le paragraphe précédent, que pour une seule structure  $C - MOS$ , trois situations peuvent se présenter suivant la polarisation. Si on considère maintenant notre structure CCTO métallisée ; chaque contact électrode/CCTO peut être pris comme une structure de type MIS. On serait alors dans une configuration de deux structures MIS

têtes bèches ( $MIS - SIM$ ) (cf. figure 4.8). Dans ce cas, lorsqu'une électrode est polarisée positivement, l'autre électrode ( $C - MIS$ ) est polarisée négativement, et vice-versa. La réponse de toute la structure ( $MIS - SIM$ ) serait alors, à chaque instant, la résultante des deux structures  $MIS$  simultanément.

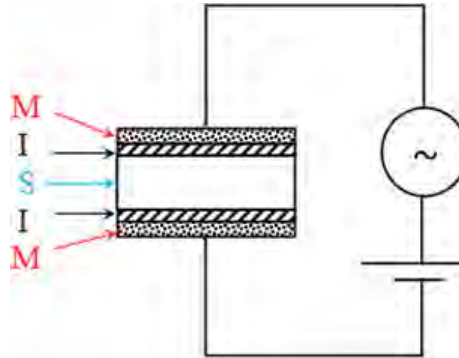


FIGURE 4.8: Schéma électrique d'une mesure  $C(V)$  pour une structure MIS-SIM.

#### 4.2.1.1 En basse fréquence

Le résultat de mesure  $C(V)$  en basse fréquence ( $1\text{ kHz}$ ) pour une structure de CCTO métallisée par les deux faces est représenté par la figure 4.9.

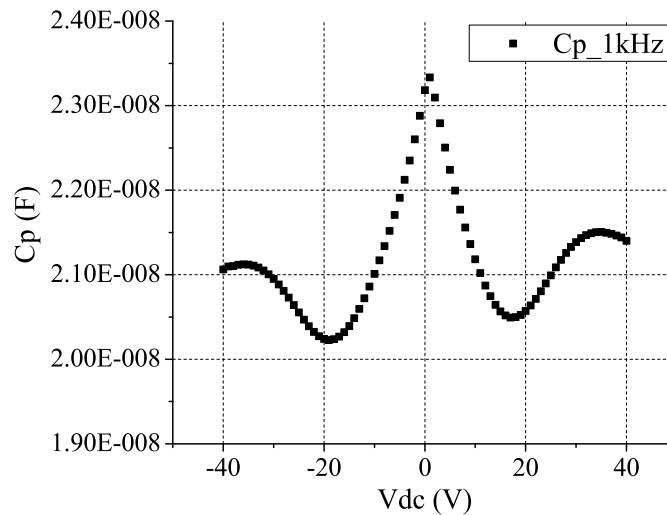


FIGURE 4.9: Réponse  $C(V)$  en basse fréquence d'un échantillon CCTO métallisé.

L'allure de la figure 4.9 ne ressemble pas à celle d'une structure  $C - MIS$  classique (cf. figure 4.6), car comme nous devons considérer que nous avons une structure composée de deux  $C - MIS$  mises en tête bèches. En effet, quand la première structure est en accumulation, l'autre est en inversion et vice-versa. Nous observons donc la résultante de la réponse des deux  $C - MIS$ .

Afin de valider cette hypothèse, une simulation avec ce profil de structure (*MIS – SIM*) a été effectuée, en considérant les paramètres connus de notre structure de test.

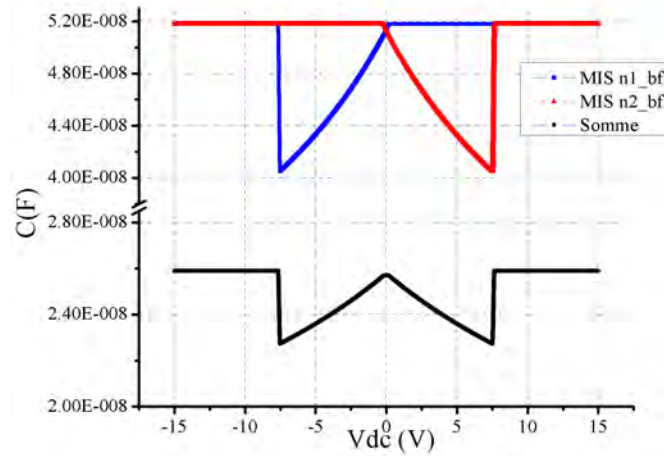


FIGURE 4.10: Réponse  $C(V)$  en basse fréquence d'une simulation de chacune des structures *MIS* et de leur résultante.

La figure 4.10 représente le résultat d'une simulation en basse fréquence, avec la réponse de deux structures  $C - MIS$  inversement polarisées et leur somme. On voit bien que l'allure de la réponse correspond bien à notre réponse expérimentale (cf. figure 4.9).

Pour la simulation, les mêmes paramètres étaient considérés pour les deux structures  $C - MIS$  (dopage du semi-conducteur, qualité d'oxyde, des interfaces...etc), d'où la symétrie parfaite de notre réponse.

Dans un cas réel, comme dans notre structure, une différence entre ces paramètres peut se manifester. Par exemple, une exposition différente des deux faces du matériau, à l'air et/ou à la température lors de sa préparation, peut engendrer une différence de la chimie des interfaces (densité de porteurs), et donc du contact avec les électrodes. Cette variation peut être à l'origine de la non-symétrie observée sur les mesures  $C(V)$ .

La figure 4.11 représente une simulation d'une structure *MIS – SIM* (nommées  $n1$  et  $n2$ ), avec des dopages différents de  $10^{-17}cm^{-3}$  et  $5 \cdot 10^{-17}cm^{-3}$  pour  $n1$  et  $n2$ , respectivement.

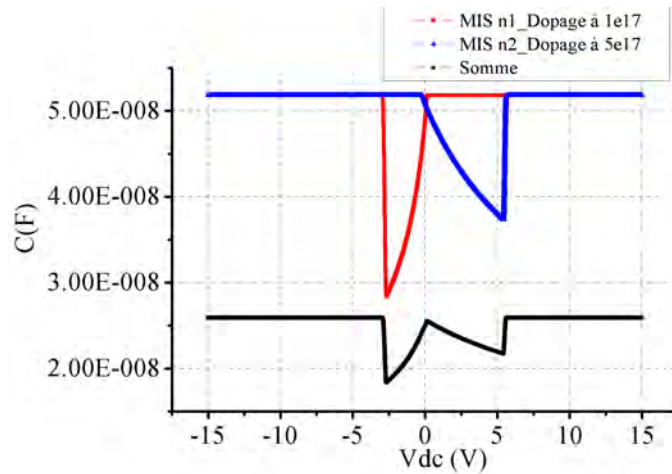


FIGURE 4.11: Réponse en basse fréquence pour une simulation d'une structure MIS-SIM avec des dopages différents.

On observe alors que la somme des deux réponses ne donne pas une allure symétrique.

#### 4.2.1.2 En haute fréquence

Le même essai de  $C(V)$  a été reproduit avec un signal  $V_{ac}$  en haute fréquence. Le tracé des résultats expérimentaux (cf figure 4.12) et de simulation (cf. figure 4.13) nous permet d'observer la même allure. Le modèle d'une structure *MIS-SIM* est vérifié aussi bien par la mesure que par la simulation, avec les deux résultats qui concordent.

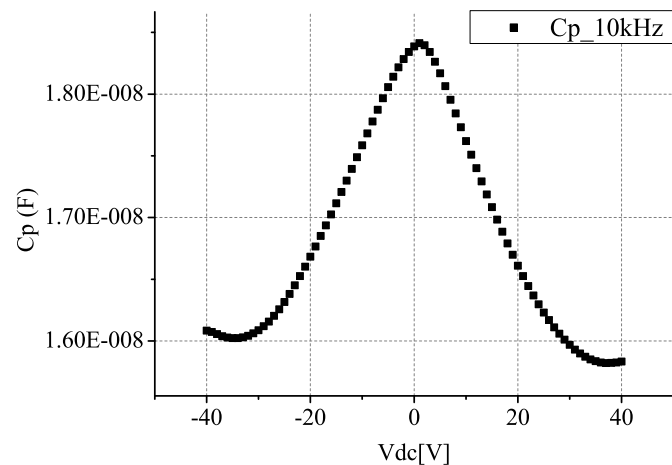


FIGURE 4.12: Mesure  $C(V)$  en haute fréquence du CCTO métallisée.

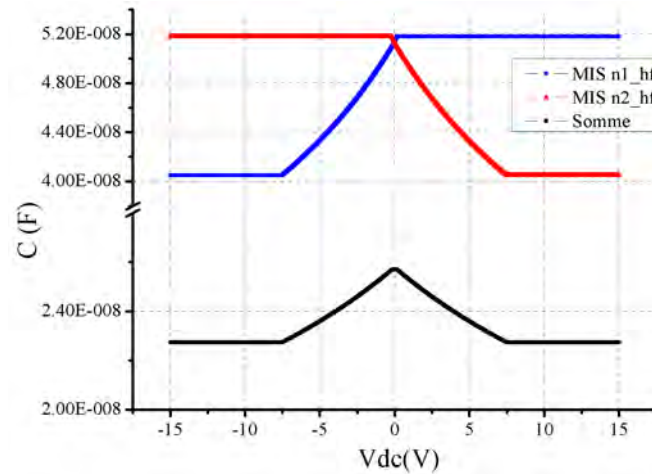


FIGURE 4.13: Réponse  $C(V)$  en haute fréquence d'une simulation de deux structures MIS têtes bèches.

Les résultats de caractérisations  $C(V)$  de notre échantillon ont été comparés avec ceux de la simulation d'une structure SIM-MIS aussi bien en basses qu'en hautes fréquences. Le tracé de ces résultats ont montré des allures semblables ; ce qui rend l'hypothèse d'une double structure MIS-SIM fortement plausible. Néanmoins une validation définitive de cette hypothèse est difficile du fait que des paramètres exacts de notre structure ne sont pas connus tels que le dopage, la densité de charge intrinsèque du CCTO, la densité des charges qui peut exister dans l'oxyde, qui sont des paramètres associés à un semi-conducteur. Ceci peut expliquer la différence entre les valeurs des capacités obtenues par simulation et par la mesure.

### 4.3 Adéquation de la double structure MIS avec les mesures électriques

Les résultats expérimentaux et de simulation des mesures  $C(V)$  ont montré qu'un modèle basé sur la formation d'une capacité *MIS* au contact du matériau (CCTO) avec l'électrode est satisfaisant et qu'il est un candidat sérieux à la compréhension du processus qui gouverne la conduction pour le CCTO. Afin de valider ce dernier, nous allons vérifier son adéquation avec les différents résultats de caractérisations électriques que nous avons déjà effectuées sur notre structure.

### 4.3.1 mesure courant tension I-V

Nous avons déjà vu que la réponse en courant de notre structure présente une caractéristique non linéaire et non symétrique lorsqu'elle est polarisée par un champ électrique. Une structure de type  $C - MIS$  présente elle aussi une hauteur de barrière électrique (définie à partir du dopage du matériau et le travail de sortie du métal) à partir de laquelle, elle devient conductrice. Une configuration du type  $MIS - SIM$  peut être assimilée dans ce cas à deux diodes mises en tête bêche ; quand l'une est conductrice, l'autre est bloquée, et vice-versa. La non-symétrie observée, peut être expliquée dans ce cas par une différence de paramètres entre les deux interfaces de contact du métal avec le CCTO donc une différence de charges d'une face à l'autre pour une même tension appliquée.

### 4.3.2 Sawyer-Tower

Pour cette mesure, nous avons vu qu'une tension moyenne non nulle observée correspond à un déséquilibre des charges stockées entre chaque demi-période du signal. Cette mesure étant effectuée en basse fréquence ( $200\text{ Hz}$ ), cela correspond pour une structure  $MIS - SIM$  à la différence entre les résultantes des charges attirées vers chaque électrode pendant toute la période de polarisation.

### 4.3.3 Spectroscopie d'impédance

Les mesures de spectroscopie d'impédance effectuées avec une polarisation  $DC$  ont montré une non superposition de la réponse en impédance pour les basses fréquences. L'explication de cette réponse par un modèle d'une double structure  $MIS$  rejoint celle de la non-superposition des réponses en  $I - V$  qui serait reliée à deux barrières de potentiel différentes entre chaque contact Métal/CCTO. Par contre cette structure n'arrive pas à expliquer la superposition des réponses en impédance obtenues pour les différents niveaux de polarisation  $DC$  en hautes fréquences. L'effet d'une structure ( $MIS-SIM$ ) aux interfaces est dominant uniquement aux faibles fréquences.

Les mesures de spectroscopie d'impédance ont également montré la faible dépendance de la capacité en fonction de l'épaisseur. Dans une structure  $MIS$ , la capacité serait reliée à l'épaisseur de l'isolant et la zone de déplétion, elle est donc indépendante de l'épaisseur de l'échantillon (tant que cette épaisseur est supérieure à celle des zones de déplétions).

## Conclusion

Dans cette partie, une analogie entre un modèle à base d'une capacité  $MIS$  et de la céramique CCTO métallisée a été proposée. Avec cette analogie, notre structure CCTO

s'apparente à deux structures *MIS* mises en têtes bêtes (*MIS – SIM*) : tant en termes d'adéquation avec le comportement d'un semi-conducteur (résultats expérimentaux et simulations) que par rapport aux différents résultats de caractérisations électriques expérimentaux précédents.

Ce modèle offre une alternative intéressante par rapport aux autres modèles car il arrive à corrélérer les différents comportements électriques du CCTO, notamment, la non-symétrie qui n'est pas prise en compte par les modèles existants jusqu'à présent. Néanmoins, quelques paramètres nous manquent (comme la densité de porteurs intrinsèque du CCTO, son gap exact) pour mieux accorder les résultats de simulation avec l'expérience. Pour une validation complète de ce modèle, il serait nécessaire d'obtenir un contact ohmique sur une des faces de contact.

En effet, nous observons toujours la réponse de deux contacts à la fois et avoir une seule capacité pourrait permettre l'étude et la caractérisation de la nature de ce contact.

Ce modèle est donc un candidat intéressant pour expliquer l'origine de la permittivité colossale observée dans ces céramiques.



# Conclusions et perspectives

Durant cette thèse, nous avons étudié les mécanismes physiques à l'origine de la très forte permittivité diélectrique, dite « colossale », observée sur plusieurs matériaux céramiques. Cette propriété physique a suscité un grand intérêt pour ces matériaux. En effet, avec des valeurs de permittivité relative supérieure à 100 000, leur utilisation comme condensateur pour le stockage d'énergie est particulièrement intéressante. Notre travail s'est focalisé sur l'un de ces matériaux, le titanate cuivre calcium  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO)-sous forme de céramique polycristalline.

Pour expliquer l'origine de cette permittivité colossale, deux modèles sont généralement proposés. Ces derniers écartent une origine intrinsèque reliée à la structure du matériau et invoquent plutôt un phénomène extrinsèque dû à une polarisation interfaciale. Cette polarisation peut se manifester soit aux joints de grains, c'est le modèle à couches de barrières internes isolantes (IBLC), ou bien à l'interface matériau/électrode, il s'agit alors du modèle des couches barrières isolantes surfaciques (SBLC). Cependant, aucun de ces modèles n'arrive à expliquer toutes les propriétés observées sur ces matériaux, notamment la réponse non symétrique vis-à-vis du champ électrique, que nous avons mis en évidence.

Afin de proposer un nouveau modèle expliquant l'origine de cette permittivité colossale, nous avons commencé par étudier ceux existants déjà dans la littérature, les moyens de caractérisations et les interprétations utilisés pour les valider, ainsi que les limites et/ou les contradictions de chacun de ces modèles. Nous avons appliqué au CCTO tout un panel de caractérisations électriques en prenant toujours en compte son comportement non symétrique. Les résultats de ces mesures ont ensuite été analysés et confrontés aux modèles existants dans la littérature afin d'améliorer et/ou de proposer un nouveau modèle qui décrit le plus complètement possible ce type de matériaux.

Après avoir discuté de la complexité de l'interprétation des mesures de spectroscopie d'impédance, qui est pourtant une méthode très répandue pour justifier la validité des modèles avancés dans la littérature, nous avons mené un large inventaire de caractérisations électriques sur le matériau d'étude :

- Sur la permittivité et la conductivité du matériau

- La spectroscopie d'impédance des échantillons a montré une très forte valeur de permittivité relative ( $> 100\,000$ ) à  $20^\circ\text{C}$  pour des fréquences allant jusqu'au  $\text{MHz}$ . Pour les très basses fréquences ( $< 10\text{ Hz}$ ), le CCTO a présenté un comportement fortement résistif avec une résistance de l'ordre de  $1\text{ M}\Omega$  à température ambiante. L'étude de la caractéristique courant-tension (I-V) a montré une réponse non linéaire et non symétrique avec un comportement résistif qui diminue avec la tension appliquée.

- Sur les mécanismes de conduction

- L'étude de la caractéristique densité de courant en fonction du champ électrique

pour différentes épaisseurs du matériau a révélé l'importance du contact (et donc de l'interface) avec l'électrode. Afin d'identifier le mécanisme de conduction dans la structure métallisée de ce matériau, la caractéristique I-V en température a été exploitée; elle a montré que la conduction est contrôlée par un mécanisme aux interfaces de type Schottky. En évaluant la valeur de la permittivité, nous avons trouvé que celle-ci est une valeur apparente associée à la zone de déplétion qui se formerait au contact du matériau avec les électrodes métalliques. L'épaisseur de cette couche a été estimée à environ  $90\text{ nm}$  pour un échantillon de  $1\text{ mm}$  à  $25^\circ\text{C}$  et une permittivité  $\varepsilon_\infty = 80$  aux fréquences optiques.

- L'étude de l'évolution temporelle des courants transitoires sous différents niveaux de champ électrique a montré une superposition des réponses en courant de polarisation entre les faces avant et arrière de l'échantillon uniquement pour des faibles valeurs du champ électrique ( $2\text{ V/mm}$ ). Au-delà de cette valeur, l'allure des courants pour les deux faces reste semblable, par contre, ils ne sont plus superposables. Ceci rejoint l'observation de la non-symétrie lors des mesures I-V qui conduit à une augmentation de la caractéristique dans la zone fortement non linéaire.

- Sur l'effet des interfaces

- Dans le but de situer l'interface responsable de la réponse non linéaire et non symétrique de notre structure, des mesures I-V à l'échelle locale des grains et des joints de grains ont été effectuées. Les résultats ont montré des réponses non linéaires et non symétriques pour les deux configurations. Le comportement non linéaire des I-V est alors attribué aux contacts des pointes de mesure avec le CCTO.

- Pour la non-symétrie à l'échelle locale, nous avons suggéré qu'elle est liée aux contraintes subies par le matériau (oxydation, gradient thermique, . . . etc), lors de sa mise en œuvre. Afin de valider cette hypothèse, nous avons étudié la sensibilité de la réponse I-V des grains par rapport à leur position dans la microstructure. Aucune relation n'a toutefois pu être établie, que ce soit pour les grains se trouvant à la surface ou dans le volume du matériau. Une non-symétrie liée à la propriété interne des grains (une composition chimique différente, présence de domaines) qui produirait des contacts différents avec les électrodes a été retenue.

- Sur la non-symétrie du matériau

- En plus de la non-symétrie observée en régime statique lors des mesures I-V et par spectroscopie d'impédance en basse fréquence, cette propriété a été également évaluée en régime sinusoïdal par une caractérisation Sawyer-Tower. Une tension moyenne proportionnelle à l'amplitude du champ appliqué a été mesurée aux bornes du condensateur mis en série avec notre échantillon. Ce résultat confirme le comportement non symétrique de notre matériau. Une simulation du circuit de mesure ST en utilisant les résultats expérimentaux d'une mesure I-V a pu mettre en corrélation ces deux techniques de caractérisation.

- Sur la polarisation

- La nature de la polarisation du CCTO a été étudiée en comparant la réversibilité des courants d'absorption et de résorption. Ces derniers sont superposables (réversibles) seulement pour des faibles champs ( $< 2\text{ V/mm}$ ). Au-delà de cette valeur, la différence entre les deux courants est plus accentuée et augmente avec la tension appliquée. Il ne se comporte plus comme un matériau diélectrique classique et présente de fortes pertes.

- Généralement, la tension nominale de fonctionnement pour les matériaux est définie à la limite de la zone linéaire correspondant au coude observé sur la caractéristique I-V (environ  $40\text{ V}$  pour le CCTO). Or la non-superposition des courants d'absorption et de résorption dans le cas du CCTO a montré qu'il faudrait reconsidérer cette tension à une valeur beaucoup plus petite ( $< 2\text{ V/mm}$ ).

- Sur la caractérisation du CCTO comme un semi-conducteur

- La caractérisation capacité-tension (C-V) est une technique largement utilisée pour caractériser les capacités Métal/Isolant/Semi-conducteur en microélectronique. L'utilisation de cette technique sur une structure de notre matériau métallisé a montré qu'il présente un comportement qu'on peut assimiler à une structure Métal/Isolant/Semi-conducteur pour chaque interface de contact Métal/CCTO. Une hypothèse qui a été également validée par modélisation.

Toutes ces propriétés montrent que le CCTO pourrait être intéressant pour la fabrication de condensateurs grâce à sa très forte valeur de permittivité. Néanmoins, plusieurs paramètres doivent être pris en compte concernant les pertes diélectriques, la non-linéarité de sa réponse en courant-tension et la non-superposition des courants d'absorption et de résorption qui vont restreindre fortement le domaine de tensions applicables. Une non-symétrie du matériau exige quant à elle, une prise en considération du sens de polarisation comme dans les cas des condensateurs électrochimiques.

À notre stade de travail, on peut affirmer que le contact des interfaces entre la céramique et l'électrode présenterait un contact de type Schottky qui joue un rôle primordial sur le comportement électrique de la structure du matériau. Un tel type de contact serait à l'origine d'une permittivité apparente reliée à la zone de déplétion dans le matériau. Néanmoins, cette explication peut être le facteur dominant mais pas le seul, car d'autres phénomènes (joints de grains, domaines intragranulaires) peuvent s'additionner comme c'est le cas pour les basses fréquences pour lesquelles la spectroscopie d'impédance montre une valeur de capacité sensible à l'épaisseur du matériau, un comportement qui ne peut pas être attribué directement aux interfaces électrodes/matériau.

D'autres perspectives peuvent être envisagées afin d'avoir un modèle plus précis pour décrire cette famille de matériaux. La réalisation d'un contact de type ohmique avec le matériau diélectrique pourrait donner des informations intéressantes sur les propriétés

diélectriques de ces matériaux. En effet si on arrive à éliminer la barrière de potentiel qui est à l'origine du contact non linéaire observé en I-V, on accéderait alors directement à la réponse des grains et des joints de grains du matériau.

Une étude plus approfondie à l'échelle locale des grains par une analyse de leur composition chimique par exemple, et la mesure des conductivités des grains et des joints à l'aide d'un microscope à force atomique, par exemple, pourraient apporter de nouveaux éléments pour clarifier les comportements non linéaires et les non symétriques observés à l'échelle locale et macroscopique du matériau.



# Annexe

## Synthèse du CCTO

Le CCTO étudié a été préparé par la méthode de coprécipitation, selon le schéma de principe suivant :

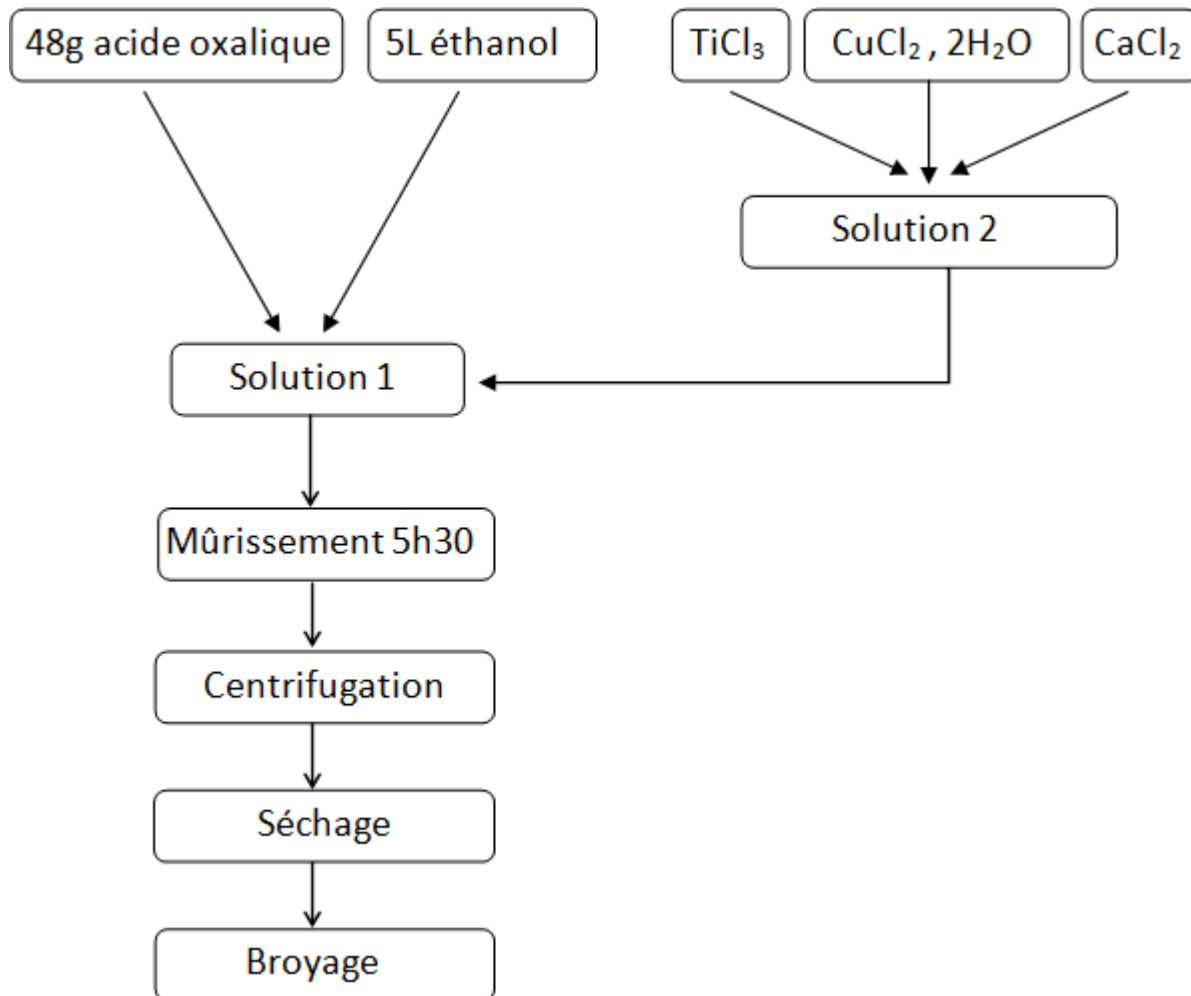


FIGURE 4.14: Schéma de principe de la synthèse de CCTO par coprécipitation.

Après une calcination à 950° C pendant 10 h du précurseur obtenu, la mise en forme des échantillons a été effectuée par pressage uniaxial (100 MPa) à l'aide d'une matrice en inox. Des pastilles de formes cylindriques sont obtenues avec un diamètre de 5 mm et une épaisseur 1,2 mm. Enfin, les échantillons sont frittés par passage au four à moufle sous air statique. Le cycle de frittage est donné par la figure 4.15.



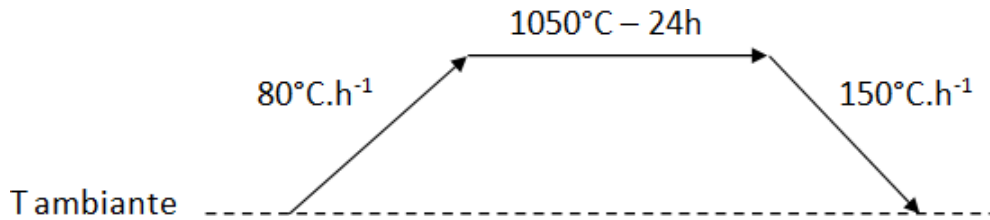


FIGURE 4.15: Cycle de frittage des céramiques.

## Morphologie et structure cristallographique du CCTO

Les céramiques obtenues sont relativement dense ( $\rho 4,8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) avec microstructure poreuse comme il est montré sur la micrographie prise par le MEB (cf. figure 4.16).

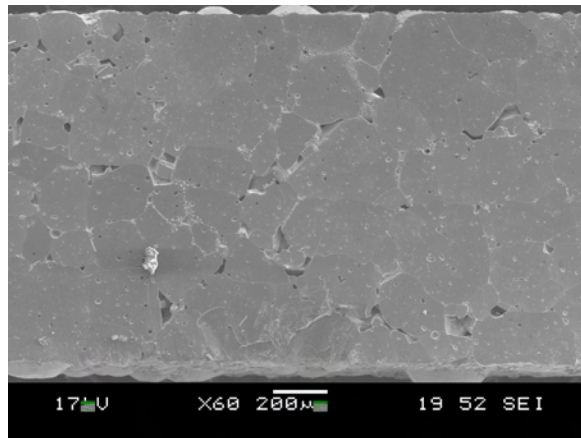


FIGURE 4.16: Micrographie MEB d'une surface des échantillons de CCTO étudiés.

L'analyse de la composition chimique des pastilles a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (SEM-FEG, Jeol JSM 6700-F) couplé à un détecteur de l'énergie dispersive des rayons-X. Comme le montre la figure 4.17, seuls les éléments constituant la CCTO ont été détectés.

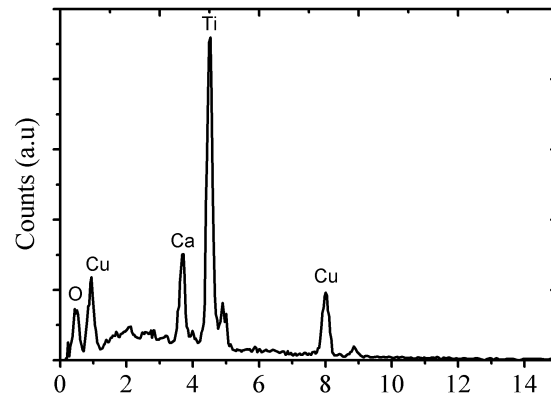


FIGURE 4.17: Résultat d'une analyse EDX des échantillons d'étude de CCTO.

Une étude de la structure cristalline de notre CCTO a été effectuée par diffraction des rayons X, au niveau du laboratoire CIRIMAT, à l'aide d'un diffractomètre Bruker D4 ENVEAVOR ( $CuK_{\alpha}$ , 45 kV, 40 mA) avec un pas de 0,016 degré et un temps de collecte de 23 s par pas. Afin de déterminer les paramètres cristallins de notre échantillon, les données ont été analysées à l'aide du logiciel Difrac en utilisant la méthode Rietveld. Les résultats présentés dans les figures 4.18 et 4.19, ont montré que la céramique étudiée ne présente aucune phase autre que celle du CCTO.

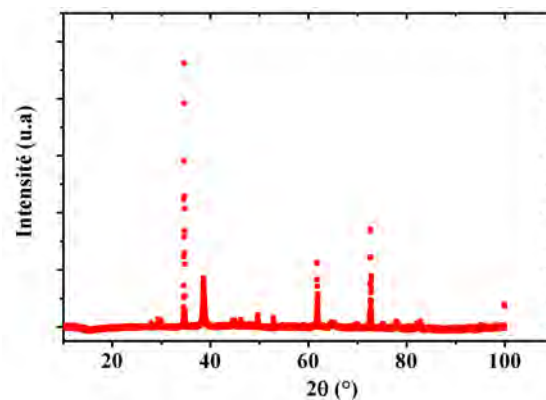


FIGURE 4.18: Résultat d'analyse DRX du CCTO étudié.

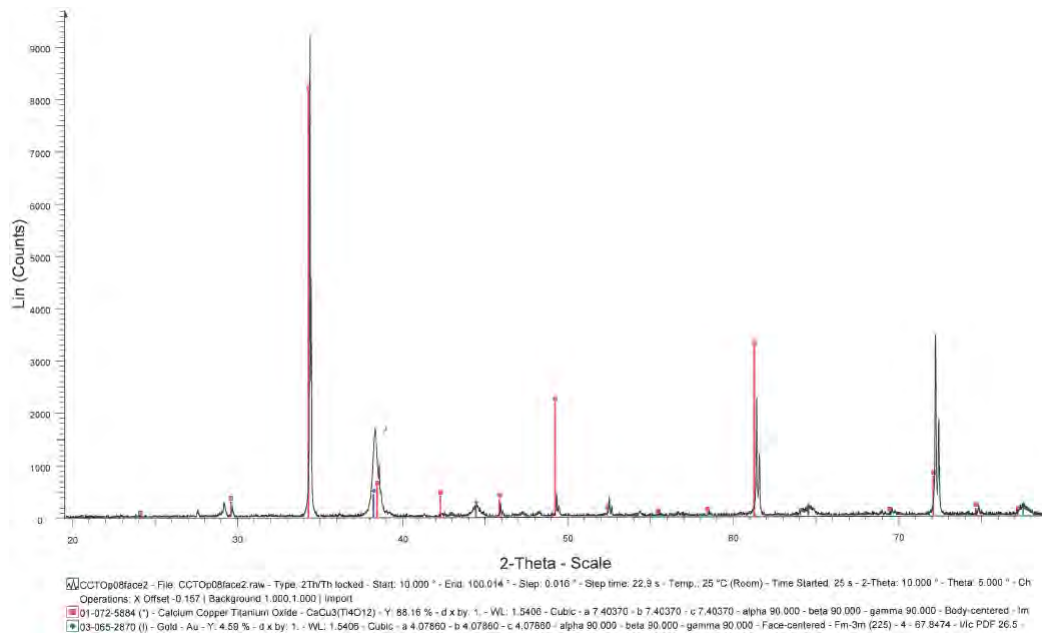


FIGURE 4.19: Résultat d'analyse DRX du CCTO étudié avec des traces d'Au.

## Paramètre de simulation d'une structure MOS

Modèle théorique idéal d'une structure P-MOS (Dopage type P) à comparer avec les résultats expérimentaux des échantillons de chez l'AIME

```

% Géométrie de la structure
%A=1.25e-3 % [cm2] S1=0.125 mm2 % données AIME capa S1
A=2.5e-3 % [cm2] S2=0.25 mm2 % données AIME capa S2
% AIME épaisseur oxyde de grille (SiO2)=72 nm
tox=72e-7; % épaisseur de l'oxyde [cm]
% Dopage du substrat semi-conducteur (Silicium dopé P) % AIME
NAsub=1e16; % [cm-3], A pour accepteurs % AIME dopé P à 1e16
%Autres paramètres
q=1.6e-19; %[C]
Qox_UnitSurf=1.0e11*q; % Charges dans l'oxyde [C.cm-2]
de l'ordre de [1e10 à 1e11] pour le considérer bon (cf Tsvividis-page54 [99])
Eps_0=8.854e-14; % [F/cm] permittivité du vide
Eps_Si=11.7*Eps_0; % [F/cm] permittivité relative du Si
Eps_ox=3.9*Eps_0; % [F/cm] quand l'oxyde c'est du SiO2
Cox=(Eps_ox/tox)*A % [F] capacité de l'oxyde
Cox_UnitSurf=Eps_ox/tox; % [F/cm2] capacité surfacique de l'oxyde
% Potentiel thermique (PhiT)
KB=1.3809e-23; % [(C.V)/K] constante de Boltzman
T=300; % [K] temperature ambiante
PhiT=(KB*T)/q; % [V]
% Potentiel de Fermi (PhiF)
ni=1.2e10; % [cm-3] concentration intrinsèque dans le Si
PhiF=PhiT*log (NAsub/ni); % [V] pour type P
Affinity_Si=4.05; % [eV] Affinité électronique du Si
Eg_Si=1.16964; % [eV] Gap du Si
PhiM_Al=4.08; % [eV] travail de sortie du métal (Aluminium)
PhiMS=PhiM_Al-(Affinity_Si+(Eg_Si/2)+PhiF) %[V] potentiel de Contact Al-Si.

```

# Liste des publications personnelles

**Revue Internationales :**

1) **Titre : “Dielectric properties of colossal permittivity materials : an update”**

- Type de document : article dans une revue avec comité de lecture
- Auteurs : Chafé Cheballah ; Zarel Valdez-Nava ; L. Laudebat ; Thierry Lebey ; Pierre Bidan ; Sombel Diaham ; S. Guillemet-Fritsch
- Année de publication : accepté (2012)
- Langues : Anglais

2) **Titre : “Caracterización de las propiedades eléctricas locales del  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”**

- Type de document : article dans une revue avec comité de lecture.
- Auteurs : Zarel Valdez-Nava ; Chafé Cheballah ; L. Laudebat ; Thierry Lebey ; S. Guillemet-Fritsch.
- Année de publication : Octobre 2012
- Langues : Espagnole

**Conférences Internationales :**

1) **Titre : “Dielectric properties of colossal permittivity materials : an update”**

- Conférence : CEIDP 2011 : Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Cancun.
- Type de document : Communication avec acte.
- Auteurs : Chafé Cheballah ; Zarel Valdez-Nava ; L. Laudebat ; Thierry Lebey ; Pierre Bidan ; Sombel Diaham ; S. Guillemet-Fritsch.
- Année de publication : 2011 - Observations 16-19 octobre 2011
- Langues : Anglais

2) **Titre : “Schottky-barrier regulated DC conduction in polycrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”**

- Conférence : Euromat 2011, Montpellier, France
- Type de document : Communication avec acte.

- Auteurs : Chafé Cheballah ; Zarel Valdez-Nava ; L. Laudebat ; Thierry Lebey ; Pierre Bidan ; S. Guillemet-Fritsch.
- Année de publication : 2011 - Observations : 12-15 septembre 2011
- Langues : Anglais

**3) Titre : Bulk and local electrical properties of the colossal dielectric constant materials : The case of the  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$**

- Conférence : Electroceramics XIII, University of Twente-Enschede, Netherlands.
- Type de document : Communication avec acte.
- Auteurs : Chafé Cheballah ; Zarel Valdez-Nava ; L. Laudebat ; Thierry Lebey ; Pierre Bidan ; Sombel Diaham ; S. Guillemet-Fritsch.
- Année de publication : 2012 - Observations : 24-27 septembre 2011
- Langues : Anglais.





# Bibliographie

- [1] R. Coelho and B. Aladenize. *Les Diélectriques - Propriétés diélectriques des Matériaux Isolants*. Hermès, Paris, 1993.
- [2] R. Fournié and R. Coelho. *Diélectriques - Bases Théoriques*. Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [3] V. V. Daniel. *Dielectric Relaxation*. 1967.
- [4] A. K. Jonscher. *Dielectric Relaxation in Solids*. 1983.
- [5] J. C. Dubois. *Propriétés diélectriques des polymères*. Technique de l'Ingénieur, Article E 1850, 1998.
- [6] M.A. Lampert and Marc P. *Current injection in solids*. 1970.
- [7] J. J. O'Dwyer. *The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics*. 1973.
- [8] Y. Ségui. *Diélectriques - Courant de conduction*. Technique de l'Ingénieur, Article D 2301, 2000.
- [9] Sombel Diahm. *Étude du comportement sous haute température de matériaux polyimides en vue de la passivation de composants de puissance à semi-conducteur grand gap*. Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2007.
- [10] Duc Hoang Nguyen. *Étude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique*. Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 2005.
- [11] Jean-Philippe Manceau. *Étude du phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités Métal-Isolant-Métal*. Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.
- [12] A.K. Jonscher. The 'universal' dielectric response. iii. *Electrical Insulation Magazine, IEEE*, 6(4) :19–24, 1990.

- [13] T. E. Hartman, J. C. Blair, and R. Bauer. Electrical conduction through SiO films. *Journal of Applied Physics*, 37(6) :2468–2474, 1966.
- [14] R. Bartinikas and R. M. Eichhorn. *Engineering Dielectrics Vol II A-Electrical Properties of Solid Insulating Materials : Molecular structure and Electrical Behavior*. ASTM-STP 783, Philadelphia, 1983.
- [15] M. Maglione and R. Decourt. *Matériaux isolants solides - Caractéristiques électriques*. Technique de l'Ingénieur, Article K 722, 2010.
- [16] A. Beauger, J.M. Haussonne, and J.C. Niepce. *Condensateurs*. Technique de l'Ingénieur, Article E 1925, 2007.
- [17] Gilbert Fantozzi, Sophie Le Gallet, and Jean-Claude Nièpce. *Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique*. 2009.
- [18] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. 1983.
- [19] Bertrand Barbier. *Élaboration et caractérisation de condensateurs à base de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  à forte permittivité relative pour l'électronique de puissance*. Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2009.
- [20] M. A. Subramanian, Dong Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight. High dielectric constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 151(2) :323–325, 2000.
- [21] M.A. Subramaniana and A.W.Sleightb.  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  perovskites : high dielectric constants and valence degeneracy. *Solid State Sciences*, 4 :347–351, 2002.
- [22] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, and A. Loidl. Origin of apparent colossal dielectric constants. *Physical Review B*, 66 :052105, 2002.
- [23] B. Renner, P. Lunkenheimer, M. Schetter, A. Loidl, A. Reller, and S. G. Ebbinghaus. Dielectric behavior of copper tantalum oxide. *Journal of Applied Physics*, 96(8) :4400–4404, 2004.
- [24] Chen-Yang Shi, Yong-Mei Hao, and Zhong-Bo Hu. Microstructure and colossal dielectric behavior of  $\text{Ca}_2\text{TiMnO}_6$  ceramics. *Scripta Materialia*, 64(3) :272–275, 2011.

- [25] Jianjun Liu, Chun gang Duan, W. N. Mei, R. W. Smith, and J. R. Hardy. Dielectric properties and maxwell-wagner relaxation of compounds  $ACu_3Ti_4O_{12}$  ( $A=Ca, Bi_{2/3}, Y_{2/3}, La_{2/3}$ ). *Journal of Applied Physics*, 98(9) :093703, 2005.
- [26] J. Sebald, S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, S. Riegg, A. Reller, and A. Loidl. Dielectric constant of  $Pr_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$  colossal as in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ . *CORD Conference Proceedings*, 2009.
- [27] J. Sebald, S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus, S. Riegg, A. Reller, and A. Loidl. Colossal dielectric constants : A common phenomenon in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  related materials. *Solid State Communications*, 150 :857–860, 2010.
- [28] Sophie Guillemet-Fritsch, Zarel Valdez-Nava, Christophe Tenailleau, Thierry Lebey, Bernard Durand, and Jean-Yves Chane-Ching. Colossal permittivity in ultra-fine grain size  $BaTiO_{3-x}$  and  $Ba_{0.95}La_{0.05}TiO_{3-x}$  materials. *Advanced Materials*, 20(3) :551, 2008.
- [29] Zarel Valdez-Nava, Sorin Dinculescu, and Thierry Lebey. Non-symmetrical electric response in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  and  $La_{0.05}Ba_{0.95}TiO_{3-\delta}$ -sps materials. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(38) :385401, 2010.
- [30] I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik. High dielectric permittivity in  $AFe_{1/2}B_{1/2}O_3$  nonferroelectric perovskite ceramics ( $A=Ba, Sr, Ca$ ;  $B=Nb, Ta, Sb$ ). *Journal of Applied Physics*, 93(7) :4130–4136, 2003.
- [31] Shanming Ke, Haitao Huang, Huiqing Fan, H.L.W. Chan, and L.M. Zhou. Colossal dielectric response in barium iron niobate ceramics obtained by different precursors. *Ceramics International*, 34(4) :1059–1062, 2008.
- [32] Lei Li, Wei Zhang, Xiang Ming Chen, and Hai Yan Zhu. Dielectric properties of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ,  $B(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ , and  $Sr(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  giant permittivity ceramics at microwave frequencies. *Journal of Applied Physics*, 111(6) :064108–064108–4, 2012.
- [33] Sudipta Sarkar, Pradip Kumar Jana, and B. K. Chaudhuri. Origin of electrically heterogeneous microstructure in  $CuO$  from scanning tunneling spectroscopy study. *Applied Physics Letters*, 92(14) :142901, 2008.
- [34] Sudipta Sarkar, Pradip Kumar Jana, and B. K. Chaudhuri. Colossal internal barrier layer capacitance effect in polycrystalline copper (ii) oxide. *Applied Physics Letters*, 92(2), 2008.

- [35] Prasit Thongbai, Teerapon Yamwong, and Santi Maensiri. Electrical responses in high permittivity dielectric (Li, Fe)-doped NiO ceramics. *Applied Physics Letters*, 94(15) :152905, 2009.
- [36] S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, Z. Valdez, and S. Dinculescu. New materials and processes for the manufacturing of ceramics presenting colossal values of permittivity. In *Electronics Packaging Technology Conference, 2006. EPTC '06. 8th*, pages 553–559, 2006.
- [37] A P Ramirez, M A Subramanian, M Gardel, G Blumberg, D Li, T Vogt, and S M Shapiro. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. *Solid State Communications*, 115(5) :217–220, 2000.
- [38] Sung-Yoon Chung, Il-Doo Kim, and Suk-Joong L. Kang. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. *Nature Materials*, 3 :774–778, 2004.
- [39] M. A. Ramirez, P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo. Non-ohmic and dielectric properties of a  $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  polycrystalline system. *Applied Physics Letters*, 89(21) :212102, 2006.
- [40] V.P.B. Marques, A. Ries, A.Z. Simoes, M.A. Ramirez, J.A. Varela, and E. Longo. Evolution of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  varistor properties during heat treatment in vacuum. *Ceramics International*, 33(7) :1187–1190, 2007.
- [41] Yuan-Hua Lin, Jingnan Cai, Ming Li, Ce-Wen Nan, and Jinliang He. High dielectric and nonlinear electrical behaviors in  $\text{TiO}_2$ -rich  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Applied Physics Letters*, 88(17) :172902, 2006.
- [42] Shanming Ke, Haitao Huang, and Huiqing Fan. Relaxor behavior in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Applied Physics Letters*, 89(18) :182904, 2006.
- [43] Loic Marchin. *Optimisation de la synthèse de poudre par coprécipitation en vue d'obtenir des céramiques de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  à forte permittivité*. Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2007.
- [44] T.B. Adams, D.C. Sinclair, and A.R. West. Giant barrier layer capacitance effects in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Advanced Materials*, 14(18) :1321–1323, 2002.
- [45] B.A. Bender and M.J. Pan. The effect of processing on the giant dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Materials Science and Engineering B*, 117(3) :339–347, 2005.

- [46] Liang Fang, Mingrong Shen, and Wenwu Cao. Effects of postanneal conditions on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films prepared on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates. *Journal of Applied Physics*, 95(11) :6483–6485, 2004.
- [47] Loic Marchin, Sophie Guillemet-Fritsch, Bernard Durand, Andrey A. Levchenko, Alexandra Navrotsky, and Thierry Lebey. Grain growth-controlled giant permittivity in soft chemistry  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(2) :485–489, 2008.
- [48] Cheng. Bo, Lin. Yuan-Hua, Cai. Yuan Jingnan, Nan. Ce-Wen, and and Jinliang He Xiao. Dielectric and nonlinear electrical behaviors of La-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Journal of Applied Physics*, 106 :034111, 2009.
- [49] Sabar D. Hutagalung, Li Ying Ooi, and Zainal A. Ahmad. Improvement in dielectric properties of Zn-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  electroceramics prepared by modified mechanical alloying technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 476 :477–481, 2009.
- [50] Jingnan Cai, Yuan-Hua Lin, Bo Cheng, Ce-Wen Nan, Jinliang He, Yongjun Wu, and Xiangming Chen. Dielectric and nonlinear electrical behaviors observed in Mn-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic. *Applied Physics Letters*, 91(25) :252905, 2007.
- [51] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. *Science*, 293(5530) :673–676, 2001.
- [52] Akira Onodera, Masaki Takesada, Keiichi Kawatani, and Shogo Hiramatsu. Dielectric properties and phase transition in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  at high temperatures. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(9) :7753–7756, 2008.
- [53] Lixin He, J. B. Neaton, Morrel H. Cohen, David Vanderbilt, and C. C. Homes. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Physical Review B*, 65(21) :214112, 2002.
- [54] John T. S. Ivrin, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West. Electroceramics : Characterization by impedance spectroscopy. *Advanced Materials*, 3 :132–138, 1990.
- [55] Derek C. Sinclair, Timothy B. Adams, Finlay D. Morrison, and Anthony R. West.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  : One-step internal barrier layer capacitor. *Applied Physics Letters*, 80(12) :2153–2155, 2002.

- [56] V. Brizae, G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais, and F. Gervais. Grain size effects on the dielectric constant of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 129 :135–138, 2006.
- [57] Timothy B. Adams, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West. Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Physical Review B*, 73 :094124, 2006.
- [58] S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, M. Boulos, and B. Durand. Dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  based multiphased ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(7) :1245–1257, 2006.
- [59] Yuan-Hua Lin, Jingnan Cai, Ming Li, Ce-Wen Nan, and Jinliang He. Grain boundary behavior in varistor-capacitor  $\text{TiO}_2$ -rich  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Journal of Applied Physics*, 103(7) :074111, 2008.
- [60] Ming Li, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West. Extrinsic origins of the apparent relaxorlike behavior in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics at high temperatures : A cautionary tale. *Journal of Applied Physics*, 109(8) :084106, 2011.
- [61] J. Li, K. Cho, N. Wu, and A. Ignatiev. Correlation between dielectric properties and sintering temperatures of polycrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, 11(3) :534–541, jun 2004.
- [62] Tsang-Tse Fang and Hsu-Kai Shiau. Mechanism for developing the boundary barrier layers of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 87(11) :2072–2079, 2004.
- [63] Patrick Fiorenza, Raffaella Lo Nigro, Corrado Bongiorno, Vito Raineri, Matthew C. Ferarrelli, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West. Localized electrical characterization of the giant permittivity effect in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Applied Physics Letters*, 92(18) :182907, 2008.
- [64] Tsang-Tse Fang and C. P. Liu. Evidence of the internal domains for inducing the anomalously high dielectric constant of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Chemistry of Materials*, 17, :5167–5171, 2005.
- [65] S. G. Ebbinghaus P. Lunkenheimer, R. Fichtl and A. Loidl. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Physical Review B*, 70 :172102, 2004.
- [66] S.M.Sze. *Physic of semiconductor devices*. Jhon Wiley & Sons, 2nd edition, 1981.

- [67] Jing Yang, Mingrong Shen, and Liang Fang. The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic. *Materials Letters*, 59(29-30) :3990–3993, 2005.
- [68] Guochu Deng, Tomoaki Yamada, and Paul Muralt. Evidence for the existence of a metal-insulator-semiconductor junction at the electrode interfaces of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin film capacitors. *Applied Physics Letters*, 91(20) :202903, 2007.
- [69] Guochu Deng, Zhangbin He, and Paul Muralt. Physical aspects of colossal dielectric constant material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films. *Journal of Applied Physics*, 105(8) :084106, 2009.
- [70] Chun-Chieh Lin, Yi-Peng Chang, Chia-Cheng Ho, Yu-Shu Shen, and Bi-Shiou Chiou. Effect of top electrode materials on the nonvolatile resistive switching characteristics of CCTO films. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 47(3) :633–636, 2011.
- [71] Cheng Pengfei, Liu Hanchen, Song lixun, and Xiacai juan. Dielectric response of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  materials. In *Mechanic Automation and Control Engineering (MACE), 2011 Second International Conference on*, pages 7303–7306, 2011.
- [72] Desheng Fu, Hiroki Taniguchi, Tomoyasu Taniyama, Mitsuru Itoh, and Shin-ya Koshihara. Origin of giant dielectric response in nonferroelectric  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  : Inhomogeneous conduction nature probed by atomic force microscopy. *Chemistry of Materials*, 20(5) :1694–1698, 2008.
- [73] Sung-Yoon Chung. Comment on ? origin of giant dielectric response in nonferroelectric  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  : Inhomogeneous conduction nature probed by atomic force microscopy. *Chemistry of Materials*, 20(19) :6284–6285, 2008.
- [74] Matthew C. Ferrarelli, Derek C. Sinclair, Anthony R. West, Hanna A. Dabkowska, Antoni Dabkowski, and Graeme M. Luke. Comment on the origin(s) of the giant permittivity effect in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  single crystals and ceramics. *J. Mater. Chem.*, 19 :5916–5919, 2009.
- [75] Z. Valdez-Nava, S. Guillemet-Fritsch, Ch. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, and J. Chane-Ching. Colossal dielectric permittivity of  $\text{BaTiO}_3$ -based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering. *Journal of Electroceramics*, 22 :238–244, 2009.
- [76] Seymen Aygun, Xiaoli Tan, Jon-Paul Maria, and David Cann. Effects of processing conditions on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Journal of Electroceramics*, 15 :203–208, 2005.

- [77] M. Maglione and M. A. Subramanian. Dielectric and polarization experiments in high loss dielectrics : A word of caution. *Applied Physics Letters*, 93(3) :032902, 2008.
- [78] Madona Boulos. *Élaboration de poudres de titanates par chimie douce, caractérisation, mise en forme de céramique et de couches, et propriétés électriques. Application aux matériaux à très fortes valeurs de permittivité*. Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2005.
- [79] A.A. Felix, M.O. Orlandi, and J.A. Varela. Schottky-type grain boundaries in ccto ceramics. *Solid State Communications*, 151(19) :1377 – 1381, 2011.
- [80] Guo-Ling Li, Zhen Yin, and Ming-Sheng Zhang. Study on optical and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by first-principles calculation. *Materials Science and Engineering : B*, 150(3) :163–167, 2008.
- [81] Laijun Liu, Liang Fang, Yanmin Huang, Yunhua Li, Danping Shi, Shaoying Zheng, Shuangshuang Wu, and Changzheng Hu. Dielectric and nonlinear current-voltage characteristics of rare-earth doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Journal of Applied Physics*, 110(9) :094101, 2011.
- [82] A.P. Litvinchuk, C.L. Chen, N. Kolev, V.G. Hadjiev V.N. Popov, M.N. Iliev, R.P. Bontchev, and A.J. Jacobson. Optical properties of high-dielectric-constant  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  films. *Physica Status Solidi (a)*, 195 :453–458, 2003.
- [83] Laijun Liu, Huiqing Fan, Pinyang Fang, and Xiuli Chen. Sol-gel derived  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics : Synthesis, characterization and electrical properties. *Materials Research Bulletin*, 43(7) :1800–1807, 2008.
- [84] C. Cheballah, Z. Valdez-Nava, L. Laudebat, T. Lebey, P. Bidan, S. Diahham, and S. Guillemet-Fritsch. Dielectric properties of colossal permittivity materials : An update. In *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2011 Annual Report Conference on*, pages 706–709, 2011.
- [85] Sung-Yoon Chung, Jin-Hoon Choi, and Jong-Kwan Choi. Tunable current-voltage characteristics in polycrystalline calcium copper titanate. *Applied Physics Letters*, 91(9) :091912, 2007.
- [86] B. Shri Prakash and K.B.R. Varma. Influence of sintering conditions and doping on the dielectric relaxation originating from the surface layer effects in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(4) :490–502, 2007.



- [87] G. Williams and D. K. Thomas. *Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials*, Novocontrol. 1998.
- [88] C. Menguy. *Mesure des caractéristiques des matériaux solides*. Technique de l'Ingénieur, Article D 2310, 1997.
- [89] Novocontrol Technologies. *Alpha-A High resolution Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System*, 2007.
- [90] J. Kulawik, D. Szwagierczak, and B. Synkiewicz. Multilayer ceramic capacitors with  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  dielectric. In *Applications of Ferroelectrics held jointly with 2012 European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and 2012 International Symp Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF/ECAPD/PFM)*, pages 1–4, 2012.
- [91] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong, and C. L. Wang. Microstructure and electrical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Journal of Applied Physics*, 99(8) :084106, 2006.
- [92] Jianjun Liu, Yucheng Sui, Chun-gang Duan, Wai-Ning Mei, Robert W. Smith, and John R. Hardy.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  : Low-temperature synthesis by pyrolysis of an organic solution. *Chemistry of Materials*, 18(16) :3878–3882, 2006.
- [93] Loic Marchin, Sophie Guillemet-Fritsch, and Bernard Durand. Soft chemistry synthesis of the perovskite  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Progress in Solid State Chemistry*, 36(1-2) :151–155, 2008.
- [94] B. Barbier, C. Combettes, S. Guillemet-Fritsch, T. Chartier, F. Rossignol, A. Rumeau, T. Lebey, and E. Dutarde.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics from co-precipitation method : Dielectric properties of pellets and thick films. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(4) :731–735, 2009.
- [95] Jutapol Jumpatam, Prasit Thongbai, Boonsong Kongsook, Teerapon Yamwong, and Santi Maensiri. High permittivity, low dielectric loss, and high electrostatic potential barrier in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Materials Letters*, 76(0) :40–42, 2012.
- [96] R. Ranjith Asish K. Kundu M. Filippi, B. Kundys and W. Prellier. Interfacial contribution to the dielectric response in semiconducting  $\text{LaBiMn}_{4/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_6$ . *Applied Physics Letters*, 92 :212905, 2008.
- [97] Axel Rumeau. *Modélisation comportementale en génie électrique sous représentation diffusive : Méthodes et Applications*. Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2009.

- [98] C. B. Sawyer and C. H. Tower. Rochelle salt as a dielectric. *Physical Review*, 35 :269, 1930.
- [99] Yannis Tsividis. *Operation and Modeling of the MOS Transistor, Second Edition*. Thomas Casson, 1999.
- [100] E.H. Nicollian and J.R. Brews. *MOS Physics and Technology*. 1982.



**AUTEUR :** Chafé CHEBALLAH  
**DIRECTEUR DE THÈSE :** Zarel VALDEZ NAVA  
**CO-DIRECTEUR DE THÈSE :** Lionel LAUDEBAT  
**LIEU ET DATE DE SOUTENANCE :** Toulouse- le 13 décembre 2012  
**DISCIPLINE ADMINISTRATIVE :** Génie Électrique

---

**TITRE :** *Étude des mécanismes physiques à l'origine de la permittivité colossale observée dans certaines céramiques.*

**RÉSUMÉ :** Ces dernières années, des matériaux céramiques présentant une permittivité relative colossale ont été découverts. Les premiers travaux de recherche ont montré qu'une forte corrélation existe entre les propriétés électriques et la structure de ces matériaux. Ainsi, plusieurs types de caractérisations électriques ont été entrepris. La mesure par spectroscopie d'impédance est, de loin, la plus utilisée ; elle a permis à partir d'une modélisation par des circuits électriques équivalents d'avancer quelques hypothèses sur une polarisation interfaciale. Jusqu'à présent, ces interprétations sont toujours sujet à discussion et aucun modèle ne tient en compte toutes les propriétés connues pour ces matériaux, plus particulièrement, une réponse directionnelle (non symétrique) par rapport au champ électrique. L'enjeu de ce travail est de savoir s'il y a une relation entre toutes les caractéristiques de ces matériaux et d'avoir une explication par des mécanismes physiques les plus simples possibles de l'origine de la permittivité colossale.

Des travaux antérieurs ont montré l'importance des effets d'interfaces dans ces matériaux à permittivité colossale, qu'ils soient associés à leurs contacts avec les électrodes métalliques, ou bien à une non homogénéité électrique entre les grains et les joints de grains qui les constituent. Afin de comprendre quelles sont les interfaces qui contrôlent les comportements de ces matériaux, et spécialement leur réponse non symétrique, un panel de caractérisations électriques ont été effectuées ; aussi bien à l'échelle macroscopique (pastille du matériau métallisé) qu'à un niveau local de grains et joints de grains individuels ; avec un soin particulier à la qualité des mesures (conditions, reproductibilité...etc). Les résultats de ce panel élargi de caractérisations sont analysés et confrontés aux modèles existants dans la littérature afin d'améliorer ou de proposer un nouveau modèle qui décrit le plus complètement possible ce type de matériaux. Les caractérisations électriques du CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) ont montré des propriétés différentes de celles des matériaux diélectriques classiques, notamment la non-symétrie et la « faible résistivité » qui mènent à reconsidérer la nature diélectrique de ce type de matériaux. Une caractérisation capacité-tension (C-V) utilisé habituellement pour caractériser les matériaux semi-conducteurs a révélé une structure de type Métal/Isolant/Semi-conducteur au contact matériau/électrodes. Une telle structure arrive à corrélérer les différents comportements électriques du matériau et à expliquer l'origine de la permittivité colossale apparente observée dans ces matériaux.

**Mots-Clés :** permittivité colossale, caractérisations électriques, condensateurs, modélisation, céramiques,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , spectroscopie diélectrique.

---

**TITLE :** Study of physical mechanisms responsible for colossal dielectric permittivity observed in some ceramics.

**ABSTRACT:** In recent years, ceramic materials presenting a colossal relative permittivity have been largely studied. The first research works showed that a strong correlation exists between the electric properties and the structure of these materials. Impedance spectroscopy measurement is, by far, the most used one; it allowed from a modeling by electrical equivalent circuits to advance some hypotheses on an interfacial polarization. Until now, these interpretations are subject to discussion and no model takes into account all the known properties of these materials; particularly, the directional response (non-symmetrical) in regard of the applied electrical field is still unexplained. The aim of this work is to know if there is a relation between all the characteristics of these materials to the microstructure, in order to understand the underlying physical mechanisms responsible of the observed colossal permittivity.

Previous works showed the importance of interfaces effects on these colossal permittivity materials; even they are associated to their contacts with the metallic electrodes, or to an electrical heterogeneity of their microstructure composed of grains and grain boundaries. To understand which interfaces control the behavior of these materials, and specially their non-symmetrical response, a panel of electrical characterizations were made; both at the macroscopic scale (pellet of the metalized material) as at a local level of individual grains and grain boundaries; with a particular care in the quality of the measurements (conditions, reproducibility ...etc.). Results of this widened panel of characterizations are analyzed and confronted to the existing models in order to amend the model that describes this type of materials. The electrical characterizations of the  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) showed properties different from those of classical dielectric materials, in particular the non-symmetry and a "low resistivity" which lead to better define the scope where the material can be considered as a dielectric. A capacitance-voltage (C-V) characterization usually used to evaluate semiconductor materials revealed a Metal/ Insulator/ Semiconductor structure at the material/electrode contact. Such a structure is proposed to explain some of the electric behavior of this material particularly the non-symmetrical response observed in these colossal dielectric constant materials.

**Keywords :** colossal permittivity, electrical characterizations, capacitors, modelization, ceramics,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , dielectric spectroscopy.

---