HAL
open science

Préparation et propriétés diélectriques du Ba0,90Sr0,10TiO3 dopé au manganèse

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

To cite this version:

Caroline Borderon, Raphaël Renoud, Dominique Averty, Raynald Seveno, Hartmut Wolfgang Gundel. Préparation et propriétés diélectriques du Ba0,90Sr0,10TiO3 dopé au manganèse. MATERIAUX 2010, Oct 2010, Nantes, France. pp.1-5. hal-00991536

HAL Id: hal-00991536

https://hal.science/hal-00991536v1

Submitted on 3 Dec 2014

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

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

Préparation et propriétés diélectriques du $Ba_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$ dopé au manganèse

Caroline BORDERON, Raphaël RENOUD, Dominique AVERTY, Raynald SEVENO, Hartmut W. GUNDEL

Institut de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nantes Atlantique, E.A. 1770, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44322, Nantes, France
caroline.borderon@univ-nantes.fr

RESUME:

Dans le cadre de cette étude, des couches minces de $Ba_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$ dopées au manganèse ont été réalisées par un procédé sol-gel modifié basé sur des précurseurs alkoxydes. La cristallinité et la morphologie des films ont été étudiées montrant que le manganèse ne modifie pas significativement les propriétés structurales du matériau. Les cycles d'hystérésis à 50 Hz ont été mesurés et un cycle saturé présentant les meilleures propriétés a été obtenu pour un dopage à 3 %. La permittivité et les pertes diélectriques (tan δ) sont mesurées à 1 MHz en fonction d'un champ continu permettant ainsi d'estimer l'accordabilité et la figure de mérite (*F.O.M.*) de chaque échantillon. Un dopage au manganèse de 3 % molaire semble finalement offrir le meilleur compromis entre accordabilité et pertes diélectriques.

MOTS-CLES : BST - dopage – défauts – permittivité diélectrique – films minces.

Introduction

Le $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ est un composé mixte de $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$ .Il est actuellement très étudié car sa température de Curie dépend de la proportion en baryum et en strontium dans le matériau ce qui permet de travailler dans la phase ferroélectrique ou paraélectrique à température ambiante [1, 2]. La permittivité diélectrique de ce matériau possède une variation non linéaire en fonction du champ électrique appliqué. Cette propriété offre alors l'opportunité de réaliser un contrôle électrique de dispositifs hyperfréquences et d'obtenir, par exemple, des déphaseurs accordables [3]. Pour ce type d'applications, il est cependant nécessaire d'avoir une grande variation de la permittivité en fonction du champ appliqué ainsi que des pertes diélectriques faibles (tan $\delta < 10^{-2}$).

Les propriétés diélectriques sont très sensibles à la qualité de la structure du matériau et aux défauts présents. Dans les matériaux ferroélectriques, les lacunes d'oxygène sont les défauts prépondérants et participent aux pertes par conduction en libérant des électrons libres et en générant des liaisons pendantes dans la structure du matériau [4, 5]. Pour limiter ces pertes, il est cependant possible d'effectuer un dopage par substitution en remplaçant un des ions de la maille en très faible proportion par un autre ion de valence différente. Dans le cas des lacunes d'oxygènes, un ion accepteur d'électrons tel que Cr^{2+} [6], Mn^{2+} [7], Fe^{2+} [7] ou Bi^{3+}[8] est employé.

Dans cette étude, des couches minces de $Ba_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$ (BST) dopées au manganèse (Mg^{2+}) sont réalisées par voie chimique (CSD) sur un substrat d'inox. Le manganèse agit comme accepteur d'électrons en se substituant aux ions titane et permet de compenser les électrons libérés par les lacunes d'oxygène. Le taux de dopants à insérer dépend ainsi de la densité de défauts dans le matériau. Des dopages du BST avec des taux de manganèse allant de 0% à 5% sont réalisés afin de trouver les proportions adéquates en mesurant la permittivité et les pertes diélectriques à 1 MHz en fonction d'un champ électrique. Un compromis entre permittivité et accordabilité élevées d'une part et faibles pertes d'autre part est recherché.

Procédure expérimentale

Les couches minces de $Ba_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$ sont réalisées par un procédé sol-gel modifié utilisant un précurseur alkoxyde. L'acétate de barium $Ba(OOCCH_3)_2$ est mélangé à l'acétate de strontium $Sr(OOCCH_3)_2$ dans les proportions appropriées afin d'obtenir un rapport Ba/Sr de 90/10. L'acétate de manganèse $Mn(OOCCH_3)_2$ est ajouté afin d'obtenir des couches minces de BST dopées à 0, 1, 2, 3 et 5 %. Le mélange de poudre obtenu est ensuite dissout dans de l'eau distillé et de l'acide anhydrique ; la solution est chauffée à 100 °C jusqu'à dissolution complète de la poudre. La solution est ensuite refroidie à température ambiante

avant d'ajouter le n-propoxyde de titane $Ti(C_3H_7O)_4$. Afin de conserver la mobilité des atomes et réduire significativement l'apparition de craquelure dans le film [9], de l'éthylene glycol $HO-CH_2-CH_2-OH$ est ajouté à la solution. Ce composé permet aussi de stabiliser la solution et d'en empêcher sa précipitation [10]. Les solutions de BST dopé sont ensuite filtrées et leur viscosité est ajustée à 2,6 mPa s.
Chaque solution est déposée par spin-coating à 4000 tours par minute pendant 20 secondes et les échantillons sont ensuite recuits 15 minutes dans un four ouvert préchauffé à 750°C. Un procédé de recuit en une étape est ici préféré afin d'obtenir une taille de grain plus élevée [11] qui permet d'obtenir une permittivité plus grande pour le matériau [12, 13]. Un dépôt multiple est réalisé pour obtenir des couches minces de BST plus épaisses. Pour cette étude, l'épaisseur des échantillons est d'environ 650 nm pour 10 couches déposées.

Les échantillons sont caractérisés (surface et épaisseur des films) par microscope électronique à balayage (MEB) (*Jeol 7600*) et la cristallinité des couches est déterminée par diffraction X (*Siemens D5000*) avec la raie K_α du cuivre. Des électrodes circulaires d'aluminium de 0,3 mm de diamètre sont obtenues par photolithogravure chimique dans le but d'obtenir un condensateur plan (structure Métal-Ferroélectrique-Métal). La polarisation à 50 Hz en fonction du champ électrique appliqué (cycle *P-E*) est obtenue à partir d'un circuit Sawyer-Tower classique. La capacité et les pertes diélectriques (tan δ) à 1 MHz sont mesurées à partir d'un impédance-mètre *HP 4275A*. La constante diélectrique de chaque échantillon est calculée à partir de la capacité mesurée. Afin d'évaluer l'accordabilité diélectrique des échantillons, la définition classique [14]

$$n_r = \frac{\varepsilon_r(0) - \varepsilon_r(E)}{\varepsilon_r(0)} \times 100 \qquad (1)$$

est utilisée avec $\varepsilon_r(0)$ et $\varepsilon_r(E)$ les permittivités sans et avec un champ électrique continu appliqué E. Pour prendre aussi en compte les pertes diélectriques, une figure de mérite est définie [14]

$$F.O.M. = \frac{n_r}{100 \times \tan\delta(0)} \qquad (2)$$

où tan $\delta(0)$ représente les pertes diélectriques sans champ appliqué.

Résultats et discussion

Les spectres de diffraction X des couches minces de $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ dopées de 0 à 5 % molaire sont représentés sur la figure 1. Les pics (100), (110), (111), (200) and (211) correspondent à la structure pérovskite du BST sont visibles pour tous les films. Tous les échantillons de $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ possèdent une structure non-texturé et polycrystalline sans orientation préférentielle. Il n'y a ni pics parasite ni phase secondaire visible sur les diagrammes. Les échantillons dopés à 3 et 5 % présentent des pics de plus faible intensité que les autres films montrant que ces films sont moins cristallisés dans la phase pérovskite due à un dopage trop important. Les autres échantillons présentent des diagrammes de diffractions X similaires sans changement d'intensité des pics en fonction du dopage.

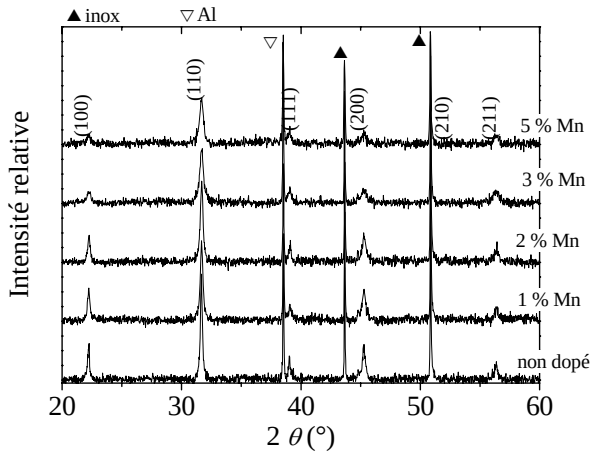
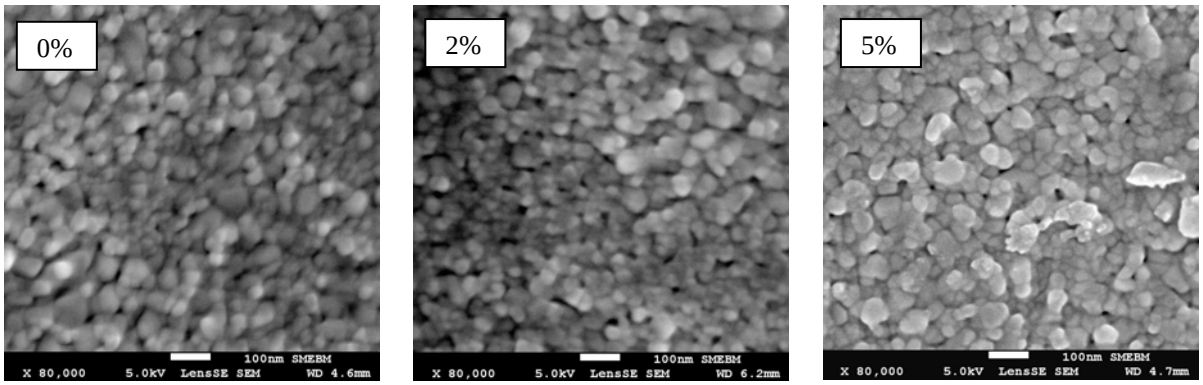


Figure 1. Spectre de diffraction X des couches minces de $Ba_{0,80}Sr_{0,20}TiO_3$ pour des taux de dopants allant de 0 à 5 % molaire.

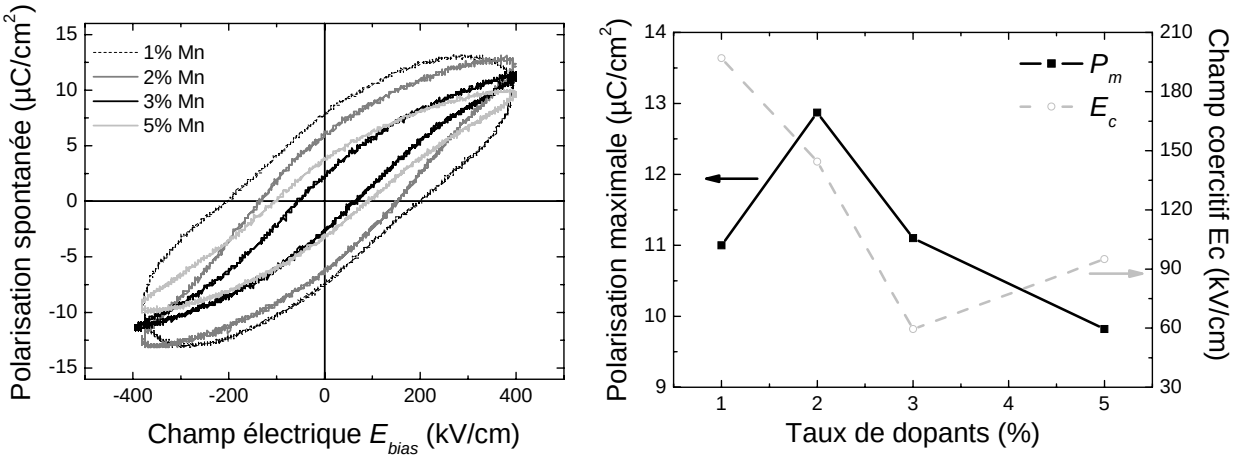
Les photographies MEB de surface des échantillons de $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ sont représentées sur la figure 2. Tous les films présentent une structure homogène et aucune craquelure n'est observée. Chaque échantillon possède une microstructure granulaire dense et uniforme et aucune évolution de la taille de grains avec le taux de dopant n'est constatée.



(a) (b) (c)

Figure 2. Surface observées par MEB des films de $Ba_{0.80}Sr_{0.20}TiO_3$ déposés sur substrats d'inox et dopés à (a) 0 %, (b) 2 %, et (c) 5%.

La figure 3 a montre les cycles d'hytstérésis *P-E* à 400 kV/cm pour le BST dopé de 1 à 5 %. Le film de BST non dopé (non représenté ici) ne présente pas de cycle d'hystérésis prononcé du à un courant de fuite trop important. Le cycle d'hystérésis du BST dopé à 1 % est aussi peu visible ce qui montre qu'un dopage de 1 % au manganèse n'est pas suffisant pour compenser les lacunes d'oxygène dans le matériau. A 2 % de dopant, la polarisation rémanente est maximale et de l'ordre de 5,8 µC/cm². Le cycle d'hystérésis n'est cependant pas saturé et le champ coercitif reste élevé (E_c = 142 kV/cm) (Figure 3 b) montrant que toutes les pertes dans le matériau n'ont pas été compensées. A 3%, on observe un cycle saturé avec une polarisation rémanente plus faible (P_r = 2,3 µC/cm²) et un champ coercitif de 55 kV/cm. Une baisse de la polarisation maximale (Figure 3 b) montre ici que le dopage affecte les propriétés ferroélectriques du matériau. Le cycle *P-E* obtenu est cependant similaire à ceux observés dans la littérature sur substrat de silicium [15, 16]. Pour des dopages plus importants, le cycle d'hystérésis possède une polarisation plus faible mais un champ coercitif plus élevé montrant que le dopage rajoute des défauts supplémentaires dans le matériau. Pour un dopage au manganèse de 5 % molaire, on obtient une polarisation rémanente de 3,7 µC/cm² pour un champ coercitif de 100 kV/cm.

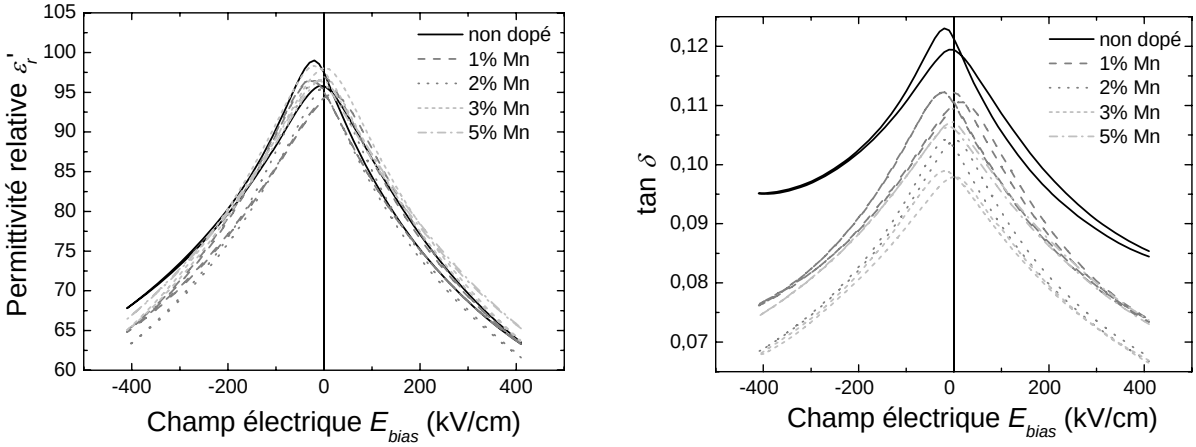


(a) (b)

Figure 3. Evolution de (a) la polarisation en fonction d'un champ électrique appliqué et (b) de la polarisation maximale et du champ coercitif de couches minces de $Ba_{0.80}Sr_{0.20}TiO_3$ dopées de 0 à 5 % en manganèse.

Les propriétés diélectriques à 1 MHz des couches minces de BST en fonction d'un champ électrique continu sont représentées sur la figure 4. Un cycle papillon typique des matériaux ferroélectrique est observé pour tous les films. Pour les échantillons les plus dopés, on remarque cependant que le cycle est moins marqué. Le dopage ne semble, par contre, pas affecté de façon significative la valeur de la permittivité (Figure 4 a). En ce qui concerne les pertes (Figure 4 b), on observe des pertes maximales pour l'échantillon

non dopé et ces pertes diminuent lorsque l'on dope le matériau de 1 à 3 %. Pour l'échantillon dopé à 5 % on remarque une hausse des pertes montrant ainsi que le matériau est trop dopé. Le manganèse en excès en comparaison avec les lacunes d'oxygène rajoute alors des défauts dans le matériau et augmente les pertes.

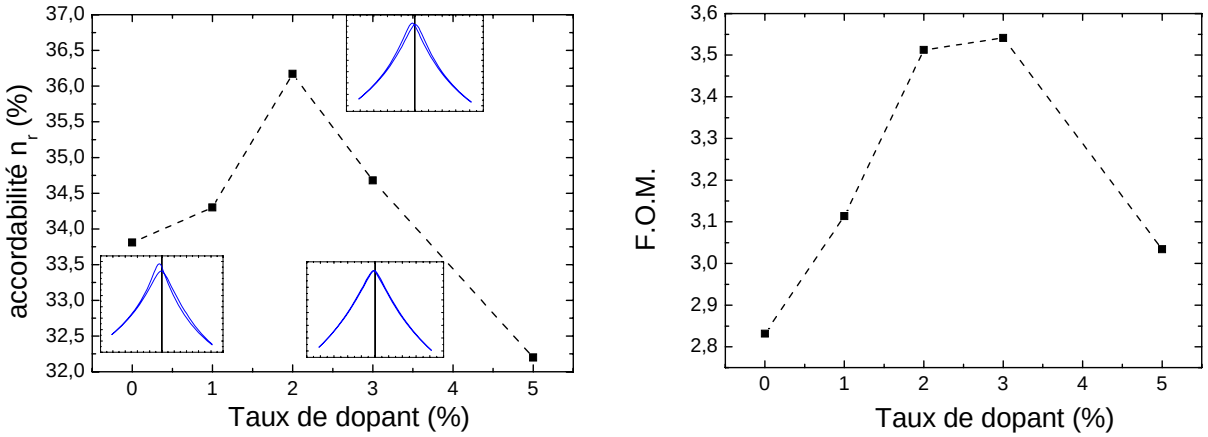


(a) (b)

Figure 4. Variation de(a) la permittivité relative et (b) des pertes diélectriques en fonction d'un champ électrique continu appliqué de couches minces de $Ba_{0.80}Sr_{0.20}TiO_3$ dopées de 0 à 5 % molaire en manganèse.

Afin d'évaluer quel type de dopage est le plus avantageux pour les applications, l'accordabilité des échantillons est ensuite évaluée ainsi que leur *F.O.M.* (Figure 5). L'accordabilité la plus élevée est obtenue pour un dopage au manganèse de 2 % avec une accordabilité de 36,2 % à 400 kV/cm (Figure 5 a). Cette valeur est comparable à celle obtenue pour des couches minces de BST déposés sur silicium [8, 10, 17]. L'accordabilité diminue ensuite en fonction du taux de dopant montrant que l'apport en dopant est trop élevé. Cette évolution est similaire à celle de la polarisation maximale (Figure 3 b) et montre que plus la polarisation est petite et plus l'accordabilité est faible.

L'échantillon dopé à 2 % possède l'accordabilité la plus élevée mais des pertes plus importantes que l'échantillon dopé à 3 %. En calculant la figure de mérite (équation (2)), il est possible de connaître quel type d'échantillon présente le meilleur compromis entre accordabilité et pertes. Pour tous les échantillons, la *F.O.M.* varie de 2,85 à 3,57 (Figure 5 b) et est maximale pour l'échantillon dopé à 3 %. Pour ce type d'échantillon, les défauts ont été compensés et les pertes sont minimales malgré une accordabilité proche de la valeur maximale obtenue sur le BST dopé à 2 %. Un dopage à 3 % semble donner le meilleur compromis entre accordabilité et pertes diélectriques.



(a) (b)

Figure 5. Variation de(a) l'accordabilité et (b) de la figure de mérite en fonction du taux de dopants des couches minces de $Ba_{0.80}Sr_{0.20}TiO_3$.

Conclusion

Les matériaux ferroélectriques sont très utilisés pour leur permittivité diélectriques élevée et accordable en tension. Dans ce type d'oxyde, il existe cependant des défauts tels que les lacunes d'oxygène responsables de pertes diélectriques élevées. Pour ne pas avoir de pertes diélectriques trop élevées, il est possible de dopé le matériau avec un accepteur d'électrons. En dopant le BST par du manganèse, nous avons pu constater que le manganèse ne jouait pas sur la morphologie des couches étudiées mais qu'il permettait de limiter les pertes dans le matériau. Pour un dopage à 3 %, un cycle d'hystérésis saturé a ainsi été obtenu pour un dopage à 3 % avec une polarisation rémanente de 2,3 µC/cm² et un champ coercitif de 55 kV/cm, valeurs proches de celles obtenues pour le BST élaboré sur silicium. En mesurant la permittivité en fonction d'un champ électrique continu, nous avons pu constater que l'accordabilité n'était pas maximale pour le dopage à 3 % mais qu'il présentait cependant la meilleure figure de mérite. Le dopage au manganèse est donc efficace pour guérir les défauts présents dans le BST

Références

[1] Lahiry, S. and A. Mansingh, *Sol-gel derived BaxSr1-xTiO3 films for microwave applications,* Ferroelectrics, **329**, 39-42,2005.

[2] Baumert, B.A., et al., *Characterization of sputtered barium strontium titanate and strontium titanate-thin films,* Journal of Applied Physics, **82**(5), 2558-66,1997.

[3] Tombak, A., et al., *Voltage-controlled RF filters employing thin-film barium-strontium-titanate tunable capacitors,* IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, **51**(2), 462 - 467,2003.

[4] Choi, G.M., H.L. Tuller, and D. Goldschmidt, *Electronic-transport behavior in single-crystalline Ba0.03Sr0.97TiO3,* Physical Review B (Condensed Matter), **34**(10), 6972-6979,1986.

[5] Chiu, M.-C., Y.-C. Lee, and F.-S. Shieu, *Effect of MgO dopant on the microstructure and dielectric properties of rf-sputtered Ba0.5Sr0.5TiO3 thin films,* Journal of the Electrochemical Society, **152**(11), 194-201,2005.

[6] Kim, J.K., et al., *Improved ferroelectric properties of Cr-doped Ba0.7Sr0.3TiO3 thin films prepared by wet chemical deposition,* Materials Letters, **60**(19), 2322-2325,2006.

[7] Hofman, W., S. Hoffmann, and R. Waser, *Dopant influence on dielectric losses, leakage behaviour, and resistance degradation of SrTiO3 thin films,* Thin Solid Films, **305**(1-2), 66-73,1997.

[8] Kyoung-Tae, K. and K. Chang-Il, *Structure and dielectric properties of Bi-doped Ba0.6Sr0.4TiO3 thin films fabricated by sol-gel method,* Microelectronic Engineering, **66**, 835-841,2003.

[9] Giridharan, N.V., S. Madeswaran, and R. Jayavel, *Structural, morphology and electrical studies on ferroelectric bismuth titanate thin films prepared by sol-gel technique,* Journal of Crystal Growth, **237-239**(1), 468-472,2002.

[10] Tian, H.-Y., et al., *Synthesis and dielectric characteristic of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films-based strontium-barium alkoxides derivatives,* Materials Chemistry and Physics, **69**(1-3), 166-71,2001.

[11] Schwartz, R.W., T. Schneller, and R. Waser, *Chemical solution deposition of electronic oxide films,* Comptes Rendus Chimie **7**(5), 433-461,2004.

[12] Hoffmann, S. and R. Waser, *Control of the morphology of CSD-prepared $(Ba,Sr)TiO_3$ thin films,* Journal of the European Ceramic Society, **19**(5-6), 1339-1343,1999.

[13] Hasenkox, U., S. Hoffmann, and R. Waser, *Influence of precursor chemistry on the formation of $MTiO_3$ (M=Ba, Sr) ceramic thin films,* Journal of Sol-Gel Science and Technology, **12**(2), 67-79,1998.

[14] Al-Shareef, H.N., et al., *Tunability and calculation of the dielectric constant of capacitor structures with interdigital electrodes,* Journal of Electroceramics, **1**(2), 145-153,1997.

[15] Cheng, J.-G., et al., *Ferroelectricity in sol-gel derived $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ thin films using a highly diluted precursor solution,* Applied Physics Letters, **75**(14), 2132-4,1999.

[16] Zhang, T.J., H. Ni, and W. Wang, *Preparation and characterization of epitaxial-grown Ba0.65Sr0.35TiO3 thin films by the sol-gel process on Pt/MgO substrates,* Journal of Materials Synthesis and Processing, **10**(1), 17-21,2002.

[17] Kyoung-Tae, K. and K. Chang-Il, *The effect of Cr doping on the microstructural and dielectric properties of (Ba0.6Sr0.4)TiO3 thin films,* Thin Solid Films, **472**(1-2), 26-30,2005.