



**HAL**  
open science

# Caractérisation du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ en C(V) pour l'amélioration du modèle et de la compréhension de son comportement

Chafé Cheballah, Zarel Valdez Nava, Lionel Laudebat, Thierry Lebey

## ► To cite this version:

Chafé Cheballah, Zarel Valdez Nava, Lionel Laudebat, Thierry Lebey. Caractérisation du  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  en C(V) pour l'amélioration du modèle et de la compréhension de son comportement. Symposium de Génie Électrique 2014, Jul 2014, Cachan, France. hal-01065264

**HAL Id: hal-01065264**

**<https://hal.science/hal-01065264>**

Submitted on 18 Sep 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.

# Caractérisation du $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ en C(V) pour l'amélioration du modèle et de la compréhension de son comportement

Chafé CHEBALLAH<sup>1</sup>, Zarel VALDEZ-NAVA<sup>1,2</sup>, Lionel LAUDEBAT<sup>1,3</sup>, Thierry LEBEY<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Université de Toulouse; UPS, INPT; LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie); 118 route de Narbonne, F- 31062 Toulouse Cedex 9, France. <sup>2</sup> CNRS; LAPLACE; F-31062 Toulouse, France. <sup>3</sup> Centre Universitaire Jean-François Champollion ; Place de Verdun 81012 Albi Cedex, France.

**Résumé – Depuis l'observation d'une très forte constante diélectrique sur la céramique  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  au début des années 2000, de nombreux travaux ont été effectués pour comprendre l'origine physique de ce phénomène. Les différentes techniques de caractérisations électriques déjà utilisées ont conduit à proposer notamment qu'une polarisation interfaciale existerait dans la microstructure de ce matériau métallisé. Dans cet article, la mesure capacité-tension (C-V), couramment utilisée plutôt dans le domaine des semi-conducteurs a été exploitée pour caractériser nos échantillons. Les résultats des mesures ont montré que l'allure de la réponse peut s'apparenter au comportement d'une double structure Métal-Isolant-Semi-conducteur (MIS). Une comparaison des résultats expérimentaux avec une simulation numérique d'un ce modèle double MIS a montré une bonne adéquation ; tant en basses qu'en hautes fréquences. De plus, ce modèle permet de donner des éléments sur le comportement électrique non symétrique du matériau, une propriété qui n'est pas prise en compte par les modèles existants.**

**Mots-clés – Permittivité colossale, C-V, modélisation, caractérisations électriques, condensateurs, céramiques,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .**

## 1. Introduction

Depuis la découverte d'une permittivité diélectrique colossale dans la céramique CCTO [1], les matériaux qui présentent cette propriété continuent de susciter beaucoup d'attention ; une permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ) supérieur à  $10^5$  reste constante sur une large gamme de température sans transition ferroélectrique ou transformation de phase en dessous de 732K [2]. Ces caractéristiques rendent ces matériaux très attractifs pour la miniaturisation des condensateurs en microélectronique. Malgré d'intensifs travaux [3],[4],[5] pour comprendre les origines physiques de cette forte permittivité de ces cramiques, qu'elles soient sous formes poly-cristallines, monocristallines, ou dans des couches fines ou épaisses, le rôle exact de la composition chimique et de leur microstructure par rapport à leurs propriétés électriques du CCTO reste toujours sujet à discussion.

Après des résultats non concluants incriminant une polarisation intrinsèque de la structure cristalline [2], une origine extrinsèque a été proposée, dont les interfaces seraient un paramètre clef dans le mécanisme de polarisation. Ces interfaces sont associées pour la première fois au contact du matériau avec les électrodes ; où le travail de sortie du métal modifie la réponse diélectrique de la structure [6]. En assumant cette hypothèse, Deng et al. [7] ont observé une modification de la caractéristique courant-tension (I-V) après un traitement de surface de l'échantillon ; ou bien en faisant des mesures de capacité-tension qui ont montré deux types de contacts avec une couche mince de CCTO, un contact Métal-Isolant-Semi-conducteur (MIS), et un contact Métal-Semi-conducteur (MS). D'un autre côté, la caractérisation des matériaux poly-cristallins à CDC au moyen d'une spectroscopie d'impédance large bande permet de poser une autre hypothèse, avec une hétérogénéité électrique entre des grains semi-conducteurs et des joints de grains isolants [8]. Ainsi, des barrières internes sont formées par les joints de grains. Récemment, une controverse est apparue lorsque Fu et al. [9] ont montré par des mesures avec le microscope à force atomique le caractère semi-conducteur des joints de grains et la présence de zones isolantes dans des grains semi-conducteurs. Plus récemment, des études complémentaires de ces matériaux ont montré une réponse non symétrique par rapport à la direction du champ électrique appliqué [10], un comportement qui n'ai pas pris en compte par les modèles couramment présentés dans la littérature. Dans ce travail, les différentes propriétés connues pour ces matériaux sont présentées, puis en exploitant une technique de caractérisation couramment utilisée pour les matériaux semi-conducteurs ; la nature électrique des pastilles

cette céramique CCTO métallisé a été étudiée. Un modèle d'une double structure de type MIS est proposé, puis validé par comparaison avec les résultats de simulation et ce dans toute la bande de fréquence de l'étude.

## 2. Caractéristiques du CCTO

Les premières observations de propriétés diélectriques exceptionnelles avec des valeurs de permittivité relatives dites « colossales » sur des céramique pérovskites de formules  $ACu_3Ti_4O_{12}$  et  $CaCu_3Ti_4FeO_{12}$  (avec A un cation trivalent ou Bi) ont été faites dans les années 2000 [1]. Parmi les 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 de mise en œuvre, il est de loin, le plus étudié (la mise en œuvre sera développée dans la version final).

### 2.1 En fonction de la température et de la fréquence

Avec les matériaux diélectriques utilisés dans l'industrie comme le titanate de baryum dopé ( $BaTiO_3$ ), on peut atteindre des valeurs de permittivité relative de l'ordre de quelques milliers dans une plage de température restreinte centrée sur de la température de Curie, ce qui limite souvent leur domaine d'application. Contrairement à ces derniers, les matériaux à permittivité colossale présentent une faible dépendance en température sur une large gamme, en effet une caractérisation par spectroscopie d'impédance du CCTO montre une bonne stabilité entre 100 et 600K [1]. Au dessous d'une température critique 100K pour une fréquence de 1kHz, le CCTO voit sa permittivité chuter de plusieurs ordres de grandeur suivit d'un pic sur les pertes diélectriques ( $tg(\delta)$ ). Par une mesure de diffraction des rayons X, Ramirez et al. [11] ont montré qu'aucun changement dans la structure cristallographie 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. À température ambiante, le CCTO présente une constante diélectrique stable jusqu'à une valeur critique autour de 1MHz où cette permittivité diminue brusquement pour atteindre une valeur de 100. Notons la valeur élevée des pertes diélectriques ( $tg \delta \gg 1$ ). Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 1, ce phénomène de relaxation se déplace vers une plus haute fréquence lorsque la température augmente.

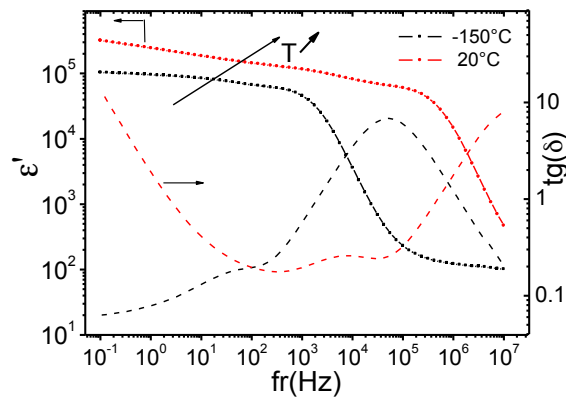


Figure 1 : Variation de la permittivité et des pertes en fonction de la fréquence pour différentes températures.

## 3. Caractérisation en tant que Semi-conducteur

Différentes techniques de caractérisations spécifiques aux matériaux diélectriques ont montré des comportements différents des matériaux diélectriques classiques : pertes élevées, asymétrie des réponses [12], [13]. Ceci a soulevé un questionnement par rapport à l'adéquation de ces outils de caractérisations aux matériaux à Capacité Diélectrique Colossale (CDC). La nature électrique de ce matériau est donc à reconsidérer, ainsi, une caractérisation capacité-tension  $C(V)$ , communément utilisée en microélectronique pour évaluer les structures Métal-Isolant-Semiconducteurs (MIS) a été proposée.

### 3.1 Capacité MIS

En microélectronique, la mesure  $C-V$  est le dispositif le plus simple et le plus utilisé pour l'évaluation de la future capacité de la grille par l'étude de la qualité de la couche de l'isolant et des propriétés de l'interface isolant/semi-conducteur [14].

### 3.2 Principe de la mesure $C(V)$

Il consiste à superposer un signal alternatif de faible amplitude à une tension continue que l'on applique à la structure et de mesurer la variation de la capacité dynamique en fonction de la tension appliquée et de la fréquence.

Lors de la polarisation de la structure, trois configurations se présentent suivant la valeur de la tension appliquée [14]. Dans le tracé d'une  $C(V)$  idéale on distingue trois régions dites : l'accumulation, la déplétion et l'inversion (la partie sera développée dans le document final).

### 3.3 Mesures

Les mesures  $C(V)$  ont été effectuées à l'aide d'un analyseur d'impédance de type HP4284A, un signal alternatif (100Hz, 1MHz) de 200mV superposé à une tension continue (-40, +40V) ont été appliqués sur les échantillons.

Le résultat de mesure  $C(V)$  en basse fréquence (1kHz) pour une structure de CCTO métallisée par les deux faces est représenté par la Figure 2. Le même teste de  $C(V)$  a été reproduit avec un signal en haute fréquence (Figure 3).

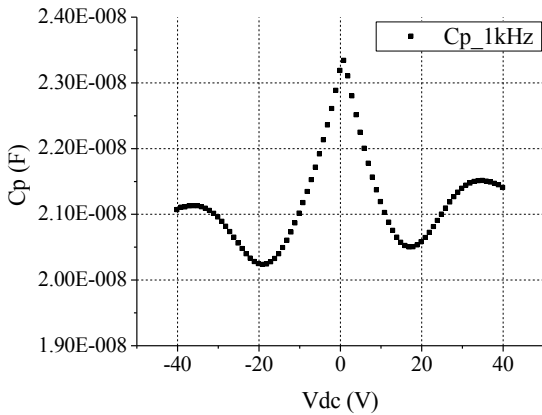


Figure 2 : Mesure  $C(V)$  à basse fréquence

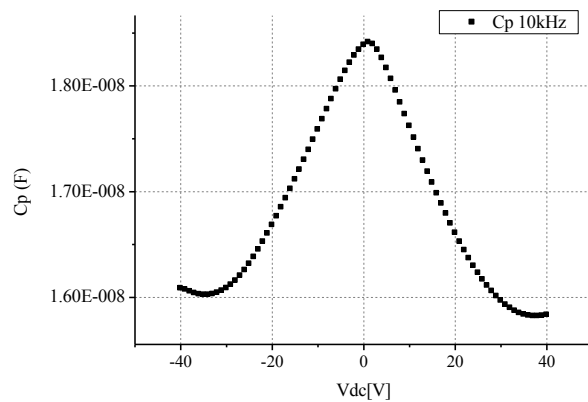


Figure 3 : Mesure  $C(V)$  à haute fréquence

Au vu des caractéristiques observées, on serait alors dans une configuration de deux structures Métal Isolant Semi-conducteur têtes bèches (MIS-SIM) comme représentée sur la Figure 4. Dans ce cas, lorsqu'une électrode est polarisée positivement, l'autre électrode est polarisée négativement, et vice-versa. La réponse de toute la structure (MIS-SIM) est alors, à chaque instant, la résultante des deux structures MIS simultanément.

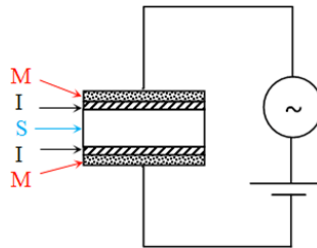


Figure 4 : Schéma électrique de mesure  $C(V)$  pour une structure MIS-SIM.

### 3.4 Simulations BF / HF

Les simulations des modèles semi-conducteurs d'une structure MIS-SIM (Figure 4) sont présentées sur la Figure 5 et la Figure 6. On remarque des allures générales proches des mesures effectuées, présentées sur la Figure 2 et la Figure 3, les différences seront plus explicitées dans la version finale mais notons deux principaux aspects : les paramètres de simulations utilisés dopage, épaisseur de l'oxyde, basés sur un modèle de semi-conducteurs ne peuvent pas être directement transféré à notre diélectrique et la mesure nécessite un contact ohmique ce qui n'est pas le cas dans notre ici. Les paramètres des simulations faites avec Matlab<sup>TM</sup> seront explicités dans la version finale [12].

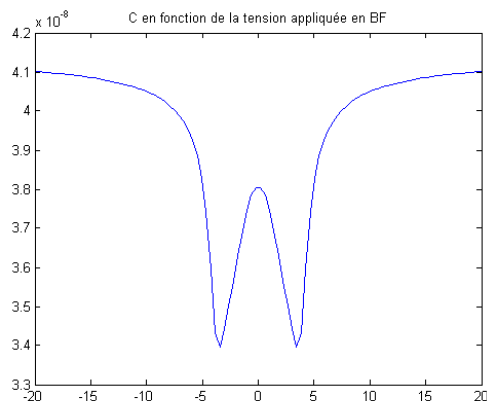


Figure 5 : Résultat de simulation d'une structure MIS-SIM en basse fréquence

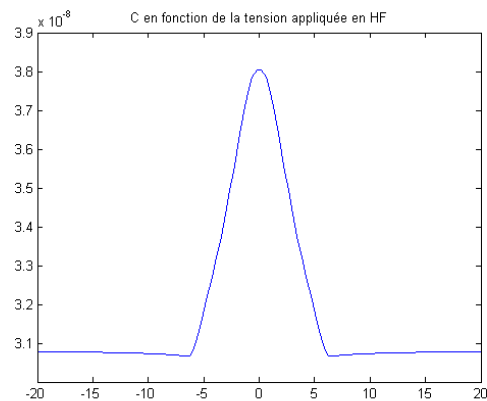


Figure 6 : Résultat de simulation d'une structure MIS-SIM en haute fréquence

## 4. Discussion et Conclusion

Une analogie entre un modèle MIS d'un semi-conducteur et la céramique CCTO a été proposée. Les caractérisations électriques de ce matériau (spectroscopie,  $I(V)$ ,  $I(t)$  etc.) nous ont conduit à proposer une structure qui s'apparente à deux structures MIS (Figure 4). 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. Les résultats des caractérisations  $C(V)$  de notre échantillon présentés ici, ont été comparés avec la simulation d'une structure SIM-MIS aussi bien en basses qu'en hautes fréquences. Les tracés de ces résultats ont montré des allures semblables ; l'hypothèse d'une double structure MIS-SIM est fortement plausible. Néanmoins une validation définitive de cette hypothèse est difficile du fait que des paramètres exacts de notre structure ne sont pas bien définis tels que le dopage, la densité de charge intrinsèque du CCTO, la densité des charges qui peut exister dans l'oxyde. Ceci explique en grande partie la différence sur les valeurs des capacités obtenues par simulation et par la mesure.

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 non prise en compte par les modèles existants jusqu'à présent. Néanmoins quelques paramètres restent à définir pour mieux accorder les résultats de simulation avec l'expérimental. Et 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.

## 5. Références

- [1] M. A. Subramanian, Dong Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight. High dielectric constant in  $ACu_3Ti_4O_{12}$  and  $ACu_3Ti_3FeO_{12}$  phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 151(2):323 – 325, 2000.
- [2] Akira Onodera, Masaki Takesada, Keiichi Kawatani, and Shogo Hiramatsu. Dielectric properties and phase transition in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  at high temperatures. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(9):7753–7756, 2008.
- [3] S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, M. Boulos, and B. Durand, « Dielectric properties of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  based multiphased ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, 26(7):1245 – 1257, 2006.
- [4] S. G. Ebbinghaus A. Loidl S. Krohns, P. Lunkenheimer, Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , *applied physics letters*, 91:022910, 2007.
- [5] Guochu Deng, Tomoaki Yamada, and Paul Muralt. Evidence for the existence of a metal-insulator-semiconductor junction at the electrode interfaces of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  thin film capacitors. *Applied Physics Letters*, 91(20):202903, 2007. pp.
- [6] S. G. Ebbinghaus P. Lunkenheimer, R. Fichtl and A. Loidl. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ . *Physical review B*, 70:172102, 2004.
- [7] Guochu Deng, Tomoaki Yamada, and Paul Muralt, Evidence for the existence of a metal-insulator-semiconductor junction at the electrode interfaces of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  thin film capacitors, *Applied Physics Letters*, 91(20):202903, 2007.
- [8] Derek C. Sinclair Timothy B. Adams and Anthony R. West. Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ceramics. *Physical review B*, 73:094124, 2006.
- [9] Desheng Fu, Hiroki Taniguchi, Tomoyasu Taniyama, Mitsuru Itoh, and Shin-ya Koshihara. Origin of giant dielectric response in nonferroelectric  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ : Inhomogeneous conduction nature probed by atomic force microscopy. *Chemistry of Materials*, 20(5):1694–1698, 2008.
- [10] Zarel Valdez-Nava, Sorin Dinculescu, and Thierry Lebey. Non-symmetrical electric response in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  and  $La_{0.05}Ba_{0.95}TiO_3$ -sps materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(38):385401, 2010.
- [11] 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.
- [12] Chafé Cheballah. Etude des mécanisme physiques à l'origine de la permittivité colossale observée dans certaines céramiques. PhD thesis, Université Paul Sabatier, 2012.
- [13] C.Cheballah, Z. Valdez-Nava, L.Laudebat, T. Lebey, P. Bidan, S. Diahm, and S. Guillellement-Fritsch, Dielectric proprieties of colossal permittivity materials : An update, *Journal of Energy and Power Engineering*, 7:726–732, 2013.
- [14] S. M. Sze. *Physic of semiconductor devices*. Jhon Wiley & Sons, 2nd edition, 1981.