



HAL
open science

Apport de la spectroscopie diélectrique basse fréquence dans l'analyse de matériaux isolants à forte permittivité

Alain Sylvestre

► **To cite this version:**

Alain Sylvestre. Apport de la spectroscopie diélectrique basse fréquence dans l'analyse de matériaux isolants à forte permittivité. Energie électrique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. tel-00651493

HAL Id: tel-00651493

<https://theses.hal.science/tel-00651493>

Submitted on 13 Dec 2011

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.

**DIPLOME D'HABILITATION
A DIRIGER DES RECHERCHES**

**Université Joseph Fourier
GRENOBLE I**

Présenté par Alain SYLVESTRE

**Apport de la spectroscopie diélectrique basse fréquence
dans l'analyse de matériaux isolants à forte permittivité**

8 décembre 2006

Rapporteurs

M. J.C.FOTHERGILL, Professeur	Université de Leicester, Leicester (GB)
M. C. LAURENT, Directeur de Recherche	LGET, Toulouse
M. D. TREHEUX, Professeur	LTDS, Ecole Centrale de Lyon

Examineurs

M. R.L. INGLEBERT, Professeur	LTM, Grenoble
M. O. LESAIN, Directeur de Recherche	LEMD, Grenoble
M. P. MURET, Professeur	LEPES, Grenoble

REMERCIEMENTS

Je remercie J.P. GOSSE, directeur du LEMD en 1996, qui m'a accueilli dans son laboratoire en qualité de nouvel enseignant-chercheur. Je suis très reconnaissant à André DENAT et Olivier LESANT, directeurs successifs du LEMD pour m'avoir toujours fait confiance, pour leurs conseils et leur soutien dans le développement de mes thèmes de recherches depuis dix ans.

Daniel TREHEUX, professeur à l'Ecole Centrale de Lyon, a accepté de rapporter ce travail avec un regard expert de l'analyse des interfaces des matériaux. Je le remercie pour sa disponibilité, sa cordialité et les suggestions intéressantes qu'il a formulées dans l'analyse de ce travail.

John FOTHERGILL, professeur à l'université de Leicester et Christian LAURENT, Directeur de Recherche au LGET, sont des figures emblématiques des mécanismes de conduction électrique, des processus de relaxation diélectrique et de claquage dans les matériaux isolants. Qu'ils aient accepté d'être rapporteur de ce travail est un réel honneur pour moi.

Je transmets mes plus vifs remerciements à René-Louis INGLEBERT, professeur rattaché à l'UJF et au LTM, qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à cette étude et d'avoir présidé le jury de la soutenance de mon HDR. Je tiens également à le remercier chaleureusement pour la confiance qu'il m'accorde depuis plusieurs années dans la responsabilité des études de la seconde année de la filière '3i' qu'il dirige à Polytech'Grenoble.

Mes remerciements vont également à Pierre MURET, professeur rattaché à l'UJF et au LEPES, qui a eu l'amabilité d'examiner ce travail et avec qui j'ai eu le plaisir il y a quelques années de travailler sur des aspects pédagogiques à l'UJF.

Je remercie Elie BELORIZKY, président du comité d'habilitation de l'UFR de Physique à l'UJF, pour le temps qu'il m'a accordé et ses précieux conseils dans la manière de préparer un diplôme d'habilitation à diriger des recherches.

Certains travaux de mes recherches ont été réalisés en collaboration plus ou moins forte avec des collègues qui effectuent leur recherche au LEMD. Je voudrais remercier en particulier P. GONON avec qui j'ai eu plaisir de travailler sur plusieurs sujets. Je remercie également mes collègues Pascal RAIN et Jean-Louis AUGÉ avec qui j'ai co-encadré des stagiaires, des doctorants ou lors de discussions sur des thèmes de recherche qui nous sont proches. Merci également à Y. PAULEAU avec qui je travaille plus étroitement depuis un an sur des thématiques couches minces carbone et sur son enthousiasme à m'associer activement à ses programmes de recherche internationaux en me faisant bénéficier de son expérience dans ce domaine.

Je n'oublie pas que Thierry DITCHI et Stéphane HOLE, de l'ESPCI, spécialistes des dispositifs de mesure de charges d'espace, m'ont fait bénéficier de leurs expériences lors de mon arrivée dans ce domaine de recherche. Je transmets toute ma sympathie à S. HOLE avec qui des travaux de recherche démarrés depuis plusieurs années ont permis d'aboutir à des résultats très intéressants récemment.

Les travaux présentés dans la première partie de ce mémoire font l'objet d'un travail de thèse mené dans le cadre d'une collaboration entre l'UJF et l'Université de Bizerte (Tunisie). Cette collaboration a été rendue possible grâce à la forte implication de mon collègue Skandar BASROUR du laboratoire TIMA à Grenoble qui a mis en place un projet de collaboration MIRA (Mobilité Internationale Rhône-Alpes). Je lui transmets ma plus profonde gratitude et ma sympathie. Merci également à mon collègue Tunisien Fathi JOMNI pour son accueil chaleureux à Bizerte lors de ma visite en 2005 et son dynamisme à vouloir mettre en place des travaux de collaboration entre nos deux laboratoires.

Les résultats de mes recherches sont issus de travaux expérimentaux. Ces études ne seraient pas possibles sans les compétences et la disponibilité du 'pool' technique du LEMD (J.P. ROUX, F. MONTANVERT, C. POLLET, L. SARAGOSSI, J.L. PALENZUELA, Alain TISSERAND, J.P. BAROUX, et P. CHOMETON du CRETA). Merci pour leur implication dans le développement de nouveaux équipements tant matériels que logiciels et leur maintenance. Je souhaite également remercier très chaleureusement Jacques MARCUS et Philippe PLAINDOUX du LEPES pour l'accueil des étudiants que j'encadre, leurs conseils pertinents et la formation aux instruments de TGA, DSC et de bancs d'évaporation dont ils ont la charge au LEPES. Je n'oublie pas également ma collègue Sophie RIVOIRARD du CRETA dont l'intérêt commun à faire évoluer le MEB du LEMD a permis, avec le soutien de Eric BEAUGNON directeur du CRETA, de l'équiper d'un système de microanalyse X.

Nos partenaires industriels ont rendu possible la réalisation de nombreux travaux de recherches très intéressants lors de contrats de collaboration.

Je voudrais plus particulièrement remercier plusieurs personnes de Schneider-Electric, société avec laquelle j'entretiens des relations quasi-ininterrompues, depuis mon arrivée au LEMD : Jacques GATELLET et son successeur Stephen ROWE, ingénieurs R&D ainsi que Stéphane ROBIANI et François TRICHON, responsable du laboratoire 'Isolants' de Schneider-Electric pour la confiance qu'il nous témoigne.

Au niveau du CEA-LETI, je voudrais également remercier très chaleureusement Emmanuel DEFAÏ, ingénieur R&D, pour sa confiance et la possibilité d'accéder à des matériaux originaux et performants. La 1^{ère} partie des travaux développés dans ce mémoire concerne une étude menée sur ces matériaux et dont les perspectives sont très prometteuses.

Plus récemment, nous avons entamé une collaboration avec la société Varioptic, start-up, installée à Lyon. Les travaux initiés ont permis d'obtenir des résultats très originaux et de nombreuses perspectives passionnantes sont ouvertes. La réussite de cette étude a été rendue possible grâce à l'enthousiasme et l'implication exceptionnelle de Mr J. LEGRAND, ingénieur, et avec le soutien de Mr B. BERGE, directeur de Varioptic. Qu'ils reçoivent ici toute mon estime.

Enfin je n'oublie pas Mmes LOMBAERT-VALOT, C. MUNIER et A. CHAILLOT de la société EADS ainsi que Mr J. TEYSSEYRE et Mme S. BRUYERE de la société STMicroelectronics avec qui des études sont en cours.

De nombreux stagiaires et doctorants auront pour certains fortement contribué à l'avancée de mes travaux de recherche. Je remercie en particulier les doctorants suivants : D.H. NGUYEN et N. ANDRES-PERES concernant des études sur la conduction électrique et l'analyse physique d'élastomères silicones, H. OUAJJI et J.P. MANCEAU concernant des travaux de relaxation diélectrique sur des matériaux à forte permittivité, S. KUKIELKA sur l'élaboration et la caractérisation physique de couches de carbone amorphe, Q. GUEGAN pour son aide précieuse dans la mise en place de projets 'étudiants' au LEMD. Je remercie également Melles N. RAPHOZ, S. GUERRI et M. MARTINON, élèves ingénieurs à ce moment là, pour leur implication et leur sérieux dans des études menées dans le cadre de contrats de collaborations industrielles.

A tous, pour avoir permis ces études, merci !!

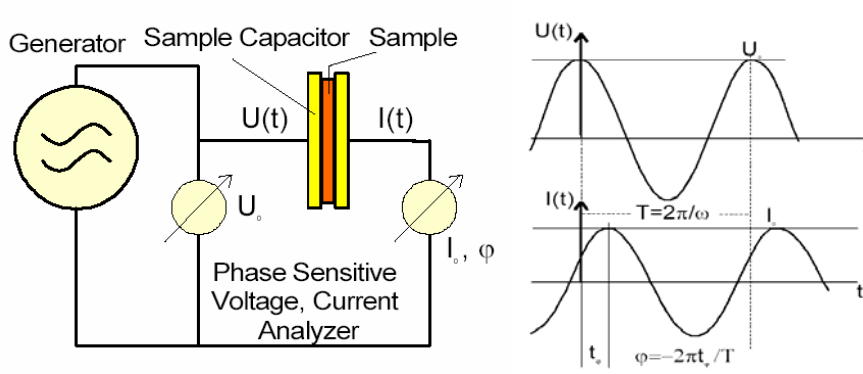
SOMMAIRE

PREAMBULE – MESURE DE LA PERMITTIVITE	5
INTRODUCTION	6
1. PROPRIETES DIELECTRIQUES DE COUCHES MINCES PEROVSKITES SrTiO_3	
1.1. Contexte – Motivation de l'étude	7
1.2. Matériaux étudiés	8
1.3. Influence d'un recuit sur la permittivité	9
1.4. Influence de l'épaisseur sur la permittivité	22
1.5. Conclusion	32
2. PROPRIETES DIELECTRIQUES DE FILMS COMPOSITES CONSTITUES D'UNE MATRICE DE CARBONE AMORPHE INCORPORANT DES PARTICULES DE NICKEL	
2.1. Introduction	33
2.2. Elaboration des matériaux	33
2.3. Propriétés diélectriques à température ambiante	35
2.4. Propriétés diélectriques en fonction de la température	37
2.5. Conclusion	43
3. PERSPECTIVES	
3.1. Matériaux à faible permittivité	44
3.1.1. Etude du parylène.	
3.1.2. Matériaux d'interconnexion à faible permittivité (low κ)	
3.2. Matériaux à forte permittivité (high κ)	47
3.2.1. Couches minces SrTiO_3	
3.2.2. Couches minces Ta_2O_5	
3.3. Nanocomposites	50
3.3.1. Nanocomposites métal -carbone	
3.3.2. Nanocomposites silice -silicone	
3.3.3. Nanocomposites appliqués à l'avionique : projet NACOMAT	
3.3.4. Composites polymère –particules non linéaires pour câbles HT	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	53

PREAMBULE – MESURE DE LA PERMITTIVITE

Les travaux présentés dans ce mémoire concernent des études de spectroscopie diélectrique basse fréquence. Le dispositif utilisé pour cette analyse est un impédancemètre Novocontrol BDS 20. La gamme de fréquences disponibles à partir de cet équipement s'étale de 3μHz à 10MHz avec une tension appliquée maximale de 3V.

Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'une tension sinusoïdale superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la réponse en courant du matériau (cf. figure ci-dessous).



Le rapport des amplitudes tension/courant définit le module de l'impédance série $|Z_S|$; le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z_S .

On a alors l'expression suivante :

$$Z_S^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} [\cos(\varphi(\omega)) + j\sin(\varphi(\omega))]$$

L'échantillon peut également être considéré comme une admittance complexe parallèle Y_P ou capacité complexe C_p :

$$Z_S^*(\omega) = \frac{1}{Y_P^*(\omega)} = -\frac{j}{\omega C_p^*(\omega)} = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)}$$

$\varepsilon^*(\omega)$ et $\tan\delta$ sont déterminés par :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = -\frac{j}{\omega Z_S^*(\omega) C_0} = -\frac{jY_P^*(\omega)}{\omega C_0} = \frac{C_p^*}{C_0} \quad ; \quad \tan(\delta(\omega)) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = -\frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)}$$

avec $C_0 = A\varepsilon_0/d$ où A et d sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon.

Ce mémoire n'a pas pour objectif de rappeler la théorie de la relaxation diélectrique et plus généralement les mécanismes de la conduction électrique dans les isolants. A la fin de ce manuscrit (page 59), je cite quelques ouvrages et articles (liste non exhaustive) qui constituent, d'après moi, de bonnes références pour une première approche ou un approfondissement (relativement complet) de ces thèmes.

INTRODUCTION

Les activités de recherche menées dans l'équipe '*Isolants Solides*' du LEMD dirigée par Mme B. Gosse lors de mon arrivée il y a dix ans, étaient orientées sur les propriétés électriques de polymères dédiés à l'isolation de dispositifs haute tension. Ces études avaient pour but de mieux comprendre les mécanismes qui pouvaient amener au claquage de ces isolants sous de fortes contraintes électriques et thermiques. Les compétences que j'ai acquises dans l'étude des mécanismes de conduction de ces polymères fortement isolants m'ont permis d'étendre mes recherches à d'autres matériaux dédiés à des applications dans la microélectronique, et plus particulièrement, les matériaux à forte permittivité (high κ) en couche mince qui constituent aujourd'hui un enjeu dans la miniaturisation des circuits électroniques.

Dans l'intégration de capacités métal/isolant/métal (MIM) à forte permittivité, le SiO_2 , de constante diélectrique $\epsilon'=4$, a pu être remplacé avec succès par le Si_3N_4 ($\epsilon'=7$). Des matériaux comme le Ta_2O_5 ($\epsilon'=25$) arrivent également à maturité. Pour obtenir des capacités MIM en couche mince avec des isolants ayant des constantes diélectriques supérieures à 50, l'utilisation de matériaux ferroélectriques est envisagée. Ces matériaux présentent une constante diélectrique élevée à température ambiante. Une autre solution pour avoir des matériaux à forte permittivité va consister à incorporer des particules métalliques dans une matrice amorphe. Grâce à la polarisabilité de ces particules, les composites ainsi réalisés vont présenter des constantes diélectriques élevées.

Les problèmes généralement rencontrés par les matériaux à forte permittivité concernent l'abaissement de la valeur de ϵ' avec la réduction d'épaisseur de la couche isolante, l'existence de courants de fuite et de lacunes d'oxygène qui vont perturber les propriétés électriques. Ces problèmes sont généralement localisés à l'interface métal/isolant. De plus dans les composites, la multiplication des interfaces va fortement conditionner la réponse électrique du matériau.

Ces problèmes d'interface sont souvent en relation avec des mécanismes de polarisation interfaciale qui interviennent dans des fréquences très basses et qui sont sensibles à la température. A travers deux exemples, nous allons montrer l'apport de la spectroscopie diélectrique basse fréquence (10^{-2} Hz – 1 MHz sur des plages étendues de température) dans l'analyse de matériaux 'high κ '.

Dans une première partie, je présenterai des analyses de spectroscopie diélectrique menées sur des couches minces pérovskites SrTiO_3 (épaisseurs 20 – 200 nm) élaborées par E. Defaÿ, ingénieur au CEA-LETI. Ces résultats font partie des travaux de thèse de Melle Ouajji qu'elle a démarrée en octobre 2004 dans le cadre d'une co-direction avec l'Université de Bizerte (Tunisie) et que j'encadre au niveau du LEMD. Nous discuterons en particulier l'effet de recuits et de l'épaisseur de ces couches sur la réponse diélectrique du matériau.

Dans une seconde partie, je m'intéresserai à des matériaux composites constitués d'une matrice de carbone amorphe incorporant des particules de nickel. Ces matériaux ont été élaborés au LEMD par S. Kukielka, doctorant Polonais dans le cadre d'une co-tutelle avec l'université de Koszalin et sous la direction du Pr. Y. Pauleau au LEMD et que je dirige également depuis 1 an sur l'analyse diélectrique de ces couches. Les résultats de spectroscopie diélectrique seront discutés en fonction du taux de nickel incorporé et sur une plage de température étendue (-150°C / 175°C).

Pour finir, dans une troisième partie, je présenterai mes projets de recherche à court et moyen terme. Ces perspectives sont toujours en lien direct avec des analyses en spectroscopie diélectrique basse fréquence sur des matériaux 'high κ ' mais également étendues à d'autres nanocomposites (pas nécessairement high κ) et des films polymères.

1. Propriétés diélectriques de couches minces pérovskites SrTiO₃

1.1. Contexte – Motivation de l'étude

Le développement des technologies d'intégration a amené l'industrie de la microélectronique à réaliser des nouveaux modules d'encapsulation comme les SIP (*System In Package*). Ces modules contiennent généralement plusieurs circuits intégrés ainsi que des dispositifs qui sont plus traditionnellement présents à l'extérieur du boîtier (sur des cartes mères par exemple) et que l'on essaye d'intégrer. Dans l'élaboration de ces dispositifs au dessus d'un circuit intégré déjà existant, on va parler d'*Above Integrated-Circuit Technology (AICT)*. Dans l'*AICT*, l'intégration de composants jadis considérés comme difficiles à intégrer avec les circuits actifs, devient indispensable : on peut trouver par exemple des résonateurs FBAR (*Film Bulk Acoustic Resonator*), des commutateurs, des composants passifs (capacités, selfs)... Le concept d'*Above Integrated-Circuit* impose des restrictions technologiques. En particulier, la température maximale admissible pour réaliser de tels dispositifs ne doit pas dépasser 400°C afin de ne pas détériorer les performances électriques des circuits intégrés sur lesquels ils vont être déposés. L'intégration de capacités métal/isolant/métal (MIM) fait partie des enjeux de cette intégration. La diminution de la surface d'électrode de ces capacités (nécessaire à l'augmentation de cette intégration) passe obligatoirement par l'utilisation de nouveaux matériaux à plus forte permittivité (high κ) que le SiO₂ traditionnellement utilisé. Parmi ces matériaux high κ , le titanate de strontium (SrTiO₃) constitue un candidat intéressant. Ce matériau fait partie de la famille des ferroélectriques de type Pérovskite. Cette famille a une structure de type ABO₃ dans laquelle A et B sont des métaux. Le SrTiO₃ présente l'avantage d'être paraélectrique à température ambiante avec une constante diélectrique élevée. Le dépôt à température ambiante de couches minces de SrTiO₃ ne permet pas la cristallisation du matériau et la permittivité relative reste modérée ($\epsilon' \sim 30$). Le dépôt à partir d'un substrat chauffant ou un recuit à température élevée est donc nécessaire pour permettre la cristallisation du matériau et gagner, dans le meilleur des cas, un facteur 10 sur cette permittivité pour des épaisseurs relativement élevées ($\epsilon' \sim 300$). Plusieurs techniques de dépôt de films de SrTiO₃ sont possibles. La plus courante est certainement la *Pulse Laser Deposition (PLD)* [Yeh95] [Tarsa96] [Sugii98] [Li98] [Lippmaa00] [Radhakrishnan00] [Ang01] [James02] [He03] [Du04] [Jiang05] [He05] [Zhu05] [Iwazaki06] [Liu06], la plus ancienne mais toujours utilisée est la pulvérisation RF (*RF Sputtering*) [Abe92] [Nam92] [Matsui93] [Iwabuchi93] [Fukuda94] [Fukuda95] [Komatsu95] [Kozyrev98] [Komatsu98] [Wang04] [Liu04] [Liu04b], mais on trouve aussi la *Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD)* [Yamaguchi93] [Kim97] [Ostapchuk02] [Petzelt03] [Legrand04] [Sibai05], la *Molecular Beam Epitaxy (MBE)* [Tambo99] [Hao05] et l'*Ion Beam Sputtering (IBS)* [Yamamichi91] [Saito97] [Guillan04]. Dans la plupart des cas, les températures de dépôt nécessaires à la cristallisation du SrTiO₃ se situent au dessus de 400°C et ne sont donc pas applicables pour l'*Above IC*. L'*Ion Beam Sputtering* est une technique de dépôt qui présente les avantages d'une pulvérisation classique et la possibilité de régler indépendamment les paramètres du faisceau et le vide dans la chambre. Des couches de haute pureté, de très bonne adhésion et un bon contrôle de la stoechiométrie durant le dépôt peuvent ainsi être obtenus. Dans un contexte d'*Above Integrated-Circuit Technology*, le CEA-LETI a optimisé un procédé d'élaboration de couches minces de SrTiO₃ utilisant la technique IBS [Guillan04].

Dans l'étude que nous présentons, en collaboration avec M. E. Defaÿ Ingénieur au CEA-LETI pour l'élaboration des matériaux, nous nous intéressons aux propriétés diélectriques (constante diélectrique ϵ' ,

pertes ϵ'' , facteur de dissipation $\tan\delta$) de couches minces de SrTiO₃ élaborées par IBS. L'étude est plus particulièrement centrée sur l'effet de recuits dans des gammes de températures compatibles avec l'*Above IC* et plus précisément lors du passage de l'état amorphe à l'état cristallin du matériau ce qui constitue une originalité de ce travail (§1.3). Par ailleurs, l'observation et l'analyse de la diminution de la constante diélectrique avec la réduction d'épaisseur de couches pérovskites a fait l'objet de nombreux travaux [Yamamichi91] [Abe92] [Iwabuchi93] [Yeh95] [Komatsu95] [Li98] [Komatsu98] [Guillan04] [Legrand04]. Plusieurs phénomènes sont évoqués pour expliquer cette diminution dans la littérature [Park96] [Basceri97] [Zhou97] [Natori98] [Streiffner99] [Canedy00] [Lee00] [Hwang02] [Parker02] [Chen04]. Nous nous intéressons également à ce problème rapporté à nos matériaux (§1.4).

Ces résultats constituent une partie des travaux de la thèse de Melle Ouajji que j'encadre au niveau Français sur une thèse en co-direction menée avec l'Université de Bizerte (Tunisie) depuis 2 ans. Dans le cadre d'une bourse MIRA (Mobilité Internationale Rhône-alpes), Melle Ouajji a bénéficié de 2x9 mois de bourse au LEMD en 2005 et 2006 pour réaliser la caractérisation diélectrique de ces matériaux.

1.2. Matériaux étudiés

Les couches de SrTiO₃ sont déposées à température ambiante par IBS. Une pression de 10⁻⁴ mbar est maintenue durant le dépôt et un flux d'oxygène circule dans la chambre durant ce dépôt pour, entre autres, réduire les lacunes d'oxygène. Ces dernières peuvent influencer fortement le comportement électrique du matériau comme on le verra par la suite. Le platine (Pt) a été choisi comme électrode inférieure (*bottom electrode*) et supérieure (*top electrode*). Ce choix est lié au fait que le Pt présente un travail de sortie plus élevé que la plupart des métaux conventionnels (5,5 eV) ce qui permet de limiter plus fortement le transfert d'électrons et donc réduire le courant de fuite à l'interface. Par ailleurs, il présente une excellente résistance à l'oxydation et est stable chimiquement. Enfin, il n'est pas judicieux de déposer le film directement sur le substrat silicium qui s'oxyde très facilement en formant une couche de faible permittivité de SiO₂ entre le substrat et la couche de SrTiO₃ [Nam92] [Park96] [Legrand04]. Des informations complémentaires sur le dépôt de ces couches sont disponibles dans J.Guillan *et al* [Guillan04].

Des capacités Métal-Isolant-Métal (MIM) de type Pt/SrTiO₃/Pt ont été réalisées avec des épaisseurs de SrTiO₃ de 20 nm (STO₂₀), 50 nm (STO₅₀) et 200 nm (STO₂₀₀). La température du substrat (T_{substrat}) est maintenue à température ambiante (25°C) durant le dépôt. Quelques échantillons ont été déposés pour $T_{\text{substrat}}=150^\circ\text{C}$.

Les capacités STO₂₀₀ ont été soumises à différentes températures de recuits sous air pendant 1 heure. Nous analysons dans le §1.3 l'effet de ces recuits sur le comportement diélectrique de ces capacités. Dans le §1.4, nous analysons l'influence de la réduction d'épaisseur de la couche de SrTiO₃ sur la permittivité.

1.3. Influence d'un recuit (T_{curing}) sur la permittivité

Le tableau ci-après récapitule les caractéristiques principales des matériaux étudiés et les gammes de fréquence et de température d'analyses.

Isolant	électrodes	T_{curing} ($^{\circ}\text{C}$)	Fréquence d'analyse	Température d'analyse T_{meas}
SrTiO ₃ épaisseur : 200 nm $T_{\text{substrat}} = 25^{\circ}\text{C}$	Pt	250 – 300 – 312 – 321 – 325 – 350 – 400 – 475 - 550	0,01 Hz – 1 MHz	30 $^{\circ}\text{C}$ – 200 $^{\circ}\text{C}$
SrTiO ₃ épaisseur : 200 nm $T_{\text{substrat}} = 150^{\circ}\text{C}$	Pt	375 - 475	0,01 Hz – 1 MHz	30 $^{\circ}\text{C}$ – 200 $^{\circ}\text{C}$

L'évolution de la partie réelle de la permittivité (ϵ') en fonction de la fréquence pour différentes températures d'analyse est représentée sur la Fig.1.1. Les Fig.1a-b représentent respectivement l'évolution de ϵ' pour les températures de recuit extrêmes appliquées (*i.e.* 250 $^{\circ}\text{C}$ et 550 $^{\circ}\text{C}$).

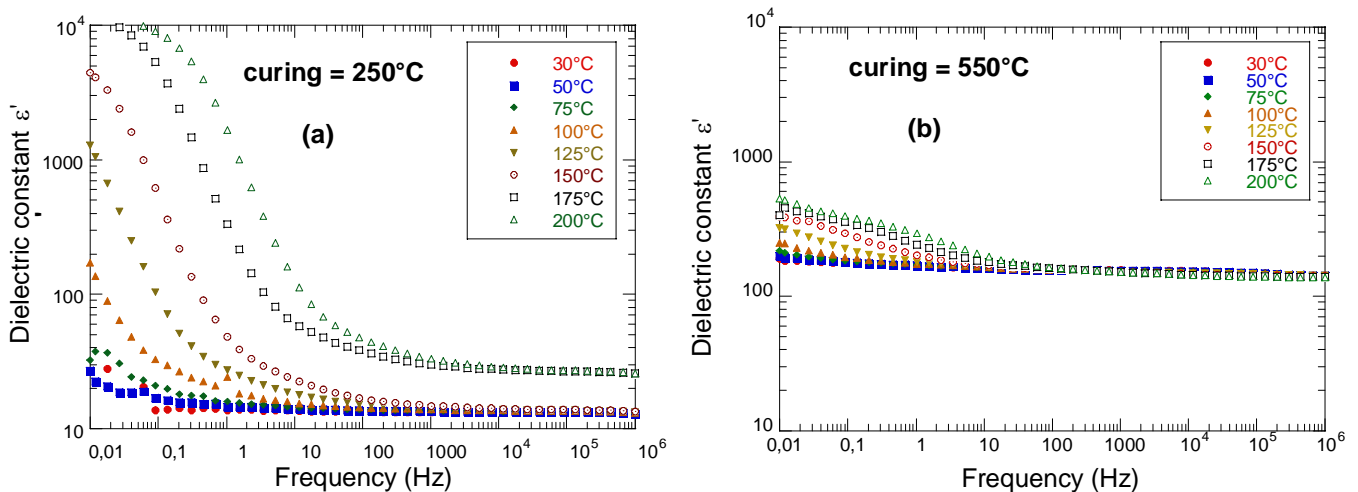


Fig. 1.1 : Permittivité réelle ϵ' en fonction de la fréquence et pour différentes températures d'analyse. (a) recuit à 250 $^{\circ}\text{C}$; (b) recuit à 550 $^{\circ}\text{C}$.

On peut noter qu'à des fréquences supérieures à 100 Hz, la permittivité reste pratiquement constante en fonction de la fréquence.

Ces courbes montrent clairement que la température de recuit a une influence très forte sur la valeur de la permittivité réelle et son comportement en fonction de la fréquence. En particulier, après un recuit à 550 $^{\circ}\text{C}$, on peut noter :

- une forte augmentation de ϵ' dans les hautes fréquences.
- Une augmentation de ϵ' vers les basses fréquences beaucoup plus faible.

Analysons en détail ces deux points.

1.3.1. Evolution de la réponse diélectrique (ϵ' , ϵ'') dans les hautes fréquences (>1KHz) en fonction de la température de recuit.

Le comportement de ϵ' à 1 MHz en fonction de la température de recuit est reporté sur la Fig.1.2. Les résultats sont présentés pour une température d'analyse de 30°C et 200°C.

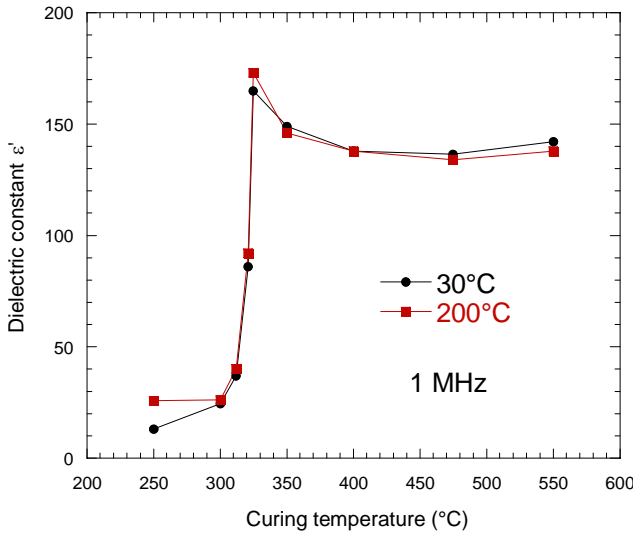


Fig. 1.2 : Permittivité réelle ϵ' à 1 MHz en fonction de la température de recuit. Mesures présentées à 30°C et 200°C.

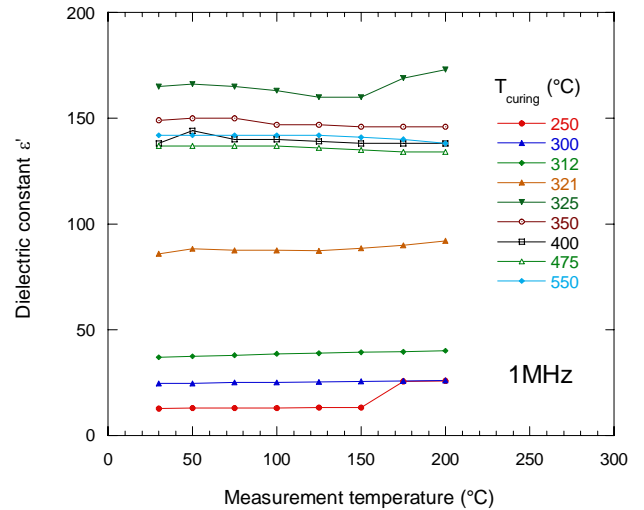


Fig. 1.3 : Permittivité réelle ϵ' à 1 MHz en fonction de la température d'analyse pour les différents recuits.

Comme nous l'avons précisé dans le §1.1, lorsque le dépôt s'effectue à température ambiante, le SrTiO₃ est amorphe et présente donc une permittivité relativement faible ($\epsilon' \sim 20$ pour nos résultats). Un recuit est nécessaire pour le cristalliser. Comme le montre la Fig.1.2, le processus de cristallisation du SrTiO₃ se met en place à partir d'un recuit supérieur à 312°C. On peut remarquer que la plage de température où le matériau passe d'un état amorphe à un état cristallin est très étroite ($\Delta T \sim 25^\circ\text{C}$). Un recuit effectué à 400°C permet d'obtenir une valeur quasi-stable de la permittivité qui est alors de l'ordre de 140 et ne varie que très faiblement pour des températures de recuit supérieures.

Ces résultats confirment donc qu'une permittivité élevée est obtenue pour une température de recuit inférieure à 400°C. Le procédé est donc validé pour intégrer des capacités à base de SrTiO₃ pour l'*Above Integrated Circuit*.

Un autre résultat intéressant concernant l'utilisation de ces matériaux en tant que capacité dans un circuit est la stabilité de la valeur de ϵ' en fonction de la température d'analyse. La Fig.1.3 illustre bien cette stabilité de ϵ' sur la plage d'analyse [30°C – 200°C] pour toutes les températures de recuit.

Commentaires sur le pic de ϵ' observé pour un recuit à 325° :

On remarque que ϵ' passe par un maximum pour le recuit effectué à 325°C (Fig.1.2) quelle que soit la température d'analyse (Fig.1.3). Ce résultat est original et, à notre connaissance, n'a jamais été observé ou

commenté dans la littérature. La raison principale pour laquelle cette observation n'a jamais été faite auparavant est certainement liée au fait que l'élaboration de couches de SrTiO₃ pour plusieurs températures de recuit/substrat dans la gamme de transition amorphe – cristallin n'a pas été réalisée. Ainsi Suggi et Takagi montrent sur des couches de SrTiO₃ élaborées par PLD une augmentation de ϵ' de 15 (état amorphe) à 200 (état cristallin) pour des températures de dépôt dans la gamme 300°C – 400°C [Sugii98]. Dans cette gamme de températures, ces auteurs ne disposent que d'une température de dépôt à 350°C où ils mesurent une permittivité de 50. Un pic sur la valeur de permittivité entre un recuit à 350°C et 400°C n'est donc pas improbable sur leur matériau mais ne peut être identifié faute de températures de dépôt dans cette gamme.

Quelques auteurs ont commenté le passage par un maximum de la permittivité en fonction de la température de dépôt, principalement sur des technologies *RF sputtering* [Matsui93] [He05]. Dans ces travaux, le matériau était généralement déjà cristallisé pour des températures de dépôt inférieures à celle donnant ϵ' maximum. Par exemple, les travaux de Matsui *et al.*, réalisés sur des couches de SrTiO₃ de 130-230 nm déposées par *RF sputtering* pour des températures de substrat de 350 à 710°C, ont montré que ϵ' passait par un maximum pour $T_{\text{substrat}}=540^\circ\text{C}$ alors que la cristallinité (analysée par FTIR) était maximale pour 665°C [Matsui93]. Les auteurs suggèrent qu'une couche ayant une autre orientation de plus forte permittivité pour $T_{\text{substrat}}=540^\circ\text{C}$ coexiste dans la matrice et explique une valeur plus élevée de ϵ' . Ils concluent que la permittivité ne reflète pas la cristallinité maximale. S. He *et al* ont analysé l'effet de la taille des grains sur les propriétés diélectriques de films de SrTiO₃ déposés à différentes températures de substrat (660°C, 680°C, 700°C et 760°C) [He05]. Ils observent une augmentation de la taille des grains lorsque T_{substrat} augmente de 660°C à 700°C (de 100 nm à 300 nm). Cette augmentation de la taille des grains s'accompagne d'une augmentation à la fois de la permittivité (de 450 à 869) et du facteur de dissipation (de 0,28 à 1,1). La chute de la permittivité (422) et du facteur de dissipation (0,17) pour $T_{\text{substrat}} = 760^\circ\text{C}$ a été attribuée à la forte diminution de la taille des grains (45 nm) pour cette température de dépôt.

Dans notre cas, nous effectuons un recuit après dépôt à température ambiante alors que les travaux cités ci-dessus font référence à des matériaux déposés pour différentes températures de substrat (et généralement supérieures à 400°C). On peut donc comprendre dans leur cas que des dépôts à des températures nettement supérieures à celle nécessaire pour cristalliser leur matériau induise des changements de la structure cristalline. Il est difficile de considérer dans nos résultats qu'une faible augmentation de la température de recuit induise un tel changement.

Afin de valider que la température de dépôt a un impact plus important qu'un recuit sur l'évolution de la permittivité, nous avons comparé des échantillons déposés à température ambiante et d'autres déposés pour $T_{\text{substrat}}=150^\circ\text{C}$. Notons que $T_{\text{substrat}}=150^\circ\text{C}$ est une température ne permettant pas la cristallisation du SrTiO₃ lors du dépôt. Les résultats sont présentés sur la Fig.1.4 qui reporte l'évolution de ϵ' en fonction de la fréquence pour $T_{\text{meas}}=30^\circ\text{C}$ et $T_{\text{curing}}=475^\circ\text{C}$. La Fig.1.5 présente ces mêmes résultats mais sur la plage de fréquence 1KHz-1MHz et avec l'ajout de recuits à 375°C (les mesures à $T_{\text{meas}}=30^\circ\text{C}$ ne sont pas disponibles pour $T_{\text{curing}}=375^\circ\text{C}$ mais, comme on l'a vu, T_{meas} influe peu sur la variation de ϵ' dans les hautes fréquences).

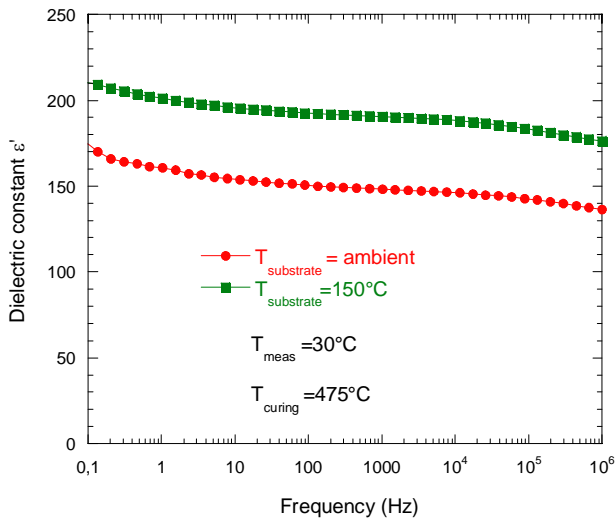


Fig. 1.4 : Constante diélectrique ϵ' en fonction de la fréquence pour deux températures de substrat. $T_{meas}=30^{\circ}\text{C}$; $T_{curing}=475^{\circ}\text{C}$.

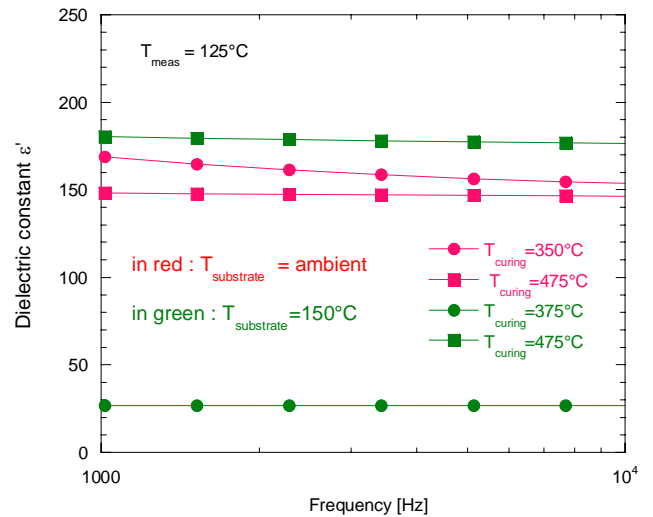


Fig. 1.5 : Constante diélectrique ϵ' en fonction de la fréquence pour deux températures de substrat et différentes températures de recuit. $T_{meas}=125^{\circ}\text{C}$.

Plusieurs observations peuvent être faites lorsque $T_{substrat}=150^{\circ}\text{C}$:

- La cristallisation du matériau se produit pour des températures de recuit plus importantes (cf. Fig.1.5 : le matériau est toujours amorphe pour $T_{curing}=375^{\circ}\text{C}$ avec $T_{substrat}=150^{\circ}\text{C}$).
- Lorsque la cristallisation est effective, la valeur de ϵ' est plus grande pour une même température de recuit (Fig.1.4).

Une variation de la température de dépôt ($=T_{substrat}$) est par conséquent plus critique pour répondre à *l'Above IC technology*. On pourra obtenir une valeur de permittivité plus grande avec l'augmentation de $T_{substrat}$ mais le passage de l'état amorphe à l'état cristallin du matériau se produit pour des températures de substrat en limite des recommandations de *l'Above IC technology*. Par ailleurs, les résultats présentés sur les Fig.1.4-5 confirment une influence forte de $T_{substrat}$.

Des mesures d'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structures*) ont été réalisées par le CEA-LETI sur des couches similaires à celles étudiées ici. Les résultats ont montré l'existence uniquement de deux phases : l'une amorphe et l'autre cristalline suivant la température de recuit. Il est fortement probable de considérer que dans la zone de passage amorphe –cristallin, le matériau contienne à la fois une phase amorphe et une phase cristalline. Ceci se conçoit aisément pour les matériaux recuits à 312°C et 321°C où la permittivité présente une valeur intermédiaire entre celle du matériau amorphe et du matériau cristallisé.

A une température de recuit de 325°C , la valeur élevée de ϵ' confirme que le matériau est cristallisé. Pour des températures de recuit plus grandes, la valeur de ϵ' devrait rester constante ou bien augmenter dans l'hypothèse où la taille des grains augmenterait avec la température comme nous l'avons déjà évoqué. Or, nous observons une diminution de ϵ' . En reprenant les travaux de He *et al* cités plus haut ^[He05], on pourrait supposer que la taille des grains est maximale pour $T_{curing}=325^{\circ}\text{C}$ et diminuerait ensuite pour des recuits supérieurs. Mais les températures basses de recuit que nous appliquons rendent cette supposition peu probable. Sugii *et al* ont par ailleurs observé une taille de grains plus petite pour leurs films de STO

élaborés à une température de dépôt intermédiaire entre l'état amorphe et cristallin du matériau [Sugii98]. Rapporté à notre étude, cela correspondrait à une température de recuit de 321°C (ϵ' à mi-valeur de ϵ' amorphe et cristallin). Il apparaît donc peu probable que la taille des grains puisse augmenter fortement lorsque le recuit passe de 321°C à 325°C. Par ailleurs, nous avons discuté plus haut l'effet réduit d'un recuit par rapport à une température de dépôt sur les changements de structure cristalline du matériau. Nous écartons donc l'hypothèse d'un changement de taille de grains pour expliquer la variation de ϵ' dans cette gamme de températures.

Un autre paramètre doit donc être considéré pour expliquer la diminution de ϵ' à partir de $T_{\text{curing}}=325^\circ\text{C}$.

Un changement dans le paramètre de maille [Yamamichi91] [Sugii98] ou plus généralement des contraintes diverses dans le matériau ou aux interfaces dans des couches SrTiO_3 [Schimizu97] [Sirenko00] [Hyun01] [James02] [Ostapchuk02] [Petzelt03] ou $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ [Shaw99] [Canedy00] [Chang00] [Gim00] [Kim00] [Taylor02] vont induire des déformations dans le matériau qui auront un impact sur la constante diélectrique.

Par exemple, Yamamichi *et al* ont observé dans des couches minces SrTiO_3 élaborées par IBS pour différentes températures de substrat, que la valeur du paramètre de maille diminuait et se rapprochait de celle obtenue en volume (3,905Å) en même temps que la constante diélectrique augmentait lorsque la température du substrat était plus forte [Yamamichi91]. Dans une autre étude réalisée à partir d'un procédé de type PLD, l'augmentation de la température du substrat s'accompagne également d'une diminution du paramètre de maille des couches de SrTiO_3 mais cette fois sans variation notable de ϵ' [Sugii98]. Dans notre cas, nous observons une évolution contraire de ϵ' avec l'augmentation de la température de recuit. Par conséquent une modification du paramètre de maille pendant le recuit ne sera pas retenue pour expliquer la variation de ϵ' que nous observons.

Concernant des contraintes mécaniques, plusieurs travaux ont montré qu'une contrainte en compression ou en extension influait fortement la valeur de la constante diélectrique du SrTiO_3 . Une contrainte en compression dans le plan des couches entraîne une diminution de ϵ' [Schimizu97]. Ces résultats ont été confirmés par plusieurs auteurs [Shaw99] [Chang00] [Hyun01]. En particulier les travaux de Huyn et Char sur des couches de SrTiO_3 déposées sur différents substrats ont montré qu'une contrainte en tension (élongation) dans la direction du champ électrique appliqué augmentait la permittivité alors qu'une contrainte en compression la diminuait. L'explication physique de cette observation est en lien avec le phonon TO_1 (transverse-optique) encore appelé mode mou (*soft-mode phonon*) du fait de sa localisation à une longueur d'onde de l'ordre 100 cm^{-1} et qui a fait l'objet de plusieurs travaux en rapport avec la valeur de la permittivité dans les couches SrTiO_3 [Sirenko00] [Ostapchuk02] [Petzelt03]. Ce mode provient de la vibration des ions Ti et O et participe fortement à la polarisabilité atomique (*i.e.* ionique) du SrTiO_3 . Une contrainte en compression durcit le *soft-mode phonon* qui se traduit par un déplacement réduit de ces ions et donc à une diminution de la constante diélectrique.

S'appuyant sur cette dernière remarque, nous proposons une hypothèse pour expliquer la diminution de ϵ' entre $T_{\text{curing}}=325^\circ\text{C}$ et 400°C . Considérons qu'une phase amorphe soit encore présente pour le matériau recuit à 325°C . Dans ce cas, nos couches de SrTiO_3 comportent à la fois une phase cristalline et cette phase amorphe pour cette température de recuit. Faisons l'hypothèse maintenant que cette phase amorphe existe jusqu'à une température de recuit de 400°C . Dans ce cas pour chaque matériau recuit entre 325°C et 400°C , nous aurons la co-existence de ces deux phases. Elles vont donc pouvoir induire des contraintes

l'une sur l'autre. L'augmentation de la température de recuit réduit cette phase amorphe et les contraintes s'en trouvent modifiées. Pour résumer, la co-existence à la fois d'une phase amorphe et d'une phase cristalline va induire des contraintes locales qui pourront diminuer les vibrations propres du phonon TO_1 ce qui entrainera la diminution de ϵ' . Il est à noter que cette diminution est faible par comparaison aux études généralement menées pour mettre en évidence ce phénomène où les auteurs forcent des contraintes particulières en déposant leurs couches sur différents types de substrat [Chang00] [Hyun01]. Pour des recuits supérieurs à 400°C , la phase amorphe serait totalement éliminée d'où une permittivité constante pour des températures de recuit supérieures (la très légère augmentation de ϵ' lorsque le recuit est de 550°C pourrait s'expliquer cette fois par une augmentation de la taille des grains). Pour confirmer cette hypothèse, l'idéal serait de pouvoir faire des mesures à partir d'un dispositif modifié d'ellipsométrie dans l'infrarouge lointain [Sirenko00] [Ostapchuk02] [Petzelt03] pour remonter à la permittivité dans ces gammes de fréquence. A défaut, nous pouvons mesurer la variation de ϵ' en fonction d'une tension continue superposée au signal sinusoïdal (si possible dans des basses températures) pour ces différents matériaux. Le durcissement du *soft-mode phonon* a pour conséquence un élargissement de la bande passante de la permittivité en fonction de la tension continue ce que nous pourrions vérifier pour nos matériaux.

Pour terminer cette partie, nous avons reporté sur la Fig.1.6 l'évolution du facteur de pertes (ϵ'') pour les différentes températures de recuit (exemple donné à une température d'analyse de 50°C). La Fig.1.7 reporte l'évolution de la valeur minimale de ϵ'' (observée sur la Fig.1.6 pour des fréquences supérieures à 1KHz) en fonction de T_{curing} . Nous avons également reporté la valeur de la permittivité ϵ' sur ce graphe.

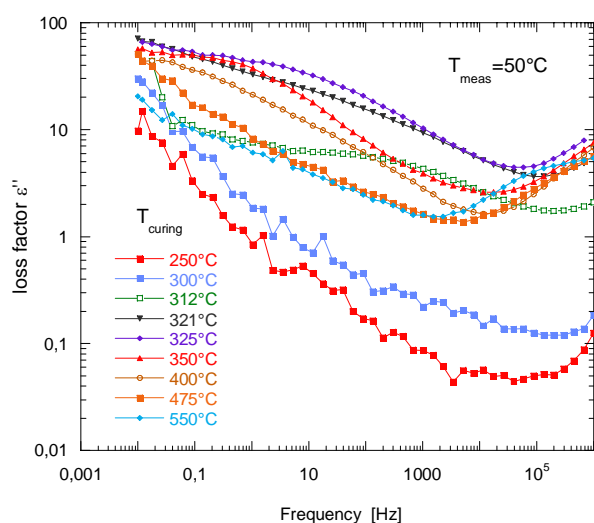


Fig. 1.6 : Facteur de pertes ϵ'' en fonction de la fréquence pour différentes températures de recuit. Mesures présentées à 50°C .

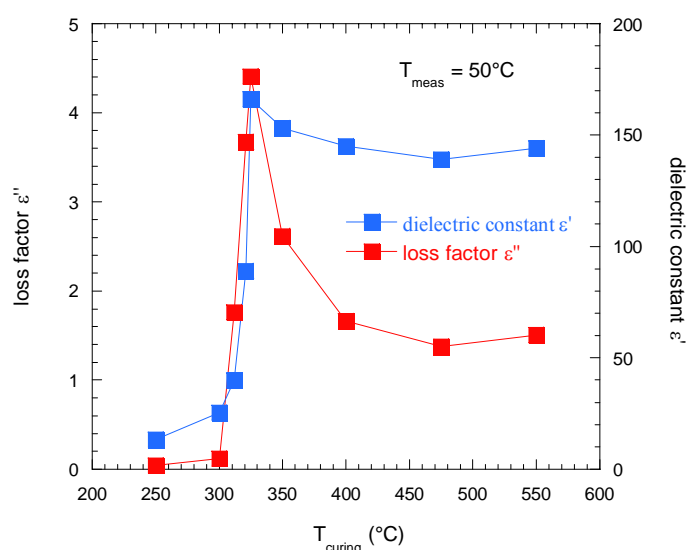


Fig. 1.7 : Facteur de pertes minimal ϵ'' (mesuré entre 1KHz et 1 MHz d'après la Fig.6) et permittivité réelle ϵ' (à 1 MHz) en fonction de la température de recuit. Mesures présentées à 50°C .

Il est intéressant de constater sur la Fig.1.7 que l'évolution des pertes en fonction de la température de recuit est similaire à celle de la permittivité. Le facteur de dissipation est de $0,03 \pm 0,015$ dans la gamme de températures de recuit où les 2 phases coexistent. Cette valeur n'est donc pas très dépendante de cette température de recuit. Ces résultats sont en accord avec ceux de Hyun et Char qui avaient montré que le dépôt de couches de SrTiO_3 sur différents types d'électrodes ou substrats n'entraînait pas de grande

variation du facteur de pertes mesuré à 100 KHz ^[Hyun01]. Ceci va également dans le sens d'un effet de contraintes entre la phase amorphe et cristalline pour expliquer la variation de la constante diélectrique.

1.3.2. Discussion sur la dispersion de la permittivité en fonction de la fréquence pour les différents recuits

La Fig.1.8 montre l'évolution de la permittivité ϵ' et du facteur de pertes ϵ'' en fonction de la fréquence pour les différents recuits appliqués. Les résultats sont présentés pour une température d'analyse de 30°C et 200°C.

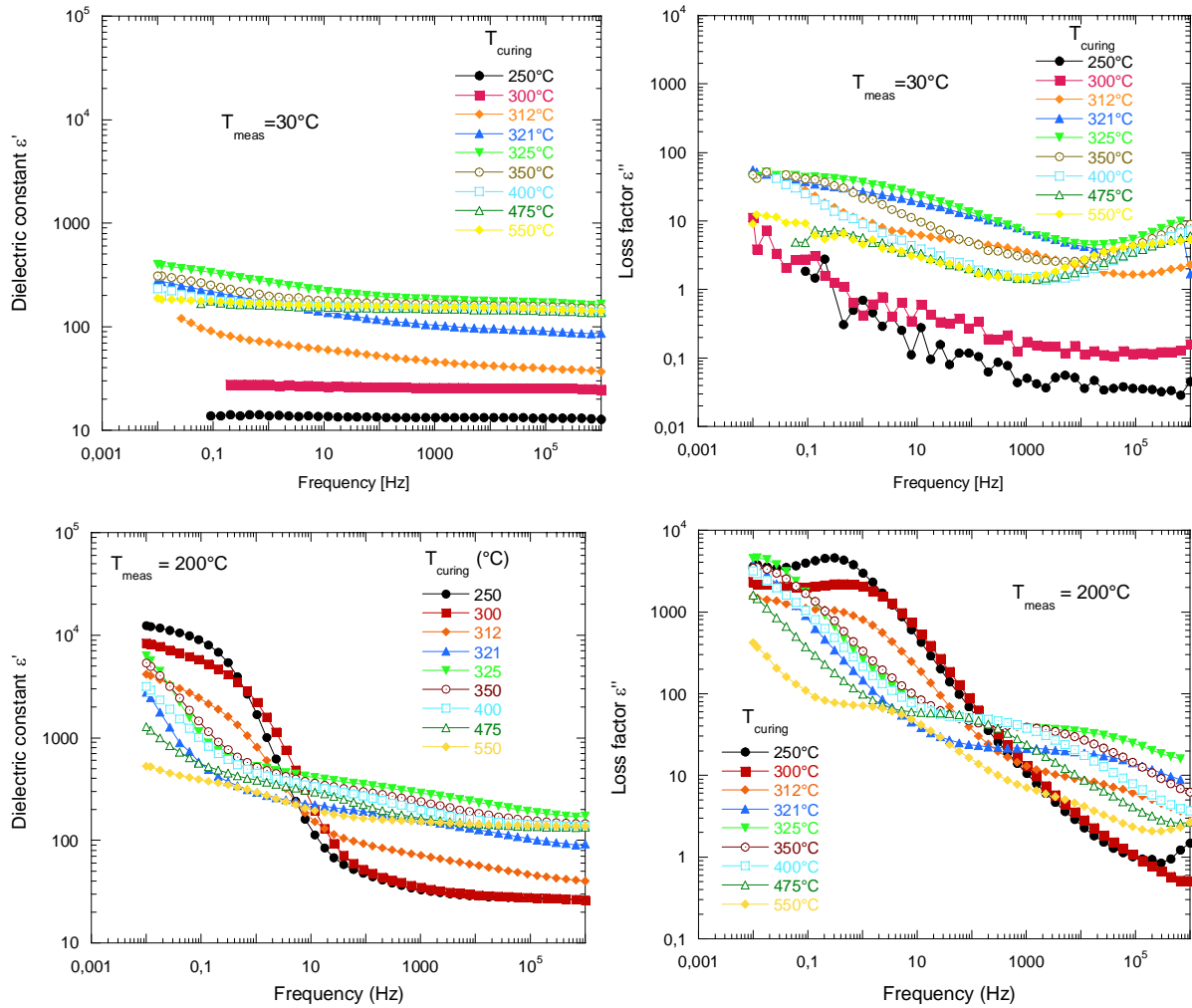


Fig. 1.8 : Permittivité réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' en fonction de la fréquence pour différents recuits. Température d'analyse : 30°C (figures du haut) ; 200°C (figures du bas).

Le comportement de ϵ' et ϵ'' dans les hautes fréquences a été discuté dans les paragraphes précédents. Nous ne revenons donc pas sur ce point.

Avec la diminution de la fréquence, on peut remarquer :

Concernant la constante diélectrique ϵ' : A température ambiante, ϵ' augmente dans les basses fréquences pour des températures de recuit de 312°C à 325°C. Cet effet est encore présent pour des températures de recuit supérieures mais cette dérive a tendance à diminuer en augmentant T_{curing} . A

200°C, avec la diminution de la fréquence, ϵ' augmente fortement en particulier lorsque le matériau est dans son état amorphe. Cette augmentation est décalée vers des fréquences plus basses pour les températures de recuit les plus importantes (T_{curing} de 400 à 550°C).

Concernant les pertes diélectriques ϵ'' : A température ambiante, elles sont plus faibles sur toute la gamme de fréquence lorsque le matériau est dans son état amorphe. A 200°C, une forte augmentation des pertes est observée pour le matériau amorphe dans les basses fréquences avec apparition d'un pic. Pour le matériau cristallisé, on peut distinguer au moins deux pics de pertes : le 1^{er} est visible pour des fréquences supérieures à 1 KHz, le second apparaît aux fréquences inférieures à 10 Hz.

Commentaires.

Aucun processus de relaxation dans le volume du SrTiO₃ ne peut expliquer une augmentation de la permittivité à une valeur de 10000 et une autre explication doit être recherchée. Il est fort probable que les pics de pertes observés pour les recuits à 250°C et 300°C soient associées à des effets d'interface métal/isolant. En effet, le matériau est amorphe pour de tels recuits et des joints de grains ne sont pas présents. Le processus de relaxation identifié autour de 1KHz n'est présent que pour les matériaux cristallisés et doit donc être en relation avec cette cristallinité.

Ci-après, nous donnons une interprétation sur l'origine de l'augmentation de la permittivité dans les basses fréquences.

Origine du pic de relaxation observé dans les basses fréquences.

Afin de mieux identifier le pic de pertes observé sous certaines conditions dans les basses fréquences (Fig.1.8), nous avons reporté sur la Fig.1.9 le facteur de dissipation $\tan\delta$ en fonction de la température d'analyse de 30°C à 200°C. Les mesures sont présentées pour un recuit à 250°C (matériau amorphe) et 550°C (matériau cristallisé).

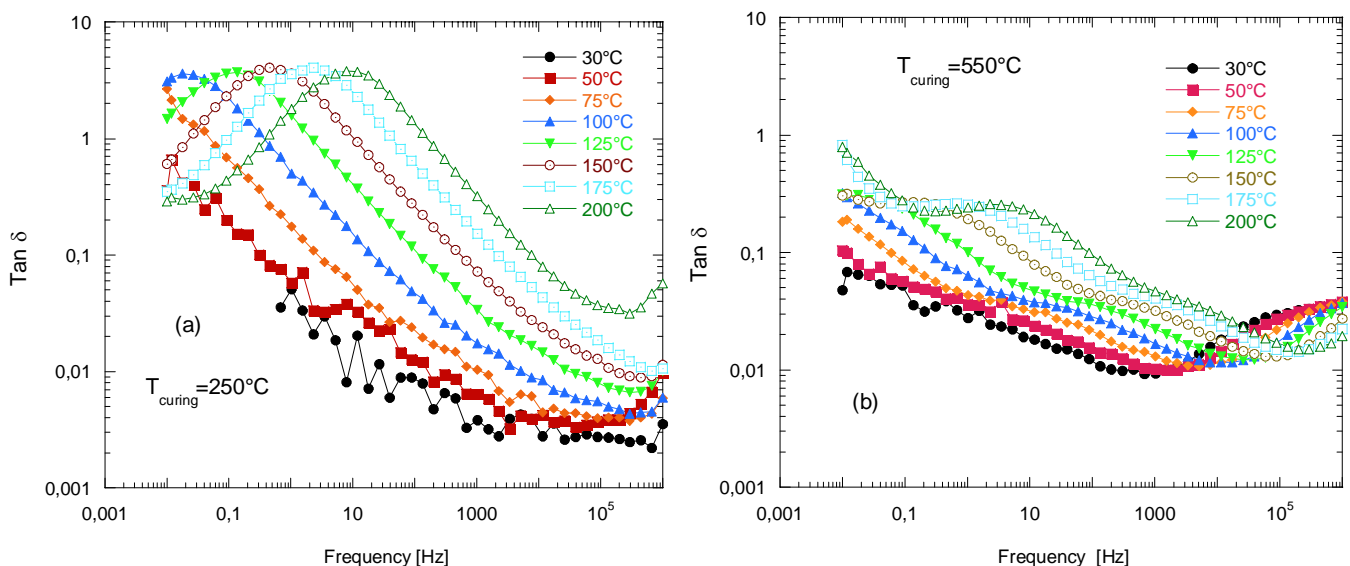


Fig. 1.9 : Facteur de dissipation $\tan\delta$ en fonction de la fréquence pour différentes températures d'analyse. (a) $T_{\text{curing}}=250^\circ\text{C}$; (b) $T_{\text{curing}}=550^\circ\text{C}$

Sur le matériau amorphe, le pic est clairement identifié pour $T_{\text{meas}}=100^{\circ}\text{C}$ et se décale de 3 décades vers des fréquences plus hautes pour $T_{\text{meas}}=200^{\circ}\text{C}$. Pour le matériau recuit à 550°C , ce pic est moins bien identifié et est détecté à partir de $T_{\text{meas}}=150^{\circ}\text{C}$. Par ailleurs il se décale d'environ une décade entre $T_{\text{meas}}=150^{\circ}\text{C}$ et 200°C .

Remarque : La Fig.1.9 illustre bien l'intérêt de mener des caractérisations dans les basses fréquences combinées à des températures élevées pour mettre en évidence des mécanismes de polarisation ou de relaxation interfaciale. Par exemple, pour $T_{\text{curing}}=250^{\circ}\text{C}$, le pic de pertes est détecté à 20 mHz pour une température d'analyse de 100°C . De nombreux constructeurs proposent des analyseurs d'impédance qui sont limités dans les basses fréquences à quelques Hz (10 ou 20 Hz généralement). On voit la limite de ces équipements pour l'étude de tels matériaux et les erreurs d'interprétation qui pourraient être données comme par exemple la détermination d'une conductivité (qu'on trouverait !) pour les matériaux amorphes dans la gamme 10 Hz -1KHz alors qu'en fait la remontée des pertes avec la diminution de la fréquence est en relation avec un mécanisme de polarisation/relaxation.

Revenons sur la Fig.1.9. A l'exception des fréquences les plus hautes, le facteur de dissipation $\tan\delta$ est plus faible lorsque le matériau est cristallisé.

Pour essayer d'identifier l'origine de cette relaxation, nous avons reporté sur la Fig.1.10, la fréquence où apparait ce pic de pertes (f_{pic}) en fonction de l'inverse de la température pour chaque température de recuit. f_{pic} est décalé vers des fréquences trop basses pour $T_{\text{curing}} = 325^{\circ}\text{C}$ et l'énergie d'activation ne peut être déterminée. De même pour $T_{\text{curing}}=321^{\circ}\text{C}$, seul f_{pic} pour $T_{\text{meas}}=200^{\circ}\text{C}$ a été détecté.

Les symboles sur la Fig.1.10 correspondent aux valeurs expérimentales, les courbes en trait plein correspondent à une loi du type $f = f_{\text{max}} e^{-\frac{E_a}{kT}}$ (loi d'Arrhénius) avec f_{max} = facteur préexponentiel, E_a = énergie d'activation et k =constante de Boltzmann.

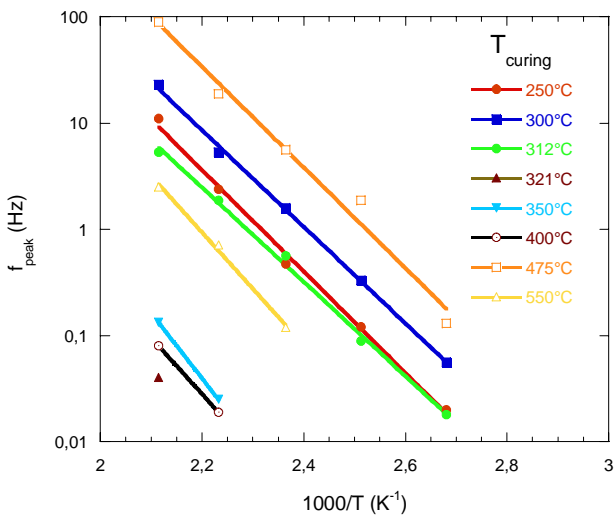


Fig. 1.10 : Courbe d'Arrhénius (tracé de f_{pic} en fonction de l'inverse de la température) pour chaque température de recuit.

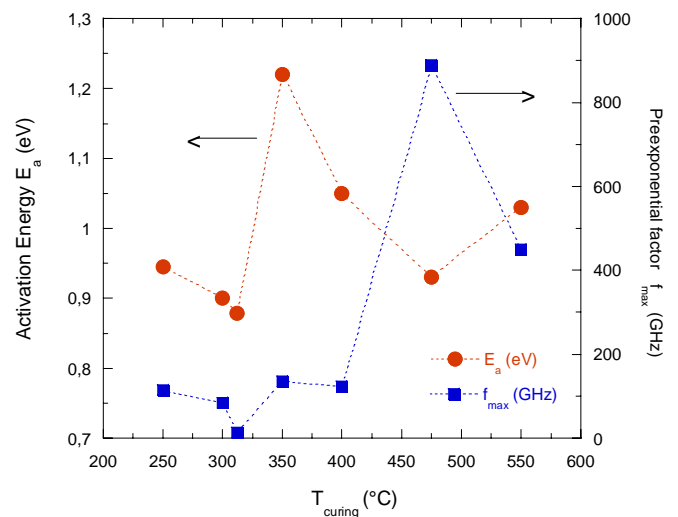


Fig. 1.11 : Energie d'activation E_a (déterminée à partir des pentes de la Fig.1.10) et facteur préexponentiel pour chaque température de recuit. (les lignes en pointillé sont juste 'un guide pour les yeux').

On peut constater que cette loi est une très bonne représentation du comportement de ce pic de pertes en fonction de la température. La pente de cette relation ainsi que l'extrapolation pour des températures infinies permettent d'obtenir respectivement la valeur de E_a et de f_{max} que nous reportons sur la Fig.1.11 en fonction de la température de recuit (les lignes en pointillé constituent juste un 'guide pour les yeux'). Les mesures obtenues sur la Fig.1.8 pouvaient laisser croire qu'un comportement spécifique aux matériaux amorphes et un autre propre aux matériaux cristallisés expliqueraient la réponse diélectrique dans les basses fréquences. La lecture des courbes présentées sur les Fig.1.10-11 permet d'avoir une autre perception des choses en fonction de T_{curing} suivant le paramètre d'identification que l'on choisit :

- Considérons l'amplitude du pic de pertes f_{pic} (Fig.1.10). Les matériaux peuvent être regroupés en 2 catégories :
 - Ceux qui présentent une amplitude supérieure à 0,1 Hz. On trouve les matériaux ayant subi les recuits suivants : $250^{\circ}\text{C} \leq T_{curing} \leq 312^{\circ}\text{C}$ et $T_{curing} \geq 475^{\circ}\text{C}$.
 - Ceux qui présentent une amplitude inférieure à 0,1 Hz. On trouve les matériaux ayant subi les recuits suivants : $321^{\circ}\text{C} \leq T_{curing} \leq 400^{\circ}\text{C}$.
- Considérons le décalage du pic de pertes f_{pic} en fonction de la fréquence/température (identifiable indirectement à partir de la Fig.1.10 en considérant par exemple la mesure à 200°C). Les matériaux peuvent alors être regroupés en 2 catégories :
 - Ceux pour lesquels $f_{pic} < 0,5$ Hz. On trouve les matériaux ayant subi les recuits suivants : $321^{\circ}\text{C} \leq T_{curing} \leq 400^{\circ}\text{C}$.
 - Ceux pour lesquels $f_{pic} > 0,5$ Hz. On trouve les matériaux ayant subi les recuits suivants : $250^{\circ}\text{C} \leq T_{curing} \leq 312^{\circ}\text{C}$ et $T_{curing} \geq 475^{\circ}\text{C}$.
- Considérons l'énergie d'activation E_a (Fig.1.11). Pour l'ensemble des recuits où on a pu déterminer cette énergie d'activation, on trouve $E_a = 1 \pm 0,1$ eV (pour $T_{curing} = 350^{\circ}\text{C}$, E_a sort légèrement de cette plage mais le fait de ne disposer que de 2 points expérimentaux laisse une incertitude plus grande sur cette valeur).
- Considérons le facteur préexponentiel f_{max} (Fig.1.11). On peut classer les matériaux en trois catégories
 - Ceux qui ont une f_{max} autour de 100 GHz. On trouve les matériaux ayant subi les recuits suivants : $250^{\circ}\text{C} \leq T_{curing} \leq 300^{\circ}\text{C}$ et $350^{\circ}\text{C} \leq T_{curing} \leq 400^{\circ}\text{C}$
 - Ceux qui ont une f_{max} nettement supérieure à 100 GHz. On trouve les matériaux ayant subi les recuits suivants $T_{curing} \geq 475^{\circ}\text{C}$ (on voit que $f_{max} > 400\text{GHz}$)
 - Ceux qui ont une f_{max} nettement inférieure à 100 GHz. On trouve le matériau ayant subi $T_{curing} = 312^{\circ}\text{C}$

Une représentation schématique de la classification donnée ci-dessus est présentée sur la Fig.1.12. Chaque ensemble de couleur regroupe les matériaux en fonction du paramètre de comparaison choisi.

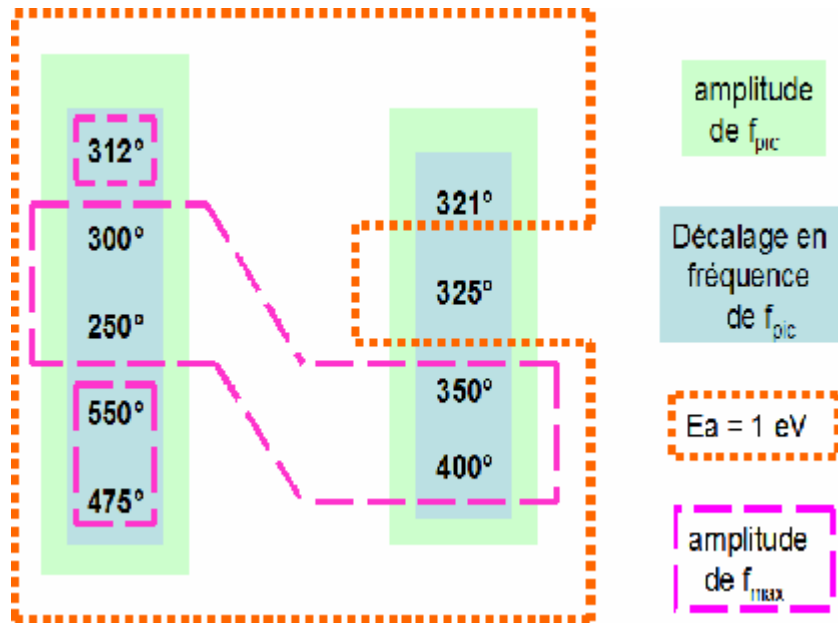


Fig. 1.12 : Regroupement des matériaux ayant subi des recuits différents en fonction de l'amplitude du pic de pertes f_{pic} , de la plage de fréquence d'identification du pic de pertes, de l'énergie d'activation E_a et de la valeur du préexposant f_{max} .

Discussion :

En faisant l'hypothèse que l'énergie d'activation pour $T_{curing} = 325^\circ\text{C}$ est de l'ordre de 1 eV, tous les matériaux sont regroupés dans un seul ensemble (au regard des valeurs de l'énergie d'activation pour des recuits proches de 325°C , cette hypothèse est certainement valide). Par conséquent, on peut considérer que la dispersion basse fréquence observée pour tous les recuits est associée à un même phénomène physique.

Nous avons déjà évoqué que le SrTiO_3 était connu pour présenter des lacunes d'oxygène (*oxygen vacancies*) [Waser91] [Lee95] [Tarsa96] [Sirenko99] [Ang00] [Du04] [Guo05] [Zhu05] [Liu06]. Les ions mobiles associés à ces lacunes d'oxygène présentent des énergies de relaxation de l'ordre de 1 eV [Waser91]. Cette valeur correspond à celle que nous avons trouvée pour nos matériaux et nous concluons que ces lacunes d'oxygène sont bien à l'origine du pic de pertes et de la forte augmentation de ϵ'' dans les basses fréquences pour nos matériaux.

Nous suggérons que ces lacunes d'oxygène vont être à l'origine d'une polarisation interfaciale dans nos matériaux.

La polarisation interfaciale ne peut se produire que dans un matériau hétérogène. Rappelons ci-après l'incidence que produit un matériau hétérogène sur le facteur de dissipation $\tan\delta$. Pour cela, reprenons les modèles développés par Maxwell, Wagner et Sillars [Sillars37].

À l'aide de deux paramètres considérés comme indépendants, à savoir la permittivité et la conductivité, Maxwell a établi une théorie de la relaxation qui concerne les milieux diélectriques hétérogènes. Dans un diélectrique homogène, il a montré qu'aucune charge résiduelle ne devrait pouvoir apparaître. Par contre, l'association de deux diélectriques homogènes, possédant des permittivités et des conductivités différentes, est à l'origine d'un phénomène de polarisation interfaciale.

La première approche de ce phénomène repose sur le modèle de Maxwell – Wagner. Il s’agit de deux matériaux solides (mais cela pourrait également être un matériau complexe constitué par un solide et un liquide). Maxwell a ramené la configuration usuelle de deux phases imbriquées l’une dans l’autre au modèle de deux couches planes superposées d’épaisseur respective d_1 et d_2 , de permittivités ϵ_1 , ϵ_2 et de conductivités σ_1 , σ_2 (cf. Fig.1.13a). Considérant ce modèle, les termes de ϵ_s et ϵ_∞ dans l’équation de Debye $\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1+i\omega t}$ peuvent s’écrire :

$$\epsilon_\infty = \frac{d / \epsilon_0}{\left(\frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} \right)} \quad \epsilon_s = \epsilon_\infty \left\{ 1 + d_1 d_2 \left(\frac{\frac{1}{\sigma_1} \sqrt{\epsilon_1} - \frac{1}{\sigma_2} \sqrt{\epsilon_2}}{\frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2}} \right)^2 \right\}$$

où ϵ_s et ϵ_∞ sont respectivement la permittivité statique et la permittivité ‘haute fréquence’ du mécanisme de relaxation considéré, ω est la pulsation et t le temps. La réponse en fréquence sur le facteur de dissipation $\tan\delta$ correspond alors à la courbe **a** de la Fig.1.13. Wagner a donné un traitement approximatif du cas pratique important où un diélectrique fortement isolant (ϵ_1 , $\sigma_1=0$) contient des inclusions conductrices sphériques (ϵ_2 et σ_2) de fraction volumique f . Les termes de ϵ_s et ϵ_∞ s’écrivent dans ce cas :

$$\epsilon_\infty = \epsilon_1 \left[1 + \frac{3f(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \right] \quad \epsilon_s = \epsilon_\infty \left(1 + \frac{9f\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)$$

Sillars a développé ce modèle en démontrant l’importance de la forme des inclusions conductrices [Sillars37]. Le pic de perte est agrandi et décalé vers des fréquences plus basses Fig.1.13b-d). Finalement, ce phénomène, provenant de l’accumulation de charges aux interfaces entre les différentes phases constituant les matériaux, correspond à ce qu’on appelle la *polarisation interfaciale* et qu’on retrouve également sous le nom *effet Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)*. Ce type de polarisation se manifeste pour des fréquences inférieures à celles où est généralement observée la polarisation dipolaire. Plusieurs modèles de relaxation interfaciale dans des systèmes hétérogènes ont été développés [Dissado88] [Tuncer04].

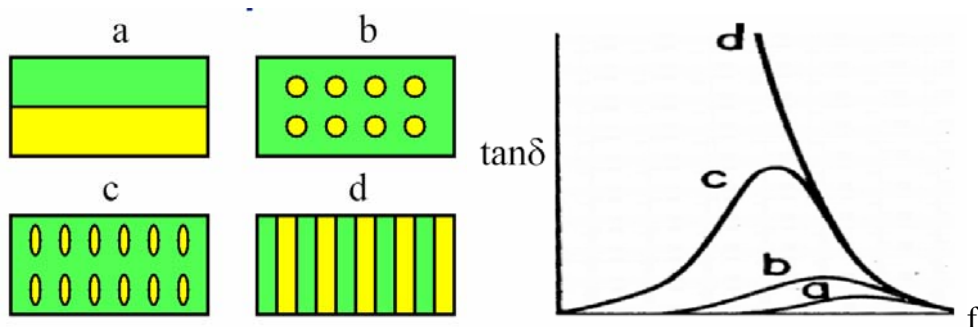


Fig. 1.13 : Milieux diélectriques hétérogènes et leur incidence sur le facteur de dissipation $\tan\delta$.

Revenons aux résultats présentés sur les Fig.1.9-12.

➤ L'énergie d'activation, pratiquement indépendante de T_{curing} , nous permet de conclure que l'augmentation de la température de recuit et le passage de l'état amorphe à l'état cristallin du matériau n'amènent pas de mécanismes physiques supplémentaires pour expliquer la dispersion basse fréquence que nous observons.

➤ L'amplitude de f_{pic} et son décalage en fréquence fournissent la même classification des matériaux et sont donc probablement corrélés (cf. Fig.1.12). Par ailleurs, nous avons émis l'hypothèse dans la partie 1.3.1 qu'avec l'augmentation de T_{curing} , le matériau passait d'un état complètement amorphe à un état complètement cristallin avec une plage de T_{curing} où les deux phases coexistaient. En considérant la classification avec f_{pic} comme paramètre, il est très intéressant de constater qu'on peut mettre une étiquette sur chacun des deux groupes de matériaux identifiés :

- Le groupe comportant les recuits 250°C, 300°C, 312°C, 475°C et 550°C correspond aux matériaux ne présentant exclusivement qu'une seule phase : amorphe ou cristalline.
- Le groupe comportant les recuits 321°C, 325°C, 350°C et 400°C correspond aux matériaux où coexistent une phase amorphe et une phase cristalline.

Reprenant les travaux de MWS évoqué ci-dessus, on peut donc considérer que la polarisation interfaciale pour les matériaux amorphes ($T_{\text{curing}} \leq 312^\circ\text{C}$) ou cristallins ($T_{\text{curing}} > 400^\circ\text{C}$) est localisée à l'interface électrode/STO. Pour les recuits dans la gamme $321^\circ\text{C} \leq T_{\text{curing}} \leq 400^\circ\text{C}$, la coexistence d'une phase amorphe et d'une phase cristalline va donc influencer sur la réponse diélectrique comme l'illustre la Fig.1.13. Ces résultats confirment donc l'existence de ces 2 phases pour les recuits dans la gamme [321 – 400°C].

➤ L'intérêt du facteur préexponentiel f_{max} est rarement discuté. Cependant il a été considéré récemment par Zhu *et al* comme indicateur de l'interdiffusion de lacunes d'oxygène en excès sur la surface de couches élaborées par PLD [Zhu05]. En particulier, ces auteurs ont constaté que f_{max} diminuait de façon significative lorsque l'intervalle de temps de recuit augmentait entre le dépôt de deux monocouches successives. Notre procédé d'élaboration est totalement différent et nous ne pouvons pas faire de parallèle avec leurs conclusions. Dans notre cas, f_{max} pourrait constituer un indicateur sensible de cristallisation complète de nos matériaux (cf. Fig.1.11) au même titre que la constante diélectrique ϵ' mesurée aux hautes fréquences (1 MHz) devient quasi-indépendante de T_{curing} (cf. Fig.1.2). Présenté autrement, on peut également dire que f_{max} constitue un paramètre sensible permettant d'identifier qu'une phase amorphe est encore présente dans le matériau. Cette phase amorphe aurait un poids plus important sur f_{max} que la phase cristalline. En effet, les valeurs de ϵ' (à 1MHz pour s'affranchir de l'effet de la polarisation interfaciale) pour les recuits à 350°C et 400°C sont très élevées ce qui confirme que la cristallisation est très efficace ; cependant f_{max} conserve une valeur voisine de celle obtenue pour le SrTiO₃ amorphe (Fig.1.11).

1.4. Influence de l'épaisseur sur la permittivité.

Les couches ont été déposées à température ambiante suivie d'un recuit pour la cristallisation. Le tableau ci-après récapitule les caractéristiques principales des matériaux étudiés et les gammes de fréquence et de température d'analyses pour cette étude.

Isolant	électrodes	Epaisseur (nm)	Fréquence d'analyse	Température d'analyse T_{meas}
SrTiO ₃ $T_{\text{substrat}} = 25^\circ\text{C}$ $T_{\text{curing}} = 450\text{-}475^\circ\text{C}$	Pt	20 – 50 – 200	0,01 Hz – 1 MHz	30°C – 200°C

La Fig.1.14 reporte la constante diélectrique ϵ' (Fig.1.14a) et le facteur de dissipation $\tan\delta$ (Fig.1.14b) pour les trois épaisseurs de SrTiO₃. Les mesures sont données en fonction de la fréquence à 25°C et 125°C.

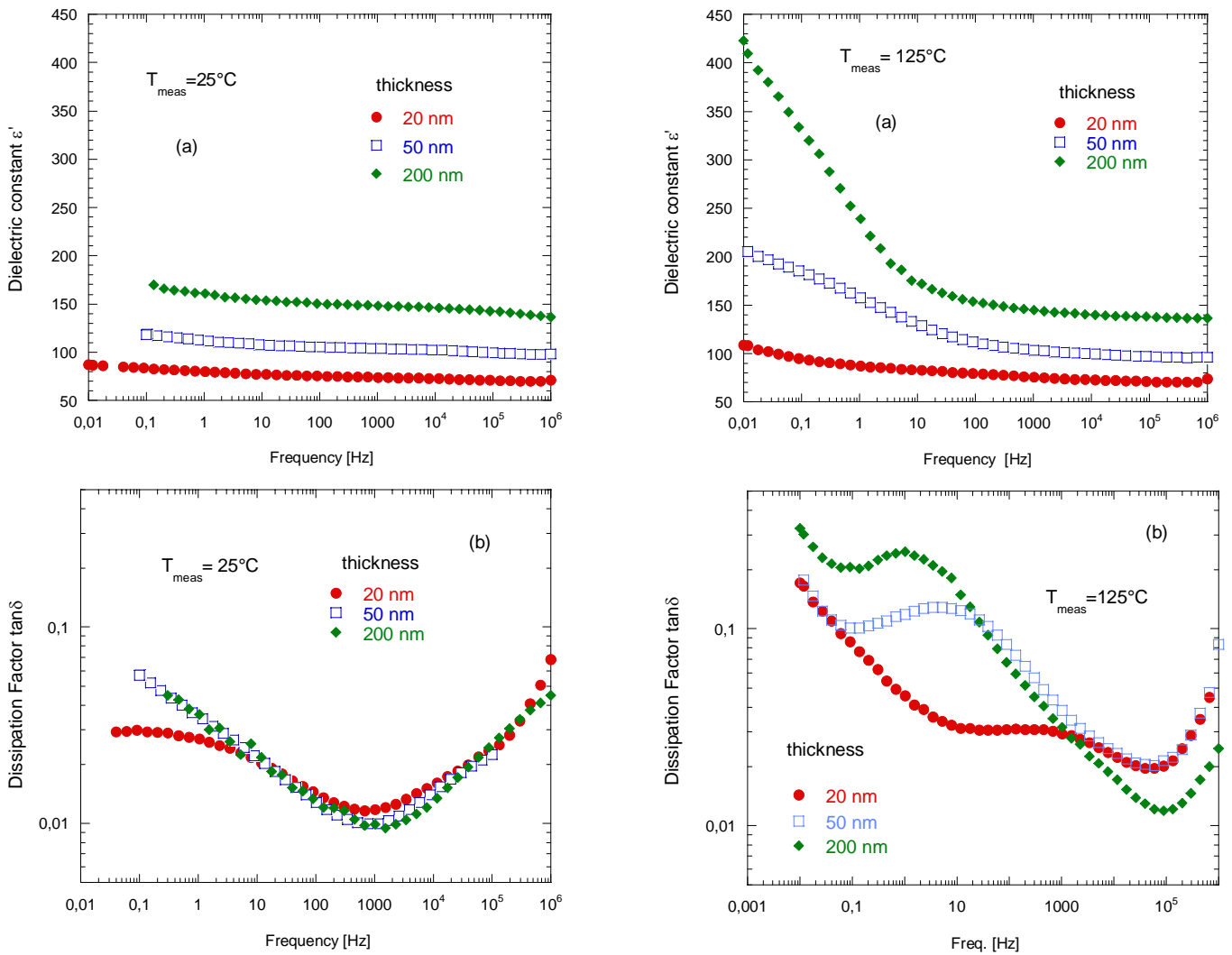


Fig. 1.14 : Influence de l'épaisseur de SrTiO₃ sur la permittivité en fonction de la fréquence. Mesures à 25°C et 125°C. (a) constante diélectrique ϵ' ; (b) facteur de dissipation $\tan\delta$

Lorsque l'épaisseur de SrTiO₃ est réduite, on constate :

- une forte diminution de la constante diélectrique ϵ' quelles que soient la fréquence et la température,
- une forte diminution et un décalage vers des fréquences plus hautes du pic de pertes. Cet effet est particulièrement net à 125°C sur le facteur de dissipation.

Pour cette étude présentée en fonction de l'épaisseur, les températures de recuit sont supérieures à 400°C et seule la phase cristalline est présente dans le matériau.

Nous avons montré dans le §1.3 que le pic de pertes dans les basses fréquences était dû à l'accumulation d'ions associés aux lacunes d'oxygène à l'interface métal/ SrTiO₃. L'énergie d'activation de ces lacunes d'oxygène est de l'ordre de 1 eV. Sur la Fig.1.15, nous avons reporté la fréquence où apparaît le pic de pertes (f_{pic}) en fonction de l'inverse de la température pour les 3 épaisseurs. On retrouve une loi de type $f = f_{max} e^{\frac{-E_a}{kT}}$. Les valeurs E_a des énergies d'activation obtenues sont reportées sur la Fig.1.15.

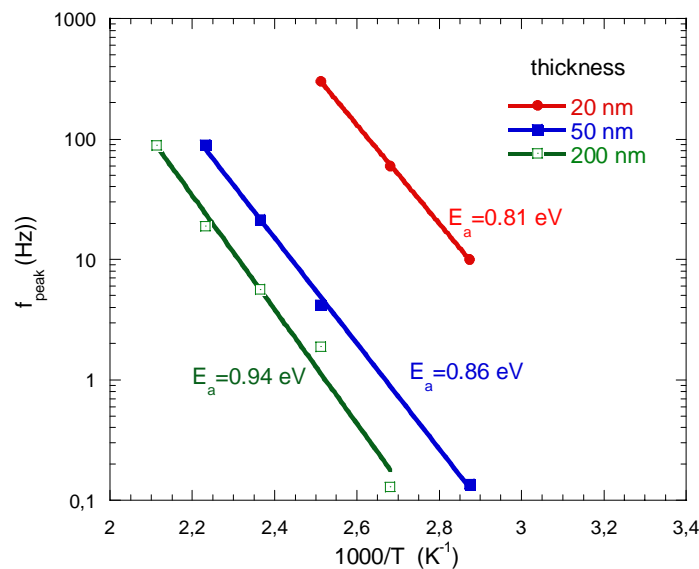


Fig. 1.15 : Plot d'Arrhénius (tracé de f_{pic} en fonction de l'inverse de la température) pour trois épaisseurs de STO.

L'énergie d'activation E_a diminue légèrement avec la diminution de l'épaisseur mais reste dans les ordres de grandeur attribués aux lacunes d'oxygène. Par ailleurs, comme on pouvait également l'observer sur la Fig. 1.14, le comportement du STO₅₀ est plus proche du comportement du STO₂₀₀ que du STO₂₀.

La classification que nous avons faite sur la Fig.1.12 (voir aussi Fig.1.10) concernant l'amplitude de f_{pic} et son décalage en fréquence avait montré que lorsqu'une seule phase (amorphe ou cristalline) était présente dans le matériau, l'amplitude du pic de pertes était plus forte et décalée vers des fréquences plus hautes. On retrouve cette tendance avec le STO₂₀ mais ici l'hypothèse deux phases/une phase ne peut plus être appliquée puisque ce matériau ne présente que la phase cristalline pour une telle température de recuit. Une nouvelle supposition, ne remettant pas en cause notre hypothèse précédente, peut être considérée : nous suggérons que la structure cristalline du STO₂₀ a évolué par rapport aux épaisseurs plus

grandes. Des mesures d'AFM en mode tunnel (TUNA) réalisées sur ces couches de STO₂₀ et STO₅₀ ont montré l'existence de joints de grains pour les couches de 50 nm d'épaisseur ^[Guillan04]. Pour une épaisseur de 20 nm, il n'y a pas d'observation de ces joints de grains. Ce qui confirme notre hypothèse d'une modification structurale du STO₂₀. Les auteurs ont observé que le courant de fuite était plus fort pour le matériau ayant une épaisseur de 50 nm. La conduction électrique serait facilitée par les joints de grains.

Remarque importante : La mesure d'une augmentation du courant de fuite ne traduit pas nécessairement une diminution dans la mesure de la permittivité. En effet, prenons les travaux d'Ostapchuk *et al* qui ont étudié des couches de SrTiO₃ élaborées par CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ^[Ostapchuk02]. Ils ont montré que la structure cristalline se présentait sous forme de colonnes perpendiculaires au plan des couches. Une porosité induite par les joints de grains était clairement observée sur les colonnes ainsi que des fissures associées à la percolation des pores. Utilisant un modèle basé sur 'un mur de briques', ces auteurs ont montré que le fort champ de dépolarisation induit par les porosités et les fissures entraînait une diminution de la permittivité. S'appuyant sur ce modèle, ils ont calculé que la constante diélectrique diminuait de 300 à 240 en simulant les porosités par 0,2% d'air en volume dans les colonnes. Pour leur étude, les auteurs ont considéré que le champ électrique était perpendiculaire à ces colonnes. Dans les mesures de spectroscopie diélectrique conventionnellement réalisées, les électrodes sont déposées dans le même plan que les couches de SrTiO₃. Le champ électrique appliqué sera donc parallèle à ces colonnes. Par conséquent, les joints de grains en bordure de ces colonnes auront une incidence sur le courant de conduction mais seront sans aucun effet sur la valeur de la constante diélectrique.

C'est bien ce que l'on observe sur nos couches où le courant de fuite est plus important sur les STO_{50nm} (par rapport aux STO_{20nm}) présentant des joints de grains. Avec une permittivité plus grande des couches de STO_{50nm}, on peut également conclure que les joints de grain ne forment pas des structures en colonne parallèles au plan de croissance des couches dans nos matériaux.

De nombreuses hypothèses ont été énoncées pour expliquer la diminution de ϵ' avec la réduction d'épaisseur de couches de SrTiO₃ et (Ba,Sr)TiO₃. La plus courante est l'existence d'une fine couche de faible permittivité (*dead layer*) à l'interface métal – SrTiO₃ ^{[Basceri97] [Zhou97] [Natori98] [Black99] [Lee00] [Parker02] [Chen04]}, dont l'origine physique est difficile à déterminer. D'autres hypothèses sont avancées en lien plus ou moins direct avec la *dead layer* comme l'apparition d'une zone de déplétion à l'interface métal/isolant ^{[[Hwang95] [Park96]} et des contraintes aux interfaces ^{[Canedy00] [Hwang02]} pour ne citer que les cas les plus courants. Les travaux de Streiffer *et al* résument une partie de la contribution (et de la complexité) des différents mécanismes qui peuvent intervenir dans la diminution de la constante diélectrique avec la réduction d'épaisseur de couches à forte permittivité ^[Streiffer99].

Nous présentons sur la Fig.1.16 l'évolution de la permittivité réelle ϵ' en fonction de l'épaisseur de SrTiO₃ à haute fréquence (1 MHz).

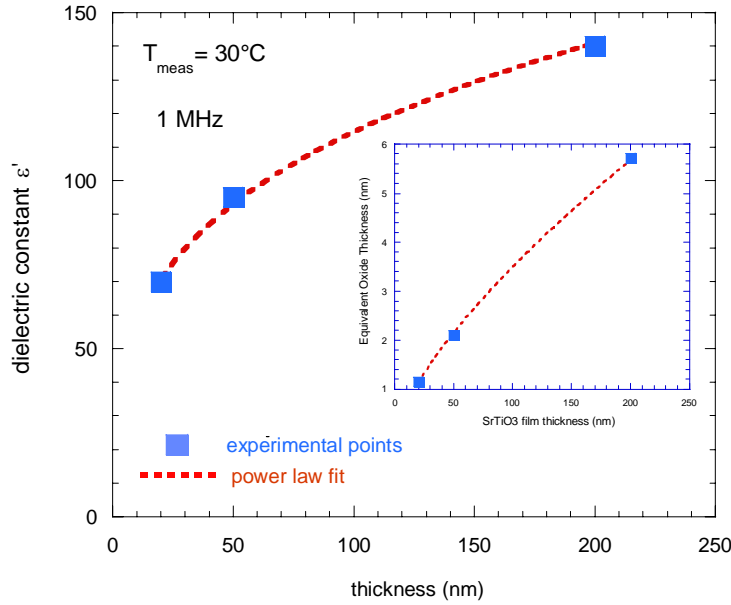


Fig. 1.16 : Influence sur ϵ' de l'épaisseur de SrTiO₃ pour $f=1$ MHz. En insert : l'épaisseur équivalente d'oxyde (EOT) est représentée en fonction de l'épaisseur de SrTiO₃. $T_{meas}=30^\circ C$

On constate que ϵ' diminue de 140 pour STO₂₀₀ à 70 pour STO₂₀. En insert de la Fig.1.16, nous avons reporté l'épaisseur équivalente d'oxyde (EOT) que nous obtiendrions avec une couche de SiO₂. Nous rappelons que l'EOT est calculée d'après la relation suivante :

$$t_{ox} = t_{STO} \times \left(\frac{\epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_{STO}} \right)$$

avec : t_{ox} = épaisseur d'oxyde équivalent ; t_{STO} = épaisseur de SrTiO₃
 ϵ_{STO} = permittivité du film de SrTiO₃ ; ϵ_{SiO_2} = permittivité du SiO₂

On peut remarquer que la faible valeur d'EOT obtenue pour STO₂₀ ($t_{ox}=1$ nm) rend ces matériaux en couche mince attractifs en vue d'une intégration. Cette valeur pourrait encore être optimisée en limitant la diminution de ϵ' avec la réduction d'épaisseur de SrTiO₃.

On peut également noter qu'une loi en puissance $\epsilon' = at^b$ permet de représenter le comportement de la permittivité en fonction de l'épaisseur t . On trouve :

$$\epsilon' = 29 t^{0,3}$$

Comme indiqué plus haut, plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer la diminution de ϵ' avec l'épaisseur de SrTiO₃. Discutons les hypothèses les plus probables pour nos matériaux.

- Des effets relatifs aux contraintes induites dans le matériau (plus particulièrement aux interfaces métal/couche ou substrat/couche) ont été évoqués. Les travaux de Canedy et al réalisés sur des couches Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ ont observé par TEM (*Transmission Electron Microscope*) qu'une densité importante de dislocations était présente dans leurs matériaux. A partir d'un modèle thermodynamique qu'ils ont développés, ces auteurs expliquent la diminution de la constante diélectrique avec la réduction d'épaisseur par les contraintes mécaniques induites par ces

dislocations. Il est difficile de quantifier l'effet des contraintes avec la réduction de l'épaisseur pour nos matériaux. On peut cependant faire les remarques suivantes en reprenant les travaux de Hyun et Char d'une part et James et Xi d'autre part déjà évoqués dans le §1.3 [Hyun01] [James02]. Les premiers ont analysé la contrainte induite sur ε' de couches Au/SrTiO₃ ($t_{\text{STO}}=300$ nm) déposées sur différentes électrodes de 100 nm d'épaisseurs de type SrRuO₃, CaRuO₃, CaRuO₃/LaAlO₃, SrRuO₃/LaAlO₃ à 77K et 100 KHz. La constante diélectrique trouvée est dans la plage 350 – 700 suivant la nature de l'électrode déposée. Les seconds ont étudié l'influence de la contrainte de couches buffer d'épaisseurs 100 – 500 nm sur la permittivité de couches épitaxiées de SrTiO₃ d'épaisseur 1 μ m. ε' mesurée à température ambiante pour une fréquence de 1 KHz valait 250-350 suivant l'épaisseur de ces couches.

Nous pouvons donc conclure qu'il apparait peu probable qu'une telle contrainte explique seule les valeurs aussi faibles de ε' que nous obtenons.

- Les lacunes d'oxygène ont été évoquées dans la diminution de la constante diélectrique [Sirenko99]. On a vu que ces lacunes d'oxygène étaient à l'origine d'une forte polarisation interfaciale dans les basses fréquences. Cependant, l'effet de ces lacunes est trop local pour expliquer les 'faibles' valeurs de permittivité que nous obtenons dans les hautes fréquences.

Ces lacunes d'oxygène vont cependant être à l'origine d'une forte zone de déplétion à l'interface métal/SrTiO₃. Plusieurs auteurs ont suggéré que, du fait d'un champ électrique plus fort à l'interface, la permittivité dans la couche de déplétion avait une valeur plus faible que dans le volume [Hwang95] [Park96]. Ceci aura donc comme conséquence l'obtention d'une permittivité apparente globale (autrement dit mesurée) de la structure Pt/ SrTiO₃/Pt plus faible. Les lacunes d'oxygène engendrant une forte polarisation interfaciale dans nos matériaux, il est donc important de vérifier l'impact de cette zone de déplétion sur la constante diélectrique dans nos matériaux.

Dans cette configuration, Hwang *et al* ont calculé la permittivité apparente et son évolution en fonction de l'épaisseur de SrTiO₃ en s'appuyant sur un modèle de bande d'énergie [Hwang95]. Pour cela, ils ont pris en compte une couche de déplétion à chacune des interfaces et ont considéré que la permittivité variait de façon quadratique en fonction de la distance dans la couche. La permittivité globale apparente mesurée ε' obéit alors à l'expression :

$$\varepsilon' = \frac{\sqrt{k} \varepsilon_b t}{\sqrt{k} (t - 2t_i) - \sqrt{\varepsilon_b} \ln \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_b} - \sqrt{k} t_i}{\sqrt{\varepsilon_b} + \sqrt{k} t_i} \right)}$$

avec : t = épaisseur totale de la couche de SrTiO₃,
 t_i = épaisseur de la couche interfaciale (déplétion),
 ε_b = permittivité dans le volume de SrTiO₃,
 $k = \frac{\varepsilon_b (1 - \beta)}{t_i^2}$ (β = constante arbitraire).

L'évolution de ε' en fonction de l'épaisseur de nos matériaux est reportée sur la Fig.1.17. Les valeurs de ε_b , t_i et β choisies sont respectivement 300, 20 nm et 0,1 et correspondent aux données obtenues par Hwang *et al*.

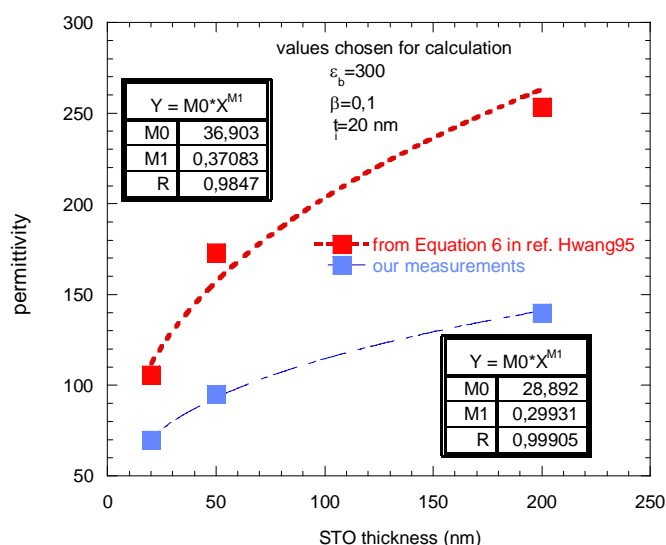


Fig. 1.17 : Calcul de la permittivité globale apparente (symboles carrés rouges). Comparaison avec les points expérimentaux (symboles carrés bleus). Les courbes en pointillé correspondent à des lois en puissance simulant le comportement de la permittivité en fonction de l'épaisseur.

Les résultats présentés sur la Fig.1.17 permettent de dire que les valeurs obtenues de la permittivité apparente sont nettement supérieures à celles que nous avons mesurées. Le comportement de cette permittivité suit également une loi en puissance de type : $\epsilon' = 37t^{0,37}$.

Nous avons fait d'autres simulations en modifiant les valeurs des paramètres ϵ_b , t_i et β (sur des gammes de valeurs ayant un sens). Les résultats n'ont pas montré de façon significative des valeurs plus faibles de la permittivité.

Par conséquent, nous pouvons conclure que l'existence d'une couche de déplétion aux deux interfaces du fait de lacunes d'oxygène ne peut expliquer les valeurs de ϵ' que nous obtenons pour chacune de nos épaisseurs.

Comme on l'a dit plus haut, le concept d'une couche de faible permittivité aux interfaces métal/ SrTiO₃, (qu'on appelle 'dead layer') reste le plus communément admis pour expliquer la diminution de la constante diélectrique avec la réduction d'épaisseur de couches minces ferroélectriques.

Dans des structures Pt/(Ba,Sr)TiO₃/YBCO, Chen *et al* ont estimé que l'épaisseur et la constante diélectrique de la *dead layer* en série avec leur couche de (Ba,Sr)TiO₃ étaient respectivement de 2,8 nm et 43. Leur étude a été réalisée pour des épaisseurs de (Ba,Sr)TiO₃ allant de 100 nm à 300 nm.

En considérant que cette *dead layer* est également responsable de la diminution de la constante diélectrique de nos matériaux avec la réduction de l'épaisseur, nous essayons ci-après de la qualifier et de quantifier son importance.

L'existence de cette couche interfaciale va donc induire une capacité interfaciale qui participera à la valeur totale de la capacité mesurée.

Considérons l'équation suivante ^{[Basceri97][Zhou97][Hwang02]} :

$$\left(\frac{C}{A}\right)_m^{-1} = 2\left(\frac{C}{A}\right)_i^{-1} + \left(\frac{C}{A}\right)_b^{-1} = 2\left(\frac{C}{A}\right)_i^{-1} + (\epsilon_0 \epsilon_b)^{-1} t$$

avec :

$\left(\frac{C}{A}\right)_{m,i,b}$ la capacité surfacique. Les indices m , i et b traduisant respectivement 'mesurée', 'couche interfaciale' et 'volume'.

ϵ_b = constante diélectrique volumique de la couche de SrTiO₃, t = épaisseur du matériau

Les électrodes ont une surface de 6400 μm^2 .

Le tracé de $\left(\frac{C}{A}\right)_m^{-1}$ en fonction de l'épaisseur t va permettre d'estimer la capacité surfacique interfaciale

$\left(\frac{C}{A}\right)_i$ et la permittivité relative dans le volume ϵ_b . Ce tracé est présenté sur la Fig.1.18. Nous avons pris un exemple pour $T_{\text{meas}}=50^\circ\text{C}$ et $f=130$ KHz. La tendance est la même pour les autres températures et les autres fréquences.

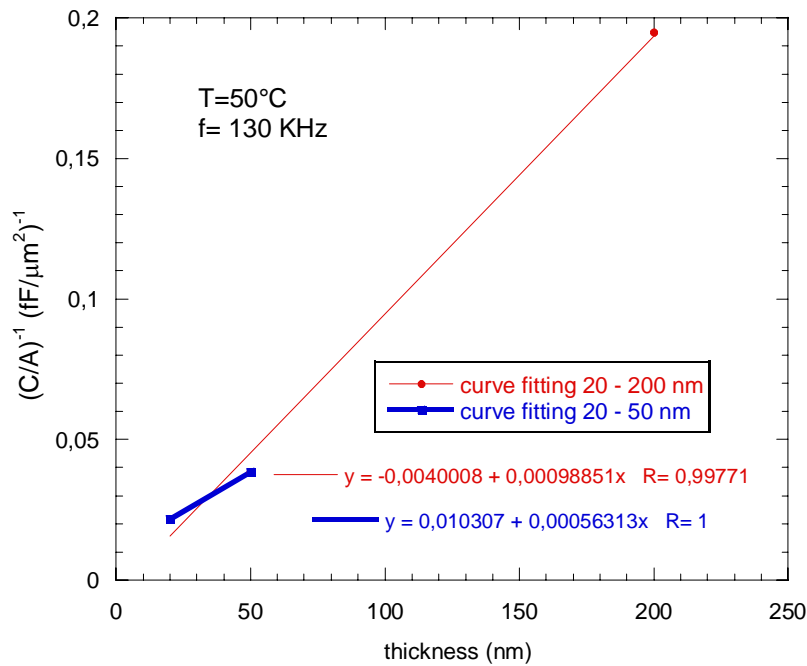


Fig. 1.18 : $\left(\frac{C}{A}\right)_m^{-1}$ en fonction de l'épaisseur de STO pour $f=130$ KHz et $T=50^\circ\text{C}$

- L'extrapolation linéaire à $t=0$ en considérant les épaisseurs de 20 nm à 200 nm montre que $\left(\frac{C}{A}\right)_i$ est négatif (cf. droite rouge sur la Fig.1.18). Par conséquent, la prise en compte de l'épaisseur de

200 nm n'est pas valide pour ce calcul. Ce résultat traduit donc que la couche interfaciale n'intervient pas dans la valeur de la permittivité pour le STO₂₀₀.

- En effectuant une nouvelle extrapolation en ne prenant en compte que les épaisseurs de 20 nm et 50 nm, on obtient une capacité surfacique de 194 fF/μm² à 50°C (cf. droite bleue sur la Fig.1.18). Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues sur des couches de BST comportant des électrodes de platine où les valeurs variaient de 280 à 542 fF/μm² suivant la température de dépôt [Hwang02]. La pente de la droite donne une permittivité volumique $\epsilon_b=200$.

Sur la Fig.1.19, nous avons reporté les valeurs calculées de $\left(\frac{C}{A}\right)_i$ et ϵ_b en fonction de la température d'analyse.

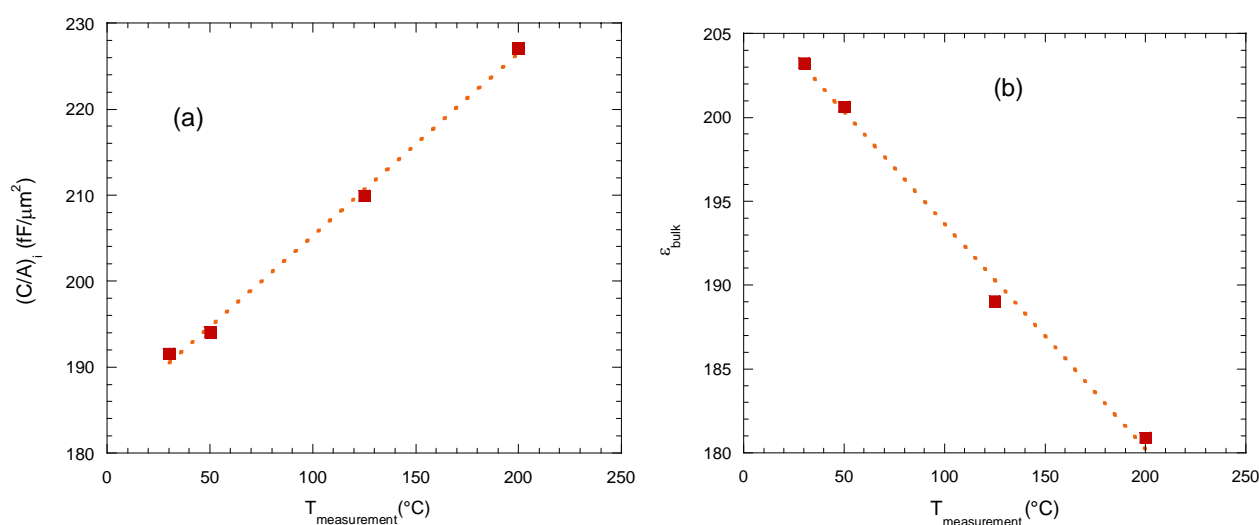


Fig. 1.19 : $\left(\frac{C}{A}\right)_i$ et ϵ_b en fonction de la température de mesure

On peut noter que $\left(\frac{C}{A}\right)_i$ augmente de façon quasi-linéaire de 30°C à 200°C et passe de 192 à 228 fF/μm² sur cette plage de température. Dans le même temps, ϵ_b diminue de 203 à 181. Une diminution de ϵ_b avec l'augmentation de la température avait également été constatée par Basceri *et al* sur des couches Pt/BST/Pt [Basceri97].

Remarque : La valeur de ϵ_b calculée reste plus faible que la valeur de 300 attendue (valeur en volume pour une couche épaisse de SrTiO₃). Cette valeur étant déduite de la pente de $\left(\frac{C}{A}\right)_m^{-1}$ en fonction de

l'épaisseur, on a donc supposé que la valeur de ϵ_b était la même pour la couche de 20 nm et 50 nm. Ce qui n'est très probablement pas le cas. En effet, nous avons mesuré une permittivité à 1 MHz de 70 et 95 pour STO₂₀ et STO₅₀ respectivement. Il est donc évident que d'autres paramètres doivent être considérés dans la diminution de la permittivité avec la réduction de l'épaisseur. Le fait d'obtenir une permittivité de 140 pour la couche de STO₂₀₀ confirme que d'autres mécanismes doivent être pris en compte car comme on l'a vu l'influence de la couche interfaciale est négligeable pour une telle épaisseur.

Les paramètres qui influent sur cette couche interfaciale ont fait l'objet de diverses observations :

- Hwang ^[Hwang02] a montré qu'à la fois $\left(\frac{C}{A}\right)_i$ et ϵ_b augmentaient pour des températures de dépôt plus élevées dans l'élaboration des films de BST comportant des électrodes de Pt : $\left(\frac{C}{A}\right)_i$ augmente de 280 fF/ μm^2 à 542 fF/ μm^2 lorsque la température de dépôt passe de 400°C à 600°C. Dans le même temps, ϵ_b passe de 602 à 675.
- Pour des champs nominaux appliqués supérieurs à 500 KV/cm, la permittivité relative de couches Pt/BST/Pt devient indépendante de l'épaisseur pour des épaisseurs de BST de 24 nm – 160 nm [Basceri97].
- L'augmentation de $\left(\frac{C}{A}\right)_i$ réduit la dépendance de la permittivité avec l'épaisseur ^[Hwang02].
- L'augmentation de $\left(\frac{C}{A}\right)_i$ laisse penser que nécessairement ϵ_b va également augmenter. Ce n'est pas forcément le cas. Hwang ^[Hwang02] a montré que le remplacement des électrodes de platine par des oxydes métalliques (IrO₂ et SrRuO₃) qui ont des $\left(\frac{C}{A}\right)_i$ de plusieurs milliers de fF/ μm^2 donnaient des valeurs de permittivité plus faibles que dans le cas d'électrodes de Pt où $\left(\frac{C}{A}\right)_i$ était de quelques centaines de fF/ μm^2 . La cristallinité du matériau mais surtout une désadaptation dans le paramètre de maille à l'interface entre le métal et le film vont avoir une forte influence sur la valeur de la permittivité dans ce cas.

En conclusion, les phénomènes pouvant intervenir sont nombreux et des analyses approfondies de la structure de ces couches s'avère indispensable pour essayer de dégager la prédominance d'un mécanisme par rapport à un autre.

Estimation de l'épaisseur t_d et de la permittivité ϵ_d de la 'dead layer'

En considérant toujours l'existence de la 'dead layer', nous avons cherché à estimer l'épaisseur et la permittivité de cette couche dans nos matériaux. Les relations ci-dessus ne permettent pas de calculer l'épaisseur t_d et la permittivité ϵ_d de la *dead layer*. A partir de la mesure du courant en fonction de la tension, Chen *et al* ont calculé ces deux valeurs ^[Chen04]. Pour cela, en considérant que $\epsilon_b \gg \epsilon_d$, la constante diélectrique effective ϵ_{eff} (=permittivité mesurée) s'exprime par :

$$\frac{t}{\epsilon_{eff}} = \frac{t_b}{\epsilon_b} + t_d \left[\frac{1}{\epsilon_d} - \frac{1}{\epsilon_b} \right]$$

où t , t_b et t_d sont respectivement l'épaisseur totale de matériau, l'épaisseur de SrTiO₃ sans la couche interfaciale et l'épaisseur de la *dead layer*. De plus, la mesure du courant en fonction de la tension permet d'utiliser l'équation de Schottky :

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \exp\left(\frac{q}{kT} \sqrt{\frac{qV}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r t}}\right)$$

où J est la densité de courant, A la constante de Richardson, T la température, $q\Phi_b$ la hauteur de la barrière Schottky, k la constante de Boltzmann, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la constante diélectrique, t l'épaisseur et V la tension appliquée.

$(\epsilon_r t)$ dans la relation de Schottky est équivalent à $(\epsilon_d t_d)$ si on considère qu'une grande partie de la tension appliquée diminue à travers la *dead layer* [Hwang99]. En reprenant les valeurs de courant données par Guillan *et al* sur des matériaux identiques aux nôtres [Guillan04], nous obtenons un produit $\epsilon_d t_d = 120$ nm qui est identique à celui obtenu par Chen *et al*. Sur la Fig.1.20, nous avons tracé t/ϵ_{eff} en fonction de t .

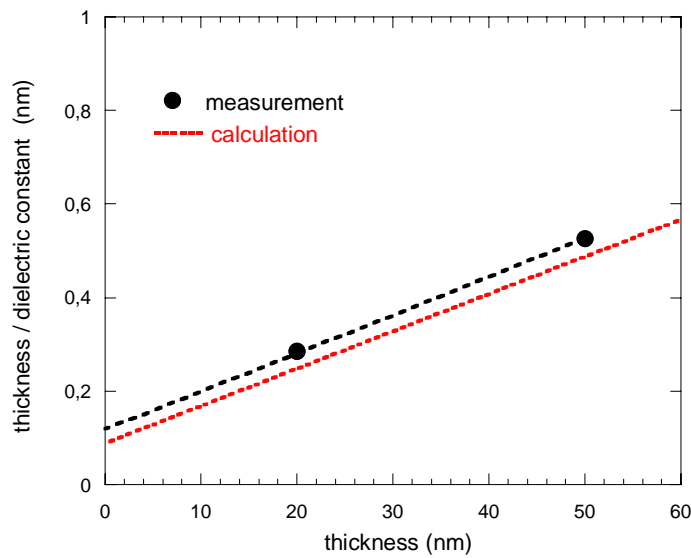


Fig. 1.20 : Rapport de l'épaisseur sur la permittivité effective en fonction de l'épaisseur

Les valeurs que nous obtenons sont $\epsilon_d = 32$ et $t_d = 2$ nm (pour une seule interface métal/SrTiO₃). Chen *et al* avaient estimé une épaisseur de *dead layer* de l'ordre de 2,8 nm. Les valeurs que nous avons calculées ont été réinjectées dans l'équation $\frac{t}{\epsilon_{eff}} = \frac{t_b}{\epsilon_b} + t_d \left[\frac{1}{\epsilon_d} - \frac{1}{\epsilon_b} \right]$. Le résultat est comparé à la mesure sur la Fig.1.20.

L'épaisseur de la *dead layer* est alors de 5,5 nm. Cette valeur est relativement éloignée de la valeur trouvée à partir des points expérimentaux à la différence de Chen *et al* qui trouvaient une bonne concordance. L'explication pourrait être liée au fait que dans ces calculs nous devons prendre l'hypothèse que $\epsilon_b \gg \epsilon_d$. Pour Chen *et al* le rapport ϵ_b/ϵ_d était de 32, dans notre cas il n'est que de 3,9. Un autre facteur peut également expliquer cette différence : les mesures de courant et de spectroscopie diélectrique n'ont pas été faites sur le même échantillon et une dispersion dans les résultats est possible. Des mesures de courant sur les échantillons caractérisés en spectroscopie diélectrique sont programmées dans les mois qui viennent. Malgré l'imprécision obtenue sur l'épaisseur de cette *dead layer*, ces mesures auront permis d'en donner un ordre de grandeur.

1.5. Conclusion.

Nous avons mené une caractérisation diélectrique étendue de capacités MIM constituées de couches minces pérovskites SrTiO₃. Cette étude a été réalisée dans des gammes de fréquences de 0,01 Hz à 1 MHz sous des faibles tensions alternatives et pour des températures comprises entre 30°C et 200°C. L'originalité de ces couches vient de la technique de dépôt utilisée (*Ion Beam Sputtering* à température ambiante), des différentes épaisseurs disponibles à partir d'un même process et des nombreuses températures de recuits disponibles dans la gamme permettant au matériau de passer de l'état amorphe à l'état cristallin.

Les études de spectroscopie diélectrique menées en fonction de la température de recuit ont permis de mettre en évidence que la cristallisation du matériau était réalisée pour une température de recuit de 325°C. Une phase amorphe semble cependant être encore présente pour cette température de recuit. La co-existence d'une phase amorphe et cristalline jusqu'à une température de recuit de 400°C est envisagée et explique la diminution de la permittivité mesurée à haute fréquence (10 KHz). Les contraintes mécaniques induites par la coexistence de ces deux phases pourraient expliquer cette diminution mais des analyses complémentaires doivent être menées pour confirmer cette hypothèse.

La dispersion de la permittivité dans les basses fréquences et l'observation d'un pic de relaxation dans l'angle de pertes ont été interprétées par un mécanisme de polarisation interfaciale. L'énergie d'activation de cette relaxation est de l'ordre de 1 eV et a été attribuée aux lacunes d'oxygène présentes dans le matériau. Cette relaxation est plus importante pour les matériaux amorphes mais reste bien visible pour les matériaux cristallisés. Les évolutions du pic de relaxation en fréquence et en amplitude ainsi que l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel en fonction de la température de recuit ont permis de faire une classification originale des matériaux permettant de mettre en exergue des comportements spécifiques pour les matériaux ayant encore une phase amorphe lorsque la cristallisation est déjà bien établie.

La réduction de l'épaisseur entraîne une diminution importante de la constante diélectrique. Ce résultat est classique et est attribué à l'existence d'une couche interfaciale de faible permittivité au niveau des électrodes. Plusieurs autres hypothèses ont été vérifiées et écartées pour expliquer cette diminution. L'effet des lacunes d'oxygène est encore présent pour les matériaux de plus faible épaisseur. L'analyse de l'amplitude du pic de relaxation suggère que le matériau d'épaisseur 20 nm a subi des modifications en volume (changement de la structure cristalline ?..). Le SrTiO₃ d'épaisseur 50 nm a un comportement plus proche du matériau ayant une épaisseur de 200 nm. Enfin un calcul approximatif a permis d'estimer la permittivité et l'épaisseur de cette couche interfaciale.

Pour conclure, ces résultats confirment que ces matériaux peuvent être utilisés comme capacités intégrées pour une technologie répondant à l'*Above Integrated Circuit* pour de larges gammes de température de fonctionnement.

2. Propriétés diélectriques de films composites constitués d'une matrice de carbone amorphe incorporant des particules de nickel

2.1. Introduction.

Les films composites nanostructurés constitués de nanoparticules métalliques incorporées dans une matrice de carbone présentent de nombreuses propriétés physiques intéressantes en particulier dans les domaines mécaniques, tribologiques, électriques, optiques et magnétiques [Schiffmann98] [Yoon99] [Schuler00] [Chen01] [Lutsev01] [Huang01] [Zhang02] [Atwater03] [Bozhko04] [Lee04] [Liepack04] [Pauleau04a] [Pauleau04b] [Lutsev05] [Zhang06] [Kukielka06]. L'incorporation de ces particules métalliques dans la matrice de carbone va permettre d'augmenter la conductivité de ces matériaux ce qui peut être intéressant pour diverses applications (par exemple pour les 'super-capacités' *fuel cells* [Kinoshita01]). Du fait de la polarisabilité de ces particules métalliques, des permittivités élevées sont également attendues. Concernant les propriétés électriques de composites métal/carbone, il y a eu peu de travaux réalisés [Lutsev01] [Huang00] [Huang02a] [Huang02b] [Lutsev05]. Plus particulièrement, l'analyse des propriétés diélectriques de nanocomposites incorporant des particules métalliques sur des gammes de fréquences et de températures étendues reste relativement rare [Huang02]. Dans les travaux de thèse en cours de S.Kukielka, doctorant Polonais en cotutelle entre l'université de Koszalin et le LEMD, des films de carbone amorphe incorporant des nanoparticules de nickel ont été élaborés. La motivation première de cette étude est d'optimiser les propriétés mécaniques et tribologiques de composites à base de carbone amorphe. Cette étude a été étendue récemment à l'analyse des propriétés diélectriques de ces matériaux dans le but de mieux comprendre les mécanismes qui régissent ces propriétés. L'intérêt est avant tout fondamental mais également appliqué. En effet, la disponibilité de nombreuses techniques de dépôt de ces composites, la diversité des particules pouvant être incorporées dans la matrice de carbone amorphe et l'extension des champs d'application de ces composites redonnent un intérêt dans l'analyse des propriétés électriques de ces matériaux. A cela, on peut ajouter le fait que l'intégration de composants passifs (*embedded passives technology*) constitue aujourd'hui un enjeu important dans la densité d'intégration des cartes électroniques PCB (*Printed Circuit Boards*). Ces passifs se retrouvent le plus souvent entre les lignes d'interconnexion présentes dans les multicouches du PCB. La température de dépôt de ces composants passifs ne doit donc pas être trop élevée. Le carbone amorphe dopé avec des particules métalliques est déposé à température ambiante et pourrait donc répondre à cette contrainte technologique. Il pourrait probablement être utilisé comme capacité de découplage ou dans des oscillateurs de MEMS (*MicroElectroMechanical Systems*) par exemple.

2.2 Elaboration des matériaux.

Les couches de carbone amorphe hydrogéné dopées avec du nickel (Ni/a-C:H) ont été élaborées au LEMD dans un réacteur plasma microonde de type DECR (*distributed electron cyclotron resonance*) combinant les avantages d'un dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma micro-ondes (*MW-PACVD*) et d'une pulvérisation (*sputtering*). La composition de ces couches ainsi que leurs propriétés mécaniques ont fait l'objet d'une publication [Kukielka06]. La Fig.2.1 présente le réacteur ayant permis de réaliser ces couches.

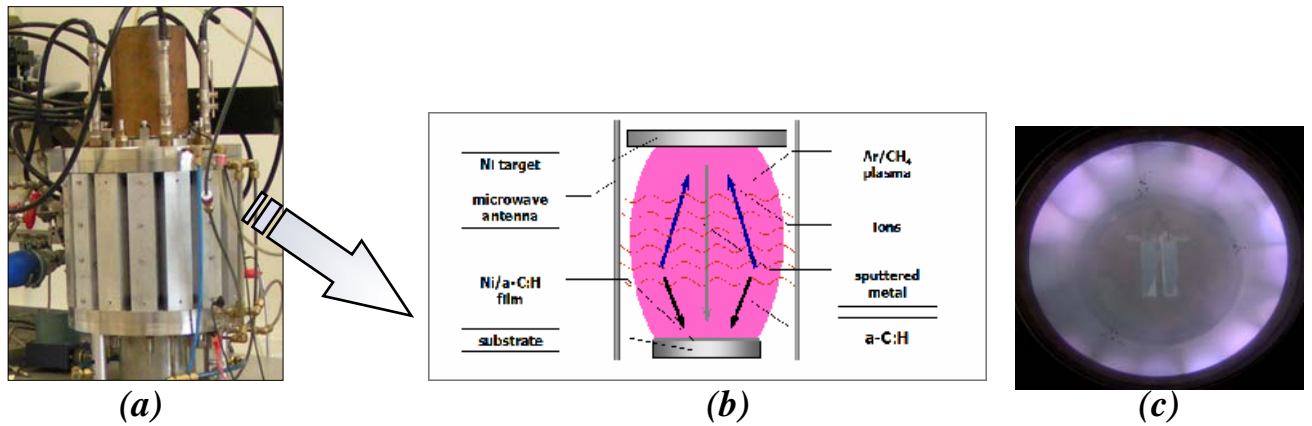


Fig. 2.1 : (a) Réacteur MW-DECR - (b) Principe du dépôt des films ; (c) Plasma créé

La cible circulaire de nickel ($\Phi=120$ mm) était polarisée sous tension continue (de -600 V à -100 V) et pulvérisée par plasma micro-ondes dans un mélange de gaz Ar/CH₄ (30% d'argon et 70% de méthane). La puissance micro-onde dissipée était de 400 W. La pression a été maintenue constante à 0.13 Pa. La structure de nos échantillons est comme suit : des substrats de silicium sont placés sur un support refroidi à eau à une distance d'environ 110 mm de la cible. Ces substrats sont maintenus à un potentiel flottant égal à -10 V. Une couche de nickel de 300 nm d'épaisseur est déposée sur le substrat afin de réaliser l'électrode inférieure (*bottom electrode*). La résistivité de cette électrode, mesurée par une méthode quatre pointes, est de 14 $\mu\Omega$ cm. Les couches de Ni/a-C:H sont ensuite déposées. Les épaisseurs de ces couches, mesurées précisément au profilomètre (en bord de marche sur le substrat silicium), sont dans la gamme 300 – 380 nm. Le taux de nickel est modifié à partir du niveau de puissance appliqué sur la cible comme le montre la Fig.2.2. Ce taux est exprimé par le ratio Ni/(Ni+C). On remarque que ce taux augmente brutalement à partir d'une puissance de l'ordre de 28 W. Cette variation brutale s'explique par le fait que le carbone amorphe se dépose dans toute la chambre y compris sur la cible de nickel ce qui va constituer une barrière à la pulvérisation d'atomes de nickel. Une puissance de 28 W permet aux atomes de nickel d'avoir une énergie suffisante pour pouvoir traverser cette barrière sans difficulté. On peut d'ailleurs constater que pour des puissances supérieures à 30 W, l'augmentation du taux de nickel devient linéaire avec cette puissance. Pour l'étude présentée ici, nous disposons d'échantillons avec des taux de : ~15.5, ~17.3, ~19% et 21%. Dans une étude antérieure, pour de telles concentrations, S. Kukielka *et al* ont montré que tous les atomes de nickel étaient reliés (*bonded*) aux atomes de carbone créant des cristallites de carbure de nickel Ni₃C de taille inférieure à 2 nm ^[Kukielka06]. Dans la suite de ce manuscrit, pour des raisons de simplification, nous parlerons de 'taux de nickel' sachant que ce taux est en fait donné par la relation Ni/(Ni+C) et qu'il s'agit de carbure de nickel Ni₃C.

L'électrode métallique supérieure (*top electrode*) a été réalisée, *ex situ*, par évaporation d'or ou d'aluminium. La couche déposée de Ni/a-C:H faisant plusieurs cm², une grille avec des trous de 1,55 mm est insérée entre la coupelle d'évaporation d'or et la surface de l'échantillon. Ainsi plusieurs électrodes supérieures sont réalisées pendant un même process d'évaporation. Une photo d'un échantillon complet est présentée sur la Fig.2.3.

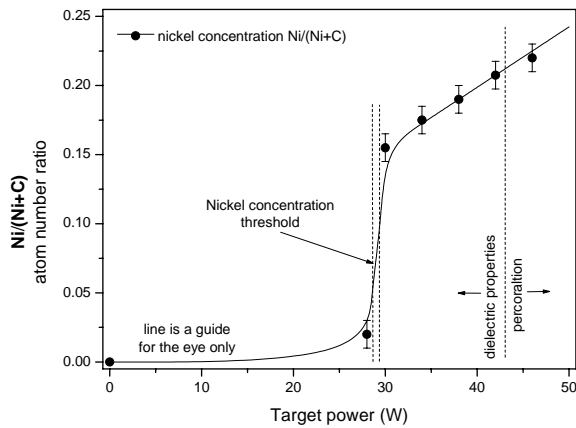


Fig. 2.2 : Composition chimique des films en fonction de la puissance appliquée sur la cible

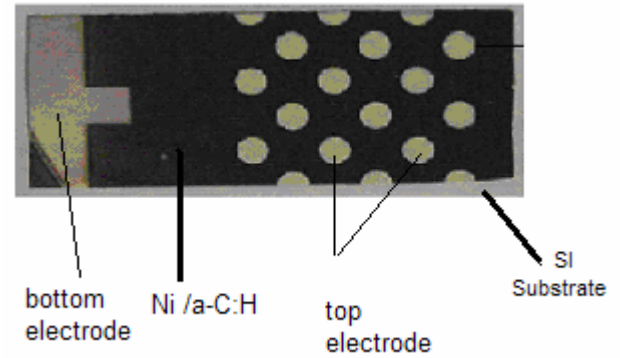


Fig. 2.3 : structures capacitives Au/(Ni/a-C:H)/Ni/Si

Les mesures de spectroscopie diélectrique ont été réalisées de 0,1Hz à 1 MHz avec une tension rms appliquée de 0,1 V. Cette étude a été réalisée dans une enceinte thermique sous vide primaire de -180°C à +200°C. Les mesures sont réalisées sous gaz inerte pour éviter les problèmes de condensation ou d'oxydation.

2.3 Propriétés diélectriques à température ambiante

La constante diélectrique (ϵ'), le facteur de pertes (ϵ'') et le facteur de dissipation ($\tan\delta$) pour le carbone amorphe incorporant différentes concentrations de nickel sont présentés sur la Fig.2.4 en fonction de la fréquence à température ambiante. Une courbe correspond au carbone amorphe sans nickel, les quatre autres représentent l'évolution des propriétés diélectriques pour 15,5%, 17,25%, 19% et 20,75% de nickel incorporé dans la matrice de carbone amorphe.

Remarque : Dans un contexte de recherche de matériaux à faible permittivité, le carbone amorphe avec une constante diélectrique de 2,6 que nous obtenons à température ambiante peut constituer un matériau intéressant pour des applications 'low κ ' [Zuniga03] [Louh05] [Rusli06]. Par ailleurs, il conserve une constante diélectrique peu dépendante de la fréquence sur la plage 0,1 Hz - 1MHz et le facteur de dissipation est inférieur à 10^{-2} .

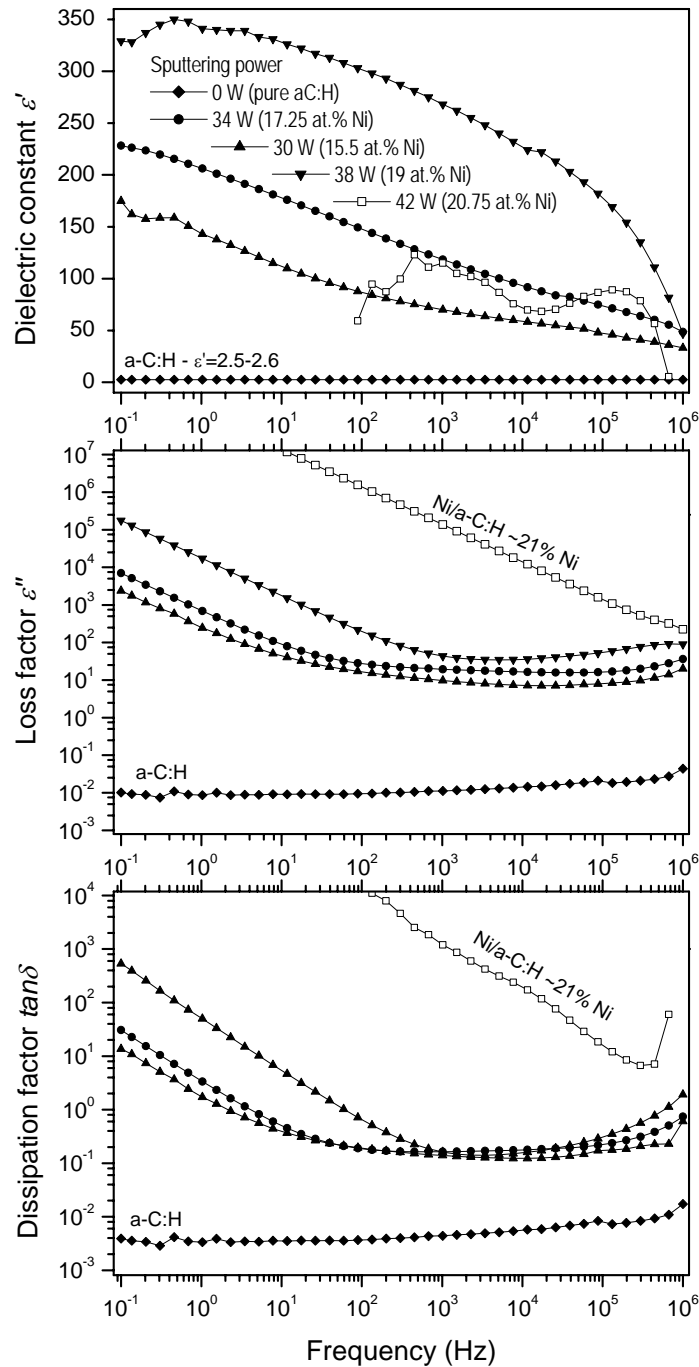


Fig. 2.4 Constante diélectrique (ϵ'), facteur de pertes (ϵ'') et facteur de dissipation ($\tan\delta$) en fonction de la fréquence à température ambiante pour différentes concentrations de nickel.

Discussion sur ϵ' : L'incorporation de particules métalliques dans une matrice diélectrique entraîne une augmentation de la constante diélectrique [Canet92] [Huang02a] [Gonon06]. Ce phénomène est induit par la forte polarisabilité de ces particules. Comme on peut le voir sur la Fig.2.4, l'incorporation de 15% de nickel entraîne une augmentation importante de ϵ' par rapport à la matrice de carbone amorphe seule (ϵ' passe de 2,6 à 100 pour $f=100$ Hz). La constante diélectrique continue à augmenter fortement jusqu'à un taux de 19% de nickel (une valeur de 300 pour $f < 100$ Hz est dépassée). Il est très intéressant de constater que la valeur de ϵ' reste élevée sur pratiquement toute la gamme de fréquence, en particulier pour le taux de nickel de 19% où une valeur proche de 250 est mesurée à 10 KHz avec un $\tan\delta \approx 0,4$.

Une incorporation de nickel supérieure à 19% (~21%) induit de fortes instabilités sur ϵ' et l'impossibilité d'une mesure pour des fréquences inférieures à 100 Hz. Pour ce taux de nickel, on est en limite du seuil de percolation des particules et la conductivité devient très importante comme l'atteste l'évolution du facteur de pertes ϵ'' . Un taux de 22% de nickel a confirmé que le matériau devenait conducteur.

La constante diélectrique obtenue pour nos films est plus élevée que celle obtenue par Huang *et al* dans leurs films de carbone amorphe incorporant des particules de molybdène (Mo/a-C:H) [Huang02a]. Ce résultat s'explique en partie par le faible taux de Mo (3%) incorporé par ces auteurs. Par ailleurs, ϵ' est fortement dépendante de la fréquence dans leurs films (ϵ' chute d'un facteur 10 lorsque la fréquence passe de 100 Hz à 1 KHz). Dans nos films, cette diminution est inférieure à un facteur deux sur la gamme de fréquence 0,1 Hz – 100 KHz.

Discussion sur le facteur de pertes ϵ'' et sur le facteur de dissipation $\tan\delta$: L'incorporation de nickel entraîne une forte augmentation de ϵ'' . La raison est liée à l'incorporation d'une phase de Ni₃C pour les films Ni/a-C:H ce qui va occasionner une conductivité plus forte du composite. La conséquence est une dégradation du facteur de dissipation $\tan\delta$. Cependant, grâce à la faible diminution de ϵ' avec l'augmentation de la fréquence, des valeurs modérées de $\tan\delta$ sont obtenues pour des fréquences supérieures à 100 Hz.

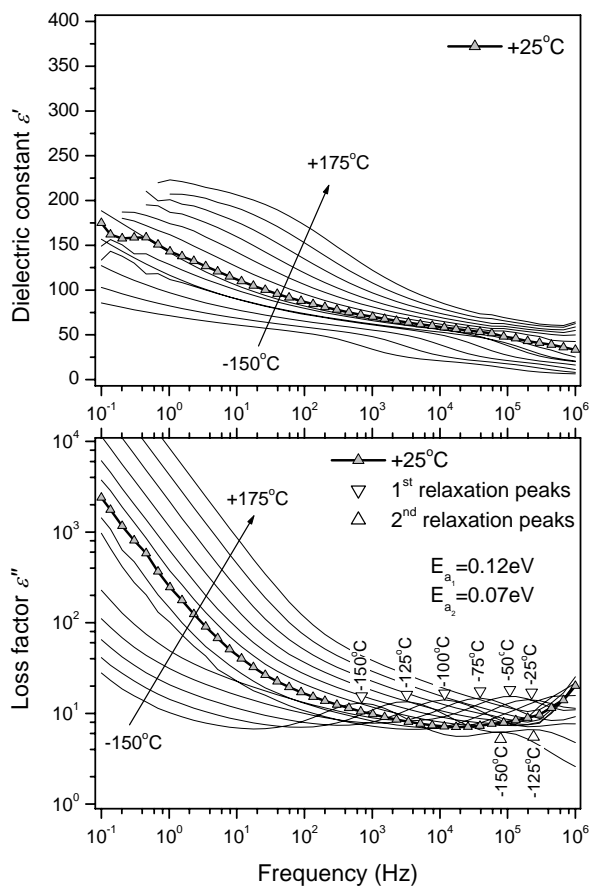
2.4 Propriétés diélectriques en fonction de la température.

La constante diélectrique (ϵ') et le facteur de pertes (ϵ'') en fonction de la fréquence et pour différentes températures sont présentés sur les Fig.2.5a-c correspondant respectivement à des films contenant 15.5%, 17.25% et 19% de nickel. Les mesures sont présentées de -150°C à 175°C par palier de 25°C. La courbe correspondant à une température de 25°C comporte des symboles pour faciliter le repérage dans la lecture des graphes.

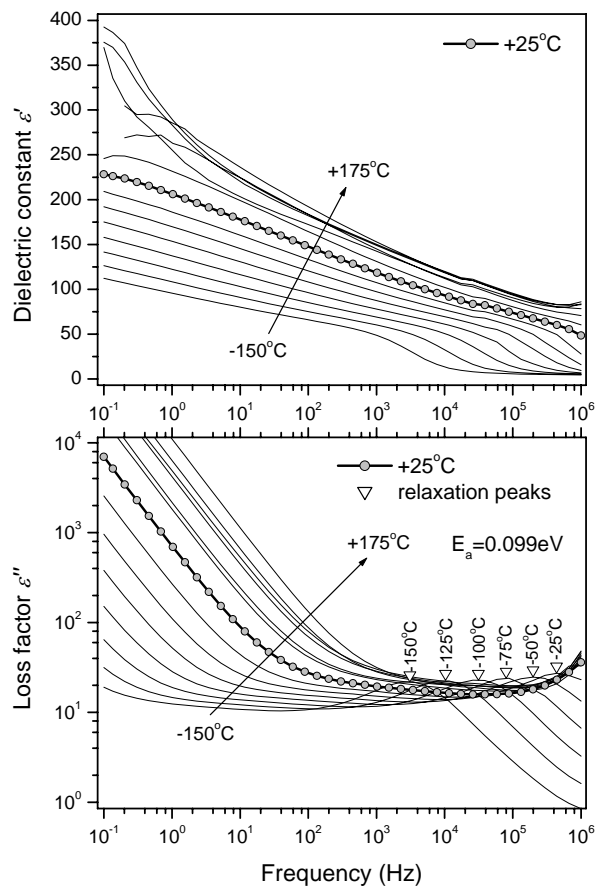
Pour le carbone amorphe sans nickel, l'influence de la température sur la constante diélectrique et le facteur de pertes est très faible (ϵ' – quelques % ; ϵ'' – dans un même ordre de grandeur). Pour les films contenant des particules de nickel, l'influence de la température sur ces propriétés est très nette. Les remarques que l'on peut faire sont les suivantes :

- Avec l'augmentation de la température, à la fois ϵ' et ϵ'' augmentent.
- Pour les températures négatives (de -150°C à 0°C), un pic de relaxation est clairement mis en évidence pour tous les films. Cette relaxation est thermiquement assistée et le pic de relaxation se décale vers des fréquences plus hautes avec l'augmentation de la température.
- La fréquence où est identifiée la relaxation est faiblement dépendante du taux de nickel présent dans la matrice.
- Pour les films contenant 15,5% de nickel, un second mécanisme de relaxation est observé. Ce mécanisme est bien visible sur le facteur de pertes à haute fréquence (>100 KHz) et aux températures les plus basses (-150°C et -125°C).

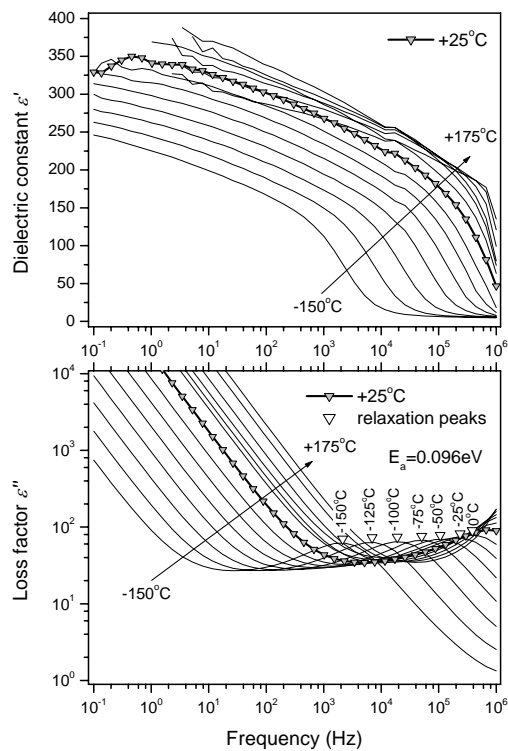
Quelles que soient les températures, les valeurs de la constante diélectrique ϵ' à haute fréquence convergent toutes vers la valeur de la constante diélectrique du carbone amorphe. Cette diminution est moins forte pour le film contenant 15,5% de nickel du fait du second mécanisme de relaxation mis en évidence.



(a) : Ni at.% = 15,5



(b) : Ni at.% = 17,25



(c) : Ni at.% = 19%

Fig. 2.5 Constante diélectrique (ϵ') et facteur de pertes (ϵ'') en fonction de la fréquence pour des températures allant de -150°C à 175°C. (a) Ni atom. %=15,5; (b) Ni atom. %=17,25 (c) Ni atom. %=19

Les mécanismes de relaxation mis en évidence sur les Fig.2.5a-c obéissent à une loi d'Arrhénius comme le montre la Fig.2.6.

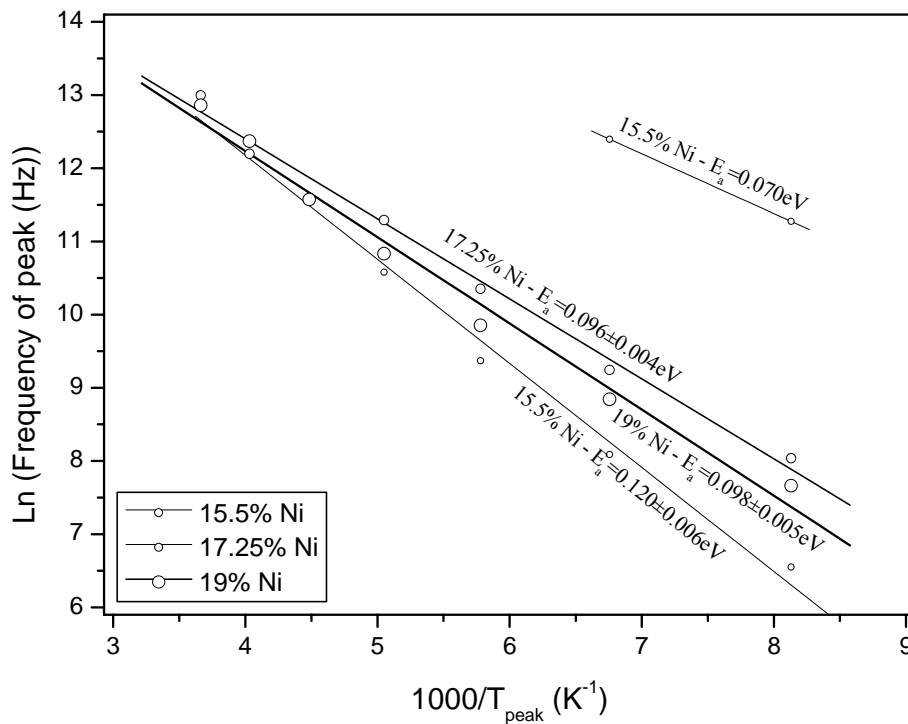


Fig. 2.6 Courbes d'Arrhénius des différents mécanismes de relaxation pour les films contenant 15,5%, 17,25% et 19% de nickel

Une énergie d'activation indépendante du taux de nickel est obtenue et on trouve une valeur $E_a = 0,1 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$. On peut donc conclure que le même mécanisme physique est à l'origine de la relaxation observée sur tous les films. Comme les couches de Ni/a-C:H sont constituées de particules conductrices de carbure de nickel (Ni_3C) incorporées dans la matrice de carbone amorphe hydrogénée, un mécanisme de polarisation interfaciale semble être le plus plausible pour expliquer cette relaxation. Un tel mécanisme avait également été suggéré par Canet *et al* ainsi que Huang *et al* dans des composites incorporant des particules métalliques [Canet92] [Huang02a]. Le second mécanisme de relaxation mis en évidence pour le film contenant 15,5% de nickel a une énergie d'activation de 0,07 eV. L'énergie d'activation pour ce mécanisme est obtenue à partir de seulement deux points de mesure et laisse une incertitude sur la valeur calculée.

Comme l'ont montré les Fig.2.5a-c, la constante diélectrique dépend à la fois de la température et du taux de nickel pour une fréquence donnée. Afin de mieux observer cette dépendance température-taux de nickel, nous avons reporté sur la Fig.2.7 l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température à une fréquence fixée. Les mesures sont présentées pour une fréquence de 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz et 100 KHz.

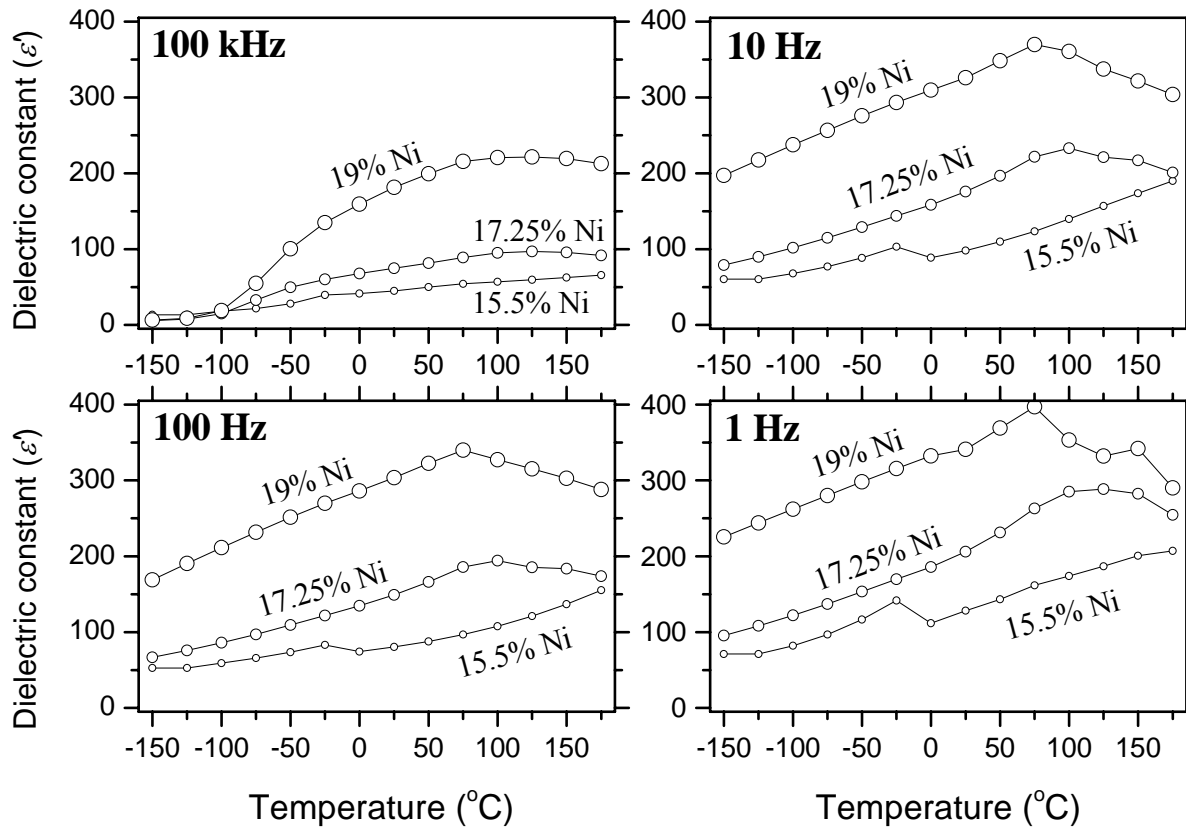


Fig. 2.7 Constante diélectrique (ϵ') en fonction de la température pour différents taux de nickel. Résultats présentés pour 4 fréquences fixées.

L'allure des courbes pour un taux de nickel de 17,25% et 19% est très similaire. Lorsque la température varie de -150°C à $+75^{\circ}\text{C}$, ϵ' augmente. Une augmentation plus importante de la température entraîne une diminution de la constante diélectrique.

Afin d'analyser un peu plus en détail l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température, il est nécessaire au préalable de s'interroger sur l'origine de cette constante diélectrique. En effet, dans les composites métal/carbone amorphe, les polarisations de nature induite, spontanée ou d'orientation n'ont pas lieu d'être et ne peuvent donc pas expliquer la valeur de ϵ' . Une autre explication relative aux porteurs de charges (principalement des électrons) est proposée. Le concept des porteurs de charge apportant une contribution à la polarisation diélectrique est peu familier à certains qui considèrent que ces porteurs ne participent qu'à la conduction du courant continu. Il nous apparaît donc important de rappeler ce concept introduit par Jonscher ^{[Jonscher83] [Jonscher99]}. Nous résumons ci-dessous les équations que Jonscher a posées pour mettre en évidence que les charges de conduction participaient bien au comportement diélectrique du matériau. Pour cela, partons du modèle de conduction par saut proposé par Mott et David ^[Mott79] (Fig.2.8). La conduction par saut est un mécanisme particulièrement bien observé à basse température dans les polymères conducteurs ^[Capaccioli98], les électrolytes et les semiconducteurs ^[Mott79]. Dans les isolants, la conduction est réalisée quand il y a des défauts et des impuretés dans le matériau. Ces défauts constituent des puits de potentiel (pièges ou états localisés) où vont être localisées les charges. Sous certaines conditions, ces charges pourront sauter de puits en puits (on parle de 'hopping'). Dans ce modèle, on considère 2 puits de potentiel distants d'une valeur égale à $2a$. La hauteur que la charge doit franchir pour sauter d'un puits à l'autre est notée ΔH . Sur la Fig.2.8, on a également représenté en rouge l'effet de l'abaissement de la hauteur de barrière dans le sens du champ lorsqu'un champ électrique E est appliqué (effet Poole – Frenkel).

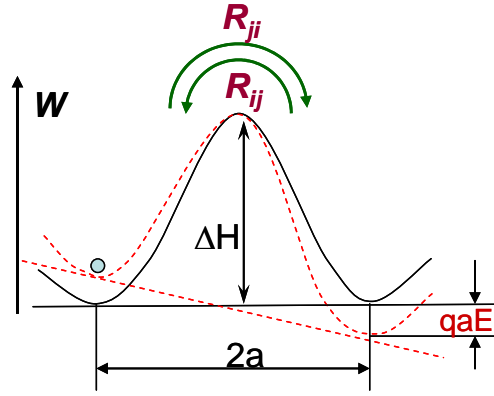


Fig. 2.8. Modèle de conduction par saut

Dans les conditions d'équilibre, le taux de transition entre les deux puits est donné par :

$$r = f_i^0 R_{ij}^0 = f_j^0 R_{ji}^0 \quad (2.1)$$

où : f_i^0 et f_j^0 sont les probabilités moyennes des temps d'occupation des puits à l'équilibre.

R_{ij} et R_{ji} sont les probabilités des transitions entre les puits.

Avec l'application du champ électrique E , la barrière pour sauter du puits i au puits j est réduite de $qE \frac{a}{2}$ et celle pour aller du puits j au puits i est augmentée de $qE \frac{a}{2}$. On obtient ainsi :

$$R_{ij} = R_{ij}^0 \left(1 + \frac{qaE}{kT}\right); \quad R_{ji} = R_{ji}^0 \left(1 - \frac{qaE}{kT}\right) \quad (2.2)$$

Le taux de changement net d'occupation est donc donné par :

$$\frac{df'}{dt} = R_{ji}^0 (f_j^0 + f') \left(1 - \frac{qaE}{kT}\right) - R_{ij}^0 (f_i^0 - f') \left(1 + \frac{qaE}{kT}\right) \quad (2.3)$$

$$\text{avec } \begin{cases} f_i = f_i^0 - f' \\ f_j = f_j^0 + f' \end{cases} \quad (2.4)$$

Considérons l'équation 2.2. On définit :

$$R_{ij}^0 + R_{ji}^0 = \frac{1}{\tau} \quad (2.5)$$

En négligeant les termes d'ordres élevés, on obtient l'équation suivante pour le taux de changement d'occupation :

$$\frac{df'}{dt} = -\frac{f'}{\tau} + r \frac{qaE}{kT} \quad (2.6)$$

Quand le champ électrique est sinusoïdal avec une pulsation ω , l'équation 2.6 devient :

$$(i\omega + 1/\tau) f' = \frac{qra}{kT} E \quad (2.7)$$

Remarque : Considérant un processus de relaxation dipolaire de temps de relaxation τ , en reprenant les équations de Debye, on a la relation suivante en ce qui concerne la susceptibilité $\chi(\omega)$:

$$\chi(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau} \quad \text{avec} \quad \Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \quad \text{et} \quad \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{N\mu^2}{3kT} \quad (2.8)$$

$$\text{et} \quad \alpha_d = \frac{\mu^2}{3kT} = \text{polarisabilité dipolaire} \quad (2.9)$$

N est la densité de dipôles, μ le moment dipolaire, k la constante de Boltzmann et T la température. ε_s et ε_∞ correspondent aux valeurs de la permittivité basse et haute fréquence du processus de relaxation.

Ramené à notre problème, en considérant N puits doubles de potentiel et d'après l'équation 2.7, on se retrouve avec l'équation suivante :

$$\chi(\omega) = \frac{N\mu^2}{3kT\varepsilon_0} r\tau \frac{1}{1+i\omega\tau} \quad (2.10)$$

L'équation 2.10 montre que la polarisabilité 'apparente' dans ce cas fait apparaître le terme τ qui est directement relié à la probabilité de saut des charges électriques. On a donc bien la confirmation que la conduction par saut (ou 'hopping') influera sur la polarisabilité globale du matériau.

C'est très probablement ce mécanisme qui se produit dans nos matériaux. L'augmentation de la température et de la quantité de clusters Ni_3C seront toutes les deux favorables à une émission plus importante d'électrons. Ces électrons vont donc participer à l'augmentation de la conductivité du matériau mais en même temps ils interviendront dans la polarisabilité du matériau entraînant un changement de la constante diélectrique ε' . La probabilité de conduction par saut augmente avec la température ce qui va accroître dans le même temps cette polarisabilité d'où une augmentation de ε' . Ceci est en bon accord avec les énergies d'activation obtenues qui sont relativement faibles et qui sont très certainement reliées à cette émission d'électrons depuis les clusters de Ni_3C .

La diminution de ε' à partir d'une température 'seuil' est plus difficile à interpréter. Dans des mesures de ε' en fonction de la tension appliquée pour différentes fréquences fixées (1KHz, 10KHz, 1MHz) sur du carbone amorphe dopé avec 3% de molybdène, Huang *et al* interprètent la diminution de ε' avec l'augmentation de la tension pour $f=1\text{KHz}$ par le fait que la tension augmente la vitesse des électrons et que ces derniers contribuent plus à la conductivité qu'à l'établissement de la polarisation du matériau [Huang02a]. Cette explication ne nous apparaît pas suffisamment convaincante. Nous proposons une autre explication. Les électrons qui participent à la conduction par saut vont pour certains pouvoir s'accumuler au niveau des électrodes et y rester : on parle d'un effet d'électrodes bloquantes. Le champ interne créé par ces charges bloquées va s'opposer au champ dû à la polarisation du matériau. Si ce champ interne devient plus important que le champ de polarisation alors la constante diélectrique ε' va diminuer. Ces effets sont bien observés dans des matériaux ferroélectriques au dessus de la température de Curie [Kao04].

Pour résumer, l'augmentation de la température va favoriser la conduction par saut des électrons. Ces derniers vont participer à la polarisation du matériau (d'où une augmentation de ε') mais ils vont également générer un champ interne opposé au champ de polarisation (cela suppose un effet d'électrode bloquante des électrons à une électrode) qui aura donc tendance à réduire ε' . Dans ce cas, en reprenant nos résultats expérimentaux de la Fig.2.7 et en ne considérant dans un 1^{er} temps que les courbes pour un taux de nickel correspondant à 19%, on peut faire le raisonnement suivant. Dans les basses fréquences et les basses températures, la conduction électronique génère un mécanisme de polarisation qui va suivre la fréquence appliquée, d'où une valeur élevée de ε' . Le champ interne créé par les électrons est alors faible. Avec l'augmentation de la fréquence, la polarisation ne peut plus suivre le champ appliqué et la valeur de la permittivité diminue fortement. Avec l'augmentation de la température, une compétition se met en

place entre l'augmentation de la polarisabilité et l'installation d'un champ interne opposé au champ de polarisation. Un couple fréquence-température sera atteint où l'effet du champ interne sera plus important que le champ de polarisation : la constante diélectrique diminue. On peut remarquer que quelle que soit la fréquence, la température où l'inversion de pente de ε' apparaît est pratiquement la même et correspond à 75°C. Ceci traduit le fait que la conduction par saut est principalement gouvernée par la température. Par conséquent, quelle que soit la fréquence de travail, le champ interne créé par les électrons à une température donnée sera pratiquement le même. Seule la valeur de ε' changera du fait de la plus ou moins grande facilité à la polarisation d'arriver à suivre la fréquence imposée.

Cette interprétation est bien en accord avec les résultats observés pour des taux de nickel plus faibles. Dans ce cas, moins d'électrons seront disponibles. La polarisation du matériau sera donc plus faible et le champ interne nécessaire à l'inversion de ε' apparaîtra pour des températures plus élevées.

Pour les films contenant 15,5% de nickel, cet effet est également présent mais décalé vers des températures plus hautes. Pour ce taux de nickel, on peut également observer une diminution de la constante diélectrique sur la plage de température allant de -25°C à 0°C. Cet effet est plus marqué avec la diminution de la fréquence. Cette diminution n'est pas un artefact et a également été observée sur nos films de carbone amorphe ne contenant pas de nickel sur une plage de température de -25°C à 25°C. Ce phénomène pourrait être lié aux clusters de type sp^2 (graphite) présents dans la matrice de carbone amorphe mais ceci reste à démontrer. Une analyse plus approfondie pour comprendre cette observation est envisagée en s'intéressant un peu plus en détail à nos couches de carbone amorphe non dopées qui ne constituaient pas l'objet de cette étude.

2.5. Conclusion

Les travaux présentés dans ce chapitre sont issus d'études récentes. Des phénomènes de polarisation interfaciale ont clairement été mis en évidence pour les matériaux comportant des clusters de carbure de nickel Ni_3C . Un mécanisme de polarisation du matériau induit par la conduction par saut des électrons est suggéré. Cette conduction électronique entraîne une augmentation de la conductivité. Un champ interne opposé au champ dû à la polarisation pourrait être créé par un blocage des électrons au niveau d'une électrode métallique. A partir d'une température de 75°C, la valeur de ce champ interne serait plus forte que le champ de polarisation créé par les électrons émis et on assisterait à une diminution de la constante diélectrique pour des températures plus importantes.

Dans la suite de ce travail, nous allons nous intéresser à la conductivité de ces matériaux et faire une analyse de la susceptibilité en fonction de la fréquence. En effet, des modèles de relaxation interfaciale dans des systèmes hétérogènes ont été développés par Dissado ^[Dissado88] et plus récemment par Tuncer ^[Tuncer04]. Nous allons nous inspirer de leurs résultats pour approfondir notre interprétation. En particulier, dans son modèle, Tuncer simule le comportement de deux matériaux présentant des permittivités et des conductivités très variables. Ses résultats sont analysés en terme de susceptibilité χ en fonction de la fréquence. Nous allons repartir de nos résultats et les analyser suivant ce paramètre. Enfin, nous venons de commencer une campagne d'élaboration de couches de carbone amorphe incorporant cette fois des particules métalliques de cuivre. Ce dernier n'est pas miscible avec le carbone amorphe et nous éviterons ainsi la création de carbures. Les résultats en terme de polarisation interfaciale au niveau des clusters devraient être différents de ceux obtenus avec des particules de nickel. De plus, si la polarisation observée est surtout contrôlée par un processus de relaxation interfaciale au niveau des électrodes considérées comme bloquantes, on peut penser que les résultats obtenus avec l'incorporation de cuivre ne devraient pas être fondamentalement différents de ceux obtenus avec du nickel.

3. Perspectives

Comme on l'a vu dans ce mémoire à travers les deux études présentées, les interfaces jouent un rôle prépondérant dans la modification des propriétés électriques des matériaux isolants. Aujourd'hui, la diminution de l'épaisseur des couches, la réalisation de systèmes multicouches avec une augmentation des interfaces, la disponibilité de plus en plus grande de nanocomposites (donc une 'infinité' d'interfaces) vont rendre encore plus critiques ces effets d'interface sur les propriétés électriques des matériaux. La spectroscopie diélectrique basse fréquence qui permet de mettre clairement en évidence ces effets d'interface va donc constituer un outil d'investigation de plus en plus indispensable pour l'optimisation de ces matériaux où les propriétés électriques constituent le paramètre critique du dispositif réalisé.

Dans ce contexte, les perspectives de mes travaux de recherche vont consister à mener des études sur les propriétés électriques et diélectriques de matériaux à faible et forte permittivité en couches minces pour des applications en électronique mais je vais également m'intéresser plus fortement aux matériaux composites en couche mince et épaisse dont les développements ne cessent de s'accroître.

Pour mieux décrire ces perspectives, je vais les regrouper par rapport aux 3 catégories de matériaux suivantes :

- celles qui présentent des faibles permittivités ($\epsilon' < 4$) à l'exclusion des nanocomposites,
- celles qui présentent des fortes permittivités ($\epsilon' > 10$) à l'exclusion des nanocomposites,
- les nanocomposites.

Ces perspectives découlent pour la plupart de travaux en cours dont je rappelle brièvement le contexte et quelques résultats principaux afin de mieux clarifier le choix de mes orientations de recherche.

3.1. Matériaux à faible permittivité

3.1.1. Etude du parylène.

Varioptic, *start-up* installée à Lyon, développe et commercialise des lentilles liquides basées sur un principe d'électromouillage offrant la possibilité à ces lentilles d'être intégrées dans diverses technologies nécessitant une focale sans aucune partie amovible (applications possibles dans les appareils photos, l'équipement médical, l'identification, la biométrie...). En partenariat avec cette société, nous avons mené récemment une étude sur les propriétés électriques de films de parylène C (épaisseurs de quelques μm – formule chimique du parylène C sur la Fig.3.1). Ce polymère transparent est intégré dans le design de lentilles liquides optiques contrôlées électriquement. Une phase huileuse recouvre le parylène ; cette huile est elle-même recouverte d'une phase aqueuse (Fig.3.1). Ce système constitue donc un dispositif optique dont l'inverse de la focale est donné par la relation suivante :

$$1/f \propto \frac{1}{2} \frac{\epsilon' \epsilon_0 \Delta n}{e \gamma} V^2$$

avec :

f : focale de la lentille, ϵ' : constante diélectrique du parylène, ϵ_0 : permittivité du vide, e : épaisseur de Parylène C, γ : tension interfaciale entre les liquides, V : tension appliquée, Δn : différence d'indice optique entre la phase huileuse et la phase aqueuse.

L'application d'une tension (via la phase aqueuse) va entraîner une variation de l'angle de contact de l'huile sur la surface du parylène (Fig.3.1) et la focale f s'en trouvera donc modifiée [Berge00] [Quilliet01].

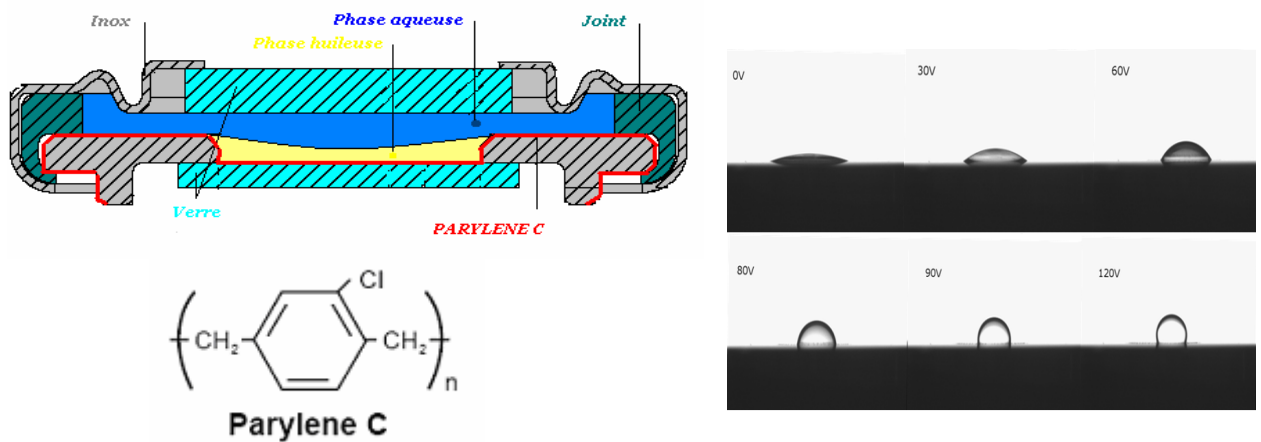


Fig.3.1. Vue de face de la lentille 'Varioptic', formule chimique du parylène C et variation de l'angle de contact de l'huile dans la phase aqueuse sur la surface du parylène C pour différentes tensions appliquées (à 1 kHz) [www.varioptic.com]

L'équation précédente montre que la valeur de la constante diélectrique ϵ' et l'épaisseur e du parylène C interviennent directement dans l'expression de la focale.

Du fait de son caractère conformant, de sa température de fonctionnement pouvant aller jusqu'à 220°C, de son excellent pouvoir de barrière au niveau des gaz, mais aussi en raison de son champ de claquage élevé (200V/μm)..., le parylène (de type N, C ou D) est utilisé dans de nombreuses applications relevant de la plupart des secteurs de l'industrie [www.scscoating.com], [www.paryleneinc.com]...

Curieusement, il n'existe pratiquement aucune étude étendue des propriétés diélectriques de ce polymère. Les valeurs de permittivité ne sont généralement disponibles que pour une fréquence.

L'étude proposée par Varioptic était justement de mieux connaître les propriétés diélectriques de ce polymère en fonction de gammes étendues de fréquences, de températures et pour plusieurs épaisseurs. Des structures planes métal/parylène/électrolyte (MIE) ont été réalisées pour mener cette étude. L'évolution de la capacité surfacique C_s en fonction de la fréquence est donnée sur la Fig.3.2 (courbe bleue). La capacité surfacique C_s sur une structure métal/parylène/métal (MIM) est également reportée pour comparaison avec la structure MIE. D'après les valeurs de capacités de l'électrolyte seul (non reportées sur le graphe), nous pouvons identifier 3 gammes de fréquence pour la structure MIE (cf Fig. 3.2) : la zone 1 est liée à l'interface parylène/électrolyte, la zone 2 est représentative du comportement du parylène seul, la zone 3 est la réponse de l'électrolyte seul. Un des objectifs étant d'étudier de façon étendue le parylène, nous présentons ci-après quelques résultats obtenus sur des structures MIM qui ont l'avantage de pouvoir étendre la plage de fréquence d'étude sachant que les résultats de la zone 2 seront transposables aux structures MIE. La valeur à 1KHz et 20°C de la constante diélectrique est conforme aux données de la littérature (Fig.3.3). On peut noter une évolution non négligeable de cette valeur avec le changement de température.

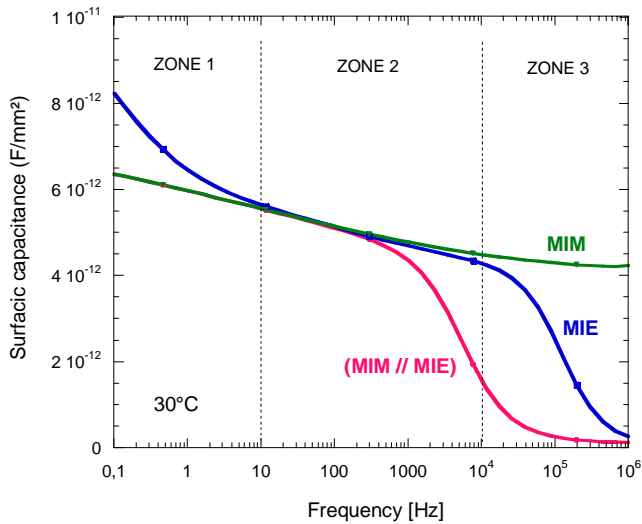


Fig.3.2. Capacité surfacique de structures MIM et MIE à base de parylène C

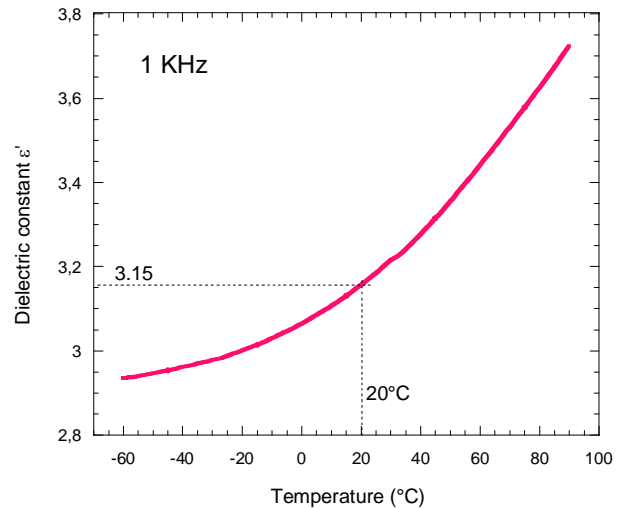


Fig.3.3. Evolution de la constante diélectrique ϵ' en fonction de la température. $f=1\text{KHz}$

Les pertes représentées sur la Fig.3.4 montrent une augmentation permanente avec la diminution de la fréquence. Une 1^{ère} relaxation pour des fréquences supérieures à 10 Hz est visible dès 30°C. Cette relaxation se décale vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température. Un second pic est visible dans les basses fréquences lorsque le matériau est chauffé à 90°C.

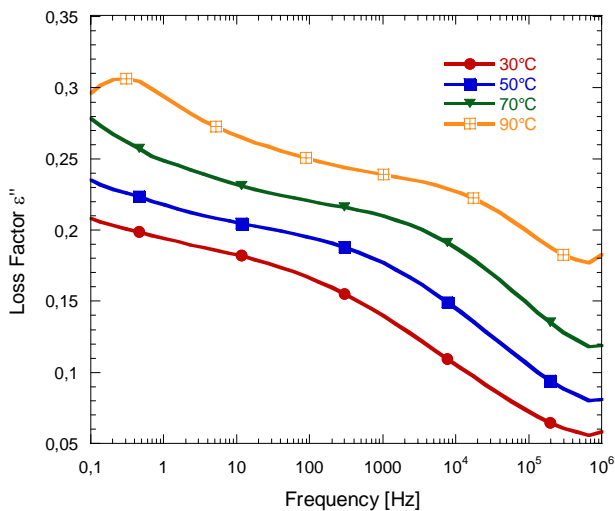


Fig.3.4. Facteur de pertes ϵ'' en fonction de la fréquence pour différentes températures

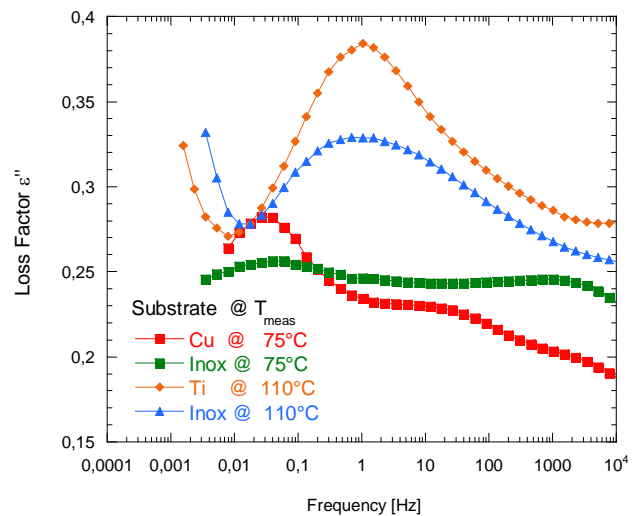


Fig.3.5. Facteur de pertes ϵ'' en fonction de la fréquence pour des dépôts de parylène sur différents substrats. Mesures à 75°C sur substrat cuivre et inox. Mesures à 110°C sur substrat titane et inox.

Le comportement diélectrique de ce polymère n'est pas banal et dans les perspectives de mes travaux de recherche, une analyse approfondie de ses propriétés est envisagée. Par exemple, l'augmentation permanente de la constante diélectrique avec la diminution de la fréquence [Martinon06] et le comportement des pertes laisse envisager que des processus de relaxation sont étendus sur toute la gamme de fréquence et ceci dès la température ambiante. La transition vitreuse T_g de ce matériau est difficilement

identifiable par DSC, une valeur autour de 90°C peut cependant être énoncée. Le pic de relaxation dans les basses fréquences reste également à éclaircir. Concernant ce dernier point, Varioptic a déposé du parylène C sur différents substrats (cuivre, titane, inox...). La figure 3.5 montre que quel que soit le substrat, ce pic de relaxation est identifié pratiquement à la même fréquence et une relaxation en volume semble donc privilégiée mais demande à être confirmée. L'origine de ce pic pourrait avoir plusieurs causes : des mouvements vibratoires des cycles phényles, des mouvements des chaînes chlorées...

Comme on le voit, beaucoup de questions restent posées et des études complémentaires sont nécessaires.

La motivation d'approfondir notre connaissance des mécanismes physiques à l'origine de la réponse diélectrique de ce matériau est également renforcée par le fait que le parylène est de plus en plus utilisé dans des applications en microélectronique. Par exemple, dans l'ULSI (*Ultra Large Scale Integration*), le parylène peut constituer un bon candidat comme isolant d'interconnexion (low κ) depuis que ses potentialités d'adhérence ont été améliorées [Senkevich03] [Juneja06] [Pimanpang06]. Dans ces mêmes technologies, on le retrouve également comme barrière de diffusion d'ions de cuivre dans des capacités MIS (*metal-insulator-semiconductor*) [Senkevich04]. Récemment, il a été proposé comme encapsulant de transistors organiques [Tsukagoshi05]. On le retrouve également dans des MEMS (*Micro-Electro-Mechanical-Systems*) : valves de micropompes [Yang98] [Feng03], microcanaux pour la microfluidique [Noh04] et bien sûr l'électromouillage [Prins01] [Moon02]. La liste est loin d'être exhaustive. Pour un certain nombre de ces applications, l'investigation des propriétés électriques sur ce matériau va devenir indispensable.

3.1.2. Matériaux low κ d'interconnexion

Une collaboration entre le CEA-LETI et notre laboratoire devrait démarrer prochainement dans le cadre d'une thèse concernant l'étude de la fiabilité de matériaux low κ utilisés comme isolant d'interconnexion. Je m'impliquerai dans ces travaux au niveau du LEMD.

3.2. Matériaux à forte permittivité (high κ)

Les perspectives concernent la poursuite de travaux de thèse en cours concernant :

- les couches minces de SrTiO₃ qui ont constitué le thème principal de ce mémoire,
- les couches minces de Ta₂O₅.

3.2.1. Couches minces SrTiO₃

Les travaux présentés dans la 1^{ère} partie de ce mémoire ont concerné l'étude des propriétés diélectriques de couches minces pérovskites SrTiO₃. Ces études ont été menées sous tension alternative et sans superposition d'une tension continue (*bias voltage*). Pour de nombreuses applications, ces capacités seront soumises à une tension continue. L'analyse de ces couches va donc se poursuivre par une caractérisation des propriétés diélectriques en fonction de la tension continue appliquée ainsi que la mesure du courant de fuite en fonction de cette tension. Dans ce dernier cas, de nombreuses études sur ces matériaux ont montré le rôle important joué par le contact Schottky et l'influence des lacunes d'oxygène (cf. Chapitre 1). Ces analyses en fonction de la température de recuit dans la gamme d'existence supposée des phases à la fois amorphe et cristalline devraient apporter des résultats originaux. De son côté, le CEA-LETI poursuit l'analyse physique fine de ces couches et la confrontation de ces analyses avec les résultats que nous avons déjà obtenus en spectroscopie diélectrique devrait également donner des éclairages nouveaux.

Un problème important concernant l'évolution des capacités à forte permittivité en fonction de la tension continue V appliquée à une fréquence donnée est la non-linéarité de cette capacité. Généralement cette non linéarité est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta C}{C_0} \times 10^6 = \left[\frac{C(V) - C_0}{C_0} \right]_{\text{ppm}} = \alpha \cdot V^2 + \beta \cdot V$$

avec C_0 =capacité pour une tension continue nulle ; α =terme quadratique traduisant la variation de la capacité en fonction de la tension ; β = coefficient linéaire traduisant la symétrie de la valeur de la capacité entre une tension V positive et négative.

Pour les matériaux SrTiO_3 , et plus généralement pour les pérovskites, la valeur de α est négative comme l'illustre la Fig.3.6 qui reporte la capacité surfacique de couches de SrTiO_3 en fonction de la tension pour différentes épaisseurs de matériau [Abe92].

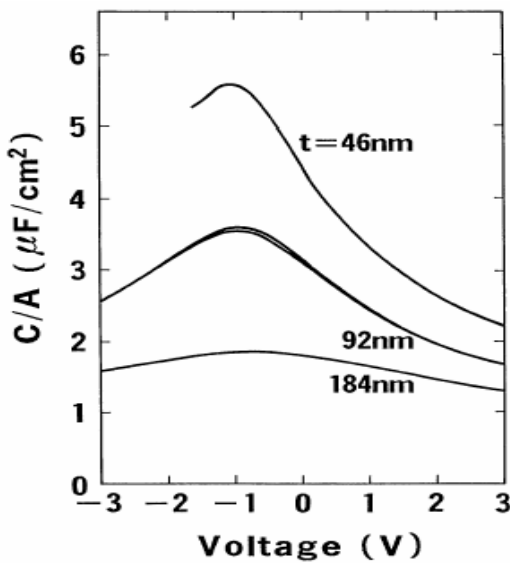


Fig.3.6: $C_{\text{surface}}(V)$ d'une structure MIM SrTiO_3 [Abe92]

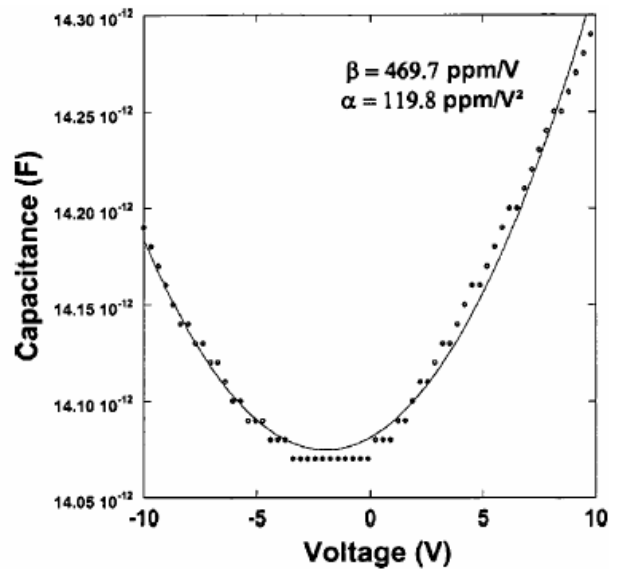


Fig.3.7 : $C(V)$ d'une structure MIM Y_2O_3 [Durand04a]

La plupart des matériaux high κ ont cependant une valeur α positive. C.Vallée du Laboratoire des technologies de la Microélectronique (LTM) à Grenoble a élaboré des couches high κ de type Y_2O_3 . Ces matériaux sont très prometteurs pour des applications en capacité MIM et ont fait l'objet de plusieurs publications récentes [Durand04a] [Durand04b] [Durand04c]. Afin d'étendre la gamme d'étude des propriétés diélectriques de ces couches, nous avons commencé à faire des premières mesures de spectroscopie diélectrique basse fréquence sur ces matériaux élaborés au LTM.

L'autre paramètre important de ces couches Y_2O_3 est de présenter un paramètre α positif comme le montre la Fig.3.7 [Durand04a]. Ainsi, la possibilité de réaliser judicieusement des multicouches incorporant du SrTiO_3 et de l' Y_2O_3 devrait permettre d'obtenir une capacité quasi-invariable en fonction de la tension appliquée même si la contrepartie sera une constante diélectrique globale plus faible que celle du SrTiO_3 seul ($\epsilon'_{\text{Y}_2\text{O}_3} \approx 15$). L'apport de la spectroscopie diélectrique basse fréquence pour l'étude de ces multicouches peut s'avérer très utile. Par exemple, comme on l'a vu les effets d'interface influent fortement sur la constante diélectrique. L'interface $\text{SrTiO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ peut ainsi modifier fortement les propriétés diélectriques. Les choix d'épaisseur constitueront également un paramètre critique. Enfin, on

peut se poser la question du matériau à mettre préférentiellement en contact avec l'électrode pour minimiser le courant de fuite. Toutes ces interrogations auxquelles on peut rajouter l'influence des paramètres du procédé (recuit par exemple) pourraient trouver des réponses dans l'analyse diélectrique basse fréquence. Ce type de structure est actuellement en cours d'élaboration et des études dans le cadre de collaborations sont envisagées.

3.2.2 Couches minces Ta₂O₅

P.Gonon du LTM et moi-même co-encadrons le travail de thèse de J.P. Manceau en thèse CIFRE depuis novembre 2004 chez STMicroelectronics sous la responsabilité de Mme S. Bruyère. L'étude porte plus particulièrement sur le comportement électrique de capacités MIM avec du Ta₂O₅ comme oxyde en couche mince (épaisseurs de 20 à 100 nm). Des résultats récents [Manceau06] obtenus à partir de mesures de spectroscopie diélectrique réalisées au LEMD ont montré qu'un mécanisme de type Maxwell-Wagner représentait bien le comportement de la réponse diélectrique de ces capacités (Fig.3.8). Par ailleurs, la capacité basse fréquence est pratiquement indépendante de l'épaisseur des couches de Ta₂O₅ (Fig.3.9).

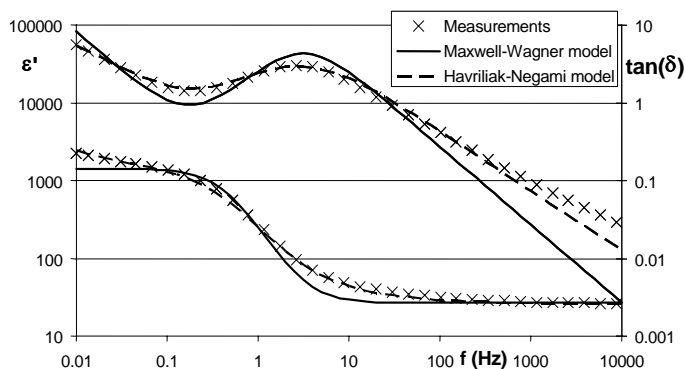


Fig.3.8 : ϵ' et $\tan\delta$ en fonction de la fréquence sur une structure MIM Ta₂O₅ d'épaisseur 45 nm [Manceau06]

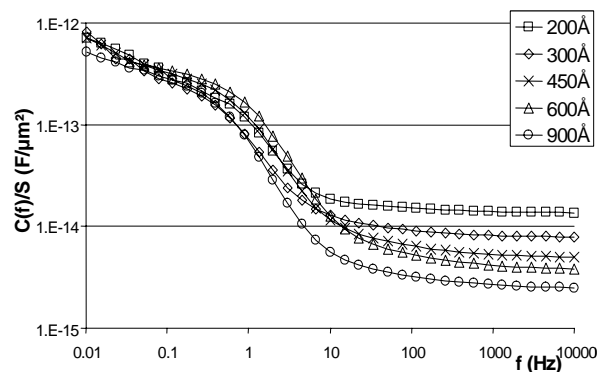


Fig.3.9 : Effet de l'épaisseur sur la capacité de structures MIM Ta₂O₅ en fonction de la fréquence [Manceau06]

Le courant de fuite dans ces structures est fortement dépendant de la température (Fig.3.10). Avec l'augmentation de la température, la mesure du courant en fonction du temps d'application de la tension fait apparaître un pic (Fig.3.11). Cet effet est connu sous le terme 'resistance degradation'.

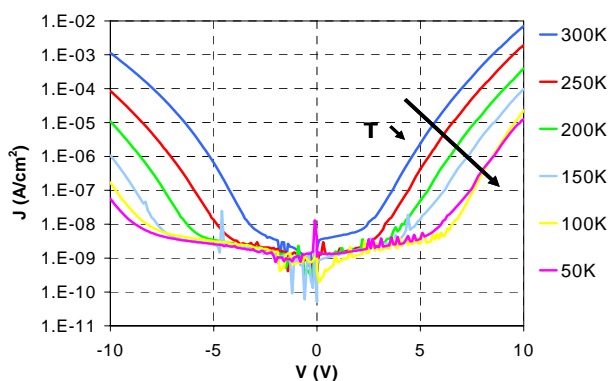


Fig.3.10 : Courant de fuite en fonction de la tension pour différentes températures [Manceau06b]

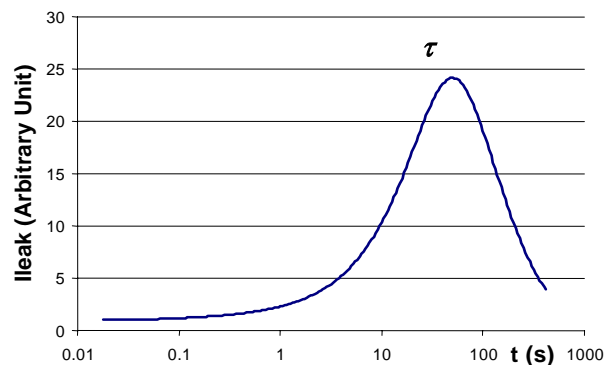


Fig.3.11 : Courant de fuite en fonction du temps d'application de la tension à 150°C. V=10V [Manceau06]

Le mécanisme de Maxwell-Wagner identifié en spectroscopie diélectrique basse fréquence et le mécanisme de *resistance degradation* observé à partir de mesures classiques courant-tension ont été attribués au même processus physique : la mobilité d'ions dont l'origine est l'existence de lacunes d'oxygène dans la couche de Ta₂O₅. On retrouve donc la même origine physique que dans les couches de SrTiO₃ pour expliquer la dispersion basse fréquence de ces matériaux. De façon générale, les structures de type ABO_x vont présenter des lacunes d'oxygène et même lorsque les dépôts sont réalisés sous des pressions d'oxygène élevées, les effets de ces lacunes restent fortement pénalisants. Le courant de fuite augmente du fait de ces lacunes et la tension de claquage diminue. Par conséquent, la plage de tension supportée par la capacité MIM de type ABO_x se trouve réduite. Le Ta₂O₅ est aujourd'hui un matériau intégré pour certaines applications en microélectronique. Il est donc parfaitement maîtrisé dans son procédé. Comme on vient de le dire, des lacunes d'oxygène restent cependant présentes et vont donc réduire la plage d'utilisation en tension de ces composants. Très récemment, Liu et Li ^[Liu06], dans des études sur du SrTiO₃, ont réalisé des structures tri-couches composées d'une couche faiblement appauvrie en lacunes d'oxygènes prise en sandwich entre deux couches fortement appauvries en lacunes d'oxygène (pour cela la pression d'oxygène est modifiée pendant le dépôt). Ils ont obtenu une tension de claquage plus forte et une diminution des pertes diélectriques pour leur structure tri-couche. Ils expliquent ce résultat par le rôle barrière des deux couches externes sur le courant dépiégé dans la couche centrale.

Il pourrait être intéressant dans des perspectives lointaines d'essayer cette approche sur des couches de Ta₂O₅ pour repousser la tension de claquage et réduire les pertes.

Concernant des perspectives à plus court terme, un modèle électrique représentatif du comportement diélectrique de ces capacités est nécessaire pour pouvoir intégrer ce type de composant dans la conception de circuits. La poursuite des travaux de cette thèse d'un point de vue expérimental s'inscrit dans cet objectif d'avoir un maximum de paramètres pouvant amener à un circuit électrique le plus représentatif du comportement de ces composants en fonction de la fréquence et de la température.

3.3. Nanocomposites

3.3.1 Nanocomposites métal -carbone

Les travaux présentés dans la seconde partie de ce mémoire ont montré que des mécanismes de polarisation interfaciale étaient présents au niveau des interfaces dans des couches minces composites nickel-carbone amorphe. Des effets similaires avaient été observés par Huang *et al* sur des composites carbone amorphe incorporant des particules de molybdène ^[Huang02]. Avec une concentration plus forte en particules dans notre cas, l'effondrement de la constante diélectrique ϵ' était décalé vers des fréquences plus hautes ce qui permettait d'obtenir des matériaux présentant des ϵ' élevées à haute fréquence tout en maintenant des pertes faibles. Dans les travaux de Huang *et al* tout comme dans nos composites carbone amorphe dopés avec du nickel, les nanoparticules présentes dans la matrice sont en fait des carbures : carbures de molybdène MoC et carbure de nickel Ni₃C. L'interaction entre ces particules et la matrice de carbone amorphe est donc importante.

Dans la poursuite de ce travail, nous venons de débiter l'élaboration de couches de carbone amorphe incorporant des particules métalliques de cuivre par co-pulvérisation radiofréquence. L'avantage du cuivre est qu'il n'est pas miscible avec le carbone amorphe et par conséquent l'interaction entre ces deux composés devrait être moins forte (ou du moins différente). L'analyse diélectrique de ces nouveaux nanocomposites permettra effectivement de vérifier si l'on obtient bien cette différence de comportement au niveau du mécanisme de polarisation interfaciale. Ces travaux constituent la

dernière étape du travail de S. Kukielka, doctorant en co-tutelle entre notre laboratoire et l'Université de Koszalin (Pologne).

Un autre projet de collaboration est envisagé avec mon collègue Grec P.Patsalas et son équipe de l'Université de Ioannina. Cette équipe a élaboré récemment des couches composites argent –carbone amorphe par un procédé PLD (Pulse Laser Deposition) [Patsalas06]. Nous voudrions comparer les avantages et inconvénients de nos procédés d'élaboration de nanocomposites métal/carbone d'un point de vue électrique. Pour étendre la plage de fréquence d'investigation, il est prévu également de faire des analyses de permittivité dans le proche-infrarouge à l'université de Ioannina. Nous ferions les mesures basse fréquence au LEMD ce qui permettrait d'avoir un spectre large de la réponse diélectrique de nos matériaux.

Enfin, nous venons de déposer un programme de collaboration (programme ECONET) dont je suis le responsable avec l'université de Koszalin (Pologne) et le Research Institute for Technical Physics and Materials Science (RTPMS) de Budapest en Hongrie. Ce programme a pour but de développer des nouveaux composites métal –carbone dont les propriétés mécaniques accrues pourraient laisser envisager des applications comme des oscillateurs dans des systèmes MEMS (*MicroElectroMechanical Systems*). Les matériaux seraient élaborés au LEMD ainsi que les analyses électriques, les laboratoires partenaires disposant pour leur part d'outils performants d'analyse des couches (spectroscopie d'émission Auger, MEB, TEM, caractérisation tribologique....).

3.3.2 Nanocomposites silice -silicone

Entre 2002 et 2005, j'ai encadré la thèse de D.H. Nguyen dont le thème était l'étude des propriétés électriques d'élastomères silicones (PDMS : polydiméthylsiloxanes) utilisés pour l'isolation électrique haute tension [Nguyen05]. Ces travaux se poursuivent actuellement par la thèse de N. Andrés que je co-encadre avec mon collègue J.L. Augé du LEMD. Ces travaux ont pour but d'analyser le comportement des propriétés électriques (constante diélectrique, pertes, tenue au claquage) d'élastomères silicones incorporant des nanoparticules de silice. En particulier, l'étude a pour but d'analyser dans quelles mesures l'ajout de nanoparticules à un élastomère du commerce permet d'accroître les potentialités électriques de ce matériau appliqué à l'isolation électrique. Un exemple de réponse diélectrique (facteur de pertes ϵ'') est présenté sur la Fig.3.12. On peut noter une forte augmentation des pertes lorsque 10% (en poids) de silice (taille moyenne : 15 nm de diamètre) sont rajoutés.

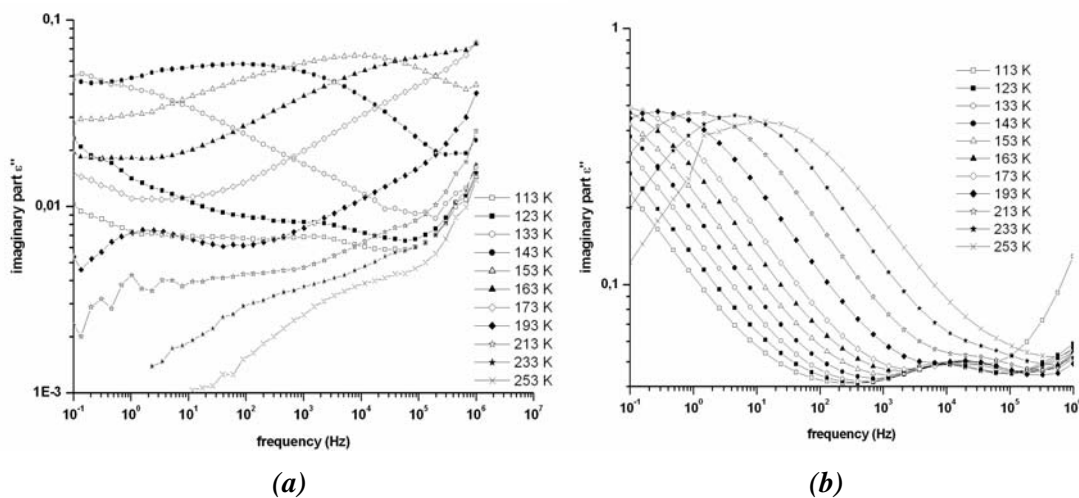


Fig.3.12 : (a) Evolution du facteur de pertes pour un PDMS 'pur' et (b) un PDMS comportant 10% de silice nanométrique (15 nm de diamètre en moyenne). Etude dans les basses températures (113 K – 253K).

Le pic de relaxation observé suggère l'existence d'eau (adsorbée, eau libre, physisorbée...) sur la surface de la silice avant d'être mélangée à la matrice silicone. Des recuits réalisés sur nos échantillons et la silice ainsi que des mesures de TGA (*ThermoGravimetric Analysis*) permettent de conclure que l'eau libre certainement présente en surface de la silice ne peut pas expliquer cette relaxation. Les mesures de TGA jusqu'à 1000°C ont permis d'observer la perte en poids par palier de la silice suggérant de faire des traitements thermiques de cette silice à ces hautes températures avant d'être mélangée à l'élastomère silicone. Des études pour différentes quantités et tailles de silice incorporées (de 10 nm à 80 µm) sont en cours. Dans la poursuite de ces études à plus long terme, il serait intéressant de pouvoir greffer directement des nanoparticules sur le PDMS (polydiméthylsiloxane). Quelques contacts avec des laboratoires universitaires mais également des industriels ont été initiés.

3.3.3 Nanocomposites appliqués à l'avionique : projet NACOMAT

NACOMAT (Nanocomposite Materials) est un programme de recherche et développement (Pôle de Compétitivité) proposé par les principaux acteurs de l'industrie aéronautique et spatiale permettant de disposer d'une nouvelle génération de matériaux composites à matrice organique, céramiques, carbone et de revêtements nanostructurés et/ou nanochargés en rupture par rapport à l'existant via une approche conception depuis l'échelle nanométrique.

Les objectifs majeurs de NACOMAT sont :

- accroître la tolérance aux dommages des structures composites,
- alléger les structures d'avions et les systèmes embarqués,
- accroître la performance et le rendement des moteurs,
- réduire l'usure des freins carbone/carbone,
- diminuer la pollution atmosphérique (CO₂, NOX) et la nuisance sonore,
- diminuer le coût de possession des systèmes.

Le LEMD, partenaire de NACOMAT, aura pour rôle d'analyser les propriétés diélectriques, les courants de fuite et les tensions de claquage de résines d'imprégnation et des peintures composites à base d'une matrice polymère, de fibres de carbone et de nano-tubes de carbones (NTC).

L'impact du taux de charge en NTC et du taux de greffage sur l'évolution des propriétés électriques sera plus particulièrement analysé. Ces matériaux étant dédiés à l'avionique, ces études seront également menées sous différentes contraintes climatiques (température et humidité relative variables). Ce projet faisant intervenir de nombreux partenaires, il est prévu de mettre en place des nouvelles méthodologies de caractérisation électrique en lien avec les autres intervenants. Un étudiant en post-doctorat pour une durée de 18 mois sera recruté sur ce projet en 2008. Je suis responsable de ce projet au niveau du LEMD.

3.3.4 Composites polymère –particules non linéaires pour câbles HT

Un projet de collaboration dans le cadre d'une thèse entre le LEMD et le CEGELY (Centre de Génie Electrique de Lyon) a été lancé en 2005-06. Ce projet consiste à modéliser la répartition du champ électrique en sortie de câbles haute-tension constitués d'isolants polymères comportant des particules ayant un comportement non-linéaire sous champ (particules de ZnO). L'avantage de ces composites est de 'lisser' le champ électrique en sortie de câble et limiter ainsi les risques d'endommagement. Le LEMD participera à cette étude en menant l'analyse des propriétés diélectriques de ces composites non linéaires. Ces résultats seront ensuite intégrés dans un modèle de calcul développé au CEGELY. Ce projet avait été déposé à la région Rhône-Alpes l'an dernier mais n'avait pas été retenu. Il fut néanmoins bien classé ce qui nous a encouragé à le redéposer cette année. Je n'ai pas participé au montage de ce projet. Si il est accepté, je participerai en tant que co-encadrant de cette thèse en m'impliquant au niveau de l'analyse diélectrique de ces matériaux.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE 1 : PROPRIETES DIELECTRIQUES DE COUCHES MINCES PEROVSKITES SrTiO_3

- [Abe92] K. Abe and S. Komatsu,
Japanese Journal of Applied Physics, **31** (9B), 2985 (1992)
- [Alpay04] S.P. Alpay, I.B. Misirlioglu, V. Nagarajan, R. Ramesh,
Applied Phys. Lett., **85**, 2044 (2004)
- [Ang00] C. Ang, Z. Yu, L.E. Cross,
Physical Rev. B, **62**, 228 (2000)
- [Ang01] C. Ang, L.E. Cross, Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, J.H. Hao,
Applied Phys. Lett., **78**, 2754 (2001)
- [Basceri97] C. Basceri, S.K. Streiffer, A.I. Kingon, R. Waser,
Journal of Applied Physics, **82** (5), 2497 (1997)
- [Black99] C.T. Black and J.J. Welser,
IEEE Trans. Electron Devices, **46**, 776 (1999)
- [Canedy00] C.L. Canedy, H. Li, S.P. Alpay, L. Salamanca-Riba, A.L. Roytburd, R. Ramesh,
Applied Phys. Lett., **77**, 1695 (2000)
- [Chang00] W. Chang, C.M. Gilmore, W-J Kim, J.M. Pond, S.W. Kirchoefer, S.B. Qadri, D.B. Chirsey,
J.S. Horwitz,
Journal of Applied Physics, **87** (6), 3044 (2000)
- [Chen04] B. Chen, H. Yang, L. Zhao, J. Miao, B. Xu, X.G. Qiu, B.R. Zhao,
Applied Phys. Lett., **84**, 583 (2004)
- [Dissado88] L.A. Dissado and R. Hill,
Physical Rev. B, **37**, 3434 (1988)
- [Du04] Y.L. Du, G. Chen, M.S. Zhang,
Solid State Commun., **130**, 577 (2004)
- [Fukuda94] Y. Fukuda, K. Aoki, K. Numata, A. Nishimura,
Japanese Journal of Applied Physics, **33** (9B), 5255 (1994)
- [Fukuda95] Y. Fukuda, K. Aoki, K. Numata, A. Nishimura,
Japanese Journal of Applied Physics, **34** (10A), 1291 (1995)
- [Gim00] Y. Gim, T. Hudson, Y. Fan, C. Kwon, A.T. Findikoglu, B.J. Gibbons, B.H. Park, Q.X. Jia,
Applied Phys. Lett., **77**, 1200 (2000)
- [Guillan04] J. Guillan, G. Tartavel, E. Defaÿ, L. Ulmer, L. Galéra, B. André, F. Baume,
Integrated ferroelectrics, **67**, 93 (2004)
- [Guo05] X. Guo, Z. Zhang, W. Sigle, E. Wachsman, R. Waser,
Applied Phys. Lett., **87**, 162105 (2005)
- [Hao05] J.H. Hao, J. Gao, H.K. Wong,
Thin Solid Films, **xx**, xx (2005)
- [He03] S.M. He, D.H. Li, X.W. Deng, X.Z. Liu, Y. Zhang, Y.R. Li,
Microelectronic Engineering, **66**, 891 (2003)
- [He05] S. He, Y. Li, X. Liu, B. Tao, D. Li, Q. Lu,
Thin Solid Films, **478**, 261 (2005)

- [Hwang95] C.S. Hwang, S.O. Park, C.S. Kang, H-J. Cho, H-K. Kang, S.T. Ahn, M.Y. Lee,
Japanese Journal of Applied Physics, **34** (9B), 5178 (1995)
- [Hwang99] C.S. Hwang, B.T. Lee, C.S. Kang, K.H. Lee, H-J. Cho, H. Hideki, W.D. Kim, S.I. Lee, M.Y. Lee,
Journal of Applied Physics, **85**, 287 (1999)
- [Hwang02] C.S. Hwang,
Journal of Applied Physics, **92** (1), 432 (2002)
- [Hyun01] S. Hyun and K. Char,
Applied Phys. Lett., **79**, 254 (2001)
- [Iwabuchi94] M.Iwabuchi and T. Kobayashi,
Journal of Applied Physics, **75** (10), 5295 (1994)
- [Iwazaki06] Y. Iwazaki, K. Ohta, T. Suzuki,
Journal of the European. Ceramic Soc., **26**, 1841 (2006)
- [James02] A.R. James and X.X. Xi,
Journal of Applied Physics, **92** (10), 6149 (2002)
- [Jiang05] S.W. Jiang, Q.Y. Zhang, Y.R. Li, Y. Zhang, X.F. Sun, B. Jiang,
Journal of Crystal Growths, **274**, 500 (2005)
- [Kim97] N-K Kim and S-G Yoon,
Journal Mater. Res., **12**, 1160 (1997)
- [Kim00] WJ Kim, W. Chang, S.B. Qadri, J.M. Pond, S.W. Kirchoefer, D.B. Chrisey, J.S. Horwitz,
Applied Phys. Lett., **76**, 1185 (2000)
- [Kozyrev98] A.B. Kozyrev, T.B. Samoilova, A.A. Golovkov, E.K. Hollmann, D.A. Kalinikos, V.E. Loginov,
A.M. Prudan, O.I. Soldatenkov, D. Galt, C.H. Mueller, T.V. Rivkin, G.A. Koepf,
Journal of Applied Physics, **84** (6), 3326 (1998)
- [Komatsu95] S. Komatsu and K. Abe,
Japanese Journal of Applied Physics, **34** (7A), 3597 (1995)
- [Komatsu98] S. Komatsu, K. Abe, N. Fukushima,
Japanese Journal of Applied Physics, **37** (10), 5651 (1998)
- [Lee95] S.T. Lee, N. Fujimura, T. Ito,
Japanese Journal of Applied Physics, **34**, 5168 (1995)
- [Lee00] B.T. Lee and C.S. Hwang,
Applied Phys. Lett., **77**, 124 (2000)
- [Legrand04] J. Legrand, S. Lhostis, Y. Chang, L. Militaru, C. Lamard, A. Sibai, L. Auvray, M. Audier,
J-P. Sénateur, C. Dubourdieu, F. Ducroquet,
Microelectronic Engineering, **72**, 310 (2004)
- [Li98] H-C Li, W. Si, A.D. West, X.X. Xi,
Applied Phys. Lett., **73**, 464 (1998)
- [Lippmaa00] M. Lippmaa, N. Nakagawa, M. Kawasaki, S. Ohashi, H. Koinuma,
Journal of Electroceramics, **4:2/3**, 365 (2000)
- [Liu04] C-Y Liu and T-Y Tseng,
Journal of the European. Ceramic Soc., **24**, 1449 (2004)
- [Liu04b] C-Y Liu and T-Y Tseng,
Ceramics Intern., **30**, 1101 (2004)
- [Liu06] X.Z. Liu and Y.R. Li,
Applied Physics A., **83**, 67 (2006)

- [Matsui93] K. Matsui, M. Taga, T. Kobayashi,
Japanese Journal of Applied Physics, **32** (6A), 796 (1993)
- [Nagarajan05] V. Nagarajan, C.L. Jia, H. Kohlstedt, R. Waser, I.B. Misirlioglu, S.P. Alpay, R. Ramesh,
Applied Phys. Lett., **86**, 192910 (2005)
- [Nam92] S-H. Nam and H-G. Kim,
Journal of Applied Physics, **72** (7), 2895 (1992)
- [Natori98] K. Natori, D. Otani, N. Sano,
Applied Phys. Lett., **73**, 632 (1998)
- [Ostapchuk02] T. Ostapchuk, J. Petzelt, V. Zelezny, A. Pashkin, J. Pokorny, I. Drbohlav, R. Kuzel, D. Rafaja,
B.P. Gorshunov, M. Dressel, Ch. Ohly, S. Hoffmann-Eifert, R. Waser,
Phys Rev. B, **66**, 235406 (2002)
- [Park96] S.O. Park, C.S. Hwang, H-J Cho, C.S. Kang, H-K Kang, S.I. Lee, M.Y. Lee,
Japanese Journal of Applied Physics, **35** (2B), 1548 (1996)
- [Parker02] C.B. Parker, J-P Maria, A.I. Kingon,
Applied Phys. Lett., **81**, 340 (2002)
- [Petzelt03] J. Petzelt, T. Ostapchuk, A. Pashkin, I. Rychetsky,
Journal of the European. Ceramic Soc., **23**, 2627 (2003)
- [Radhakrishnan00] K. Radhakrishnan, C.L. Tan, H.Q. Zheng, G.I. Ng,
Journal Vac. Sci. Technol. A., **18**, 1638 (2000)
- [Saito97] T. Saito, X. Cai, K. Usami, T. Kobayashi, T. Goto,
IEEE Trans. on Applied Superconductivity, **7**, 3528 (1997)
- [Schimizu97] T. Schimizu,
Solid State Commun., **102**, 523 (1997)
- [Shaw99] T.M. Shaw, Z. Suo, M. Huang, E. Liniger, R.B. Laibowitz, J.D. Baniecki,
Applied Phys. Lett., **75**, 2129 (1999)
- [Sibai05] A. Sibai, S. Lhostis, Y. Rozier, O. Salicio, S. Amtablian, C. Dubois, J. Legrand, J.P. Sénateur,
M. Audier, L. Hubert-Pfalzgraff, C. Dubourdieu, F. Ducroquet,
Microelectronics Reliability, **45**, 941 (2005)
- [Sillars37] R.W. Sillars,
J. of Instit. of Electrical Engineers, **80**, 378 (1937)
- [Sirenko99] A.A. Sirenko, I.A. Akimov, J.R. Fox, A.M. Clark, H-C Li, W. Si, X.X. Xi,
Physical Rev. Lett., **82**, 4500 (1999)
- [Sirenko00] A.A. Sirenko, C. Bernhard, A. Golnik, A.M. Clark, J. Hao, W. Si, X.X. Xi,
Nature, **404**, 373 (2000)
- [Streiffner99] S.K. Streiffner, C. Basceri, C.B. Parker, S.E. Lash, A.I. Kingon,
Journal of Applied Physics, **86** (8), 4565 (1999)
- [Sugii98] N. Sugii and K. Takagi,
Thin Solid Films, **323**, 63 (1998)
- [Tambo99] T. Tambo, K. Maeda, A. Shimizu, C. Tatsuyama,
Journal of Applied Physics, **86** (6), 3213 (1999)
- [Tarsa96] E.J. Tarsa, E.A. Hachfeld, F.T. Quinlan, J.S. Speck, M. Eddy,
Applied Phys. Lett., **68**, 490 (1996)
- [Taylor02] T.R. Taylor, P.J. Hansen, B. Acikel, N. Pervez, R.A. York, S.K. Streiffner, J.S. Speck,
Applied Phys. Lett., **80**, 1978 (2002)

- [Tuncer04] E. Tuncer,
J. of Physics D: Applied Phys., **37**, 334 (2004)
- [Wang04] M-C Wang, F-Y. Hsiao, N-C. Wu,
Journal of Crystal Growths, **264**, 271 (2004)
- [Waser91] R. Waser,
Journal Americ. Ceram. Soc., **74**, 1934 (1991)
- [Yamaguchi93] H. Yamaguchi, P-Y. Lesaicherre, T. Sakuma, Y. Miyasaka, A. Ishitani, M. Yoshida,
Japanese Journal of Applied Physics, **32** (9b), 4069 (1993)
- [Yamamichi91] H. Yamamichi, T. Sakuma, K. Takemura, Y. Miyasaka,
Japanese Journal of Applied Physics, **30** (9b), 2193 (1991)
- [Yeh95] M-H. Yeh, K-S. Liu, I-N. Lin,
Japanese Journal of Applied Physics, **34** (5A), 2447 (1995)
- [Zhang01] J. Zhang, Z. Yin, M-S. Zhang, J.F. Scott,
Solid State Commun., **118**, 241 (2001)
- [Zhou97] C. Zhou and D.M. Newns,
Journal of Applied Physics, **82** (6), 3081 (1997)
- [Zhu05] X.D. Zhu, Y.Y. Fei, H.B. Lu, G.Z. Yang,
Applied Phys. Lett., **87**, 051903 (2005)

CHAPITRE 2 : PROPRIETES DIELECTRIQUES DE FILMS COMPOSITES CONSTITUES D'UNE MATRICE DE CARBONE AMORPHE INCORPORANT DES PARTICULES DE NICKEL

- [Atwater03] J.E. Atwater and R.R. Wheeler,
Carbon, **41**, 1801 (2003)
- [Bozhko04] A. Bozhko, T. Takagi, T. Takeno, M. Shupegin,
Japanese Journal of Applied Physics, **43** (11A), 7566 (2004)
- [Canet92] P. Canet, C. Laurent, J. Akinnifesi, B. Despax,
Journal of Applied Physics, **72**(6), 2423 (1992)
- [Capaccioli98] S. Capaccioli, L. Lucchesi, P.A. Rolla, G. Ruggeri,
J.Physics: Condensed Matter, **10**, 5595 (1998)
- [Chen01] J.S. Chen, S.P. Lau, Z. Sun, G.Y. Chen, Y.J. Li, B.K. Tay, J.W. Chai,
Thin Solid Films, **398**, 110 (2001)
- [Dissado88] L.A. Dissado and R. Hill,
Physical Rev. B, **37**, 3434 (1988)
- [Gonon06] P. Gonon and A. Boudefel,
Journal of Applied Physics, **99**, 024308 (2006)
- [Huang00] Q.F. Huang, S.F. Yoon, Rusli, H. Yang, B. Gan, K. Chew, J. Ahn,
Journal of Applied Physics, **88**(7), 4191 (2000)
- [Huang01] Q.F. Huang, S.F. Yoon, Rusli, K. Chew, J. Ahn,
Journal of Applied Physics, **90**(9), 4520 (2001)
- [Huang02a] Q.F. Huang, S.F. Yoon, Rusli, Q. Zhang, J. Ahn,
Thin Solid Films, **409**, 211 (2002)
- [Huang02b] Q.F. Huang, S.F. Yoon, Rusli, Q. Zhang, J. Ahn, E.J. Teo, T. Osipowicz, F. Watt,
Diamond and Related Materials, **11**, 1031 (2002)

- [Jonscher83] A.K. Jonscher,
'Dielectric Relaxation in Solids', London :Chelsea Dielectric (1983)
- [Jonscher99] A.K. Jonscher,
J. of Physics D: Applied Phys., **32**, R57 (1999)
- [Kao04] K.C. Kao,
'Dielectric Phenomena in Solids', Elsevier Acad. Press, 103 (2004)
- [Kinoshita01] K. Kinoshita,
'Electrochemical uses of carbon' : <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>
- [Kukielka06] S. Kukielka, W. Gulbinski, Y. Pauleau, S. N. Dub, J. J. Grob,
Surf. Coat. Technol., **200**, 6258 (2006)
- [Lee04] H. Lee and J-M. Ting,
Journal Americ. Ceram. Soc., **87**, 2183 (2004)
- [Liepack04] H. Liepack, K. Bartsch, W. Brückner, A. Leonhardt,
Surf. Coat. Technol., **183**, 69 (2004)
- [Louh05] S.P. Louh and M.H. Hon,
Diamond and Related Materials, **14**, 1915 (2005)
- [Lutsev01] L. Lutsev, T.K. Zvonareva, V.M. Lebedev,
Technical Physics Letters, **27**(8), 659 (2001)
- [Lutsev05] L.V. Lutsev, S.V. Yakovlev, T.K. Zvonareva, A.G. Alexeyev, A.P. Starostin, S.V. Kozyrev,
Journal of Applied Physics, **97**, 104327 (2005)
- [Mott79] N.F. Mott and E.A. Davis,
'Electronic Processes in Non-Crystalline Materials', Oxford Univ. (1979)
- [Pauleau04a] Y. Pauleau and F. Thiéry,
Surf. Coat. Technol., **180**, 313 (2004)
- [Pauleau04a] Y. Pauleau, F. Thiéry, L. Latrassé, S.N. Dub,
Surf. Coat. Technol., **188**, 484 (2004)
- [Rusli06] E. Rusli, M. R. Wang, T. K. S. Wong, M. B. Yu, C. Y. Li,
Diamond and Related Materials, **15**, 133 (2006)
- [Schiffmann98] K.I. Schiffmann,
Tribology Letters, **5**(1), 109 (1998)
- [Schuler00] A. Schuler, C. Ellenberger, P. Oelhafen,
Journal of Applied Physics, **87**, 4285 (2000)
- [Tuncer04] E. Tuncer,
J. of Physics D: Applied Phys., **37**, 334 (2004)
- [Yoon99] S.F. Yoon, Q.F. Huang, Rusli, H. Yang, J. Ahn, Q. Zhang, C. Blomfield, B. Tielsch, L.Y.C. Tan,
Journal of Applied Physics, **86** (9), 4871 (1999)
- [Zhang02] P. Zhang, B.K. Tay, C.Q. Sun, S.P. Lau,
Journal Vac. Sci. Technol. A., **20**, 1390 (2002)
- [Zhang06] F. Zhang, S. Krishnaswamy, D. Fei, D.A. Rebinsky, B. Feng,
Thin Solid Films, **503**, 250 (2006)
- [Zuniga03] C. Zuniga, A. Torres, A. Kosarev,
J. Non-Crystalline Solids, **329**, 174 (2003)

CHAPITRE 3 : PERSPECTIVES

- [Abe92] K. Abe and S. Komatsu,
Japanese Journal of Applied Physics, **31** (9B), 2985 (1992)
- [Berge00] B. Berge and J. Peseux,
Eur. Phys. J. E, **3**, 159 (2000)
- [Durand04a] C. Durand, C. Vallée, V. Loup, O. Salicio, C. Dubourdieu, S. Blonkowski, M. Bonvalot,
P. Holliger, O. Joubert,
Journal Vac. Sci. Technol. A., **22**, 655 (2004)
- [Durand04b] C. Durand, C. Dubourdieu, C. Vallée, V. Loup, M. Bonvalot, O. Joubert, H. Roussel, O. Renault,
Journal of Applied Physics, **96** (3), 1719 (2004)
- [Durand04c] C. Durand, C. Vallée, C. Dubourdieu, E. Gautier, M. Bonvalot, O. Joubert,
Journal Vac. Sci. Technol. A., **22**, 2490 (2004)
- [Feng04] G-H. Feng and E.S. Kim,
Journal of Micromech Microeng., **14**, 429 (2004)
- [Juneja06] J.S. Juneja, P-I. Wang, T. Karabacak, T.-M. Lu,
Thin Solid Films, **504**, 239 (2006)
- [Liu06] X.Z. Liu and Y.R. Li,
Applied Physics A., **83**, 67 (2006)
- [Manceau06] J.P. Manceau, S. Bruyère, S. Jeannot, A. Sylvestre, P. Gonon,
Conf. on Electr. Insul. and Dielec. Phen. (CEIDP), USA, Oct.2006.
- [Manceau06b] .P. Manceau S. Bruyère, S. Jeannot, A. Sylvestre, P. Gonon,
IEEE Integrated Reliability Workshop (IRW), USA, Oct.2006.
- [Martinon06] M. Martinon,
Rapport de stage élève-ingénieur, Varioptic – LEMD (2006)
- [Moon02] H. Moon, S.K. Cho, R.L. Garrell, CJ Kim
Journal of Applied Physics, **92** (7), 4080 (2002)
- [Nguyen05] D.H. Nguyen,
Thèse de Doctorat, Univ. Joseph Fourier, Grenoble, Nov. 2005
- [Noh04] H-S Noh, P.J. Hesketh, G.C. Frye-Mason,
Journal of Micromech Microeng., **14**, 625 (2004)
- [Patsalas06] P. Patsalas,
ESF/PESC Exploratory Workshop, Gdansk (Poland), August 2006
- [Pimanpang06] S. Pimanpang, P.I. Wang, J.J. Senkevich, G.-C. Wang, T.-M. Lu,
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **xx**, xx (2006)
- [Prins01] M.W.J. Prins, W.J.J. Welters, J.W. Weekamp
Science, **291**, 277 (2001)
- [Quilliet01] C. Quilliet, B. Berge,
Current Opinion in Colloid & Interface Science, **6**, 34 (2001)
- [Senkevich03] J.J. Senkevich, G-R. Yang, T-M. Lu,
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **214**, 119 (2003)
- [Senkevich04] J.J. Senkevich, P.-I. Wang, C.J. Wiegand, T.-M. Lu,
Applied Phys. Lett., **84**, 2617 (2004)

[Tsukagoshi05] K. Tsukagoshi, I. Yagi, K. Shigeto, K. Yanagisawa, J. Tanabe, Y. Aoyagi,
Applied Phys. Lett., **87**, 183502 (2005)

[Yang98] X. Yang, C. Grosjean, Y-C. Tai,
Solid State and Actuator Workshop, (1998)

ARTICLES COMPLEMENTAIRES

(livres et articles de référence pour une introduction ou un approfondissement à la spectroscopie diélectrique et aux mécanismes de conduction électrique dans les isolants et en particulier les polymères : liste non exhaustive)

Livres (relatifs à la spectroscopie diélectrique)

- Friedrich KREMER and. Andreas SCHÖNHALS (Eds.)
'*Broadband Dielectric Spectroscopy*'
Springer, Berlin, 2003 (729 pages). ISBN : 3-540-43407-0
- Jonas GRIGAS.
'*Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials*'
Published by Gordon & Breach Science (336 pages). ISBN : 2-8844-9190-2
- J.P. RUNT and J.J. FITZGERALD
'*Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*'
Published by The American Chemical Society, 1997 (462 pages). ISBN : 0-8412-3335-7
- Kwan Chi KAO
'*Dielectric Phenomena in Solids*'
Elsevier Academic Press, 2004 (581 pages), ISBN : 0-1239-6561-6
- RZOSKA, J. SYLWESTER, ZHELEZNY, VITALY (Eds.)
'*Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids*'
NATO Science Series II, Vol. 157, ISBN : 1-4020-2260-3
- A.K. JONSCHER : tous les ouvrages et articles se rapportant à cet auteur.

Autres ouvrages récents et articles relatifs aux mécanismes de conduction dans les isolants

- L.A. DISSADO and J.C. FOTHERGILL
'*Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*'
Peter Peregrinus Ltd for the IEE, 1992 (601 pages), ISBN: 0-8634-1196-7
- J.C. FOTHERGILL and L.A. DISSADO
'*Space Charge in Solid Dielectrics*'
The Dielectric Society, 1998, ISBN: 0-9533-538-0

Dans la série 'Techniques de L'Ingénieur'

- J.C. DUBOIS : '*Propriétés des Plastiques*' **AM 3 140**
- J.C. DUBOIS : '*Propriétés diélectriques des polymères*' **E 1 850**
- R. FOURNIE et R. COELHO : '*Diélectriques : Bases théoriques*' **D 2 300**
- Y. SEGUI : '*Diélectriques : Courants de conduction*' : **D 2 301**
- C. LAURENT : '*Diélectriques solides et charge d'espace*' : **D 2 305**
- C. MENGUY : '*Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides*' : **D 2 310**