



**HAL**  
open science

## Dépôt de films minces ferroélectriques de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ par pulvérisation cathodique RF magnétron.

Tito Ayguavives

► **To cite this version:**

Tito Ayguavives. Dépôt de films minces ferroélectriques de  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  par pulvérisation cathodique RF magnétron.. Optique [physics.optics]. université de Paris Sud, 1999. Français. NNT : 1999PA112171 . tel-01136441

**HAL Id: tel-01136441**

**<https://pastel.hal.science/tel-01136441v1>**

Submitted on 27 Mar 2015

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

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

N° d'ordre: 5818

Université de Paris-Sud  
U.F.R. Scientifique d'Orsay

## THESE

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR EN SCIENCES de l'Université de Paris XI

*Discipline: Physique des gaz et des plasmas*

par

**Tito AYGUAVIVES**

**Dépôt de films minces ferroélectriques de  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  par  
pulvérisation cathodique RF magnétron.  
Etude corrélée du plasma et des propriétés physiques des  
films déposés.**

Soutenue le 12 juillet 1999

Membres du jury:

M. J. Bretagne	<i>Président</i>
M. P. Muralt	<i>Rapporteurs</i>
M. G. Turban	
M. A. I. Kingon	<i>Examineurs</i>
M. A. L'Hoir	
M. B. Agius	<i>Directeur de thèse</i>

Recherches effectuées au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique (URA D0014)  
Groupe Physique des Films Minces, BP 147, 91403 Orsay Cedex



*A ma petite famille,  
Caro, Pancho, Popay, Evita, Moïse, Isis, Colette et Jean.*



# Remerciements

Le travail de cette thèse a été réalisé au laboratoire d'étude de matériaux en films minces de l'IUT d'Orsay, qui a rejoint le laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique (Groupe de Physique des Films Minces) le 1<sup>er</sup> janvier 1998.

J'exprime tout d'abord ma profonde gratitude à Bernard AGIUS qui m'a accueilli dans son laboratoire et m'a toujours donné tous les moyens nécessaires pour que mon travail se réalise dans les meilleures conditions possibles. Malgré ses multiples tâches, il a suivi la progression de ma thèse avec beaucoup d'intérêt et a toujours fait preuve d'une grande disponibilité pour les discussions scientifiques. Que l'homme et le scientifique trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Une grande partie de ce travail n'aurait pas pu se réaliser sans l'aide de Buntha EA-KIM qui m'a apporté un grand soutien tant au niveau moral que technique et scientifique. Qu'elle en soit largement remerciée. Je désire également dire un grand merci à Anthony MACHU, dit "Antonio", qui s'est toujours rendu très disponible pour tout les problèmes techniques que j'ai pu rencontré au cours de ma thèse.

Je remercie tout particulièrement Jean BRETAGNE qui a complété ma formation de "plasmicien" et m'a apporté un grand soutien scientifique quant à l'interprétation des résultats expérimentaux sur l'étude du plasma par spectroscopie optique d'émission. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour toutes les connaissances qu'il m'a généreusement transmises, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour sa participation au jury en tant que président du jury. De plus, je remercie Michel TOUZEAU, Tiberiu MINEA et Anne-Marie POINTU du LPGP qui m'ont toujours accordé une grande disponibilité pour répondre à mes interrogations sur la physique des décharges.

Je remercie toutes les personnes assurant le bon fonctionnement de l'accélérateur du Groupe de Physique des Solides de l'Université Paris VII, sans qui nous n'aurions pas pu réaliser les nombreuses expériences de dosage par microanalyse nucléaire de nos échantillons. En particulier, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Ian VICKRIDGE qui m'a permis de mener à bien les expériences de profilage en oxygène 18. Je tiens à le remercier pour tout ce qu'il m'a apporté tant au niveau humain que scientifique. Je remercie également Monsieur le Professeur Alain L'HOIR qui m'a fait l'honneur de participer au jury de ma soutenance de thèse.

Une partie de ce travail de thèse a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire Central de Recherche de Thomson-CSF. A ce titre je tiens à remercier Jean OLIVIER et en particulier Renato BISARO dont les connaissances scientifiques en terme de cristallographie nous ont permis d'interpréter de nombreux résultats expérimentaux de diffraction X.

Un grand merci à Françoise VARNIERE, la nana la plus "cool" du labo, qui a passé de nombreuses heures dans l'obscurité à analyser mes échantillons par microscopie électronique à transmission.

Un merci tout spécial à Marie-Christine HUGON qui a été acceptée de relire ma thèse avec beaucoup d'attention et qui rend à la langue française ses lettres de noblesses.

Monsieur Paul MURALT, directeur de recherche à l'Ecole Polytechnique de Lausanne et Monsieur Guy TURBAN, Professeur à l'Université de Nantes m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de ma thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour leur travail et pour toutes les remarques constructives qu'ils ont apporté à mon manuscrit. Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Angus KINGON qui a accepté de traverser l'Atlantique pour participer à ma soutenance de thèse.

Je remercie toutes les personnes de l'IUT qui m'ont aidé de près ou de loin ainsi que Pierre CHAVEL, directeur du laboratoire Charles Fabry, qui a largement participé à notre intégration au sein de l'IOTA.

Enfin je voudrais remercier et exprimer toute ma sympathie à tous ceux qui m'ont supporté (dans les deux sens !), m'ont soutenu au jour le jour et ont contribué à ce que ce travail de thèse se réalise dans une ambiance à la fois chaleureuse et enrichissante: Franck DELMOTTE, Uli RABIBISOA, Pascal AUBERT, Marie-Françoise RAVET, Jean Michel DESVIGNES, Françoise BRIDOU, Bruno PARDO, Alain RAYNAL, Mireille CUNIoT et Joël CORNO; ainsi que toutes les personnes que j'ai côtoyés au cours de ces trois années de thèse: Stéphane SITBON, Stelutza TEODORU, Mohktaria MEJDOUB, Jean-Michel DAVIS et Daniel CAUCHEUX.

# Liste des notations et des abréviations

## *Notations concernant le plasma*

### Lettres latines

$A_{ij}$	Coefficient d'Einstein pour la transition de $i$ vers $j$ .
$d$	Densité.
$d$	Distance interélectrodes.
$D_{\text{Mét}}$	Coefficient de diffusion des atomes d'oxygène métastables.
$E_d$	Energie de désorption.
$E_{nc}$	Energie après $n_C$ collisions.
$E_p$	Energie initiale d'une particule éjectée de la cible.
$E_{\text{seuil}}$	Energie seuil de pulvérisation.
$f_e$	Fonction de distribution en énergie des électrons.
$F_m$	Facteur de perte d'énergie lors d'une collision.
$f_{pe}$	Fréquence électronique plasma.
$f_{pi}$	Fréquence ionique plasma.
$j_i$	Densité de courant ionique arrivant sur l'électrode.
$k_e^{\text{exc},X}$	Coefficient d'excitation directe par impact électronique de l'espèce $X$ .
$k_e^{\text{diss},X}$	Coefficient d'excitation dissociative par impact électronique de l'espèce $X$ .
$l_s$	Epaisseur de gaine de charge d'espace.
$M_1$	Masse de l'ion incident.
$M_2$	Masse de l'atome de la cible.
$M_g$	Masse des atomes du gaz.
$M_s$	Masse des atomes pulvérisés.
$m_+$	Masse des ions.
$n_{\text{Ar}}$	Densité des neutres d'argon.
$n_{\text{Ar}^+}$	Densité des ions d'argon.
$n_C$	Nombre moyen de collisions pour thermaliser un atome.
$n_e$	Densité électronique.
$n_{e0}$	Densité électronique dans le volume du plasma.
$n_{\text{Mét}}$	Densité des métastables.
$n_O$	Densité des atomes d'oxygène.
$n_{O_2}$	Densité des molécules d'oxygène.
$N_g$	Densité des atomes du gaz.
$N_s$	Densité des atomes pulvérisés.
$n_0$	Densité des neutres.
$n_+$	Densité des ions positifs.
$n_-$	Densité des ions négatifs.
$p$	Pression.
$P_{\text{RF}}$	Densité de puissance RF.
$P_{\text{rf}}^C$	Densité de puissance RF critique.



$q_0$	Débit d'oxygène injecté dans la chambre de dépôt.
$q_C$	Débit d'oxygène consommé par la cible.
$q_p$	Débit d'oxygène consommé par le système de pompage.
$q_s$	Débit d'oxygène consommé par les parois du réacteur.
$Q$	Débit total du gaz.
$s$	Coefficient de collage.
$s_n (\epsilon)$	Pouvoir d'arrêt réduit.
$S$	Vitesse de pompage.
$S_{at/ion}$	Rendement de pulvérisation.
$S_M$	Surface à la masse.
$S_{RF}$	Surface au potentiel RF.
$T_e$	Température électronique.
$T_i$	Température des ions.
$T_n$	Température des neutres.
$T_S$	Température du substrat.
$U_0$	Energie de liaison d'un atome sur une surface.
$V_b$	Potentiel d'amorçage.
$v_d$	Vitesse de dépôt.
$V_{DC}$	Potentiel d'autopolarisation.
$v_e$	Vitesse des électrons.
$V_f$	Potentiel flottant.
$V_m$	Potentiel de maintien.
$V_p$	Potentiel plasma.
$V_{RF}$	Potentiel radio fréquence.
$V_S$	Potentiel de surface.

### Lettres grecques

$\alpha$	Degré d'ionisation.
$\delta$	Grandeur sans dimension dépendant de $M_2/M_1$ .
$\gamma$	Facteur cinématique de collisions.
$\lambda$	Libre parcours moyen.
$\lambda_D$	Longueur de Debye.
$\Lambda$	Longueur caractéristique de diffusion.
$\sigma_g$	Diamètre atomique des atomes du gaz.
$\sigma_s$	Diamètre atomique des atomes pulvérisés.
$\theta$	Angle d'incidence entre la trajectoire d'un ion et la surface de l'échantillon.
$\theta$	Taux de couverture.
$\tau$	Temps de séjour.
$\tau_0$	Temps caractéristique de vibration des phonons du matériau.

## *Notations concernant le film mince*

### **Lettres latines**

$a$ et $c$	Paramètres de maille du PZT.
$C$	Capacité de la structure MIM.
$C(x)$	Profil de concentration en oxygène 18.
$d$	Densité.
$dE/dx$	Pouvoir d'arrêt.
$d_{hkl}$	Distance inter-réticulaire.
$D$	Durée du recuit rapide.
$e_{\text{éq}}$	Epaisseur équivalente.
$e_{\text{éq eff}}$	Epaisseur équivalente effective.
$e_{\text{PZT}}$	Epaisseur du film de PZT.
$E_{\text{appl}}$	Champ électrique appliqué aux bornes de la structure MIM.
$E_o$	Energie de la particule incidente.
$E_r$	Energie de résonance.
$J$	Densité de courant traversant la structure MIM (souvent appelée courant de fuite).
$M_i$	Masse atomique.
$N_i$	Nombre d'atomes par $\text{cm}^2$ .
$O_O$	Ion d'oxygène dans le site O
$P_e$	Pente en température du recuit rapide.
$P_{hkl}$	Indice de texturation.
$P_r$	Polarisation rémanente.
$S$	Straggling.
$t_d$	Temps de claquage.
$t_s$	Temps de stabilisation du courant de fuite.
$T^\circ$	Température du recuit rapide.
$V_O^{\circ\circ}$	Lacune d'oxygène.

### **Lettres grecques**

$\epsilon_r$	Constante diélectrique relative.
$\rho$	Résistivité du film de PZT.
$\sigma$	Section efficace.
$\theta_{hkl}$	Angle de diffraction.

### **Constantes physiques**

$c$	Vitesse de la lumière	$2,998 \times 10^8$ m/s
$e$	Charge de l'électron	$1,6 \times 10^{-19}$ C
$\epsilon_0$	Constante diélectrique du vide	$8,854 \times 10^{-12}$ C/(V.m)

h	Constante de Planck	$6,626 \times 10^{-34}$ J.s
$k_B$	Constante de Boltzmann	$1,38 \times 10^{-23}$ J/K
$m_e$	Masse de l'électron	$9,109 \times 10^{-31}$ kg

### Conversions utiles

1 Pa =  $10^{-2}$  mbar = 7,5 mtorr.

Une énergie  $k_B T$  de 1 eV correspond à une température T de 11600 K.

1 sccm correspond à  $2,69 \times 10^{19}$  molécules par minute.

### Sigles et abréviations

AFM	Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy).
BF	Basse Fréquence.
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition).
DC	Courant continue (Direct Current).
DX	Diffraction X.
fdee	Fonction de distribution en énergie des électrons.
HF	Haute Fréquence.
Mét	Métastable.
MIM	Métal / Isolant / Métal.
MW	Micro-onde (Micro Wave).
NRA	Analyse par réaction nucléaire (Nuclear Reaction Analysis).
NVRAM	Mémoire non volatile (Non Volatile Random Access Memory).
PECVD	Dépôt en phase vapeur assisté par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition).
PPM	Pompe Primaire Mécanique.
PTM	Pompe Turbo Moléculaire.
PVD	Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapour Deposition).
PZT	$Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ .
RBS	Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy)
RF	Radio Fréquence.
RT	Température flottante (Room Temperature).
sccm	Centimètre cube par minute dans les conditions standards de température et de pression.
SCLC	Conduction limitée par la zone de charge d'espace (Space Charge Limited Conduction).
TEM	Microscopie électronique à transmission (Transmission Electron Microscopy).
VHF	Très haute fréquence (Very High Frequency).
VLSI	Very Large Scale Integration.
XPS	Spectroscopie de photoélectrons induits par laser (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
---------------------	----------

## *PARTIE A: Présentation du sujet et des méthodes expérimentales*

<b>CHAPITRE 1: Les films minces ferroélectriques de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT)</b>	<b>11</b>
--	-----------

<b>1.1 La ferroélectricité</b>	<b>11</b>
1.1.1 Contexte historique et industriel	11
1.1.2 Ferroélectricité, structure et diagramme de phase	15
<b>1.2 Dépôt de films minces de PZT</b>	<b>21</b>
1.2.1 Introduction	21
1.2.2 Exigences requises pour les films ferroélectriques	21
1.2.3 Techniques de dépôt	25
1.2.4 Importance de la température	27
1.2.5 Rôle des électrodes	28
1.2.6 Rôle de l'interface	32
<b>1.2 Conclusion</b>	<b>36</b>

<b>CHAPITRE 2: Le dispositif expérimental et les techniques d'analyse</b>	<b>37</b>
---	-----------

<b>2.1 Le dispositif expérimental</b>	<b>37</b>
2.1.1 Le réacteur de dépôt	37
2.1.2 L'alimentation des gaz	40
<b>2.2 Diagnostic <i>in situ</i> du plasma: la spectroscopie optique d'émission</b>	<b>42</b>
2.2.1 Principe	42
2.2.2 Instrumentation	42
2.2.3 Intensité des raies d'émission	44
<b>2.3 Les méthodes d'analyse du film mince</b>	<b>46</b>
2.3.1 Microanalyse nucléaire	46
2.3.2 Diffraction X	53
2.3.3 Récapitulatif	54
<b>2.4 Mesure de profils de concentration en oxygène 18</b>	<b>55</b>
2.4.1 Présentation de la méthode	46
2.4.2 La résonance <sup>18</sup> O(p,α) <sup>15</sup> N à 150 keV	57
2.4.3 Application à l'étude des conditions de recuit du PZT déposé sur RuO <sub>2</sub>	57

## ***PARTIE B: Etude du Plasma***

<b>CHAPITRE 3: Généralité sur le plasma, la décharge et le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron en mode réactif</b>	<b>65</b>
<b>3.1 Rappel de physique des plasmas</b>	<b>65</b>
3.1.1 Densité et degré d'ionisation	65
3.1.2 Température et fonction de distribution en énergie	66
3.1.3 Potentiel plasma	67
3.1.4 Potentiel flottant et longueur de Debye	68
<b>3.2 Structure et fonctionnement d'une décharge RF</b>	<b>69</b>
3.2.1 Classification des domaines de fréquence	69
3.2.2 Potentiel d'amorçage et potentiel de maintien d'une décharge	70
3.2.3 Modes de fonctionnement d'une décharge RF magnétron	71
3.2.4 Tension d'autopolarisation	74
3.2.5 Régions de gaines électrostatiques	75
3.2.6 Les décharges magnétron	77
<b>3.3 La pulvérisation cathodique magnétron</b>	<b>78</b>
3.3.1 Interaction ion - surface	78
3.3.2 Contrôle de la stoechiométrie du film mince	84
3.3.3 Interaction neutres thermiques - surface	93
<b>3.4 Le dépôt par pulvérisation réactive</b>	<b>95</b>
3.4.1 Introduction	95
3.4.2 La transition entre la phase oxydée et la phase métallique	96
3.4.3 Le cycle d'hystérésis	97
3.4.4 Modèles numériques	99
<b>3.5 Conclusion</b>	<b>100</b>

<b>CHAPITRE 4: Caractérisation du plasma par spectroscopie optique d'émission et corrélation avec la composition du film mince</b>	<b>101</b>
<b>4.1 Identification des raies et mécanismes réactionnels</b>	<b>101</b>
4.1.1 Plasma d'argon	102
4.1.2 Plasma d'argon et d'oxygène	106
<b>4.2 L'étude du plasma en argon pur</b>	<b>120</b>
4.2.1 Influence de la densité de puissance RF	120
4.2.2 Calcul de la densité électronique	122
4.2.3 Influence de la densité de la pression	123
<b>4.3 L'étude du plasma argon + oxygène</b>	<b>126</b>
4.3.1 La transition entre la phase oxydée et la phase métallique	126
4.3.2 Effet du débit d'oxygène et de la densité de puissance RF	128
4.3.3 Corrélation avec la composition du film mince de PZT	130
4.3.4 Influence de la pression	133
4.3.5 Effet de la vitesse de pompage sur le cycle d'hystérésis	137
4.3.6 Corrélation avec la composition du film mince de PZT	141
4.3.7 Stœchiométrie des films minces de PZT	147
<b>4.4 L'utilisation du régime quasi-métallique pour le dépôt de films minces de PZT en atmosphère <math>^{18}\text{O}_2</math> / Ar</b>	<b>150</b>
4.4.1 Premier avantage: une vitesse de dépôt importante	150
4.4.2 Deuxième avantage: un temps de <i>stabilisation</i> assez court pour être reproductible	151
<b>4.5 Conclusion</b>	<b>157</b>

## *PARTIE C: Etude du Matériau*

<b>CHAPITRE 5: Du plasma au film mince ferroélectrique de PZT</b>	<b>161</b>
<b>5.1 Introduction</b>	<b>161</b>
<b>5.2 Près de la transition, proche de la stœchiométrie</b>	<b>162</b>
5.2.1 Effet de la densité de puissance RF	162
5.2.2 Effet de la distance interélectrodes	164
5.2.3 Position du problème: mise en évidence de l'effet de la composition sur les cycles d'hystérésis	166
<b>5.3 Cristallisation du PZT sur platine</b>	<b>169</b>
5.3.1 Introduction	169
5.3.2 Effet du recuit rapide sur l'électrode intermédiaire	170
5.3.3 Effet de la température du substrat	173
5.3.4 Effet de la pente du recuit rapide	176
<b>5.4 Corrélations avec le courant de fuite et les cycles d'hystérésis</b>	<b>178</b>
5.4.1 Effet de la composition du film de PZT	178
5.4.2 Effet de la pente du recuit rapide	180
5.4.3 Corrélation de la texture et du courant de fuite en fonction de Pb/Zr+Ti	183
5.4.4 Effet de l'épaisseur du film de PZT	185
5.4.4 Mesure du courant de fuite en fonction de la tension continue	187
<b>5.5 Corrélations avec les mesures diélectriques</b>	<b>190</b>
5.5.1 Mesure de la constante diélectrique relative	190
5.5.2 Effet de la pente du recuit et de la température du substrat sur la constante diélectrique relative en fonction du champ continu	192
5.5.3 Corrélation de la texture et du courant de fuite en fonction de Pb/Zr+Ti	
<b>5.5 Conclusion</b>	<b>195</b>

<b>CHAPITRE 6: Caractérisations physiques de films minces de PZT déposés sur RuO<sub>2</sub></b>	<b>197</b>
<b>6.1 Problématique et objectifs</b>	<b>197</b>
<b>6.2 Comparaison entre la cristallisation du PZT sur Pt et RuO<sub>2</sub></b>	<b>198</b>
6.2.1 Conditions de dépôt du RuO <sub>2</sub>	198
6.2.2 Cristallisation des films de PZT	199
<b>6.3 Optimisation de films minces de PZT de 90 nm déposés sur RuO<sub>2</sub></b>	<b>205</b>
6.3.1 Introduction	205
6.3.2 Pourquoi faut-il réduire l'épaisseur ?	205
6.3.3 Conditions de dépôt des films de PZT	206
6.3.4 Etude des conditions de recuit	206
<b>6.4 Utilisation de la technique de profilage en oxygène 18</b>	<b>216</b>
6.4.1 Introduction	216
6.4.2 Démarche expérimentale	217
6.4.3 Distribution de l'oxygène incorporé pendant le dépôt (x) et de l'oxygène restant après le recuit (x-p)	218
6.4.4 Etude de l'oxygène apporté par le recuit (y)	222
6.4.5 Bilan et discussion	225
6.4.6 Perspectives sur l'utilisation de la technique de traçage à l'oxygène 18 pour l'étude des matériaux ferroélectriques	226
<b>6.5 Conclusion</b>	<b>227</b>
 <b>Conclusion</b>	 <b>229</b>
 <b>Annexes</b>	 <b>237</b>
Annexe 1: Identification des raies	239
Annexe 2: Sections efficaces électroniques, fde et diagrammes énergétiques	243
Annexe 3: Diffusion vers les parois	249
 <b>Bibliographie</b>	 <b>253</b>





# **Introduction**



# Introduction

C'est dans une volonté de réduction de taille, de poids, d'énergie consommée et de coût que s'inscrit le développement de la microélectronique, des microtechnologies et de l'intégration des matériaux multifonctions dans les composants. Aussi, la réalisation sous forme de films minces de matériaux ferroélectriques tel que le  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) autorise non seulement leur intégration sur silicium mais permet également qu'ils soient opérationnels pour des tensions standards de 2,5 - 5,0 V. Effectivement, pour un même champ coercitif de 40 kV/cm, il est nécessaire d'appliquer 40 V pour un film de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur alors que seulement 1,2 V sont nécessaire pour un film mince de 300 nm.

Ces matériaux ferroélectriques dits "fonctionnels" possèdent des propriétés très diverses, ce qui les rend très attractifs pour un grand nombre d'applications potentielles telles que les mémoires ferroélectriques, les détecteurs pyroélectriques, les microactionneurs et les capteurs piézoélectriques, les modulateurs optiques, les imageurs infra-rouge à température ambiante, etc ... Seulement les propriétés physiques de ces oxydes aux propriétés particulières sont très fortement corrélées à leur structure cristalline et surtout à leur composition physico-chimique. Il est donc impératif d'utiliser une méthode de dépôt qui permette **de contrôler au mieux la composition du film mince obtenu.**

A ce jour un grand nombre de méthodes, très différentes les unes des autres, a été utilisé pour tenter de réaliser un film qui se rapproche le plus possible de la composition "idéale" requise pour l'optimisation des propriétés ferroélectriques. La méthode qui permet, à l'heure actuelle, d'obtenir les meilleurs résultats est sans aucun doute la technique chimique de sol-gel. Cependant cette méthode présente certaines contraintes qui la rende difficilement exploitable au niveau industriel. Dans le cadre de cette thèse nous avons choisi d'utiliser la **méthode de pulvérisation cathodique rf magnétron en mode réactif à partir d'une cible métallique.** Celle-ci a largement été utilisée dans le domaine de la microélectronique car elle permet de déposer des films sur de grandes surfaces (8 pouces) avec des vitesses importantes ( $> 10 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Cependant cette méthode est souvent présentée comme ayant certains inconvénients:

(i) **non reproductibilité** des propriétés des films minces pour des valeurs données des paramètres du dépôt.

(ii) difficulté de **contrôler le transfert** d'une bonne composition cationique de la cible vers le film mince.

La réalisation de films minces de PZT présentant une bonne fiabilité suppose de résoudre ces problèmes. En fait, de nombreuses études [Maniv], [Stirling], [Thornton], [Howson] montrent qu'ils sont directement liés à l'état superficiel de la cible qui résulte d'une

compétition entre le mécanisme de pulvérisation et l'oxydation de toutes les surfaces du réacteur. Cependant, à l'heure actuelle, de nombreuses questions restent encore sans réponse. En effet, l'utilisation d'une cible métallique suppose que les espèces cationiques (Pb, Zr et Ti), constituant le film, proviennent de la cible alors que l'oxygène est injecté dans la phase gazeuse du plasma. Ainsi se pose la question de savoir à quel moment se font ces réactions chimiques qui permettent à l'oxygène de s'incorporer dans le film? Est-ce au niveau de la cible, pendant le transport des espèces pulvérisées dans le plasma ou à la surface du substrat pendant la phase de croissance? D'autre part, l'optimisation des propriétés ferroélectriques du PZT suppose de déposer des films dont la stœchiométrie soit proche de celle de la structure pérovskite, c'est-à-dire  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ . Il est donc nécessaire de mener une étude qui permette d'optimiser les conditions de dépôt en terme de densité de puissance RF, de pression et de rapport des débits  $\text{Ar}/\text{O}_2$ . De cette étude découlent naturellement d'autres interrogations, notamment le fait de savoir s'il existe une corrélation entre les caractéristiques du plasma et les propriétés physico-chimiques des films déposés. Par ailleurs, le fait que la cible soit multiatomique nous autorise-t-il à dissocier l'incorporation des différentes espèces dans le film déposé ? Soulignons également qu'à l'heure actuelle, la très grande majorité des études portant sur le dépôt de films minces de PZT par pulvérisation cathodique d'une cible métallique sont réalisés dans des conditions de décharge très oxydantes. Les films de PZT obtenus sont alors sur-stœchiométriques en plomb et en oxygène et il serait très intéressant de voir si des conditions moins oxydantes du plasma permettent de nous rapprocher de la stœchiométrie de la structure pérovskite.

**Pour tenter de répondre à ces questions une analyse approfondie des mécanismes de dépôt est nécessaire.** Elle suppose de mener en parallèle un diagnostic *in situ* du plasma et une caractérisation *ex situ* des films déposés.

L'élaboration de matériaux ferroélectriques tels que le PZT impose d'effectuer un traitement thermique afin de favoriser la formation de la phase pérovskite. Celui-ci peut avoir lieu pendant le dépôt, la cristallisation se fait alors *in situ*, ou après le dépôt lors d'un recuit, la phase cristalline souhaitée est alors formée *ex situ*. Quelle que soit la méthode choisie, l'un des enjeux actuels est de **réduire au maximum le "budget thermique"** afin de limiter les problèmes de diffusion qui peuvent apparaître entre le film ferroélectrique et les différentes couches sous jacentes (électrode, semiconducteur); ceci tout en conservant une qualité diélectrique suffisante pour les applications envisagées. Dans cette optique, nous avons choisi de déposer les films à basse température ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) puis d'effectuer ensuite un recuit rapide sous  $\text{O}_2$ . A l'issue de ce traitement le film possède des propriétés électriques qui dépendent fortement de l'électrode conductrice sur laquelle il est déposé. Celle-ci détermine en effet les conditions de cristallisation du film de PZT de même qu'elle définit une **interface ferroélectrique / électrode**. Or de nombreux modèles [Scott3], [Baiatu] semblent montrer

que les différents mécanismes de dégradation électrique (fatigue, vieillissement, imprint, claquage) de la structure capacitive MIM (Métal / Ferroélectrique / Métal) résultent directement de la qualité de cette interface. En particulier, il est supposé que ce sont des **lacunes d'oxygène** qui sont responsables de l'apparition de la plupart de ces défauts. A notre connaissance, aucune expérience n'a pu, à l'heure actuelle, mettre en évidence ou confirmer cette hypothèse. Dans ce travail nous proposons une approche originale qui consiste à marquer les films déposés en **oxygène 18**.

Hormis une grande flexibilité, l'utilisation d'une cible métallique présente un avantage indéniable par rapport à n'importe quelle autre technique de dépôt: elle permet de contrôler l'incorporation d'oxygène dans le film. Il peut donc être envisagé de déposer des films de  $\text{PZT}^{18}\text{O}_x$ . En utilisant la technique de traçage isotopique à l'oxygène 18, il devient alors possible de localiser, avec une résolution inférieure à 100 Å, tout atome d'oxygène présent dans le film avant et après stress thermique et/ou électrique.

Les objectifs de l'étude présentée dans ce manuscrit sont donc multiples:

- ♦ étudier de façon plus approfondie les mécanismes réactionnels qui ont lieu dans la phase gazeuse du plasma afin d'essayer d'en déduire une corrélation avec les propriétés physiques du film déposé et notamment sa composition physico-chimique. Pour remplir cet objectif nous avons jugé intéressant d'utiliser la **spectroscopie optique d'émission** qui, outre sa simplicité de mise en place, permet d'observer *in situ* le plasma. Bien qu'il soit clair que cet outil de diagnostic ne permette qu'une caractérisation "partielle" de l'état du plasma (seules les espèces excitées peuvent être observées, il est difficile de tirer des informations sur la fonction de distribution en énergie des électrons), nous verrons qu'il est possible de tirer des informations qualitatives sur les espèces présentes dans la décharge qui nous autorise à un certain contrôle du dépôt.

- ♦ étudier les conditions de cristallisation afin d'optimiser les propriétés ferroélectriques du PZT lorsque celui-ci est déposé sur Pt puis sur  $\text{RuO}_2$ . Sur cette dernière électrode, il serait intéressant d'optimiser les conditions de dépôt et de recuit de façon à réduire au maximum le "budget thermique" tout en essayant d'obtenir un faible courant de fuite.

- ♦ étudier le comportement de l'oxygène présent dans le film de PZT lorsque celui-ci est soumis à un traitement thermique sous  $\text{O}_2$ . En outre, essayer de différencier l'oxygène incorporé pendant le dépôt de celui incorporé pendant le recuit puis de corréler ces observations aux propriétés électriques du film mince de PZT.

Ce mémoire est organisé en trois parties contenant chacune deux chapitres:

La **partie A** présente le sujet et l'ensemble des méthodes expérimentales.

Le **premier chapitre** s'articule autour de deux axes : dans une première partie nous présentons un bref historique de la ferroélectricité ainsi que les applications mémoires qui en découlent, puis nous expliquons les principes fondamentaux du phénomène de ferroélectricité, notamment en ce qui concerne le matériau étudié dans le cadre de cette thèse, à savoir le titano-zirconate de plomb  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ . Dans la deuxième partie, nous abordons les contraintes technologiques et physiques qui peuvent apparaître pour la réalisation de films minces ferroélectriques de PZT.

Le **second chapitre** est dédié à la présentation du réacteur de pulvérisation cathodique dont nous nous sommes servi pour déposer les films minces de PZT et des techniques d'analyse utilisées pour étudier le plasma et les films déposés. N'ayant jamais été utilisée au sein du laboratoire nous avons choisi d'insister sur la présentation de la technique de traçage isotopique à l'oxygène 18 dont nous proposons une application pour l'étude des films minces ferroélectriques. Les autres techniques d'analyse sont présentées assez brièvement et l'ensemble de toutes les méthodes est récapitulé à la fin du chapitre sous forme d'un tableau.

La **partie B** concerne l'étude du plasma au niveau bibliographique et expérimental.

Le **troisième chapitre** rappelle d'abord les notions de base de la physique des plasmas, puis présente la structure et le fonctionnement d'une décharge RF magnétron. Nous abordons ensuite les principes fondamentaux de la pulvérisation cathodique, en particulier lorsque celle-ci est utilisée en mode réactif. Dans ce chapitre nous essayons également de réunir tous les facteurs qui peuvent affecter la composition des films déposés.

Le **quatrième chapitre** est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux concernant l'étude du plasma par spectroscopie optique d'émission. Tout au long de ce chapitre nous nous efforçons de comparer les observations issues du plasma avec les mesures de composition effectuées par microanalyse nucléaire sur les films déposés afin d'en déduire des corrélations éventuelles. Nous étudions d'abord le plasma en argon pur, puis lorsque de l'oxygène est injecté dans la phase gazeuse, ce qui a pour effet de modifier totalement le comportement de toutes les espèces présentes dans la décharge. A l'issue de cette étude nous en déduisons un point de fonctionnement qui nous permettra d'étudier les propriétés électriques des films minces de PZT.

La **partie C** présente l'étude expérimentale du matériau.

Le **cinquième chapitre** concerne une première étude de caractérisation physico-chimique, structurale et électrique des films ferroélectriques de PZT. Le but de ce chapitre est de montrer que l'étude du plasma permet d'optimiser des conditions de dépôt en terme de composition, lesquelles influencent fortement les propriétés électriques du PZT. Les films de PZT étudiés dans ce chapitre sont directement déposés sur du Pt (111) et sont relativement épais (350 nm).

Le **sixième chapitre** constitue une étude dont le but est d'optimiser les conditions de recuit de films de PZT de 90 nm déposés sur une électrode d'oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ). Ce chapitre débute par une étude comparative entre des films de PZT déposés sur Pt et  $\text{RuO}_2$ . Ensuite, après avoir caractérisé le film de PZT de 90 nm sous divers aspects (composition, structure, microstructure, électrique), nous présentons une application de la technique de profilage en oxygène 18 qui permet d'étudier l'influence des conditions de recuit sur les propriétés électriques du film.





# **PARTIE A**

## **Présentation du sujet et des méthodes expérimentales**



# CHAPITRE 1

## Les films minces ferroélectriques de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)

*Après un bref rappel sur l'histoire des matériaux ferroélectriques et sur leur utilisation en couches minces pour les applications mémoires, nous présentons les principes fondamentaux de la ferroélectricité. Nous montrons notamment que les propriétés ferroélectriques du PZT sont intimement reliées à sa structure cristalline et à sa composition physico-chimique.*

*A travers un état de l'art, nous abordons ensuite les problèmes liés à la réalisation de films minces de PZT. Nous verrons que pour répondre aux nombreuses exigences requises, il est nécessaire de maîtriser les mécanismes de croissance et de cristallisation de ces films, notamment en terme de température et de compatibilité physico-chimique, électrique et structurale avec les électrodes.*

### 1.1 La ferroélectricité

#### 1.1.1 Contexte historique et industriel

##### a. Découverte de la ferroélectricité

Un matériau est dit ferroélectrique s'il possède une polarisation spontanée réversible sous l'action d'un champ électrique extérieur. La première mise en évidence de cette propriété fut réalisée par Valacek en 1920 sur le sel de Seignette ou sel de Rochelle (sodium potassium tartrate tétrahydrate ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ )). Il mit en évidence la présence d'une polarisation spontanée en l'absence de champ électrique. Cette découverte augmenta les propriétés déjà attribuées à ce matériau prescrit en l'an 1655 par Ele Seignette, apothicaire à la Rochelle, pour ses vertus curatives multiples. En 1818 Sir David Webster découvre les propriétés pyroélectriques de ce matériau qui résultent de l'apparition de charges consécutif à un changement de température. En 1880, c'est Pierre et Jacques Curie qui mettent en évidence le caractère piézoélectrique direct (apparition de charges sous l'effet d'une contrainte mécanique) du sel de Seignette puis l'effet piézoélectrique inverse (déformation du cristal sous l'effet d'un champ électrique). En 1894, Pockels montre une variation de l'indice de réfraction du sel de Seignette sous l'effet d'un champ appliqué; en électrooptique on parle d'effet Pockels. Pendant

des années, la ferroélectricité est apparue comme un phénomène rare et accidentel, observable uniquement sur le sel de Seignette jusqu'à la découverte d'autres matériaux ferroélectriques.

Depuis il a été montré qu'un matériau ferroélectrique regroupe toutes les propriétés découvertes sur le sel de Seignette. Une avancée significative fût la synthèse de la première série de cristaux ferroélectriques en 1935-38. Ces cristaux sont des arsénates et des phosphates  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KPD) ou des sels d'ammonium ADP. Ces matériaux furent employés en acoustique sous-marine pendant la seconde guerre mondiale. Puis ce fut la découverte en 1945 du titanate de baryum puis de la ferroélectricité de ce matériau. Ce fut rapidement le matériau le plus étudié sous forme de céramique et de cristal. A la fin des années 40, d'autres matériaux qui se révéleront importants, furent découverts  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$ . L'étude de la ferroélectricité, dont le terme n'est utilisé que depuis le début des années 40 par analogie avec les ferromagnétiques, se fit au niveau microscopique et macroscopique avec respectivement les modèles de Slater et Cochran [Slater].

### a. Les mémoires ferroélectriques

L'effort de recherche et de développement sur les mémoires ferroélectriques a débuté en 1955. L'industrie de l'ordinateur est alors à la recherche de mémoires à haute capacité de stockage. Les ferroélectriques, robustes et stables chimiquement, semblent être de bons candidats puisqu'ils offrent une polarisation bistable (qui rend possible un codage de type Booléen) attrayante pour les mémoires. Les premières études ont été menées dans des laboratoires d'IBM, de RCA, et de Bell Telephone. Ils ont rapidement été confrontés à deux problèmes:

- ♦ l'épaisseur des matériaux ferroélectriques déposés était trop importante (100  $\mu\text{m}$ ) pour permettre le fonctionnement de la mémoire sous une tension de commande de 5 V.
- ♦ la présence de diaphonie et de commutations non intentionnelles des cellules mémoires disposées suivant une architecture en lignes et colonnes (*voir figure 1-1*).

L'enthousiasme sur les dispositifs à mémoires s'amenuise donc après quelques années d'études. Cependant les propriétés diélectriques et piezo-électriques des ferroélectriques reçoivent une continuelle attention, et plus particulièrement les propriétés pyro-électriques dans le domaine de la détection et de l'imagerie infra-rouge.

Au début des années 70, les mémoires deviennent moins chères, sont plus compactes et rapides avec l'apparition des SRAM (Static Random Access Memories) et des DRAM (Dynamic Random Access Memories). Elles sont non volatiles, programmables et effaçables avec les EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memories). Par ailleurs le développement des techniques de dépôt des films minces accélère les processus de recherche. Cette période est marquée par la publication des articles de I. H. Pratt *et al.* [Pratt] sur

BaTiO<sub>3</sub>, de W. B. Pennebaker [Pennebaker] sur SrTiO<sub>3</sub> et de N. F. Foster [Foster(a)] sur LiNbO<sub>3</sub>. Les plus importantes applications alors envisagées pour les films ferroélectriques concernent l'exploitation de dispositifs utilisant les propriétés diélectriques des films et principalement la grande valeur de la constante diélectrique  $\epsilon_r$  de BaTiO<sub>3</sub> supérieure à 1000.

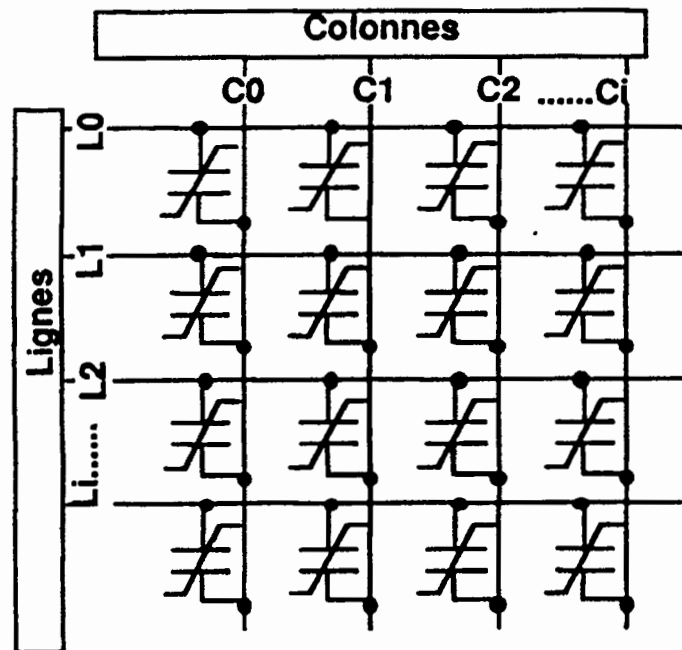


Figure 1-1: Mémoire ferroélectrique (schéma d'adressage en ligne et colonne). La moitié de la tension de commutation est envoyée à travers une ligne et l'autre moitié à travers une colonne; la cellule qui commute est celle qui se trouve à l'intersection des deux impulsions.

Entre la fin des années 70 et le début des années 80, un nombre considérable d'articles sont publiés par des universitaires japonais [Ishida1], [Shintani] et plus tard par des industriels tels que Matsushita et NEC. Ces articles sont surtout orientés sur la synthèse des films de PZT (Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>) et de PLZT ((Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>); la masse des travaux permet de clarifier le rôle de la température du substrat dans la synthèse des ferroélectriques. Les dispositifs deviennent plus sophistiqués et plus focalisés: la fabrication des hauts-parleurs piezo-électriques est possible en raison de l'utilisation de matériaux de meilleure qualité et les obturateurs électro-optiques sont le résultat du développement des matériaux ferroélectriques transparents (PLZT).

Dans le milieu des années 80, les sociétés Ramtron et Krysalis relancent les recherches sur les mémoires ferroélectriques. Ils prouvent la fiabilité d'une telle technologie en associant un transistor à un condensateur ferroélectrique pour la réalisation d'une FeRAM (Ferroelectric RAM).

La décennie 1980-1990 voit une accentuation de la qualité et de la diversité des techniques de dépôt des films minces, favorisant le développement de dispositifs de plus en plus complexes. Actuellement, tel que le montre la figure 1-2, il existe 14 sortes de mémoires digitales utilisées dans l'industrie de la micro-électronique. Cela va du dispositif de stockage lent mais peu coûteux telles que les mémoires à bandes magnétiques utilisées pour l'archivage des données, aux plus rapides mais plus chers que sont le SRAM et les DRAM. Le tableau 1-1 est une estimation du marché des mémoires dans les prochaines années si les dispositifs en films minces ferroélectriques devenaient commercialement viables avec un rapport qualité/prix attractif.

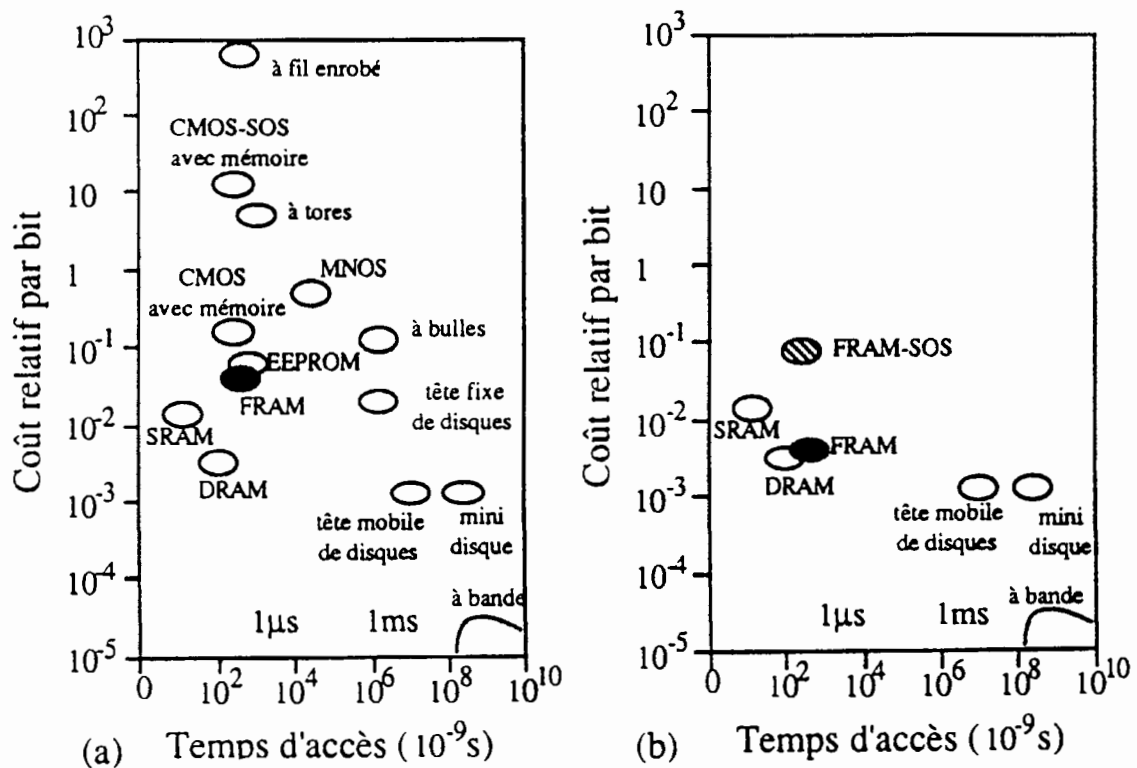


Figure 1-2: Marché des mémoires avant les FeRAM (idem FRAM) (a) et après (b).

Tout récemment, des articles parus dans la presse américaine témoignent d'une agitation toute particulière pour la commercialisation des FeRAM et prévoit un marché qui atteindra 20 milliards de dollars d'ici l'an 2002. De nombreuses sociétés japonaises fabriquent déjà des dispositifs fiables intégrant une capacité FeRAM (voir tableau 1-1).

Les principaux avantages de cette technologie sont: sa possibilité de stocker une information pendant de longues périodes avec une puissance appliquée nulle, une grande

vitesse d'écriture des données, une faible puissance requise pour l'opération d'écriture et le nombre important de cycles d'écriture possibles avant que la cellule ne se dégrade.

Société	IP	Capacité	Production	Dimensions ( $\mu\text{m}$ )
Matsushita	8 bit MCU / 64 K FeRAM	SBT	1999	0,6
Rohm	MCU / FeRAM	PZT	1998	0,8
NEC	MCU / FeRAM	PZT	2000	0,35 / 0,25
Toshiba	MCU / 512 K FeRAM	PZT	2000	0,25
Hitachi	MCU / FeRAM	PZT	après 2000	0,5 / 0,7
Fujitsu	MCU / FeRAM	PZT	1999	0,35
Sharp	MCU / FeRAM	SBT	Oct 2001	0,35

**Tableau 1-1:** Perspectives pour l'intégration des ferroélectriques dans les cartes IC d'après *Digitimes* (janvier 1999).

Nous reviendrons sur les problèmes spécifiques des films minces ferroélectriques et sur les exigences des prochaines années au § 1.2.2. Avant cela nous nous proposons de présenter les principes physiques qui donnent naissance à la ferroélectricité.

## 1.1.2 Ferroélectricité, structure et diagramme de phase

### a. Classification cristalline

Les cristaux sont communément classés selon 7 systèmes cristallins qui sont à la base de 32 classes cristallines (voir figure 1-3). Onze d'entre elles possèdent un centre de symétrie. Ces classes qui sont dites centrosymétriques ne possèdent donc pas de moment dipolaire. Les 21 classes restantes, sauf une, sont polarisables sous l'effet d'une contrainte mécanique, il s'agit de l'effet **piézoélectrique** direct. Inversement, l'application d'un champ électrique crée une déformation, c'est l'effet piézoélectrique indirect. Ces deux effets sont linéaires avec le champ électrique ou la contrainte. Dix d'entre elles possèdent un axe polaire unique. Ces classes sont donc polaires et il existe une polarisation de la maille en l'absence de champ électrique. Les charges générées par l'axe polaire sont détectables par une variation de température, ce qui constitue l'effet **pyroélectrique**. Les matériaux **ferroélectriques** correspondent à un sous-groupe des pyroélectriques: ils possèdent une ou plusieurs directions de polarisation et celle-ci est renversable d'une direction à une autre par application d'un champ électrique.



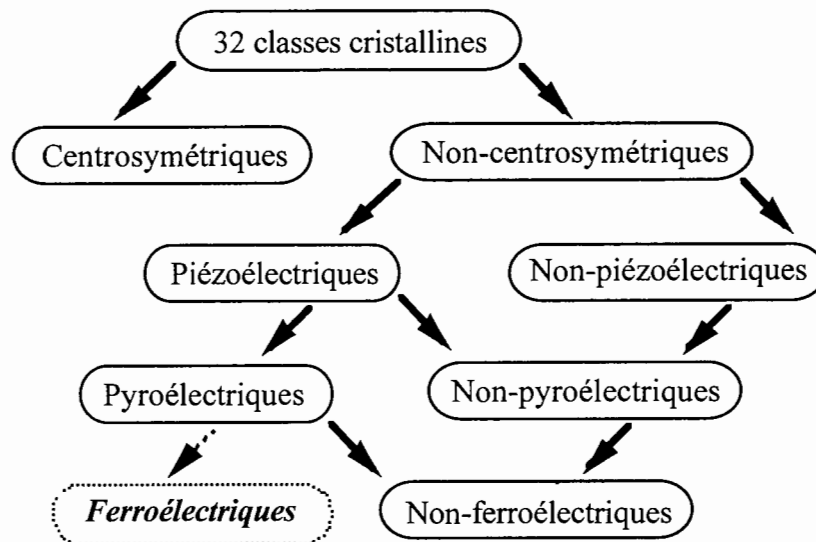


Figure 1-3: Classification des propriétés des 32 classes cristallines.

Les propriétés ferroélectriques d'un matériau découlent donc indirectement de sa structure cristalline. Afin de comprendre comment la ferroélectricité est créée dans le matériau nous nous proposons de décrire la structure et le diagramme de phase spécifiques au matériau étudié dans cette thèse: le PZT.

### b. Structure cristalline et diagramme de phase du PZT

Le titano-zirconate de plomb  $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) est une solution solide de  $\text{PbTiO}_3$  et de  $\text{PbZrO}_3$ . Comme la plupart des oxydes ferroélectriques, le PZT cristallise dans la structure cubique pérovskite à haute température, représentée à la figure 1-4. La formule de base est  $\text{ABO}_3$ , où le site A est occupé par un gros cation (Pb dans notre cas), le B par un cation plus petit (Zr ou Ti) et le site O par un anion (O).

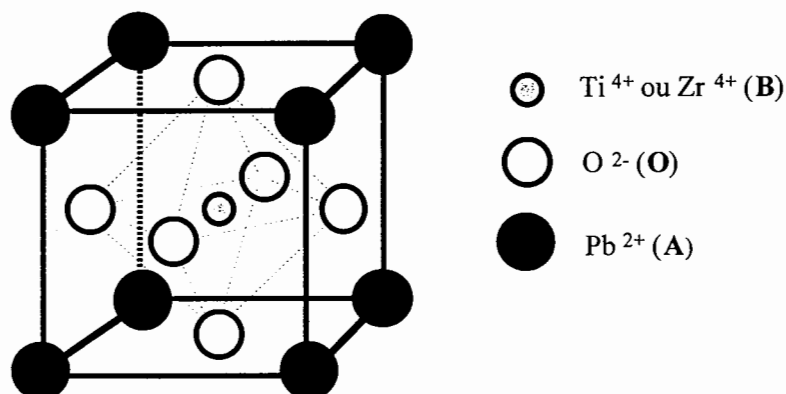


Figure 1-4: Structure pérovskite du PZT

Un refroidissement entraîne l'apparition d'une ou plusieurs phases ferroélectriques à symétrie plus basse, obtenues par déformation de la maille cristalline. Sur la figure 1-5 nous avons représenté le diagramme de phase du système  $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  en fonction du pourcentage relatif de Zr et Ti. Aux deux extrémités nous avons d'une part un antiferroélectrique  $\text{PbZrO}_3$  et d'autre part un ferroélectrique  $\text{PbTiO}_3$ . Pour des compositions riches en titane ( $> 53\%$ ), le PZT a une structure quadratique (tetragonal en anglais) et la polarisation spontanée est parallèle aux axes principaux (voir figure 1-5 (b)). L'addition de  $\text{PbZrO}_3$  à du  $\text{PbTiO}_3$  a pour effet de diminuer, à température ordinaire, la distorsion quadratique  $c/a$  (où  $c$  et  $a$  sont les paramètres de maille) de 1,064 dans le matériau pur à 1,02 pour une composition riche en  $\text{PbZrO}_3$ . Ainsi, lorsque le matériau est riche en zirconium, le PZT devient rhomboédrique et la polarisation est parallèle à l'une des quatre diagonales du cube déformé. Au-dessus de la température de Curie ( $T_C$ ), le cristal devient non-polaire et se comporte comme un matériau diélectrique quelconque.

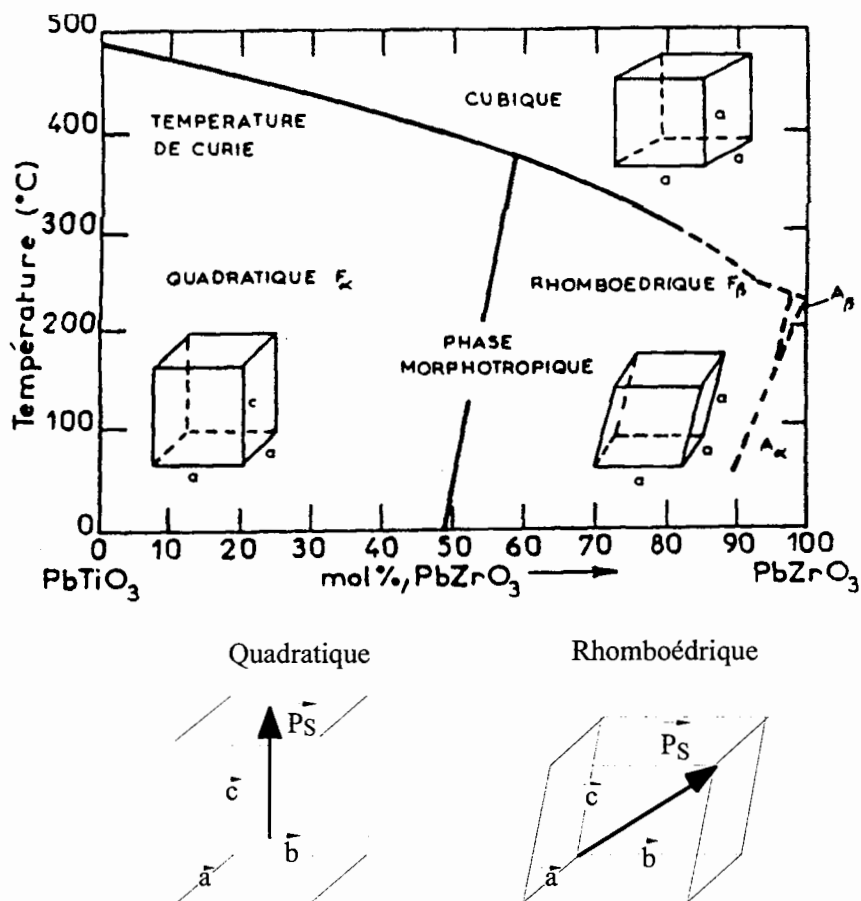


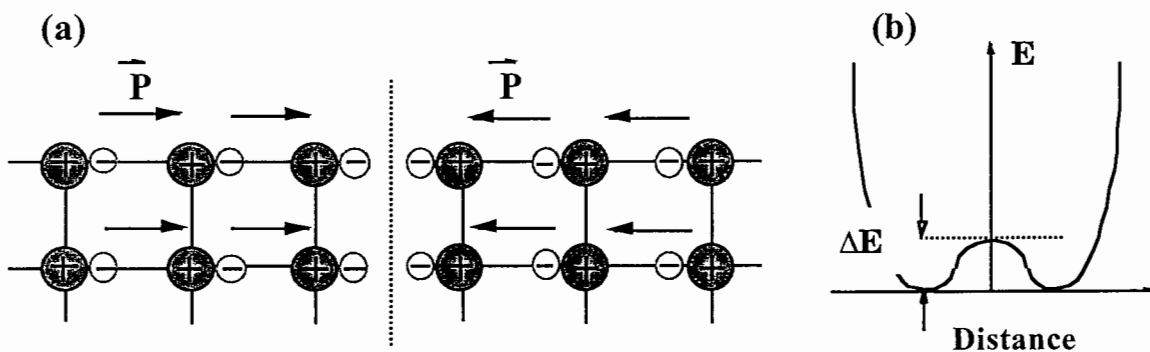
Figure 1-5: Diagramme de phase du système PZT [Jaffe].

Remarquons qu'il existe une frontière **morphotropique** qui correspond à une phase intermédiaire entre les phases rhomboédrique et quadratique qui donne lieu à un pic très marqué des propriétés diélectriques et piezoélectriques. Effectivement dans cette fenêtre très étroite en composition, certains paramètres tels que le coefficient de couplage, la constante diélectrique et la polarisation du PZT ont des valeurs optimales. Ce point montre combien **il est important de maîtriser la composition dans les matériaux ferroélectriques car elle influe très fortement sur ses propriétés structurales et électriques.**

### c. La ferroélectricité

La ferroélectricité se caractérise par la présence d'une polarisation spontanée rémanente réversible en l'absence d'un champ électrique. Dans l'état de ferroélectricité, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec le centre de gravité des charge négatives, ce qui induit l'existence d'une polarisation spontanée naturelle.

Sur la figure 1-6 nous avons représenté la structure bi-dimensionnelle du PZT: elle est constituée d'un arrangement d'ions positifs et négatifs, chaque paire d'ions étant localisée aux nœuds d'un simple réseau carré. La polarisation spontanée de la structure correspond alors à la résultante de tous les dipôles créés par chacune des paires d'ions. La polarisation spontanée est mesurée en densité de **moments dipolaires** ( $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

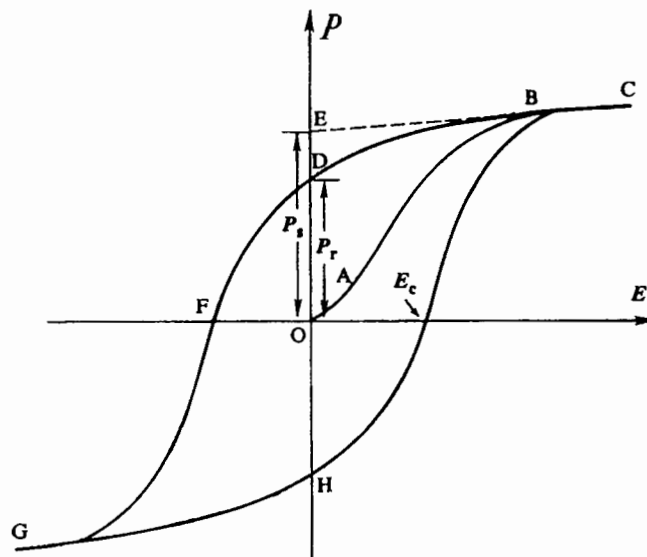


**Figure 1-6:** Structure bi-dimensionnelle cristallographique d'un matériau ferroélectrique (a) et puits de potentiel (b) pour  $T < T_C$ .

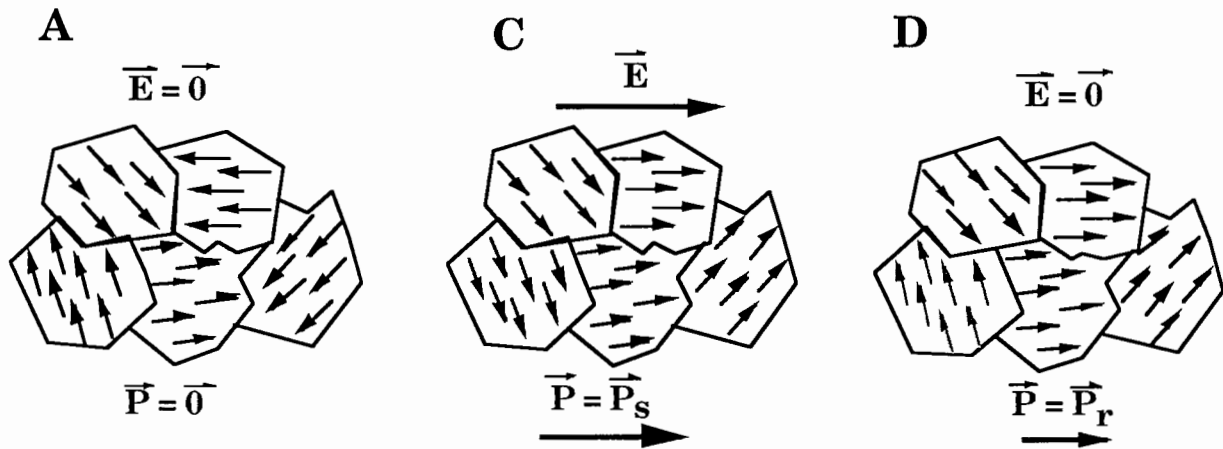
A l'équilibre, l'ion négatif peut occuper deux positions distinctes (gauche ou droite) par rapport à l'ion positif; celles-ci correspondant aux deux positions symétriques du puits de potentiel représenté sur la figure 1-6 (b). La transition depuis la position gauche vers la position droite (ou vice-versa) ne peut se produire que si suffisamment d'énergie est fournie au matériau pour permettre à l'ion négatif de franchir la barrière de potentiel  $\Delta E$ . L'application d'un champ électrique extérieur peut fournir assez d'énergie pour permettre d'inverser la

polarisation spontanée du cristal. En fait, l'alignement des dipôles électriques peut s'étendre seulement à une région du cristal tandis que dans une autre région la polarisation spontanée est inversée. Chaque région dans laquelle la polarisation est uniforme est un **domaine**.

La figure 1-7 représente un cycle d'hystérésis typique obtenu en mesurant la polarisation  $P$  en fonction du champ électrique appliqué sur la capacité MIM (Métal / Isolant / Métal).



(a)



(b)

**Figure 1-7:** Cycle d'hystérésis (a) et représentation schématique illustrant l'inversion de polarisation dans les domaines (b). Nous n'avons pas pris en compte le fait que la taille des domaines évolue également avec le champ électrique.

A l'équilibre sans champ électrique extérieur, les domaines sont répartis de façon aléatoire dans le matériau et la polarisation totale qui en résulte est nulle; ceci correspond à la configuration (A) de la figure 1-7. L'application d'un champ électrique extérieur sur un matériau "ferroélectriquement neutre" conduit l'ensemble des domaines à s'orienter suivant la direction du champ électrique, cela afin de minimiser l'énergie électrostatique  $-\vec{E} \cdot \vec{P}_s$ . Pour une amplitude de champ électrique suffisamment élevée tous les domaines se trouvent polarisés suivant la même direction du champ électrique (C). Si l'amplitude du champ électrique décroît, l'étendue du domaine décroît également, mais ne tend pas vers zéro lorsque sa valeur devient nulle. Le matériau est spontanément polarisé, et acquiert une polarisation rémanente  $P_r$  (D). Celle-ci peut être supprimée en inversant la direction du champ électrique jusqu'à une valeur dite coercitive  $E_c$  (F). Si l'on continue à diminuer l'amplitude du champ électrique, le matériau atteint de nouveau une saturation avec tous ses domaines polarisés le long de la direction négative (G). La variation de P en fonction de E décrit ainsi un cycle d'hystérésis similaire au cycle B(H) d'un matériau magnétique.

## 1.2 Dépôt de films minces ferroélectriques

### 1.2.1 Introduction

Dans le paragraphe précédent nous avons présenté les principes fondamentaux de la ferroélectricité mise en évidence essentiellement sur des matériaux massifs. Or la miniaturisation de plus en plus poussée des composants électroniques limite l'utilisation des matériaux massifs. L'utilisation de céramiques dans le domaine de la microélectronique (opto-électronique et micro-technologie) passe donc par la réalisation de films minces et nécessite la mise en œuvre de technologies autres que celles utilisées pour les matériaux massifs. La maîtrise de ces "nouvelles" technologies constitue un enjeu essentiel pour le développement de nouveaux composants (mémoires, capteurs, microdéplacements, ...). Dans le cadre de la réalisation de films minces pour les applications mémoires, un grand nombre d'exigences (§1.2.2) sont requises pour que les propriétés ferroélectriques puissent être correctement exploitables en terme de commercialisation. De nombreuses techniques de dépôt (§ 1.2.3) ont été développées pour tenter de répondre à ces exigences. Quelle que soit la technique utilisée, elle doit permettre la réalisation de films avec une technologie qui soit compatible avec les technologies silicium (voir arséniure de gallium). La compatibilité se situe essentiellement au niveau des températures de croissance et/ou de recuit "post-dépôt": interdiffusion aux interfaces, volatilisation de certains éléments (dans notre cas le plomb), ... Le défi est donc la réalisation à **relativement basses températures** (§ 1.2.4) de films minces dont les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques sont comparables à celles des matériaux massifs. En outre, la valeur souvent élevée ( $> 500^{\circ}\text{C}$ ) de la température engendre de fortes contraintes sur le choix du matériau qui jouera le rôle d'**électrode** (§ 1.2.5). En plus d'être bon conducteur, ce matériau doit peu s'oxyder, il doit être une barrière de diffusion efficace vis-à-vis de l'oxygène, du silicium et des éléments constituant le matériau ferroélectrique et enfin il doit favoriser la cristallisation du ferroélectrique. L'électrode a donc une influence déterminante sur la structure et les propriétés ferroélectriques du film. Aussi, la réduction progressive de l'épaisseur des films conduit à s'intéresser de plus en plus aux **propriétés des interfaces** (§1.2.6) film ferroélectrique/électrode. Dans le cadre de la réalisation de nanostructures, ces interfaces jouent un rôle essentiel mais jusqu'à présent leurs propriétés sont loin d'être connues.

### 1.2.2 Exigences requises pour les films ferroélectriques

La réalisation de films minces de PZT pour les applications mémoires requièrent des exigences particulières qui dépendent de la propriété que l'on veut optimiser (voir tableau 1-2). Certaines d'entre elles sont incompatibles, de sorte qu'actuellement il n'est pas possible de

réaliser un film mince ferroélectrique "parfait" qui réponde de façon fiable à l'ensemble de toutes ces exigences. Nous verrons par exemple que la réduction du phénomène de fatigue (en modifiant la nature de l'électrode) entraîne l'augmentation du courant de fuite.

Exigences requises	Variables et conditions de dépôt
↘ Tension appliquée	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ Réduire l'épaisseur du film,</li> <li>♦ Augmenter le rapport Zr/Ti, c'est-à-dire se placer dans la phase rhomboédrique (voir figure 1-5),</li> <li>♦ baisser la température de Curie (<math>T_c</math>).</li> </ul>
↘ $P_s$ - $P_r$	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ Réduire le rapport Zr/Ti, c'est-à-dire se placer dans la phase quadratique (voir figure 1-5),</li> <li>♦ orienter le film selon la direction (111) et (001),</li> <li>♦ réduire la concentration des parois de domaines à <math>90^\circ</math>.</li> </ul>
↘ Fatigue	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ Déposer le film sur des électrodes oxydées,</li> <li>♦ Augmenter l'épaisseur du film.</li> </ul>
↘ Rétention	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ Dopage avec des ions donneurs (<math>La^{3+}</math>, <math>Bi^{3+}</math>, <math>Nb^{5+}</math>, <math>W^{6+}</math>),</li> <li>♦ rapport Zr/Ti élevé,</li> <li>♦ réduire l'épaisseur du film.</li> </ul>
↘ Courant de fuite	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ Dopage avec des ions donneurs,</li> <li>♦ Déposer le film ferroélectrique sur des électrodes métalliques,</li> <li>♦ contrôler les réactions à l'interface.</li> </ul>

**Tableau 1-2:** Exigences et solutions pour les films minces de PZT utilisés dans les applications mémoires [Kington].

La plupart de ces exigences sont directement associées à des défauts intrinsèques au matériau ferroélectrique. Ces défauts sont à l'origine d'un grand nombre de phénomènes de **dégradation** des propriétés du film que nous proposons de définir très brièvement.

#### *Fatigue:*

Etat résultant de la diminution progressive des propriétés ferroélectriques qui ne sont pas conservées après l'application d'un grand nombre d'inversions de polarisation. Cet effet est très important lorsque le ferroélectrique est déposé sur des électrodes métalliques, tel que le platine (voir figure 1-8 (a)). En revanche, lorsque cette dernière est remplacée par une électrode oxydée, tel que  $RuO_2$  [Al-Shareef1], [Kwok],  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$  (LSC) [Dat], [Ramesh1], [Lichtenwalner],  $IrO_2$  [Nakamura],  $LaNiO_3$  [Chen(a)], ou  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO) [Ramesh2], il a été observé une résistance plus élevée à la fatigue (voir figure 1-8 (b)). Il

semble donc que la fatigue soit directement reliée à la nature de l'interface ferroélectrique/électrode et en particulier au rôle joué par les lacunes d'oxygène. Tout récemment de nombreuses études ont été menées par Colla *et al.* [Colla1,2], [Stolichnov] qui confirment le rôle joué par l'interface et montrent que la fatigue se propage "grain par grain".

Remarquons cependant que le remplacement du Pt par des électrodes oxydées contribue à créer un courant de fuite plus important au niveau de la structure capacitive.

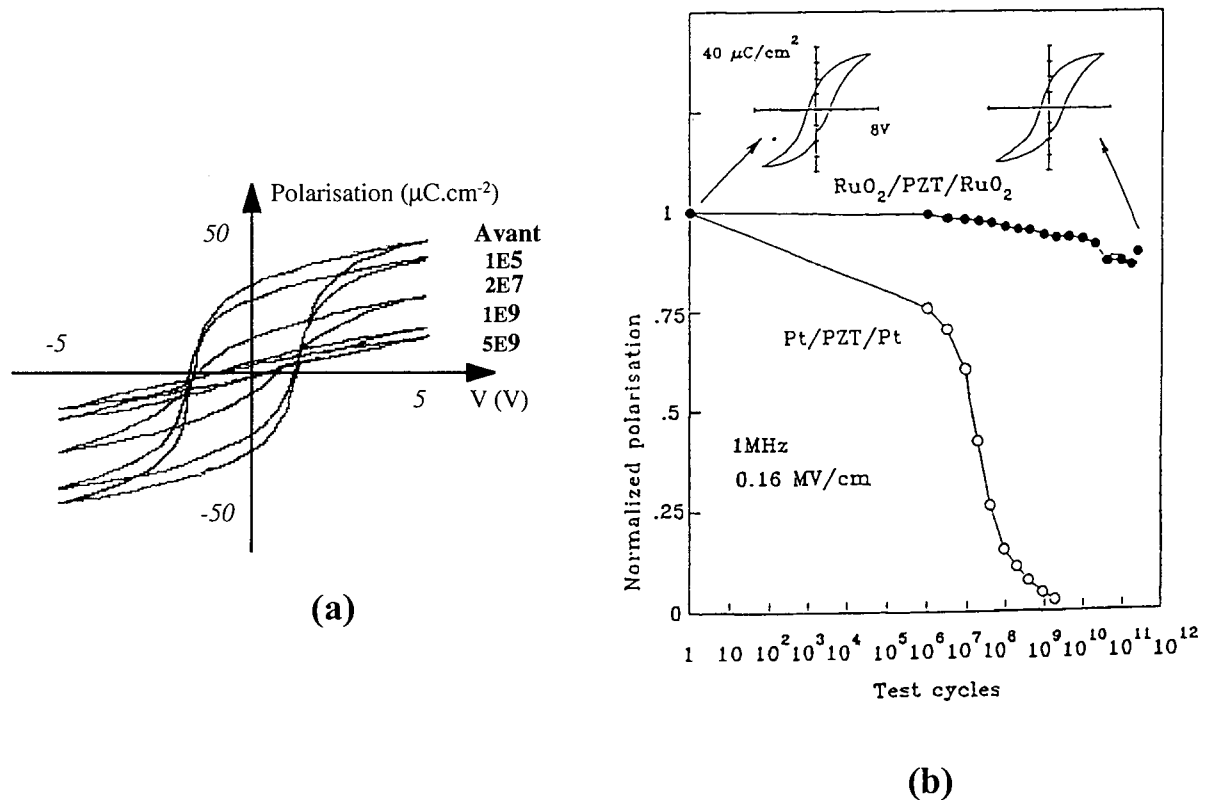


Figure 1-8: Illustration du phénomène de fatigue sur le cycle d'hystérésis du PZT déposé sur Pt (a) [Mihara1] et sur RuO<sub>2</sub> (b) [Vijay].

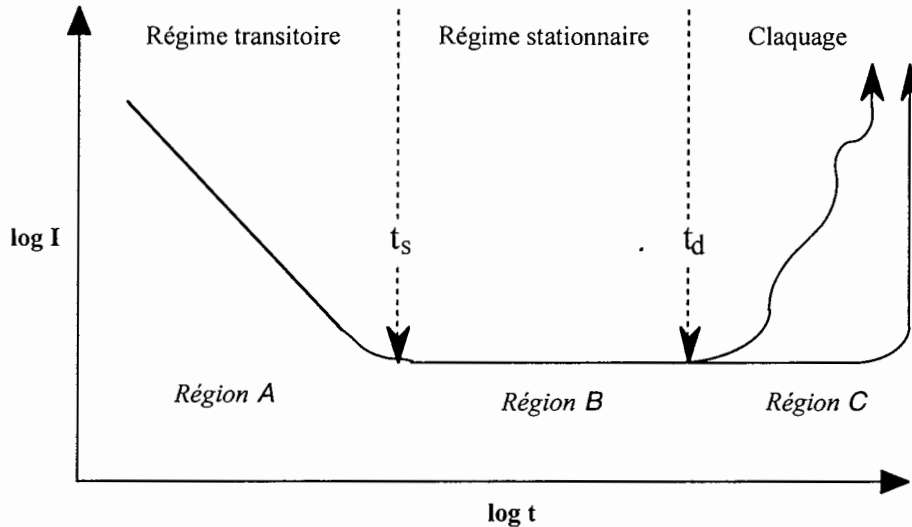
### Courant de fuite:

Le courant de fuite peut être défini comme le courant de conduction qui traverse la structure lorsqu'une tension continue et constante est appliquée à ses bornes. Il révèle le caractère plus ou moins résistif du diélectrique étudié. Généralement, le courant de fuite présente trois régions distinctes lorsqu'il est mesuré en fonction du **temps**: une région de transition, une région stationnaire et une région de dégradation résistive encore appelée TDDB (Time Dependant Dielectric Breakdown).

La figure 1-9 montre le courant de fuite ( $I$ ) en fonction du temps ( $t$ ) lorsqu'une tension continue ( $V$ ) est appliquée. Le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire ( $t_s$ ) ainsi que celui pour atteindre le claquage ( $t_d$ ) dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la



tension appliquée, la nature de l'électrode, la température et la microstructure du film mince de PZT. Ceci étant, il n'a pas clairement été établi de relations entre la composition et/ou la structure cristalline des films et leur caractéristique  $I(t)$ .



**Figure 1-9:** Représentation du courant de fuite ( $I$ ) en fonction du temps lorsqu'une tension constante est appliquée aux bornes de la structure MIM (Métal/Isolant/Métal).

Chen *et al.* [Chen(c1)] ont montré que l'état stationnaire est atteint plus rapidement lorsque le PZT est déposé sur  $\text{RuO}_2$  que sur Pt. Généralement sur une électrode en Pt il est difficile d'obtenir que la stabilisation du courant de fuite soit atteinte avant  $10^3$  secondes à température ambiante. Il est important de prendre en compte ce régime transitoire notamment si d'autres mesures électriques tels que  $I(V)$  doivent être effectuées par la suite afin de comprendre les mécanismes de conduction. Effectivement les caractéristiques des mécanismes de conduction dans le régime transitoire sont différentes de celles du régime stationnaire. Par exemple il a été montré que la conductivité dans la région A est plus sensible à la température que celle correspondant à la région B.

Celui-ci peut également être mesuré en fonction de l'amplitude de la tension et de la température. Il peut alors être relié aux propriétés des interfaces et permet, à partir des caractéristiques  $I(V)$  et  $I(T^\circ)$ , d'identifier le mécanisme de conduction à travers le film mince (voir §1.2.6).

**"Imprint" (en anglais) et rétention:**

Cet effet correspond à un décalage en tension du cycle d'hystérésis qui peut être induit par un effet thermique ou optique. Cet effet est encore très mal connu [Warren] et est attribué aux lacunes d'oxygène qui induisent des défauts et des charges d'espace dans le film.

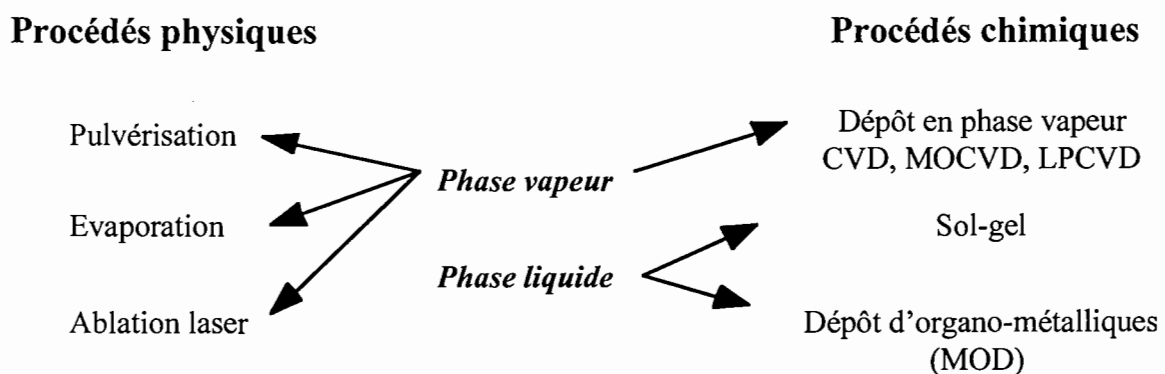
D'autres phénomènes de dégradation interviennent sur les propriétés électriques du film, tels que le claquage ou le vieillissement, mais ils sont plus ou moins directement reliés aux mécanismes présentés ci-dessus. Dans la suite du chapitre nous verrons comment, d'après la littérature, il est possible d'expliquer certains de ces phénomènes.

### 1.2.3 Techniques de dépôt

De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la réalisation de films minces de PZT. Dans le choix de la méthode de dépôt plusieurs critères sont à considérer:

- ♦ la capacité à élaborer des films de stœchiométrie contrôlée,
- ♦ une vitesse de dépôt élevée,
- ♦ la possibilité de déposer sur une grande surface tout en contrôlant la stœchiométrie et la composition,
- ♦ pour les applications en micro-électronique, leur mise en forme (recouvrement de marches, usinage, gravure),
- ♦ le coût et la reproductibilité.

Les méthodes de dépôt peuvent se diviser en deux grandes familles: les procédés physiques et les procédés chimiques. Il existe un autre critère de distinction, souvent utilisé, qui différencie les procédés humides ou en phase liquide et les procédés secs ou en phase vapeur. Les deux types de classement des méthodes de dépôt sont regroupés sur la figure 1-10.



**Figure 1-10:** Méthodes de dépôt couramment utilisées pour la réalisation de films minces de PZT.

Dans ce paragraphe, nous ne décrivons pas ces techniques de dépôt qui sont largement connues. Par contre, nous nous proposons de récapituler sur le tableau 1-3 les résultats récents concernant l'utilisation de ces différentes techniques de dépôt de films de PZT et de quelques autres ferroélectriques pour des applications mémoires. Dans ce tableau nous n'avons pas voulu donner une liste exhaustive de tous les dépôts de films minces ferroélectriques, ce qui serait quasiment impossible étant donné le nombre d'articles qui apparaissent chaque année sur ce sujet. En revanche nous nous sommes efforcés de réunir les articles qui donnent des résultats électriques, notamment le courant de fuite en fonction du temps, et qui correspondent à des films ferroélectriques dont l'épaisseur soit la plus faible possible.

Techniques de dépôt	Premiers dépôt	Films déposés	Caractéristiques
Pulvérisation	[Okada], [Ishida2], [Adachi], [Blossfeld], [Sreenivas1,2].	BST (100 nm) sur Pt/Ta [Koyama],  STO (180 nm) [Matsubara] (DRAM),  BZT (180 nm) sur Pt [Wu],  Voir aussi [Scott1].	$C = 4.1 \mu\text{F.cm}^{-2}$ $J < 100 \text{ nA.cm}^{-2}$ , $C = 0.47 \mu\text{F.cm}^{-2}$ $J < 10 \text{ nA.cm}^{-2}$ $J < 10 \text{ nA.cm}^{-2}$
Sol-gel	[Turova], [Hanold]	PZT (100 nm) [Jones], PZT (90 nm) sur Pt [Al-Shareef2], PZT (240 nm) sur Pt/RuO <sub>2</sub> /MgO [Al-Shareef1], PZT/PLZT (150 nm) sur Pt [Jiang], voir aussi [Paz de Aaraujo], [Turova], [Lee], [Auciello1].	$J < 100 \text{ nA.cm}^{-2}$ $J < 10 \text{ nA.cm}^{-2}$ $J < 10 \text{ nA.cm}^{-2}$ $J < 10 \text{ nA.cm}^{-2}$
MOD		BST (140 nm) [Fujii],	$C = 3.2 \mu\text{F.cm}^{-2}$ $J < 2 \text{ nA.cm}^{-2}$ (3.3 V)
CVD, MOCVD	[Burn], [Sakashita]	PZT (450 nm) sur RuO <sub>2</sub> [Foster(b)], PZT sur RuO <sub>2</sub> [De Keijser], (MOCVD).	$J < 100 \text{ nA.cm}^{-2}$ (5 V)
Ablation laser	[Brody].	STO (250 nm) sur Pt/Ti [Roy] (DRAM), PZT sur YBCO [Ramesh2],  voir aussi [Auciello2]	$C = 0.47 \mu\text{F.cm}^{-2}$ $J < 2 \text{ nA.cm}^{-2}$ (5 V), $E_c = 140 \text{ kV.cm}^{-1}$ $P_r = 6 \mu\text{m.cm}^{-2}$

**Tableau 1-3:** Récapitulatif des films ferroélectriques obtenus avec différentes méthodes de dépôt.

## 1.2.4 Importance de la température

### a. Cristallisation *in situ* ou *ex situ*

La cristallisation de la phase pérovskite du PZT implique des températures de dépôt ou de recuit relativement élevées ( $> 500^{\circ}\text{C}$ ). En outre, il est nécessaire de limiter la formation de phases concurrentes, notamment la pyrochlore, qui se forme typiquement entre  $450^{\circ}\text{C}$  et  $650^{\circ}\text{C}$  et qui conduit à de mauvaises propriétés électriques du film. Par ailleurs, la volatilité de l'oxyde de plomb ( $\text{PbO}$ ) rend difficile la maîtrise de la stœchiométrie du film qui, a priori, doit être assez proche de la stœchiométrie de la phase pérovskite, c'est-à-dire tel que  $\text{Pb}/\text{Zr}+\text{Ti} = 1$ . Au niveau technologique nous avons vu que la nécessité d'intégration implique de baisser au maximum le "**budget thermique**" afin de limiter tous les problèmes de diffusion, notamment entre le ferroélectrique et le semiconducteur. L'optimisation en température est donc un compromis entre une bonne cristallisation et une limitation de l'interdiffusion.

En pulvérisation cathodique deux filières se sont développées:

- ♦ Les films sont directement déposés à des températures comprises entre  $350^{\circ}\text{C}$  et  $700^{\circ}\text{C}$ . Dans ce cas, la cristallisation de la phase pérovskite a lieu *in situ* pendant le dépôt. Cette méthode permet d'obtenir un haut degré de cristallisation [Maeder]; elle permet notamment d'atteindre l'épitaxie si le substrat est monocristallin. Souvent un recuit post-dépôt à des températures proches de la température de dépôt est nécessaire afin d'améliorer les propriétés du film [Etzlod]. Dans cette méthode, le coefficient de collage qui dépend fortement de la température, en particulier pour le plomb, devient un paramètre important du dépôt. La composition de la cible doit en conséquence être ajustée de façon à compenser la perte de l'élément volatile.

- ♦ Les films sont déposés à basse température ( $< 300^{\circ}\text{C}$ ) puis recuits dans une gamme de température comprise entre  $500^{\circ}\text{C}$  et  $800^{\circ}\text{C}$  suivant l'épaisseur du film et le type de recuit. Dans ce cas, la cristallisation du matériau a lieu *ex situ* lors du recuit [Fox], [Kumar1]. Effectivement les films obtenus après dépôt sont amorphes et possèdent souvent une phase polycristalline aléatoire après recuit. Dans certains cas il a été observé un début de cristallisation de la phase pérovskite pour des dépôts effectués à des températures de l'ordre de  $200^{\circ}\text{C}$  [Ea-Kim], [Blossfeld]. Deux types de recuits sont généralement utilisés: le recuit conventionnel et le recuit rapide. L'intérêt principal de ce dernier est qu'il permet de limiter, voire de supprimer, les phénomènes de diffusion aux interfaces électrode / ferroélectrique. C'est la méthode que nous avons choisie d'utiliser dans le cadre de cette thèse.

## b. Intérêt du recuit rapide

L'étude des conditions de recuit est essentielle et l'objectif est triple: atteindre la phase pérovskite, en évitant la formation de pyrochlore, densifier le film, et amener le film dans son état stœchiométrique (perte de plomb, apport d'oxygène, ...). Le recuit post-dépôt peut être réalisé par différentes méthodes. La plus classique est le four à diffusion qui utilise des températures comprises entre 500°C et 700°C et dont la durée de recuit peut aller au-delà de une heure. Généralement l'utilisation de ces recuits conventionnels provoque l'apparition de contraintes et conduit à des problèmes de diffusion entre le PZT et le substrat. Or, l'interaction du ferroélectrique avec le substrat et la formation d'une couche interfaciale sont d'autant plus critiques que le film est mince. L'inadaptation de ces fours de recuit conventionnels avec les exigences requises pour l'optimisation des matériaux en couches minces utilisés dans la micro-électronique a conduit au développement de nouvelles techniques de recuit qui utilisent des temps caractéristiques très courts. Il s'agit des recuits laser, des recuits à faisceau d'électrons ou d'ions et des recuits radiatifs. Toutes ces méthodes, que l'on appelle communément RTP (Rapid Thermal Processing) ou RTA (Rapid Thermal Annealing) ont montré rapidement des résultats très prometteurs et sont actuellement de plus en plus utilisées dans l'industrie de la micro-électronique [Singh]. Dans les matériaux massifs, les recuits rapides favorisent une meilleure densification et augmentent les constantes diélectriques [Harmer], [Landin]. En ce qui concerne les films minces ferroélectriques, des études ont montré que les recuits RTA améliorent les propriétés ferroélectriques comparés aux recuits à diffusion [Araujo], [Kumar1,2], [Schwartz].

### 1.2.5 Rôle des électrodes

#### a. Exigences sur les électrodes

Tel qu'il a été souligné précédemment, les films ferroélectriques sont actuellement les meilleurs candidats pour les mémoires non volatiles. Leurs propriétés diélectriques et la bistabilité de leur polarisation peuvent en effet être mis à profit pour la réalisation de capacités ferroélectriques. En outre, le choix d'une électrode est un critère déterminant pour la réalisation de tels dispositifs. Pour les applications mémoires, l'électrode intermédiaire, entre le substrat et le ferroélectrique, doit présenter les caractéristiques fondamentales suivantes:

- ♦ elle doit présenter une forte **conductivité électrique**,
- ♦ elle doit être compatible avec les technologies de la micro-électronique sur **silicium** (température de recuit, possibilité de gravure, etc ...),
- ♦ elle doit constituer une **barrière de diffusion** face aux constituants du ferroélectrique vers le silicium pendant la phase de recuit ou le dépôt à température élevée,

♦ elle doit présenter une certaine compatibilité de maille et d'**adhérence** avec le substrat et le film ferroélectrique afin de favoriser une meilleure cristallisation.

Actuellement l'électrode la plus largement utilisée est le **platine (Pt)**. Effectivement le platine est un excellent conducteur et il est relativement facile d'obtenir une bonne cristallisation lorsqu'il est déposé sur Ti ou TiN. L'optimisation du Pt a fait l'objet d'une étude au sein même du laboratoire [Ea-Kim], ce qui fait que nous disposons d'une électrode de très bonne qualité dont l'orientation préférentielle est (111). Aussi, dans le cadre de cette thèse, cette électrode sera utilisée pour une **première optimisation des propriétés ferroélectriques du PZT** (voir chapitre 5).

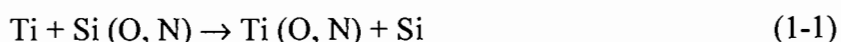
En revanche, le platine présente un inconvénient majeur en ce qui concerne les applications mémoires: les films de PZT présentent une très mauvaise résistance à la fatigue. De plus, le platine n'est pas compatible avec la technologie VLSI puisqu'il est très difficile à graver.

Les oxydes métalliques des métaux de transition tels que le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), l'iridium (Ir) et l'osmium (Os) sont alors apparus comme des candidats très prometteurs pour la réalisation d'électrodes car en plus de leur résistivité très basse ( $\approx 30-100 \mu\Omega.cm$ ), ils présentent une grande stabilité thermique [Krusin] et une forte résistance à la fatigue [Kwok], [Cho], [Maiwa]. De plus, l'**oxyde de ruthénium (RuO<sub>2</sub>)** qui cristallise selon une structure rutile possède d'excellentes propriétés en tant que barrière de diffusion [Maeder]. L'étude des propriétés ferroélectriques du **PZT déposé sur une électrode de RuO<sub>2</sub>** fera l'objet du chapitre 6.

Ainsi dans le cadre de cette thèse nous utiliserons le Pt et le RuO<sub>2</sub> en tant qu'électrode conductrice. Ces deux matériaux ne présentent pas les mêmes caractéristiques structurales et électriques et joueront donc un rôle a priori différent sur les propriétés ferroélectriques du PZT. De plus, elles ne répondent pas de manière équivalente aux exigences citées plus haut: l'utilisation de l'électrode de Pt implique de déposer des couches intermédiaires de Ti et de TiN sur le substrat SiO<sub>2</sub>/Si.

## **b. Caractéristiques de l'électrode intermédiaire Pt/TiN/Ti**

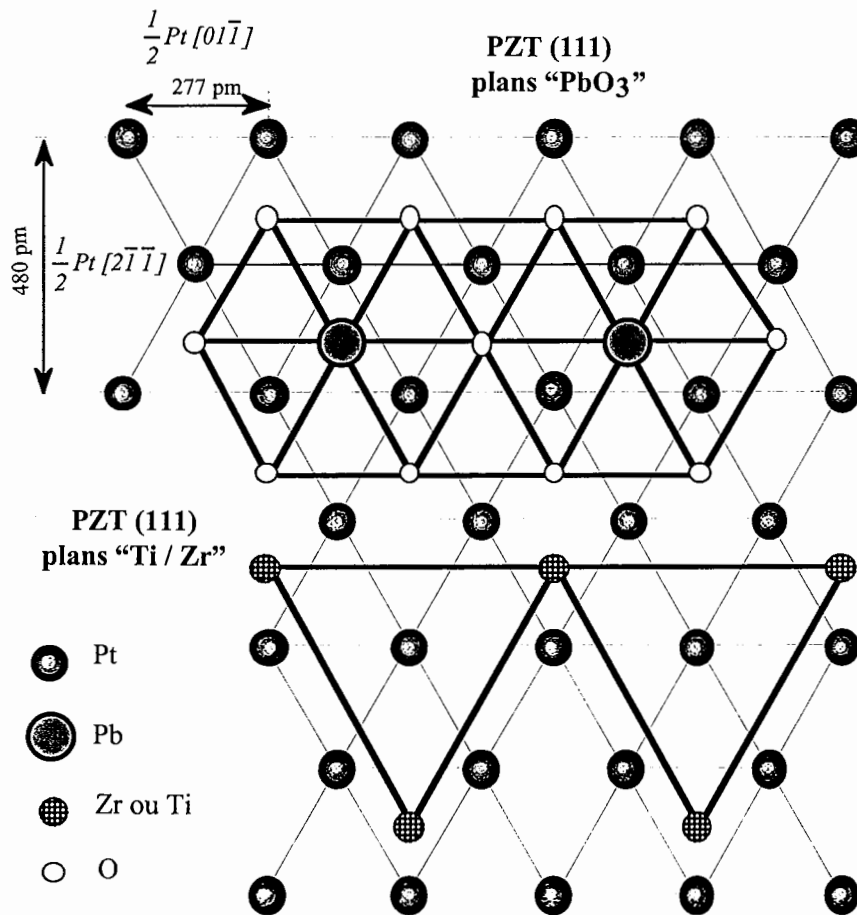
Le Pt adhérent mal sur SiO<sub>2</sub> ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, il nécessite des couches d'adhérence de métal réactif [Spierings]. Le métal que nous avons utilisé et qui est de loin le plus utilisé comme **couche d'adhérence** pour le dépôt de Pt sur SiO<sub>2</sub>/Si est le **titane (Ti)**. Celui-ci doit présenter une affinité élevée avec l'oxygène ou l'azote, afin de favoriser la réaction chimique suivante:



et créer ainsi une adhérence réactive [Ohring].

De plus, le platine n'est pas une bonne barrière de diffusion vis à vis du silicium et de l'oxygène [Fox], [Mohammadi], ce qui nécessite la passivation du Si en  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A cela s'ajoute le fait que le Ti utilisé comme couche d'adhérence peut s'oxyder et diffuser à travers le Pt [Sreenivas]. Afin d'éliminer en partie cet effet, une couche de TiN utilisée comme **barrière de diffusion** est intercalé entre le Ti et le Pt.

En revanche, la cristallisation du PZT sur le Pt pose moins de problèmes. Effectivement il a été montré que le Pt croît avec une forte texture (111) sur TiN [Ea-Kim]. De plus, le platine et la pérovskite ont tous deux une **structure cubique**. La constante de maille du Pt ( $a = 3,923 \text{ \AA}$ ) est très proche de celle du  $\text{PbTiO}_3$  à température ambiante ( $a = 3,899 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,153 \text{ \AA}$ ) et le désaccord augmente avec la teneur en Zr du PZT. Ainsi le Pt a une structure identique au PZT à une température de  $600^\circ\text{C}$  et le désaccord de maille entre le Pt, qui se texture spontanément (111) pendant le dépôt, et le PZT (111) est de 5% dans l'arrangement triangulaire des oxydes et des atomes de platine (voir figure 1-11).



**Figure 1-11:** Relations d'épitaxie probables entre PZT (111) et Pt (111). Les positions sur la maille du Pt sont arbitraires [Maeder].

Dans la littérature la texture (111) du PZT sur Pt (111) a largement été observée sur la structure Ti/SiO<sub>2</sub>/Si [Hase], [Tu]. Cependant des divergences subsistent sur son origine. Ainsi pour Chen and Chen [Chen(b)], la texture (111) de leurs films de PZT déposés par sol-gel passe par la formation d'un intermétallique Pt<sub>5-7</sub>Pb. De même, Gao *et al.* [Gao] attribuent cette relation à la formation d'un intermétallique (Pt<sub>3</sub>Ti). En fait ces réactions qui peuvent avoir lieu à l'interface Pb-Pt sont spécifiques aux méthodes chimiques. D'autres auteurs [Aoki] ont observé que l'adjonction d'une fine couche de Ti métallique à la surface du Pt favorisait fortement la cristallisation selon (111) du PZT déposé par sol-gel. La diffusion du titane à travers le Pt et sa présence à la surface du Pt pourrait donc être une condition nécessaire à la germination du PZT selon (111). Dans notre cas l'utilisation d'une couche de TiN comme barrière de diffusion ne modifie pas les conditions de cristallisation du PZT selon (111).

### c. Caractéristiques de l'électrode RuO<sub>2</sub>

Le RuO<sub>2</sub> est envisagé comme alternative au Pt en tant qu'électrode inférieure pour le PZT, notamment car elle présente d'excellentes qualités en tant que barrière de diffusion [Krusin], [Hren] et présente une très bonne tenue à la fatigue [Kwok].

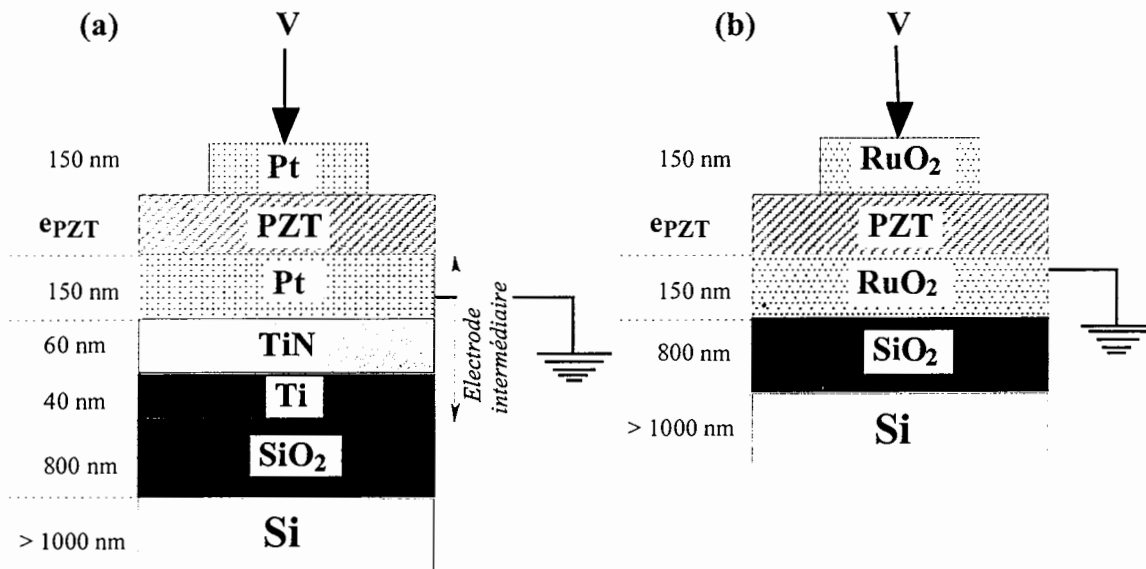
Le RuO<sub>2</sub> est un oxyde d'aspect noir, légèrement bleuté sous forme de couche mince, qui présente d'excellentes **propriétés conductrices**. La résistivité du matériau massif est de 35,2 μΩ.cm [Ryden]. Lorsque le substrat est chauffé à 500°C pendant le dépôt, Krusin-Elbaum *et al.* [Krusin] mesurent une résistivité de l'ordre de 40 μΩ.cm qui est donc très proche de la résistivité du massif. L'oxyde de ruthénium optimisé au sein du laboratoire a une résistivité de **45 μΩ.cm**, ce qui est tout à fait satisfaisant pour conférer de bonnes propriétés à la structure capacitive MIM.

En ce qui concerne la compatibilité du RuO<sub>2</sub> avec les technologies silicium, il a été montré récemment que ce matériau pouvait être **gravé** par des techniques conventionnelles de gravure sèche [Saito], [Pan]. De plus, le RuO<sub>2</sub> est très stable en température (au-delà de 700°C), ce qui lui fait de lui une très bonne **barrière de diffusion**, notamment envers le silicium [Krusin]. D'autres études ont également montré que les problèmes d'interdiffusion avec le PZT étaient limités car le RuO<sub>2</sub> est une excellente barrière contre le PbO [Hren], [Kwok].

La plus grande difficulté quant à la réalisation de couches d'oxyde de ruthénium réside dans sa difficulté à **adhérer et à cristalliser sur SiO<sub>2</sub>** [Maeder]. Le film de RuO<sub>2</sub> est donc souvent peu texturé et par conséquent rend plus difficile la formation de la phase pérovskite du PZT. Toutefois, nous verrons au chapitre 6, que le dépôt de PZT sur RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> a permis d'obtenir des résultats tout à fait satisfaisants quant aux propriétés électriques du PZT.



Finalement les structures capacitives utilisées dans cette thèse sont présentées sur la figure suivante:



**Figure 1-12:** Structures capacitives utilisées dans la thèse: **(a)** l'électrode intermédiaire est constitué du Pt, du TiN et du Ti; **(b)** le RuO<sub>2</sub> joue le rôle de conducteur, de couche d'adhérence et de barrière de diffusion.

### 1.2.6 Rôle de l'interface

La réduction progressive de l'épaisseur des films, conduit à s'intéresser de plus en plus aux propriétés des interfaces. Effectivement l'interaction du ferroélectrique avec l'électrode et la formation d'une **interface** au cours de sa cristallisation sont d'autant plus critiques que le film est mince. Ainsi selon la nature de l'électrode cette interface va contribuer de manière plus ou moins importante à la dégradation des propriétés électriques de la structure capacitive MIM. Selon la littérature il semble que les mécanismes de conduction contrôlés par l'interface (émission Schottky) aient une contribution importante dans le transport des porteurs de charge. L'état de l'interface après recuit va donc fortement influencer les propriétés ferroélectriques du PZT.

Ainsi après une brève revue de l'état de l'art sur les mécanismes de conduction nous montrerons en quoi l'interaction ferroélectrique/électrode intervient sur les propriétés de la structure MIM.

### a. Mécanismes de conduction

Les mécanismes de conduction du courant de fuite ont fait l'objet de nombreuses études et différents modèles décrivant son comportement ont été proposés. Il est possible de les classer en deux groupes distincts:

- ♦ les mécanismes contrôlés par l'**interface** qui sont l'**émission Schottky** dans laquelle l'injection des porteurs se fait à travers un contact (blocking) et l'**effet tunnel**.
- ♦ les mécanismes contrôlés par le **volume** du matériau diélectrique qui inclut l'**émission Frenkel-Poole**, la conduction ionique et la **conduction limitée par la charge d'espace (SCLC)**.

De nombreuses données expérimentales soutiennent tel ou tel mécanisme de conduction dans divers articles scientifiques. Par exemple Moazzami *et al.* [Moazzami], [Sudhama] ont étudié les caractéristiques du courant de fuite des films minces de PZT pour leur utilisation dans les DRAM (Dynamic Random Access Memory). Les caractéristiques courant - tension (I-V) mesurées ont été attribuées à la conduction ionique [Moazzami], c'est-à-dire à un mécanisme contrôlé par le volume du PZT. Plus tard, le même groupe [Sudhama] démontre que les interfaces contribuent également de façon importante sur les propriétés des films de PZT. De même Scott *et al.* [Scott2] proposent un modèle basé sur la conduction SCLC dans les films minces ferroélectriques. Un modèle de conduction à travers la barrière Schottky a également été proposé par le groupe de Kingon [Chen(c2)] pour les films de PZT et par le groupe de Waser [Waser] pour les films pérovskites non-ferroélectriques.

D'autres modèles plus compliqués ont également été développés pour interpréter la conduction dans les films minces de PZT: un modèle qui combine l'émission Schottky et l'émission Frenkel-Poole [Mihara2], un modèle où les joints de grains contrôlent la conduction à l'aide du modèle SCLC [Hu] et le modèle de "diode Schottky ferroélectrique" (pour des films de  $\text{PbTiO}_3$ ) [Blom].

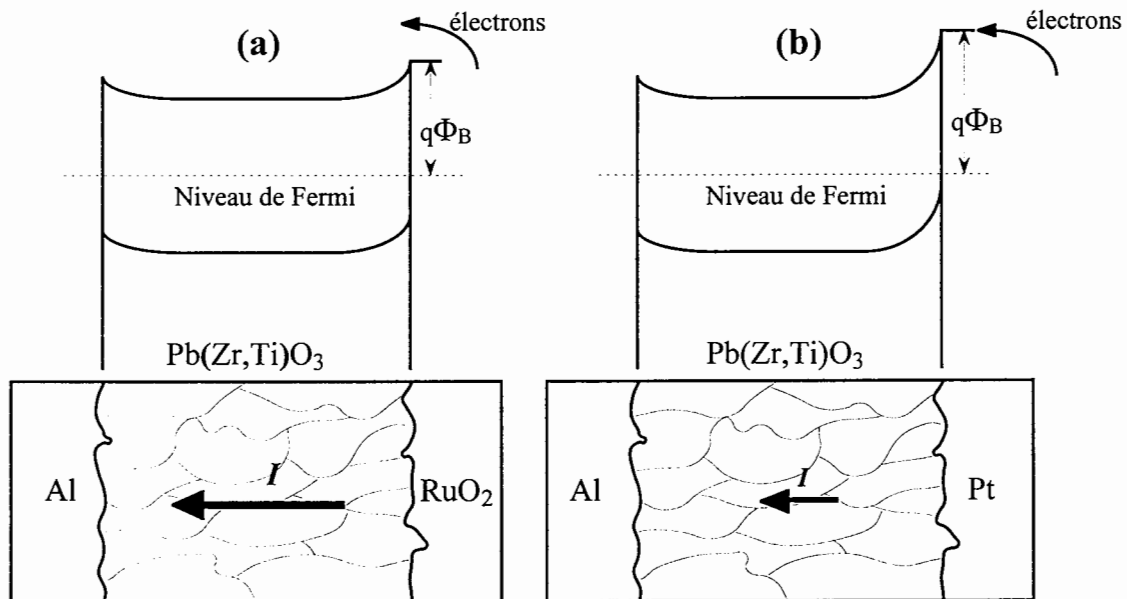
Une étude approfondie de l'état du problème sur la conduction dans les films de PZT a été proposée par Wouters *et al.* [Wouters]. Il prend en compte tous les mécanismes de conduction présentés précédemment et propose une réflexion à partir de la structure de bande d'énergie à l'interface ferroélectrique-électrode. Cependant, aucune conclusion définitive sur le modèle physique de ce système n'a été amené. Tout récemment Stolichnov *et al.* [Stolichnov] ont étudié ces mécanismes de conduction sur des films de PZT déposés sur Pt avec différentes méthodes de dépôt (sol-gel, MOCVD et pulvérisation) et analysés avec différentes techniques expérimentales (variation du profil de tension, mesures à hautes températures, variation de l'histoire des échantillons). Ils en déduisent que deux régimes différents d'injection des porteurs sont responsables du courant de fuite dans la structure  $\text{Pt} / \text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 / \text{Pt}$ .

## b. Influence de l'interface sur les propriétés électriques

La réalisation d'une structure MIM fiable impose de réduire au maximum le courant de fuite la traversant. Or même si le transport par émission Schottky ne permet, pas à l'heure actuelle, de décrire de manière satisfaisante les phénomènes de conduction dans le matériau, il semble néanmoins qu'il ait une contribution déterminante. L'étude des propriétés des interfaces est donc essentielle pour une meilleure compréhension des variations du courant de fuite.

La valeur du courant de fuite est d'autant plus faible que la **hauteur de la barrière de potentiel** entre le ferroélectrique et l'électrode est élevée, ce qui dépend de la nature de l'électrode utilisée (voir figure 1-13). Ainsi lorsque le PZT est déposé sur Pt, le courant de fuite collecté est relativement faible à cause de la valeur élevée de la barrière de potentiel à l'interface PZT/Pt ( $\Phi_B \cong 1,4$  eV [Onishi]). A l'inverse, la valeur élevée du courant de fuite mesurée lorsque le PZT est déposé sur des électrodes oxydées, telles que  $\text{RuO}_2$ , est directement liée à la faible valeur de la hauteur de la barrière de potentiel ( $\Phi_B \cong 0,7$  eV [Tomkiewicz]). De plus, il a été montré que lorsque le PZT est déposé sur  $\text{RuO}_2$ , il se forme une couche intermédiaire conductrice de ruthénate de plomb ( $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ ) qui va contribuer à augmenter le courant de fuite.

L'utilisation d'électrodes en Pt est donc plus appropriée pour l'obtention de faibles courants de fuite.

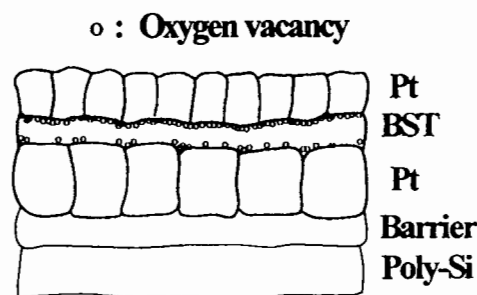


**Figure 1-13:** Diagramme de bandes d'énergie des structures Al/PZT/RuO<sub>2</sub> (a) et Al/PZT/Pt (b) [Jeon].

En revanche, l'utilisation du Pt se traduit par la dégradation des caractéristiques ferroélectriques du PZT, telles que la fatigue ou "l'imprint", après un nombre relativement faible d'inversion de la polarisation ( $\approx 10^7$ - $10^8$  cycles), ce qui n'est pas le cas des électrodes oxydées.

Ces dernières années des modèles théoriques [Yoo], [Onishi] et numériques [Baiatu] ont tenté d'expliquer l'origine de ces phénomènes de dégradation du matériau ferroélectrique. A l'heure actuelle, l'explication la plus répandue est donnée par le rôle joué par les **lacunes d'oxygène**. Sous l'effet du champ électrique, il semblerait que ces dernières migrent vers les interfaces où elles sont piégées à cause du potentiel qui y réside (*voir figure 1-14*). Elles créent alors une zone de charge d'espace qui contribue à dégrader les propriétés électriques de la structure capacitive Métal / Ferroélectrique / Métal (MIM). Dans le cas des oxydes tels que  $\text{RuO}_2$  et  $\text{IrO}_2$ , la différence de hauteur de barrière de potentiel avec le PZT étant beaucoup plus faible qu'avec des électrodes métalliques les lacunes d'oxygène peuvent "aller et venir" sans être piégées.

Le nombre d'auteurs qui justifient leurs résultats en invoquant les lacunes d'oxygène est tout simplement impressionnant: [Sudhama], [Dat], [Vijay], [Warren], [Scott3], [Honda], [Maruno] et la liste est loin d'être exhaustive. **Ainsi, il est clair que d'un point de vue expérimental, il serait particulièrement appréciable de mettre en évidence le rôle joué par ces lacunes d'oxygène.** Nous verrons dans le chapitre 6 que le marquage des films de PZT en oxygène 18 peut nous apporter quelques éléments de réponse à ces questions.



**Figure 1-14:** Illustration schématique de la capacité Pt/BST/Pt vu par Joo *et al.* [Joo].

## 1.3 Conclusion

Ce chapitre présente deux parties distinctes

Dans une première partie nous proposons un bref **historique** d'abord des ferroélectriques en général puis ensuite de leur applications en tant que mémoires.

Dans une deuxième partie nous avons essayé d'aborder les différents problèmes qui peuvent se poser pour la réalisation de couches minces ferroélectriques et en particulier en ce qui concerne le PZT.

Ainsi, à partir d'une étude bibliographique, nous avons montré que **le rôle des électrodes est primordial** pour l'optimisation des propriétés électriques. D'autre part, cette optimisation implique **de réduire au maximum le budget thermique** aussi bien pendant le dépôt que durant le recuit post-dépôt. Enfin, nous montrons que la compréhension des mécanismes de dégradation de la structure électrode / ferroélectrique / électrode passe très certainement par l'étude du **transport des lacunes d'oxygène**.

# CHAPITRE 2

## **Le dispositif expérimental et les techniques d'analyse**

*Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des outils expérimentaux utilisés dans le cadre de cette thèse. Après avoir présenté le dispositif expérimental qui comprend le réacteur de dépôt, nous décrivons ensuite les différentes méthodes d'analyse du plasma et des films minces déposés. Nous insisterons tout particulièrement sur la technique de profilage en oxygène 18, qui permet de localiser tout atome d'oxygène avant et après "stress thermique et/ou électrique".*

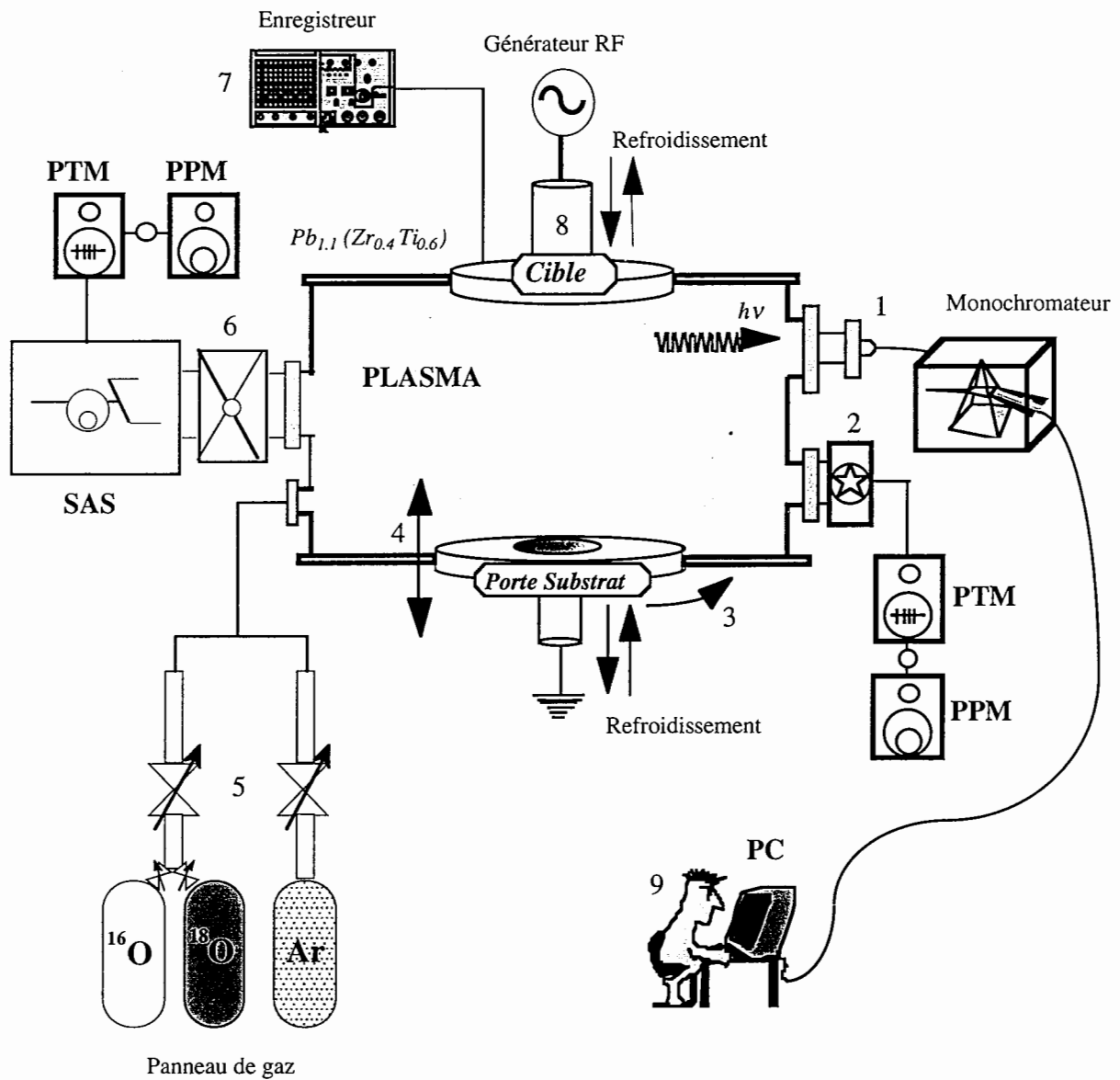
### **2.1 Le dispositif expérimental**

Le dispositif expérimental utilisé au cours de cette étude est représenté sur la figure 2-1. Il est constitué par:

- ♦ un réacteur de dépôt,
- ♦ un générateur RF,
- ♦ une alimentation des gaz,
- ♦ un système de pompage,
- ♦ un système d'analyse du plasma par spectroscopie optique d'émission,
- ♦ un four de recuit rapide (qui ne figure pas sur le schéma 2-1).

#### **2.1.1 Le réacteur de dépôt**

Le réacteur de dépôt de type SCM 650 est un appareil mis au point et commercialisé par la société Alcatel pour la réalisation de films minces par pulvérisation cathodique magnétron. Il est constitué d'un sas et d'une chambre de dépôt isolés par une vanne à tiroir. Ces deux parties disposent chacune d'une unité de pompage composée d'une pompe primaire mécanique (PPM) et d'une pompe turbo moléculaire (PTM) assurant un vide de  $10^{-5}$  Pa dans l'enceinte et dans le sas.

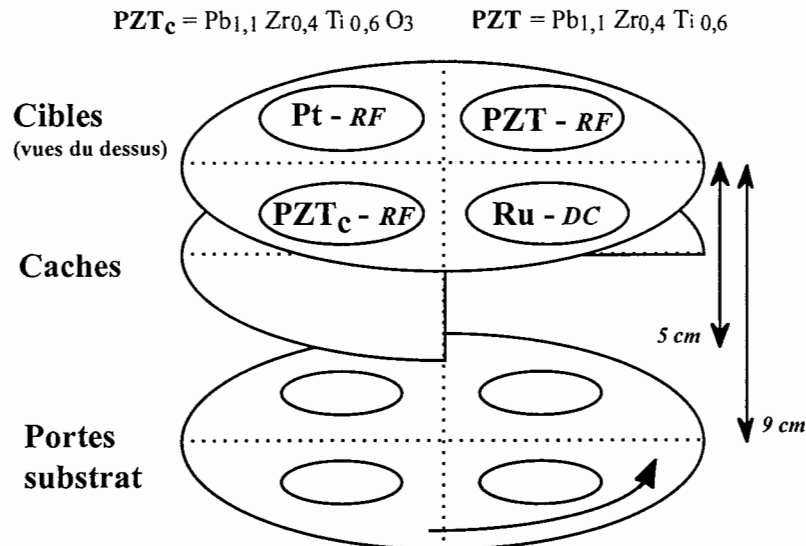


## Légende

- 1 Fibre optique
- 2 Vanne de laminage
- 3 Porte substrat tournant (mode statique / dynamique)
- 4 Distance interélectrodes
- 5 Débitmètres massiques
- 6 Vanne à tiroir
- 7 Mesure de la tension d'autopolarisation
- 8 Adaptateur d'impédance
- 9 Expérimentateur

Figure 2-1: Représentation schématique du dispositif expérimental

Le sas, de volume réduit, permet d'optimiser l'introduction des échantillons dans le réacteur, en terme de temps de pompage et de contamination de l'enceinte. A l'aide d'un bras de transfert automatisé, nous pouvons déplacer le porte substrat du sas vers la chambre de dépôt lorsque la pression dans le sas est inférieure à  $10^{-3}$  Pa.



**Figure 2-2:** Représentation schématique de l'ensemble cibles - portes substrat du réacteur de dépôt SCM 650.

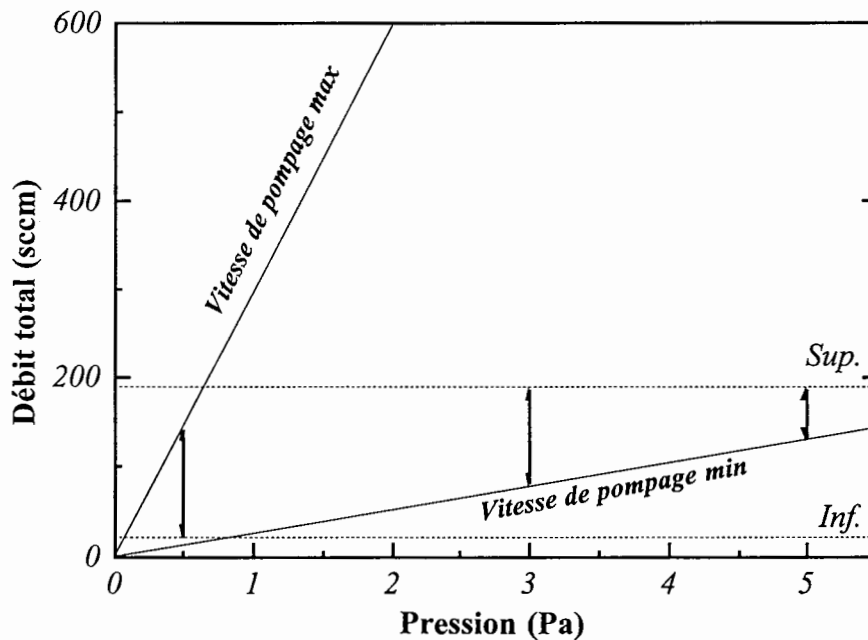
La chambre de dépôt est une enceinte cylindrique entièrement recouverte d'acier inoxydable dont le diamètre intérieur est de 650 mm et dont la hauteur entre la cible et le substrat peut être varié entre 50 mm et 90 mm. Elle est constituée de 4 cibles de 15 cm (6 pouces) de diamètre placées autour d'un axe central. Chaque cible, refroidie par un système de circulation d'eau, est reliée à une électrode couplée capacitivement à un générateur RF ou DC (voir figure 2-2). L'intérêt d'un tel système est de pouvoir déposer l'électrode inférieure et le PZT sans sortir l'échantillon entre les deux dépôts et donc de limiter les risques de contamination au niveau de l'interface. Le porte substrat, prévu pour recevoir des échantillons de diamètre inférieur ou égal à 10 cm (4 pouces), est placé sur un plateau qui peut fonctionner selon un mode statique ou dynamique. Dans le mode statique, le porte substrat est placé et immobilisé sous la cible utilisée pour le dépôt. Dans le mode dynamique, le plateau tourne sur lui-même autour de l'axe central avec une vitesse de rotation allant de 1 tour/min. jusqu'à 30 tours/min. Au cours de cette thèse, la plupart des dépôts ont été effectués selon le mode dynamique qui, certes réduit la vitesse de dépôt mais permet d'obtenir des couches homogènes en épaisseur sur une plus grande surface que dans le mode statique. Un cache peut être interposé entre la cible et le substrat lors de la prépulvérisation de cette dernière. De plus,



grâce à un système de commande automatique, le cache peut être configuré de manière à cacher toutes les cibles sauf celle utilisée pendant le dépôt, ceci afin d'éviter de contaminer le film mince déposé avec des éléments venant des autres cibles. Remarquons que dans le cadre de notre étude nous avons choisi de ne pas placer de cache sous la cible de PZT métallique afin de ne pas modifier la géométrie du réacteur entre la prépulvérisation et le dépôt. Effectivement nous verrons par la suite que la distance interélectrodes peut influencer fortement sur l'état d'oxydation de la cible. La décharge RF à 13,56 MHz est créée entre une électrode plane circulaire qui constitue la cathode et le plateau, relié à la masse. La distance interélectrodes peut varier entre 5 et 9 cm.

### 2.1.2 L'alimentation des gaz

La chambre de dépôt est alimentée par trois lignes de gaz: argon (Ar), oxygène (O<sub>2</sub>) et azote (N<sub>2</sub>) utilisé pour les remises à l'air. Pour chaque ligne, le flux de gaz entrant dans le réacteur est contrôlé par un débitmètre massique. Celui-ci donne un débit en sccm, c'est-à-dire en centimètre cube par minute dans des conditions standards d'utilisation (300 K et une atmosphère), ce qui correspond à un certain flux de matière (1 sccm correspond à  $2,69 \cdot 10^{19}$  molécules par minute). Chaque débitmètre est étalonné pour un gaz donné et est caractérisé par un débit maximal. La régulation du débit est correcte lorsque celui-ci est compris entre 10% (*Inf.*) et 90% (*Sup.*) de cette valeur maximale.



**Figure 2-3:** Gamme de vitesse de pompage accessible selon la pression de travail dans l'enceinte de dépôt.

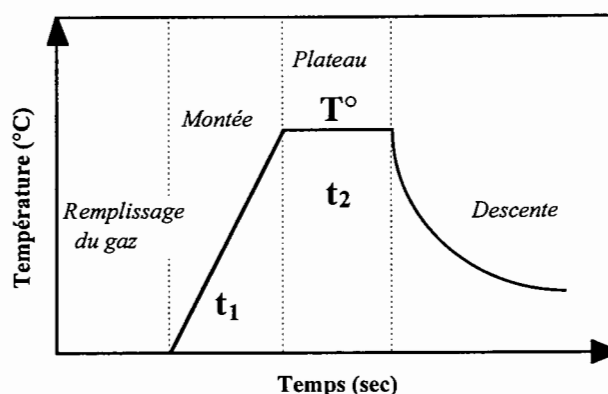
Dans notre cas, les débits maximaux de chaque ligne sont les suivants: 200 sccm pour l'argon, 10 sccm pour l'oxygène et 200 sccm pour l'azote. L'argon (N 6.0) et l'oxygène (5.5) ont été choisis de très grande pureté afin de minimiser la contamination des lignes et du réacteur et obtenir ainsi une meilleure reproductibilité des dépôts. La pression dans l'enceinte est réglée par une vanne de laminage placée entre la chambre de dépôt et la pompe turbomoléculaire et asservie par une jauge baratron. Pour une pression donnée la vitesse de pompage maximale correspond à l'ouverture totale de la vanne de laminage. Sur la figure 2-3 nous montrons que pour des pressions supérieures à 0,7 Pa cette limite maximale ne peut être atteinte dans la gamme de fonctionnement imposé par les débitmètres (compris entre *Inf.* et *Sup.*).

### 2.1.3 Le four de recuit rapide

Le four de recuit rapide isothermique "JIPELEC FAV4" employé dans le cadre de cette thèse utilise le principe du chauffage par rayonnement grâce à un système de lampes halogènes. Il est constitué de cinq parties distinctes: (i) un micro-ordinateur qui permet à l'expérimentateur de contrôler très précisément la séquence des opérations qu'il souhaite; (ii) un ensemble "puissance" contenant 12 lampes tubulaires pour le chauffage infrarouge; (iii) un ensemble "réacteur" basé sur le concept d'un four à parois froides, c'est-à-dire refroidi par une circulation d'eau au plus près des parois; (iv) un système de pompage primaire et (v) un système d'alimentation des gaz qui permet une régulation de débit par débitmètre massique.

Ces principales performances sont une possibilité de montée en température de l'ambiante à 1300°C avec une vitesse de montée au maximum de 700°C/sec et une vitesse de descente de l'ordre de 350°C/sec.

Un cycle de recuit rapide est constitué principalement de trois étapes (*voir figure 2-3bis*): la montée en température jusqu'à la température de traitement désirée, un palier ou un plateau pendant lequel l'échantillon est recuit à la température souhaitée et une descente en température qui comprend l'extinction des lampes, la purge et la ventilation du four. Tout au long de ce manuscrit les conditions de recuit seront présentées avec le formalisme suivant: **Température (°C) [T°] / Temps de montée (sec) [t<sub>1</sub>] / Temps de plateau (sec) [t<sub>2</sub>]**.



**Figure 2-3bis:** Illustration d'un cycle de recuit rapide.

## 2.2 Diagnostic *in situ* du plasma: la spectroscopie optique d'émission

### 2.2.1 Principe

La spectroscopie optique d'émission est une méthode d'analyse des plasmas largement répandue en physique des décharges car sa mise en place requiert un matériel relativement simple. Le principe consiste à recueillir, grâce à un système optique, le rayonnement émis par les espèces excitées présentes dans la partie du plasma observé. La longueur d'onde du rayonnement émis étant caractéristique de chaque espèce, il est possible d'identifier les espèces présentes dans le plasma à partir du spectre des raies d'émission. Dans un plasma tel que celui que nous étudions, on considère souvent que la présence des espèces atomiques ou moléculaires dans un état excité est due essentiellement à des collisions avec les électrons. C'est pourquoi l'intensité des raies émises dépend à la fois de la concentration des espèces avant excitation et des paramètres relatifs à leur probabilité de collision avec les électrons (densité et température électronique, section efficace, durée de vie des états excités, ...).

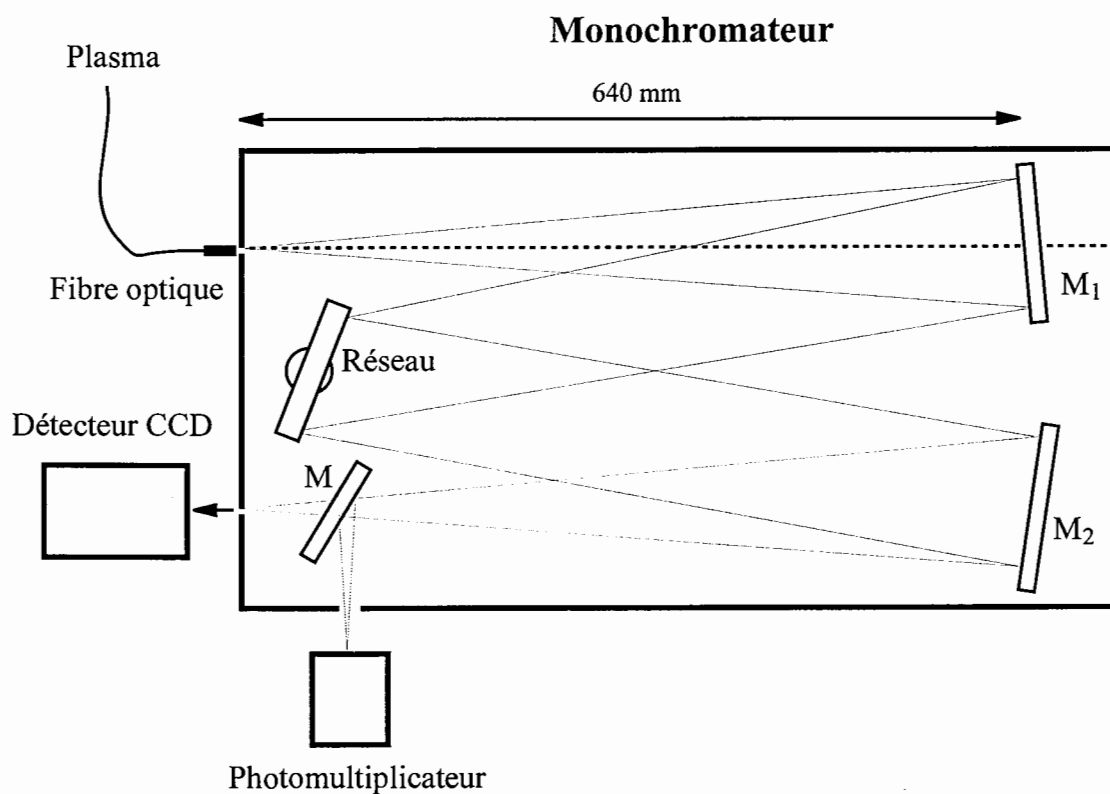
Le principal avantage de la spectroscopie optique d'émission, outre sa facilité de mise en œuvre, est qu'il s'agit d'une méthode d'analyse qui permet d'observer le plasma *in situ*, c'est-à-dire pendant le dépôt, sans pour autant perturber le milieu étudié. En revanche, un des inconvénients majeurs, est que seules les espèces qui possèdent un mode de désexcitation radiatif sont observables.

### 2.2.2 Instrumentation

Les photons sont collectés à l'aide d'une fibre optique fixée sur un hublot en quartz, lui-même fixé sur le réacteur. Cependant, il a été nécessaire de prendre certaines précautions afin de s'assurer que le hublot en quartz ne soit pas recouvert de PZT pendant le dépôt, ce qui aurait pour effet de diminuer le signal émis par le plasma et donc d'altérer les mesures. D'abord, un tuyau en acier inoxydable de 2 cm de diamètre et de 15 cm de long a été interposé entre le quartz et le hublot du réacteur. De plus, une valve (clapet), ouverte uniquement pendant l'acquisition a été fixée entre le plasma et le quartz. Après le montage de ce petit dispositif expérimental nous avons vérifié que l'intensité des raies se stabilisait au-delà d'un certain temps.

Le hublot et la fibre optique utilisés laissent passer les longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. L'autre extrémité de la fibre est reliée à un monochromateur par l'intermédiaire d'un jeu de lentilles permettant de focaliser le faisceau, et d'une fente pour limiter l'intensité des raies. Le monochromateur que nous avons utilisé est un spectromètre à réseau Jobin-Yvon

HR 640 de focale 0,64 m. Il est représenté sur la figure 2-4. Le faisceau incident est dispersé par l'intermédiaire d'un réseau de 1200 traits/mm. La lumière est alors analysée à l'aide d'un détecteur multi-canaux CCD (Charge Coupled Device) qui forme une matrice de 1024×256 pixels. Ce détecteur est refroidi à l'azote liquide ( $-140^{\circ}\text{C}$ ) afin de réduire ou d'éliminer le courant d'obscurité. A cette température, le courant d'obscurité est estimé à moins de un électron par pixel et par heure alors qu'il est de quelques dizaines de milliers d'électrons par pixel et par heure à température ambiante. La fenêtre de détection couvre environ 30 nm, la bande passante s'étend de 200 à 800 nm et le résolution est de 0,1 nm. Un photomultiplicateur a également été installé en sortie du monochromateur. La résolution indiquée par le constructeur dans le cas d'une détection par photomultiplicateur, est inférieure à 0,02 nm avec le réseau 1200 traits/mm. Le miroir M (voir figure 2-4) permet de choisir le mode de détection: le photomultiplicateur, qui présente une bonne résolution et une bonne sensibilité mais avec des temps d'acquisition relativement longs, ou bien le détecteur multi-canaux, qui offre l'avantage d'un temps d'acquisition très bref et permet de suivre simultanément plusieurs raies du spectre.



**Figure 2-4:** Schéma du monochromateur utilisé en spectroscopie optique d'émission

L'ensemble est piloté par un programme informatique (Spectramax de Jobin-Yvon) et par l'intermédiaire d'une unité de contrôle (Spectralink) qui permet de saisir des spectres globaux ou de suivre une raie en fonction du temps.

Etant donné la position du hublot (voir figure 2-5), la fibre optique est centrée sur une région très proche de la surface de la cible.

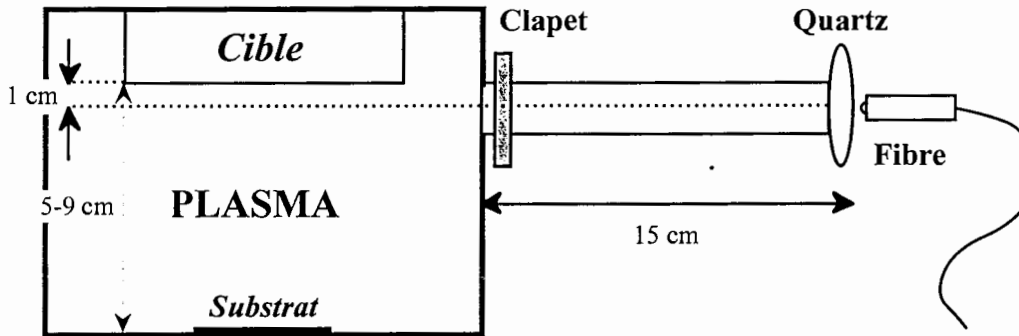


Figure 2-5: Schéma de l'installation de la fibre optique sur le réacteur.

### 2.2.3 Intensité des raies d'émission

Afin d'interpréter correctement les mesures d'intensité des raies d'émission des différentes espèces il est important de connaître les paramètres qui interviennent.

En supposant que le niveau  $i$  est peuplé par excitation (directe ou dissociative) de l'espèce  $X$  et dépeuplé par voie radiative, l'équation bilan, à l'état stationnaire, de la population du niveau excité  $i$  s'écrit:

$$\frac{\partial n_X^*}{\partial t} = n_e n_X k_e^{\text{dir},X} - \sum_j n_X^* A_{ij} = 0 \quad (2-1)$$

où le premier et le deuxième termes traduisent respectivement le peuplement par collision électronique et le dépeuplement du niveau  $i$  par voie radiative.  $k_e^{\text{dir},X}$  est le coefficient d'excitation par impact électronique du niveau fondamental au niveau  $i$ , et  $A_{ij}$  le coefficient d'Einstein pour la transition de  $i$  vers  $j$ . Cette équation suppose implicitement que les processus de dépeuplement en étapes à partir d'états relais (y compris métastables) sont négligeables et que l'état émetteur est uniquement dépeuplé par voie radiative.

L'équation (2-1) s'applique aux atomes d'argon ainsi qu'aux atomes métalliques qui proviennent de la cible (Pb, Zr et Ti). En revanche, l'équation bilan de l'oxygène fait intervenir d'autres mécanismes d'excitation qui font l'objet d'une étude au chapitre 4. Remarquons

également que la voie de dépeuplement des états excités due au quenching par l'oxygène est supposée négligeable pour des pressions inférieures à 130 Pa [Etemadi], ce qui est notre cas puisque nous travaillons entre 0,5 Pa et 5 Pa (*voir chapitre 3*). L'équation (2-1) reste donc valable aussi bien dans le cas de l'argon pur que pour le mélange argon-oxygène.

L'intensité d'émission mesurée  $I_{ij}$  est définie par:

$$I_{ij} = C(\lambda) \frac{hc}{\lambda_{ij}} A_{ij} n_X^* \quad (2-2)$$

où  $C(\lambda)$  est la réponse spectrale de l'ensemble du système optique comprenant la fibre optique, le monochromateur et le détecteur.

En utilisant la relation (2-1), l'équation ci-dessus peut se réécrire sous la forme:

$$I_{ij} = C(\lambda) \frac{hc}{\lambda_{ij}} \frac{A_{ij}}{\sum_{m<i} A_{im}} n_e n_X k_e^{\text{exc},X} \quad (2-3)$$

avec:

$$k_e^{\text{exc},X} = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_{E_i}^{\infty} \sigma_{\text{exc}(i)}^a(E) \sqrt{E} f(E) dE \quad (2-4)$$

où  $E_i$  et  $\sigma_{\text{exc}(i)}^a$  sont respectivement le seuil d'excitation électronique et la section efficace d'excitation apparente du niveau  $i$  (*voir annexe 2*), et  $f(E)$  est la fonction de distribution en énergie des électrons dont l'expression est donnée par la relation (3-12).

D'après la relation (A2-3) de l'annexe 2, l'intensité  $I_{ij}$  s'écrit finalement:

$$I_{ij} = C(\lambda_{ij}) \frac{hc}{\lambda_{ij}} \sqrt{\frac{2}{m_e}} n_e n_X \int_{E_i}^{\infty} \sigma_{\text{opt}}(E) \sqrt{E} f(E) dE \quad (2-5)$$

Soit en simplifiant:

$$I_{ij} = g(\lambda_{ij}) n_e n_X k_e^{\text{exc},X}(E) \quad (2-6)$$

## 2.3 Les méthodes d'analyse du film mince

Nous présentons dans cette partie, les diagnostics *ex situ* que nous avons utilisés pour caractériser les films minces de PZT. Nous insistons en particulier sur la microanalyse nucléaire et exposons brièvement la diffraction de rayons X. Le reste des techniques de caractérisation, notamment les tests électriques, largement utilisées au laboratoire et décrites dans de nombreuses thèses, sont présentées sous forme d'un tableau récapitulatif.

La technique de traçage à l'oxygène 18, étant nouvelle au laboratoire, sera décrite dans un sous-chapitre à part.

### 2.3.1 Microanalyse nucléaire

Dans le cadre de cette thèse les expériences de microanalyse nucléaire ont été réalisées principalement avec l'accélérateur Van de Graaff de 2,5 MeV appartenant au Groupe de Physique des Solides de l'Université Denis Diderot (Paris VII). Pour déterminer la composition des couches minces de PZT nous avons utilisé les méthodes NRA et RBS.

#### a. Analyse par rétrodiffusion coulombienne élastique (Rutherford Backscattering Spectroscopy: RBS)

L'échantillon étudié est bombardé par un faisceau monocinétique de particules  $^4\text{He}^+$  rétrodiffusées élastiquement par les noyaux des atomes constituant la cible. Cette méthode est basée d'une part sur les lois de conservation de l'énergie, de la quantité de mouvement et du moment cinétique de l'ensemble projectile-noyau cible, considéré comme isolé, et d'autre part sur les calculs des pertes d'énergie des particules dans la matière. Nous obtenons par cette méthode une détection et un dosage d'éléments lourds sur une matrice d'atomes plus légers. Cette technique ayant déjà été utilisée au laboratoire, elle est largement décrite dans la thèse de E. Cattan [Cattan1] et nous ne présentons ici que les principaux résultats.

Sur la figure 2-6 nous représentons un spectre de rétrodiffusion Rutherford obtenu expérimentalement sur un film de PZT de 100 nm déposé sur Si dans les conditions de décharge du point de fonctionnement. La détermination du nombre d'atomes.cm<sup>-2</sup> de l'espèce considérée est obtenue à partir de l'intégrale de comptage Y du pic dans le spectre en énergie par la formule suivante:

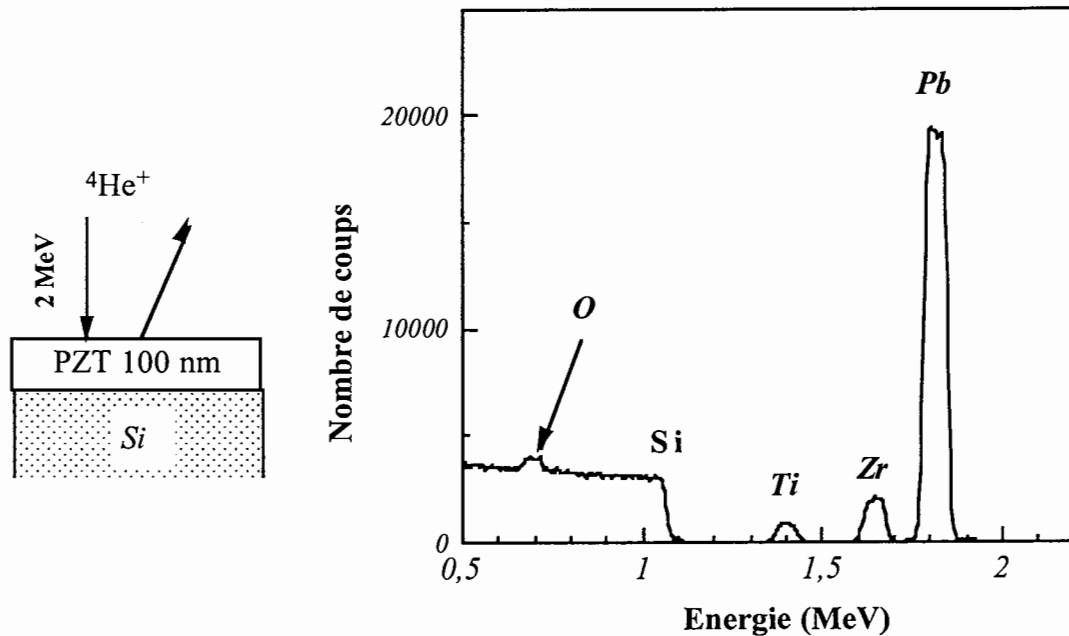
$$Y = \frac{d\sigma}{d\Omega} \times Q \times N \times \Delta\Omega \quad (2-7)$$

où  $Y$  est le nombre de particules rétrodiffusées,  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  la section efficace de diffusion élastique de Rutherford,  $Q$  le nombre de particules incidentes (monochargées),  $\Omega$  l'angle solide défini par le détecteur et  $N$  le nombre d'atomes.cm<sup>-2</sup> de l'espèce analysée. Afin d'obtenir une bonne mesure absolue de  $N$ , il est nécessaire de connaître la section efficace et l'angle solide avec une grande précision. De telles mesures sont effectuées avec une précision de  $\pm 5\%$ . En pratique, il est plus facile d'utiliser un échantillon référence constitué d'un élément lourd en couche mince sur (ou dans) un substrat léger. La comparaison des intégrales de comptage, obtenues dans les mêmes conditions pour l'échantillon référence et l'élément de masse  $M$  de la cible analysée, conduit à la détermination de  $N$ , sachant que la section efficace de Rutherford varie en  $Z^2$ . Nous avons alors:

$$N = N_{\text{réf.}} \frac{Y_{\text{élément M}}}{Y_{\text{référence}}} \frac{Z_{\text{référence}}^2}{Z_{\text{élément M}}^2} \quad (2-8)$$

La référence RBS utilisée est composée d'atomes de bismuth implantés dans du silicium.

La détermination du nombre d'atomes.cm<sup>-2</sup> pour chaque espèce présente dans le film mince suppose que les différents pics soient séparés, ce qui est le cas lorsque le PZT a une épaisseur inférieure à environ 200 nm et qu'il est déposé sur silicium (voir figure 2-6).



**Figure 2-6:** Spectre expérimental de rétrodiffusion d'ions  ${}^4\text{He}^+$  de 2 MeV interagissant avec un film mince de PZT de 100 nm d'épaisseur déposé sur Si.



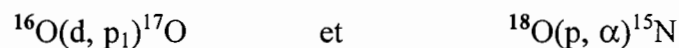
## b. Analyse par réaction nucléaire (Nuclear Reaction Analysis: NRA)

Les réactions nucléaires mettent en cause les noyaux en faisant abstraction de l'environnement électronique, ce qui signifie que l'état chimique des échantillons n'a pas d'influence sur l'analyse.

Une réaction nucléaire peut être décrite de la façon suivante [Agius]: une particule  $a$ , d'énergie  $E_a$ , interagit avec le noyau-cible  $X$  pour former sous l'effet des forces nucléaires et pour une distance suffisamment faible, un noyau composé. Elaboré à une très grande énergie, ce noyau est très instable et il se désexcitera en un temps très court, de l'ordre de  $10^{-17}$  à  $10^{-20}$  seconde, en donnant deux particules: le noyau résiduel  $Y$  et le produit de la réaction  $b$ , que l'on va détecter. La notation la plus commune pour décrire une réaction nucléaire est la suivante:



Les sections efficaces des réactions nucléaires ne sont généralement pas données par des fonctions analytiques et leur détermination est principalement expérimentale. Dans le cadre de cette thèse, l'oxygène 16 et 18 ont respectivement été dosés à l'aide des réactions suivantes:



En se plaçant sur un plateau de section efficace, à 850 keV pour  ${}^{16}\text{O}(d, p_1){}^{17}\text{O}$  et 730 keV pour la réaction  ${}^{18}\text{O}(p, \alpha){}^{15}\text{N}$ , le nombre de particules  $Y$  émises, dans la direction  $\theta$  pour un angle solide  $\Omega$  défini par le détecteur peut alors s'écrire:

$$Y = \sigma(\theta, E_a) \times Q \times N \times \Omega \quad (2-10)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes par  $\text{cm}^2$  de l'espèce considérée dans la couche,  $Q$  le nombre de particules incidentes et  $\sigma(\theta, E_a)$  la section efficace à l'énergie  $E_a$  dans la direction  $\theta$ .

De la même façon que dans le cas des mesures RBS, nous utilisons un échantillon étalon contenant un nombre  $N_{\text{réf.}}$  connu d'atomes par  $\text{cm}^2$ . Nous en déduisons alors  $N$  en comparant les nombres  $Y_{\text{réf.}}$  et  $Y$  de l'élément mesuré dans les mêmes conditions:

$$N = N_{\text{réf.}} \frac{Y}{Y_{\text{réf.}}} \quad (2-11)$$

L'erreur statistique caractérisée par l'écart type sur le comptage  $Y$  est de  $1/\sqrt{Y}$ ; cette erreur est minimisée par un taux de comptage suffisamment important. Cependant la précision absolue sur les références NRA et RBS est de  $\pm 3\%$ , ce qui engendre une indétermination du

même ordre de grandeur sur le nombre d'atomes par  $\text{cm}^2$  de chacune des espèces. Par ailleurs, la qualité du film de PZT passant par la connaissance précise de sa composition, la détermination de la composition cationique et anionique par une analyse classique RBS et NRA ne s'avère pas suffisante. Pour pallier ce problème une méthode de mesure, ne faisant intervenir qu'une seule référence, a été mise en place dans le cadre de la thèse d'Eric Cattan [Cattan1].

Dans un premier temps, il s'agit de détecter de façon simultanée les deutons rétrodiffusés (RBS) à  $165^\circ$  par les éléments lourds (Pb, Zr et Ti) et les protons issus de la réaction nucléaire (NRA)  $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}$  à  $150^\circ$ . Une unique référence  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mesurée dans les mêmes conditions est alors utilisée. Dans un deuxième temps, une mesure classique RBS à 2,4 MeV permet d'obtenir la composition cationique (*voir relation (2-8)*). Cette méthode permet ainsi de déterminer la composition relative en oxygène à **moins de  $\pm 2\%$** . La qualité de la précision tient au fait que nous utilisons une référence unique  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  dont nous connaissons parfaitement le rapport  $\text{O}/\text{Ta} = 5/2$  et que le dosage est simultanément réalisé en RBS et en NRA à la même énergie.

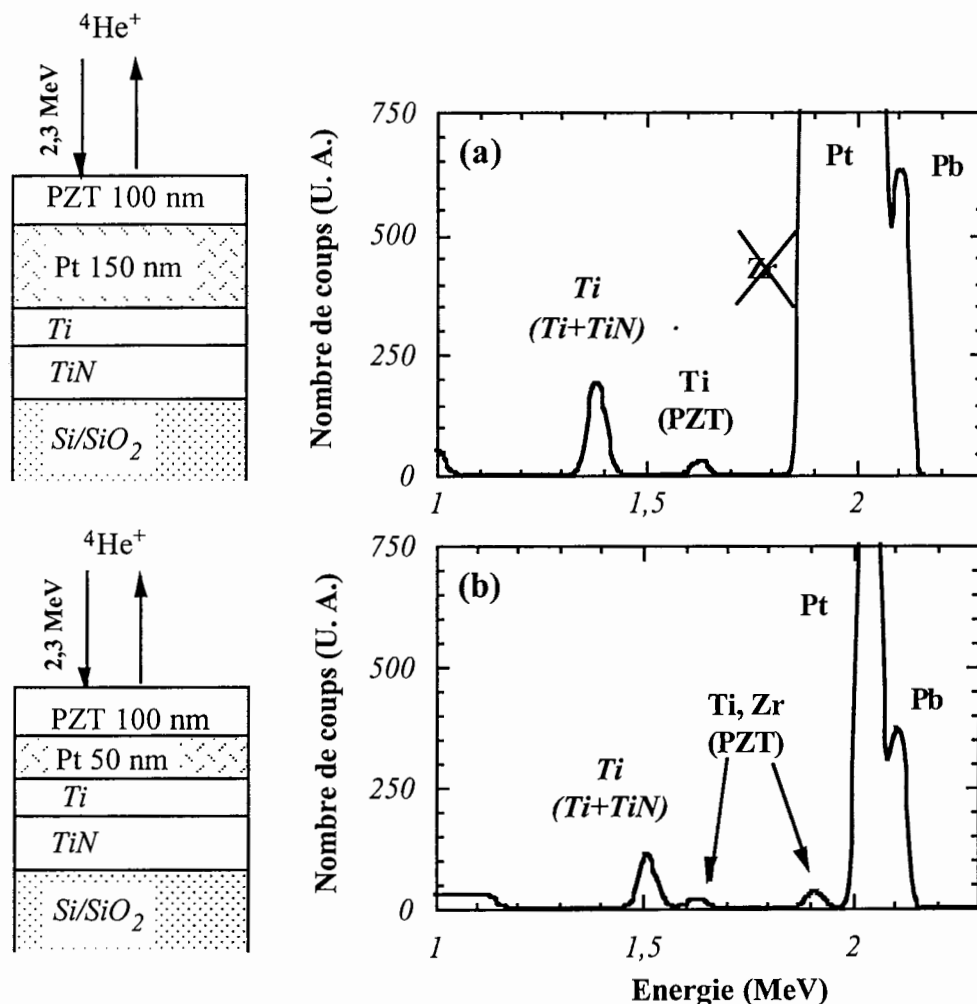
### c. Simulation

Le logiciel RUMP rend possible la simulation des spectres PZT en calculant le spectre de rétrodiffusion à partir de paramètres d'acquisition tels que l'énergie du faisceau, le type de particule, la charge, l'angle solide, ...). La simulation est souvent utilisée pour conforter un résultat numérique ou pour évaluer des caractéristiques telles que la composition ou l'épaisseur dans le cas où le calcul numérique est impossible (couche trop épaisse ou non séparation des pics). Ceci est notre cas lorsque le PZT est déposé sur Pt ou  $\text{RuO}_2$ . Afin d'établir quels sont les éléments dont il est possible de déterminer la composition sur ces électrodes nous nous proposons d'utiliser le logiciel RUMP.

Sur le **platine (Pt)** la difficulté est double:

- ♦ la détermination de la composition cationique en **plomb** est perturbée par la présence du pic de platine qui s'intercale entre celui du zirconium et celui du plomb, et ce quelle que soit l'épaisseur du film de platine. La détermination de la composition du film de PZT en **titane** est possible si la couche de platine est suffisamment épaisse pour que le titane du TiN soit séparé du titane du PZT (*voir figures 2-7 (a) et (b)*). De plus, en utilisant le logiciel de simulation RUMP nous montrons, sur la figure 2-7 (b), que si la couche de platine est suffisamment fine (inférieure à 50 nm), il devient possible de doser le **zirconium**. En fait, ce dosage n'est crédible que si les conditions de cristallisation du platine ne sont pas affectées

par la faible épaisseur de ce dernier. Cela a été vérifié par diffraction X où nous montrons que l'orientation cristalline (111) du platine reste inchangée.



**Figure 2-7:** Simulation avec le logiciel RUMP d'un spectre de rétrodiffusion d'ions  $^4\text{He}^+$  de 2,3 MeV interagissant avec un film mince de PZT déposé sur Pt/Ti/TiN/SiO<sub>2</sub>/Si pour différentes épaisseurs de Pt: (a) 150 nm et (b) 50 nm.

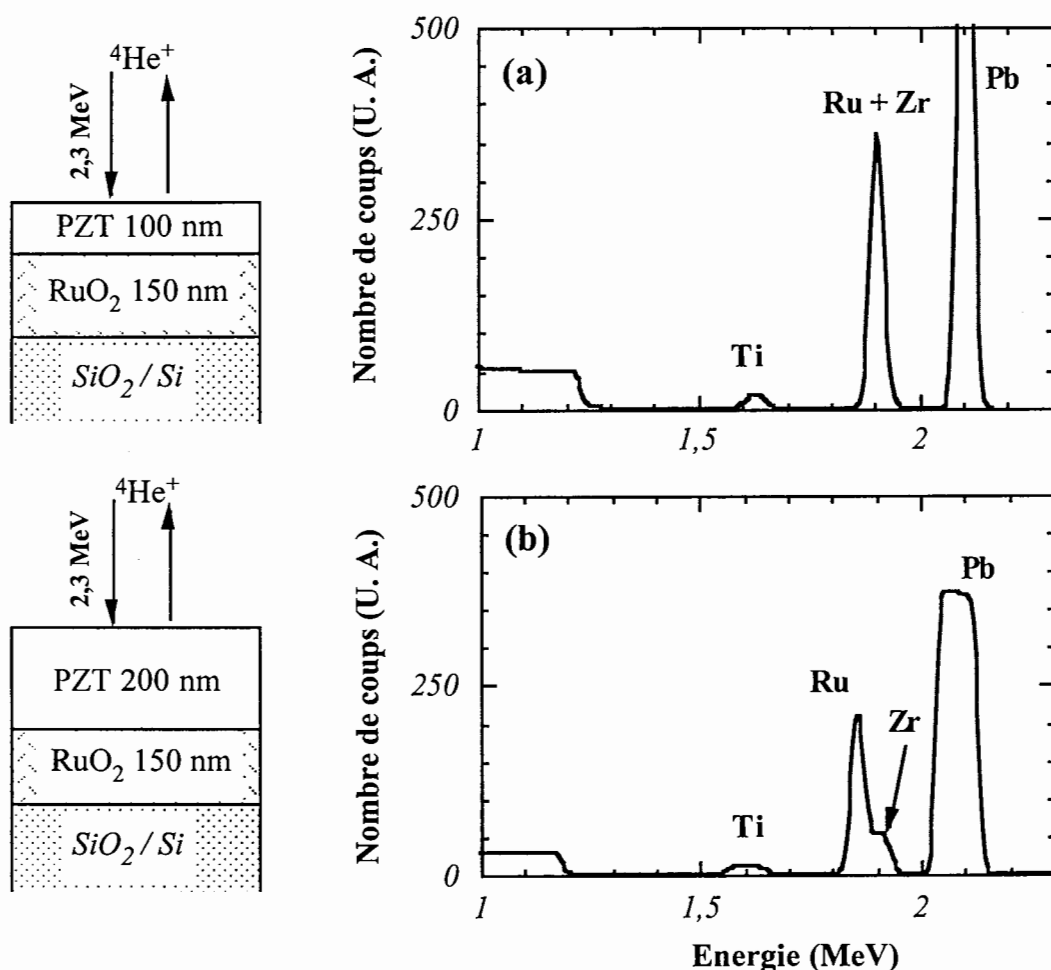
♦ la détermination de la composition du film en oxygène est impossible à cause de la présence d'oxygène provenant du SiO<sub>2</sub>. Effectivement, la structure Pt (150 nm)/Ti/TiN ne présente pas un pouvoir d'arrêt suffisamment important pour séparer le pic d'oxygène du PZT de celui du SiO<sub>2</sub>. Un moyen simple d'augmenter la perte d'énergie des deutons dans la structure Pt/Ti/TiN est d'augmenter l'épaisseur du platine. Ainsi, au-delà d'une épaisseur de 500 nm de platine les deux pics d'oxygène se séparent et il devient alors possible de doser l'oxygène présent dans la couche mince de PZT. Cette méthode très simple n'est cependant pas

comparable d'un point de vue qualitatif et quantitatif avec la méthode de marquage des films PZT en oxygène 18.

#### Sur l'oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ):

- ♦ le pic de ruthénium se superpose au pic de zirconium. Néanmoins la détermination de la composition en **titane** et en **plomb** est possible si l'épaisseur du film mince de PZT ne dépasse pas 200-250 nm (voir figure 2-8).

- ♦ la détermination de la composition relative d'oxygène est impossible à cause de la présence d'oxygène provenant du  $\text{RuO}_2$  et du  $\text{SiO}_2$ . Dans ce cas, le PZT étant directement déposé sur le  $\text{RuO}_2$  les deux pics correspondant à l'oxygène ne pourront pas être séparés comme dans le cas du platine. Là encore, la solution est de marquer le film de PZT en oxygène 18.



**Figure 2-8:** Simulation avec le logiciel RUMP d'un spectre de rétrodiffusion d'ions  $^4\text{He}^+$  de 2,3 MeV interagissant avec un film mince de PZT déposé sur  $\text{RuO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Nous résumons ci-dessous sur le tableau 2-1 les conditions de dosage de chacun des éléments présents dans le PZT en fonction de l'électrode ou du substrat de confort sur lequel il est déposé.

Substrat	Plomb	Zirconium	Titane	Oxygène	Remarques
Si	☞	☞	☞	☞	e(PZT) < 200 nm
Pt/Ti/TiN/... ...SiO <sub>2</sub> /Si	Simulation RUMP	e(Pt) < 50 nm	si e(Pt) < 50 nm, il faut que e(PZT) < 100 nm	e(Pt) > 500 nm	Dépôt de PZT sur 3 substrats*
RuO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	e(PZT) < 250 nm	<i>impossible**</i>	☞	<i>impossible***</i>	

**Tableau 2-1:** Récapitulatif des conditions de dosage par RBS et NRA des éléments présents dans le PZT. Le symbole ☞ signifie qu'il n'y a pas de problème particulier.

\* Le dosage du Zr, du Ti et de O sur Pt implique le dépôt de PZT sur 3 échantillons de Pt d'épaisseurs différentes: 50 nm, 150 nm (pour les mesures électriques) et 500 nm.

\*\* Si l'on suppose que le rapport Zr/Zr+Ti est égal à celui trouvé sur Si la composition en zirconium peut être déduite de la composition en titane.

\*\*\* Ce dosage peut être envisagé avec le marquage du PZT en <sup>18</sup>O.

#### d. Formalisme

Afin de mesurer l'écart entre la stœchiométrie du film déposé et la stœchiométrie requise nous nous proposons d'introduire le formalisme suivant qui normalise la quantité de plomb et d'oxygène par rapport au zirconium et au titane:



Les indices stœchiométriques relatifs au zirconium et au titane sont donc considérés comme invariables. Effectivement, nous montrerons au chapitre 4 que les difficultés de transfert de la composition cationique de la cible vers le film mince concernent avant tout le plomb et l'oxygène, lesquels sont très affectés par la transition oxyde / métal. De plus, nous verrons par la suite que, le zirconium et le titane étant des éléments très réfractaires, leur composition n'est pas influencée par les recuits rapides. Bien entendu nous prenons en considération le fait que les indices stœchiométriques de Zr et de Ti puissent être légèrement différents respectivement de 0,4 et de 0,6 selon les conditions de dépôt.

Ainsi d'un point de vue pratique, ce formalisme nous permet de rendre compte de **l'excès ou du défaut de plomb et d'oxygène simultanément**, ce qui n'est pas le cas si la normalisation se fait par rapport au plomb. Les coefficients  $x$  et  $y$  (exprimés en valeurs relatives) peuvent également représenter des lacunes ou des indices de surstœchiométrie relatifs aux sites A et X de la structure pérovskite  $ABX_3$  (voir figure 1-4).

### 2.3.2 Diffraction X

La diffraction de rayons X (DRX) permet d'identifier les différentes phases présentes dans le film analysé ainsi que leur texture. L'espacement entre les plans cristallins est donné par la formule de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda \quad (2-13)$$

où  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire,  $\theta_{hkl}$  l'angle auquel apparaît le pic et  $\lambda$  la longueur d'onde associée au rayon X.

Tous les spectres que nous présentons correspondent à des mesures en  $\theta$ - $2\theta$  qui ne détectent que les plans cristallins parallèles au substrat. Un spectre  $\theta$ - $2\theta$  permet d'avoir des informations sur la texturation du film grâce au calcul des indices de texturation définis par la relation suivante [Barrett]:

$$P_{hkl} = n_{\text{pics}} \frac{I_{hkl}^*}{\sum_{i=1}^{n_{\text{pics}}} I_{h_i k_i l_i}^*} \quad (2-14)$$

où  $P_{hkl}$  est l'indice de texturation,  $n_{\text{pics}}$  le nombre de pics et  $I_{hkl}^*$  le rapport entre l'intensité mesurée ( $I_{hkl}$ ) et celle mesurée sur une poudre (échantillon isotrope) de référence du même matériau ( $I_{hkl}^0$ ) à la même orientation:

$$I_{hkl}^* = \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0} \quad (2-15)$$

## 2.3.3 Récapitulatif

Méthode	Moyens techniques	Informations recherchées	Précision	Remarques
Analyse par réactions nucléaires (NRA)	Accélérateur du GPS de Paris VII. $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}^*$ à 850 keV $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ à 730 keV	Composition du film en $^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}$ .	$\pm 5\%$ Sensibilité: $10^{13}$ at.cm <sup>-2</sup> .	En $^{16}\text{O}$ , impossible de doser O du PZT/ RuO <sub>2</sub> (voir tableau 2-1).
Analyse par rétrodiffusion coulombienne (RBS)	Accélérateur du GPS de Paris VII.	Stœchiométrie Pb/Zr+Ti et Zr/Zr+Ti; composition du film en Pb, Zr et Ti.	$\pm 5\%$ Sensibilité: $10^{13}$ at.cm <sup>-2</sup> .	Films PZT < 200 nm Pas de dosage du Pb pour PZT/Pt (voir tableau 2-1).
Analyse simultanée en NRA et RBS	Accélérateur du GPS de Paris VII. $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}^*$	Stœchiométrie O/Zr+Ti et O/Pb.	$\pm 2\%$	Grande précision sur O/Zr+Ti et O/Pb.
Technique de traçage à l'oxygène 18	Accélérateur du GPS de Paris VII. $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ à 150 keV.	Distribution des atomes $^{18}\text{O}$ dans le film.	$\approx 100$ eV équivalent à 20 Å (en surface).	La résolution diminue en profondeur → straggling.
Diffraction X	Philips PW 1710.	Recherche de phases, texture des films.	3/1000° Å	
Microscopie Electronique à Transmission (TEM)	Topcon - Akashi 200kV.	Taille des grains, interfaces (rugosité, phases intermédiaires).	Echelle atomique en HRTEM $\approx 2$ Å.	Nécessité d'amincir le film, pas d'identification de phases.
Mesure du cycle d'hystérésis	RT66A Radiant Technology.	Polarisation spontanée et rémanente P <sub>s</sub> et P <sub>r</sub> , champ coercitif E <sub>c</sub> .	L'imprécision sur les mesures provient surtout de l'erreur.	Problème de reproductibilité dû à l'humidité de l'atmosphère. $\rho$ moyenné sur 10 plots.
I(V)	Pont de mesures HP 4140B.	Résistivité ( $\rho$ ), mécanismes de conduction.	sur la surface des plots.	
I(t)	idem	Courant de fuite, Claquage	Résistance de contact.	
C(V)	Pont de mesures HP 4192A.	Constante diélectrique relative $\epsilon_r$ , champ coercitif E <sub>c</sub> .		

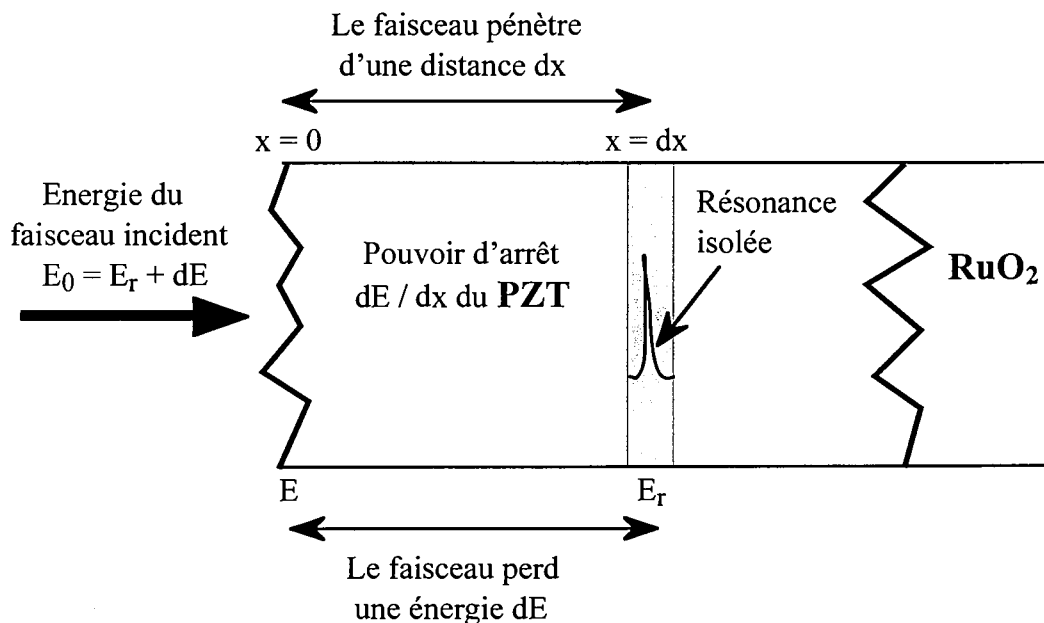
Tableau 2-2: Méthodes d'analyse du film de PZT utilisées dans cette thèse.

## 2.4 Mesure de profils de concentration en oxygène 18

### 2.4.1 Présentation de la méthode

En physique des particules, la probabilité de collisions entre deux particules données est souvent exprimée à l'aide de la notion de **section efficace** qui a les dimensions d'une surface. Si le choc a lieu entre une particule incidente très rapide et un atome plus lourd que l'on peut considérer comme statique, ce qui est généralement le cas, il est d'usage de représenter la section efficace en fonction de l'énergie de la particule incidente. Certaines de ces sections efficaces présentent des pics de **résonance**, qui correspondent en fait à des zones très étroites en énergie dans lesquelles la section efficace devient très importante.

Ce phénomène peut être exploité, comme le montre la figure 2-9, pour déterminer la concentration d'un élément donné à une épaisseur donnée.



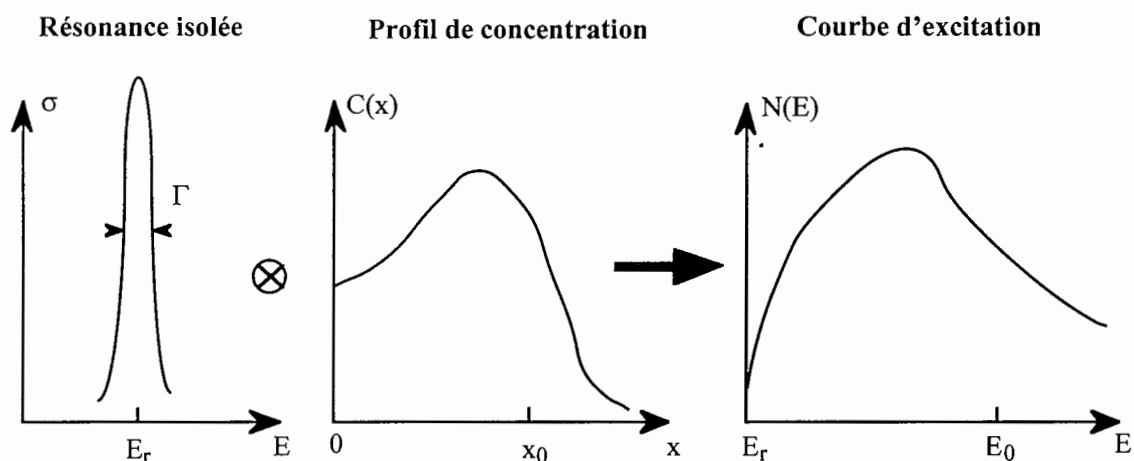
**Figure 2-9:** Explication du principe de mesure de profils de concentration par l'utilisation d'une résonance.

Si les particules incidentes ont une énergie  $E = E_r + dE$  ( $dE > 0$ ), elles arrivent donc sur le matériau avec une énergie supérieure à l'énergie de résonance  $E_r$ . A mesure qu'elles pénètrent dans le matériau, elles perdent de l'énergie; cette perte dépend du **pouvoir d'arrêt** du matériau en question. Ainsi pour une épaisseur donnée  $dx$ , le faisceau de particules atteint l'énergie de résonance  $E_r$ . Le nombre de produits de réaction détectés est alors directement proportionnel à la concentration de l'élément étudié à cette épaisseur  $dx$ . Un balayage en énergie et



l'enregistrement du nombre de produits de réaction, pour chaque pas d'énergie des particules incidentes, permet alors d'obtenir une **courbe d'excitation mesurée**.

L'analyse d'une telle courbe est en fait plus complexe qu'il n'y paraît. Cette dernière résulte en effet de la convolution du profil de concentration  $C(x)$ , que l'on cherche à déterminer, et de la forme de la résonance isolée à l'épaisseur  $x$  (voir figure 2-10).



**Figure 2-10:** Détermination du profil de concentration à partir de la courbe d'excitation.

La courbe d'excitation  $N(E_0)$  est donc reliée au profil de concentration  $C(x)$  par l'équation suivante:

$$N(E_0) = Cste \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} C(x) \sigma(E) P(E_0, E, x) dE dx \quad (2-13)$$

où  $P(E_0, E, x)$  représente la probabilité pour qu'une particule incidente d'énergie  $E_0$  ait, à la profondeur  $x$ , une énergie située au voisinage de  $E$ .

Pour en déduire  $C(x)$  à partir de  $N(E_0)$ , nous avons utilisé le programme de simulation SPACES [Vickridge]. La **résolution en profondeur** est déterminée par une combinaison linéaire de la largeur du pic de résonance, de la dispersion en énergie du faisceau incident et du pouvoir d'arrêt des particules dans le matériau. Afin de localiser avec une résolution maximale les atomes d'oxygène présents dans le matériau nous avons choisi d'utiliser une résonance très fine. Celle-ci se trouve à 150 keV dans des réactions induites sur l'oxygène 18 par des protons:  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ .

### 2.4.2 La résonance $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ à 150 keV

La résonance  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  à 150 keV a fait récemment l'objet de plusieurs études [Battistig1,2]. Elle correspond au pic très étroit représenté sur la figure 2-11, dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) est de l'ordre de 50 à 100 eV, ce qui permet une excellente résolution en profondeur. Dans des conditions idéales où la dispersion en énergie du faisceau serait inférieure à 40 eV, la résolution en profondeur peut atteindre 1 nm. Cette résonance présente également l'avantage d'avoir un bruit de fond quasiment négligeable, ce qui est très intéressant pour les mesures de profil de concentration. Remarquons qu'à 150 keV, la section efficace de cette réaction nucléaire est maximale lorsque l'angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi est de  $90^\circ$  ( $\theta_{\text{labo}}$ ).

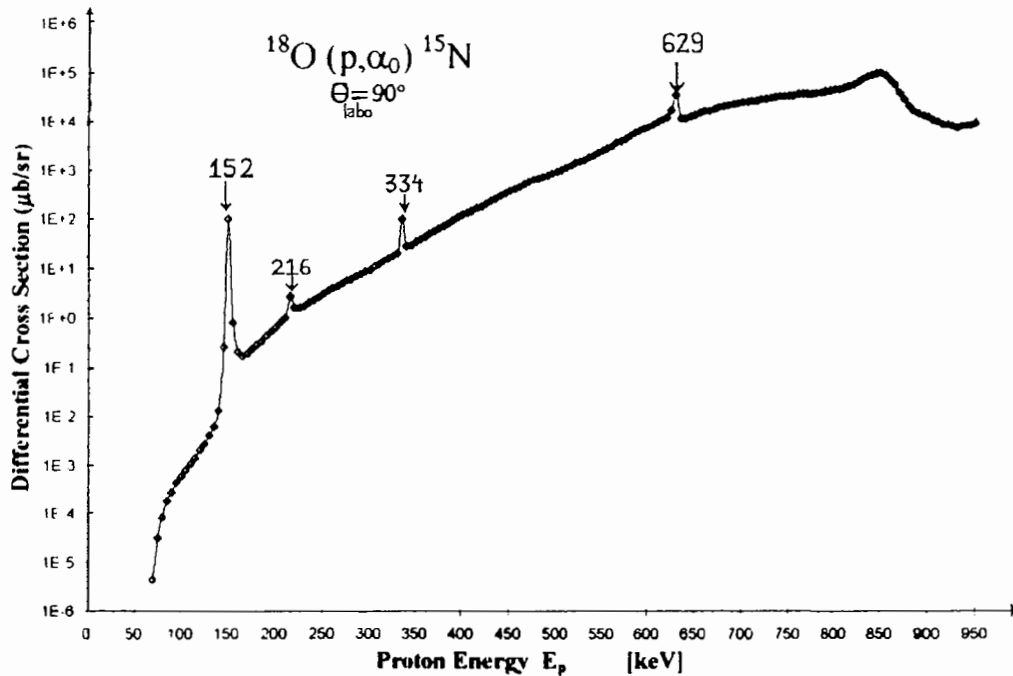


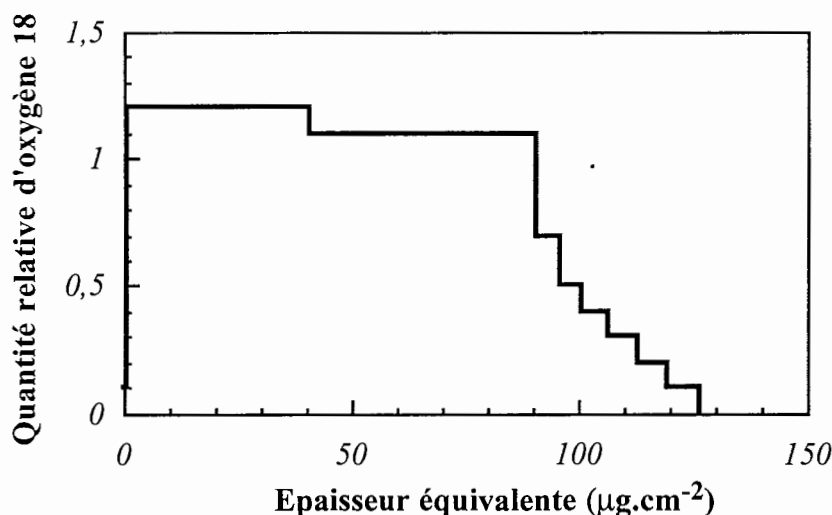
Figure 2-11: Section efficace de la réaction nucléaire  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  montrant la très fine résonance à 150 keV.

### 2.4.3 Application à l'étude des conditions de recuit du PZT déposé sur $\text{RuO}_2$

Dans ce paragraphe nous exposons la méthodologie que nous avons suivie pour déterminer le profil de concentration en oxygène 18 à partir de la courbe d'excitation mesurée expérimentalement. Cette méthode sera appliquée dans une étude concernant des films de PZT, de 90 nm d'épaisseur, déposés sur  $\text{RuO}_2$  et recuits sous  $\text{O}_2$  (voir § 6.4).

### a. Calcul des profils de concentration

L'objectif est de déterminer un profil de concentration en oxygène 18 dans le matériau. Celui-ci est défini à partir de deux paramètres de simulation, l'**épaisseur équivalente** (exprimée en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) et la **quantité relative d'oxygène 18**, et du logiciel de simulation appelé SPACES (voir figure 2-12).



**Figure 2-12:** Profil type de concentration déduit de la simulation avec le logiciel SPACES. Le profil est un assemblage de "boîtes" dont les dimensions sont définies par une quantité relative en oxygène 18 et une épaisseur équivalente.

La courbe d'excitation mesurée expérimentalement ne permet pas de rendre compte directement de la distribution des atomes d'oxygène 18 dans le matériau. Il est nécessaire d'utiliser le logiciel de simulation SPACES qui calcule une courbe résultant de la convolution entre le profil de concentration et la résonance isolée, cette dernière évoluant en fonction de la dispersion du faisceau en énergie (straggling). Les deux paramètres de simulation sont ajustés de façon à ce que la courbe calculée par SPACES coïncide avec la courbe expérimentale. Cependant pour calculer le spectre, le logiciel a besoin de connaître l'ordre de grandeur de certaines grandeurs physiques intrinsèques au matériau contenant l'oxygène 18. Ces grandeurs sont le **pouvoir d'arrêt** et la diffusion angulaire communément appelée **straggling**.

### c. Détermination du pouvoir d'arrêt

Dans un premier temps, il est indispensable d'estimer le **pouvoir d'arrêt** du matériau étudié.

Le dosage en RBS permet de mesurer la composition des atomes présents dans le matériau en nombre d'atomes/cm<sup>2</sup>. Connaissant les masses atomiques correspondantes nous en déduisons l'épaisseur équivalente exprimée en µg/cm<sup>2</sup> ( $e_{\text{éq}}$ ) et qui correspond en fait à l'épaisseur réelle ( $e$ ), à la densité du matériau près ( $d_{\text{PZT}}$ ):  $e_{\text{éq}} = e \times d_{\text{PZT}}$ .

En ce qui concerne le cas particulier de nos structures, à savoir du PZT déposé sur du RuO<sub>2</sub>, il est possible de doser les cations (Pb, Zr et Ti), moyennant quelques hypothèses. Effectivement les pics du plomb et du titane sont parfaitement séparés du pic de ruthénium (voir figure 2-8); si l'on considère que le rapport relatif du zirconium et du titane reste constant (donc très proche de la stœchiométrie de la cible), ce que nous avons par ailleurs montré, nous parvenons à estimer le nombre d'atomes par cm<sup>2</sup> des trois espèces cationiques du PZT. En revanche ce type de structures (oxyde / oxyde / oxyde) nous empêchent de doser l'oxygène.

A titre d'exemple, nous nous proposons d'étudier un échantillon dont les conditions de recuit ont été optimisées et de poser l'hypothèse suivante:

$$2.5 < \text{O}/\text{Zr}+\text{Ti} < 3.2 \quad (2-14)$$

Effectivement, avant le recuit, nos films de PZT sont sous-stœchiométriques en oxygène et nous montrerons par la suite qu'une certaine quantité d'oxygène est incorporée pendant le recuit (voir § 6.4). Nous pouvons raisonnablement penser que ce rapport ne sera pas très supérieur à 3 après le recuit, du moins pour le recuit optimisé. L'épaisseur équivalente est donnée par la relation suivante:

$$e_{\text{éq}} = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{N_A} \quad (2-15)$$

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $N_i$  le nombre d'atome par cm<sup>2</sup> de l'espèce  $i$  et  $M_i$  sa masse atomique (g.mol<sup>-1</sup>). Ainsi d'après les mesures effectuées en RBS, nous en déduisons:

$$e_{\text{éq}} = 59.81 + 3.56 \times (\text{O}/\text{Zr}+\text{Ti}) \quad (2-16)$$

et donc d'après (2-14):

$$68.71 < e_{\text{éq}} < 71.2 \text{ (}\mu\text{g/cm}^2\text{)} \quad (2-17)$$

Dans le cas des expériences de profilage en oxygène 18, le faisceau incident de protons arrive à 45° par rapport au plan de l'échantillon étudié, ce qui fait que les protons "voient" une

épaisseur équivalente *effective* qui est  $\sqrt{2}$  fois plus grande que l'épaisseur équivalente correspondant aux mesures en RBS, d'où :

$$97.17 < e_{\text{éq. eff}} < 100.7 \quad [\mu\text{g}/\text{cm}^2] \quad (2-18)$$

Pour mesurer le pouvoir d'arrêt du matériau étudié, il suffit de mesurer la largeur à mi-hauteur  $\Delta E$  du spectre en énergie obtenu lors du profilage de l'échantillon analysé et d'appliquer la relation suivante:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\Delta E}{e_{\text{éq. eff}}} \quad (2-19)$$

soit:

$$204.1 < dE/dx < 211.5 \quad [\text{keV}/\text{mg}/\text{cm}^2] \quad (2-20)$$

Il est également possible d'estimer le pouvoir d'arrêt théorique calculé (à partir du logiciel TRIM et donc des données de Ziegler Biersack Littmark -ZBL) en fonction de O/Zr+Ti et de l'énergie du faisceau incident de protons. Ces résultats sont représentés sur la figure 2-13. Il est toujours utile de vérifier que le pouvoir d'arrêt n'évolue pas de façon très significative sur la gamme d'énergie utilisée, à savoir entre 150 et 200 keV.

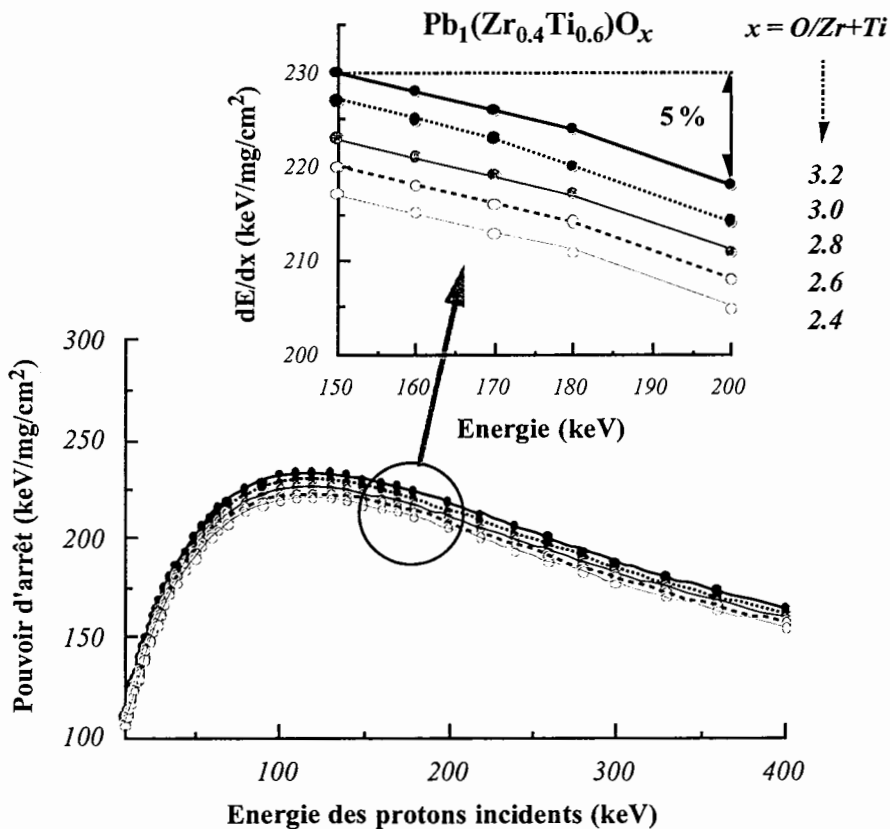


Figure 2-13: Calcul du pouvoir d'arrêt à l'aide du logiciel TRIM.

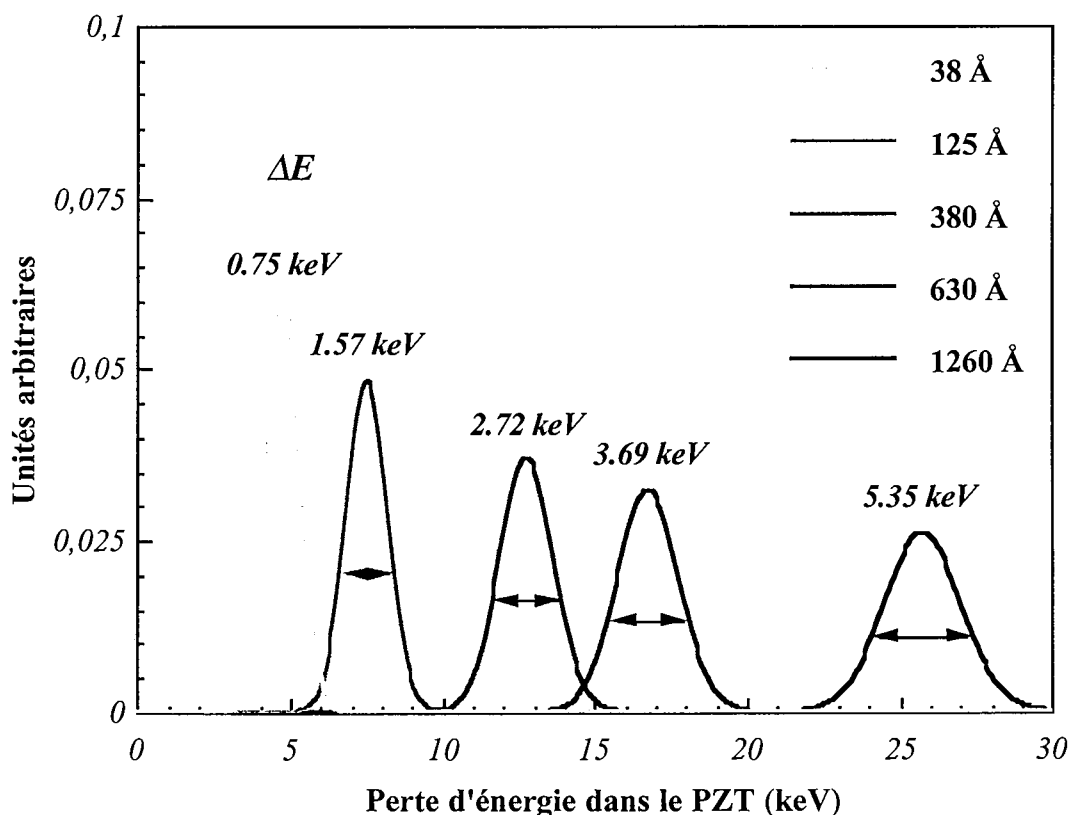
#### d. Détermination du straggling

Le **straggling** peut être défini comme un phénomène de *diffusion angulaire* des particules du faisceau incident sur les atomes du matériau étudié [Maurel]. Il est essentiel d'en tenir compte car il affecte directement la dispersion en énergie du faisceau et donc la résolution en profondeur. L'effet dû à ce phénomène est d'autant plus important que le proton incident pénètre profondément dans le matériau étudié. Ceci est illustré sur la figure 2-14.

Dans un solide nous pouvons considérer que  $5 < S < S_B$  avec  $S_B = 8.85 \text{ keV}/(\text{mg.cm}^{-2})^{0.5}$  qui est la constante de Straggling de Bohr calculée à partir de la théorie des électrons libres.

D'après le logiciel TRIM et en prenant  $\text{Pb}_1(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ , nous en déduisons que:

$$S = 5.35 \text{ keV}/(\text{mg.cm}^{-2})^{0.5}$$



**Figure 2-14:** Influence du straggling sur la dispersion en énergie du faisceau incident de protons.

$S$  (Straggling) =  $5.35 \text{ keV}/(\text{mg.cm}^{-2})^{0.5}$ ,  $d_{\text{PZT}} = 7.92 \text{ g.cm}^{-3}$   
 et  $dE/dx = 208 \text{ keV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$ ,  $e_{\text{PZT}} = 90 \text{ nm}$ .

En pratique, il est courant de trouver un petit décalage entre la courbe calculée par le logiciel et la courbe d'excitation expérimentale, notamment au niveau de l'interface. Il est d'usage de considérer que pour des interfaces dont la rugosité est inférieure à 10 nm, ce petit décalage provient du stragglings. Dans notre cas, la rugosité du RuO<sub>2</sub> déduit de mesure en AFM est de l'ordre de 15 nm; il est donc important de prendre en compte l'effet de la **rugosité**.

## 2.5 Conclusion

Outre la description du **dispositif expérimental** comprenant le réacteur de pulvérisation cathodique, nous avons présenté dans ce chapitre l'ensemble des techniques d'analyse utilisées dans cette thèse pour caractériser le plasma et les films minces déposés.

En ce qui concerne l'étude du plasma, nous avons essentiellement utilisée la **spectroscopie optique d'émission** (SOE) dont nous décrivons brièvement le principe et rappelons l'expression de l'intensité des raies émises par le plasma.

En ce qui concerne la **caractérisation des films minces de PZT**, diverses méthodes ont été employées afin d'obtenir des informations sur la physico-chimie, sur la structure cristalline et sur les propriétés électriques des films. Seules les méthodes de **microanalyse nucléaire** permettant de déterminer la composition des films et la diffraction de rayons X sont explicitées. La plupart des autres techniques ayant déjà été décrites dans de précédentes thèses menées au laboratoire, nous avons choisi de les présenter brièvement dans un tableau récapitulatif.

En revanche, nous avons davantage détaillé le **principe de la technique de profilage en oxygène 18** qui n'avait jamais été employée au laboratoire. En particulier, nous exposons la méthodologie que nous avons suivie pour appliquer cette technique à l'étude des films minces ferroélectriques qui sera présentée à la fin du chapitre 6.

# **PARTIE B**

## **Etude du plasma**

**Généralités sur la décharge  
et  
résultats expérimentaux**





# CHAPITRE 3

## Généralités sur le plasma, la décharge et le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron en mode réactif

*Après une brève introduction sur la définition d'un plasma, nous nous intéressons à la structure et au mode de fonctionnement d'une décharge capacitive RF, puis nous présentons la pulvérisation cathodique magnétron, en particulier lorsque celle-ci est utilisée en mode réactif.*

### 3.1 Rappels de physique des plasmas

#### 3.1.1. Densité et degré d'ionisation

Un plasma peut être considéré, dans le cas le plus général (plasma chaud ou froid), comme un milieu ionisé comprenant des particules neutres, des ions positifs et négatifs, des particules excitées, des électrons et des photons. Dans le cas des plasmas utilisés pour le dépôt, les particules neutres sont majoritaires et leur **densité**,  $n_0$ , peut être estimée en utilisant la loi des gaz parfaits:

$$n_0 = \frac{p}{k_B T} \quad (3-1)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K),  $p$  la pression et  $T$  la température du gaz. En unités pratiques:

$$n_0(\text{cm}^{-3}) = 7,25 \cdot 10^{16} \cdot \frac{p(\text{Pa})}{T(\text{K})} \quad (3-2)$$

De plus un plasma est **électriquement neutre**, c'est-à-dire que la densité de charges négatives ( $n_e$  pour les électrons et  $n_-$  pour les ions négatifs) est égale à la densité des ions positifs  $n_+$ :

$$n_+ = n_- + n_e \quad (3-3)$$

Qu'il s'agisse d'un plasma chaud ou froid, il est caractérisé par son **degré d'ionisation**:

$$\alpha = \frac{n_+ + n_-}{n_0 + n_+ + n_-} \quad (3-4)$$

Or, en pratique, la densité des ions négatifs est souvent négligeable devant la densité des ions positifs qui est elle-même petite devant la densité des neutres. Ainsi les équations (3-3) et (3-4) deviennent:

$$n_+ \approx n_e \quad (3-5)$$

et

$$\alpha \approx \frac{n_+}{n_0} \quad (3-6)$$

Typiquement, on dit qu'un gaz est faiblement ionisé lorsque  $\alpha \leq 10^{-4}$ , ce qui est le cas des plasmas que nous utilisons. Quelques ions et électrons se déplacent alors dans une "mer" de particules neutres et ce sont les collisions binaires entre un électron (ou un ion) et une molécule neutre qui déterminent la dynamique des particules chargées: d'un point de vue cinétique, ce type de plasma relève de l'équation cinétique de Boltzmann.

### 3.1.2. Température et fonction de distribution en énergie

Les plasmas, à l'exception de rares exemples, ne sont jamais à l'équilibre thermodynamique de sorte qu'il est abusif de parler de **température**. Pourtant cette notion est encore utilisée pour décrire les fonctions de distribution de chaque classe de particules en les considérant comme maxwelliennes donc isotropes. On définit ainsi une température électronique  $T_e$ , une température des ions  $T_i$  et une température du gaz (des neutres stables)  $T_n$ . Notons que dans les plasmas basse pression où le gaz est à température ambiante ( $T_n \approx 300$  K) la température des électrons est typiquement de quelques eV, c'est-à-dire quelques 10000 K. Ainsi en règle générale, on a:

$$T_e > T_i \geq T_n \quad (3-7)$$

La température associée à chaque espèce est définie à partir de l'énergie cinétique moyenne des particules de cette espèce. Par exemple, pour les électrons on définit une température  $T_e$  à partir de la relation:

$$\frac{1}{2} m_e \langle v_e^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T_e \quad (3-8)$$

où  $\langle v_e^2 \rangle$  est la vitesse quadratique moyenne des électrons:

$$\langle v_e^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f_e(v) d^3v \quad (3-9)$$

$f_e(v)$  étant la fonction de distribution en vitesse des électrons qui suit une loi de type Maxwell Boltzmann:

$$f_e(v) = \left( \frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{-m_e v^2}{2k_B T_e} \right) \quad (3-10)$$

Généralement, il est plus pratique d'utiliser la **fonction de distribution en énergie des électrons** ( $f_{de}$ ), qui est telle que:

$$f_e(E) dE = 4\pi v^2 f_e(v) dv \quad (3-11)$$

Nous obtenons alors:

$$f_e(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T_e)^{-3/2} \sqrt{E} \exp \left( \frac{-E}{2k_B T_e} \right) \quad (3-12)$$

Nous verrons par la suite que la connaissance de cette fonction est primordiale pour tout "physicien des plasmas" car elle définit la cinétique des électrons et permet en outre de calculer toutes les constantes de vitesse des processus primaires de collisions électron-molécule. En fait, l'approximation d'une fonction de distribution maxwellienne pour les électrons s'avère parfois très simplificatrice dans certains plasmas à basse pression, notamment dans le cas des plasmas utilisés en pulvérisation cathodique où des électrons secondaires sont émis par la cathode et accélérés dans la gaine. Ainsi on distinguera souvent au moins **deux populations d'électrons**: les uns rapides minoritaires assurant l'ionisation et la dissociation du gaz, les autres lents majoritaires qui proviennent de l'ionisation des atomes et molécules par les électrons rapides.

### 3.1.3. Potentiel plasma

Lorsqu'il n'est pas perturbé, le plasma peut être considéré comme équipotentiel [Chapman]. On définit alors le **potentiel plasma** comme étant la référence de potentiel pour toute les particules chargées qui se trouvent dans le plasma. Ce potentiel est noté  $V_p$ .

### 3.1.4. Potentiel flottant et longueur de Debye

Tout substrat isolé, plongé dans un plasma, ne peut pas écouler de charges; c'est pourquoi les électrons qui ont une vitesse moyenne beaucoup plus grande que les ions arrivent en premier à la surface du substrat et la charge négativement par rapport au plasma. Le potentiel négatif local qui en résulte perturbe les charges voisines, repoussant les électrons et attirant les ions positifs. Le flux d'électrons arrivant sur le substrat décroît donc jusqu'à compenser exactement le flux d'ions. Le substrat se fixe alors au **potentiel flottant**  $V_f$  négatif qui dépend de la géométrie de la surface considérée (plane, cylindrique, ...). La chute de potentiel entre le plasma et la surface ( $V_S$ ) se traduit par l'apparition d'une zone appauvrie en électrons, appelée **gaine ionique**. L'épaisseur de celle-ci est de l'ordre de grandeur de quelques **longueurs de Debye** ( $\lambda_D$ ). Ainsi pour des gaines non collisionnelles<sup>1</sup>, c'est-à-dire typiquement pour des pressions  $\leq 3$  Pa, l'expression de l'épaisseur d'une gaine de charge d'espace est donnée par:

$$l_S = \lambda_D \left( \frac{eV_S}{k_B T_e} \right)^{3/4} \quad (3-13)$$

avec:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (3-14)$$

et en unités pratiques:

$$\lambda_D (\text{cm}) = 743 \sqrt{\frac{T_e (\text{eV})}{n_e (\text{cm}^{-3})}} \quad (3-15)$$

Si l'on place une charge  $q$  au sein du plasma, celle-ci s'entoure de charges de signe opposé qui tendent à neutraliser son champ coulombien. Au voisinage de cette charge, la décroissance du potentiel est de la forme:

$$\phi = \phi_0 e^{-\frac{x}{\lambda_D}} \quad (3-16)$$

Il apparaît alors un **effet d'écrantage** des interactions entre particules chargées pour des distances  $x > \lambda_D$ . La longueur de Debye est donc la distance caractéristique d'écrantage d'une perturbation électrostatique par un plasma.

Dans le tableau 3-1 nous présentons les grandeurs caractéristiques déduites de mesures de sonde de Langmuir. Parmi les nombreux articles disponibles, nous avons sélectionné ceux dont les conditions expérimentales s'approchent le plus de nos conditions expérimentales.

<sup>1</sup> Une gaine est dite non collisionnelle lorsque la longueur de Debye est très petite devant le libre parcours moyen.

Auteurs	[Löwe]	[Mishra]	[Rossnagel]	[Petrov]
Type de décharge	RF	RF	DC	DC
Pression (Pa)	<i>0,9</i>	<i>0,5</i>	<i>0,63</i>	<i>0,5</i>
Densité des ions positifs et des électrons (cm <sup>-3</sup> )	<i>4×10<sup>10</sup></i>	<i>2×10<sup>10</sup></i>	<i>2×10<sup>10</sup></i>	<i>6×10<sup>11</sup></i>
Degré d'ionisation	1,8×10 <sup>-4</sup>	1,7×10 <sup>-4</sup>	1,3×10 <sup>-4</sup>	6,2×10 <sup>-3</sup>
Température des électrons (eV)	3	4	15	4
Longueur de Debye λ <sub>D</sub> (μm)	64	100	200	19
Epaisseur de la gaine (mm)	1,2	1,5	2	0,55
Fréquence plasma électronique (GHz)	1,79	1,27	1,27	6,95
Fréquence plasma ionique (MHz)	6,6	4,7	4,7	25,7

**Tableau 3-1** Principales caractéristiques des plasmas utilisés en pulvérisation cathodique magnétron. Les chiffres en *italique* correspondent aux valeurs expérimentales mesurées. Les autres valeurs sont déduites des relations (3-2), (3-6), (3-13), (3-15) et (3-17).

## 3.2 Structure et fonctionnement d'une décharge RF

### 3.2.1. Classification des domaines de fréquence

Pour amorcer et maintenir un plasma, il faut apporter de l'énergie, qui peut être thermique, électromagnétique ou photonique. Dans le cas de nos expériences, les électrons sont soumis à un champ électrique alternatif, ce qui leur permet de gagner de l'énergie cinétique et d'induire des collisions élastiques et/ou inélastiques avec des atomes et/ou des molécules du gaz. Lors de ces collisions, une partie de l'énergie cinétique est transformée en énergie potentielle d'excitation ou d'ionisation des atomes ou des molécules. Cette dernière voie engendre la création d'une paire électron/ion. L'équilibre global du plasma en état stationnaire est alors assuré quand le taux de création en volume de particules chargées est égal à celui de leur pertes (recombinaison, attachement, parois, ...).

Actuellement les décharges en mode alternatif sont très largement utilisées car elles peuvent être amorcées plus aisément (*voir § 3.2.3.*) que les décharges continues et permettent de déposer des matériaux isolants sur les électrodes. Suivant la fréquence d'excitation du plasma  $f = \frac{\omega}{2\pi}$  et sa valeur par rapport aux fréquences électronique plasma  $f_{pe}$  et ionique plasma  $f_{pi}$  caractéristiques du plasma, nous obtenons différents types de décharge que nous présentons sur le tableau suivant:

Décharges continues ou DC	$f = 0$	-
Décharges basse fréquence ou BF	$f < f_{pi} < f_{pe}$	$f < 100 \text{ kHz}$
Décharges haute fréquence ou HF radiofréquence ou RF	$f_{pi} < f < f_{pe}$	$1 \text{ MHz} < f < 100 \text{ MHz}$ typiquement $f = 13,56 \text{ MHz}$
Décharges très haute fréquence ou VHF micro-onde ou MW	$f \leq f_{pe}$	$f > 100 \text{ MHz}$ typiquement $f = 2,45 \text{ GHz}$

**Tableau 3-2** Présentation des différentes décharges en fonction de la fréquence d'excitation du champ alternatif appliqué.

Les fréquences plasma électronique  $f_{pe}$  et ionique  $f_{pi}$  sont données par les relations suivantes:

$$f_{pe} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m_e \epsilon_0}} \quad \text{et} \quad f_{pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2 n_+}{m_+ \epsilon_0}} \quad (3-17)$$

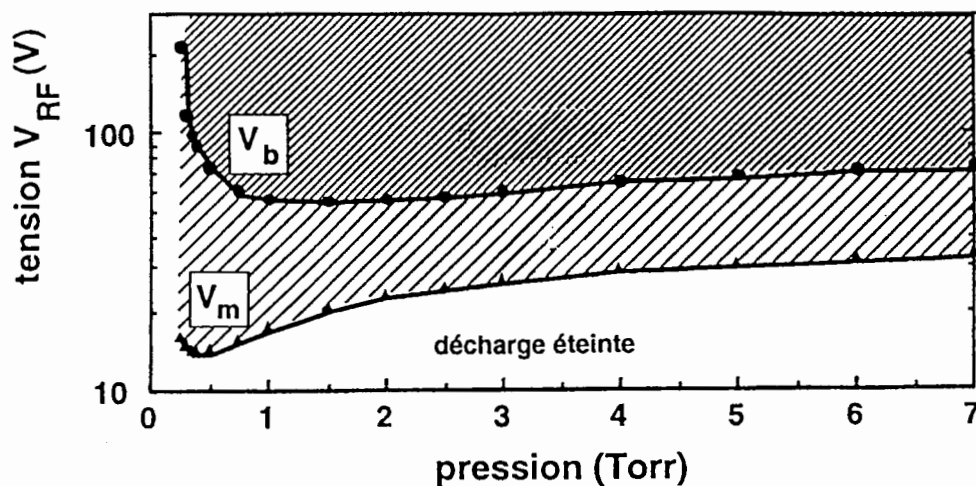
Dans le cas de notre réacteur, il s'agit d'un plasma RF capacitif créée et entretenu par l'application d'un champ électrique sinusoïdal entre deux plaques parallèles dont l'une est reliée à la masse. La fréquence utilisée, typiquement la plus utilisée dans ce type de décharge, est de 13,56 MHz. A cette fréquence seuls les électrons répondent au champ électrique instantané alors que les ions, à cause de leur inertie élevée, sont soumis à un potentiel moyenné dans le temps.

### 3.2.2. Potentiel d'amorçage et potentiel de maintien d'une décharge

Pour créer une décharge, il faut lui appliquer un champ électrique suffisamment important. Le **potentiel d'amorçage** (ou potentiel disruptif ou encore en anglais potentiel de "Breakdown"  $V_b$ ) est la tension minimale en-dessous de laquelle la décharge ne s'allume pas. "L'allumage" du plasma correspond à l'apparition d'un courant électrique dans le gaz. Ce potentiel dépend de la nature des gaz ( $\propto$  potentiel d'ionisation) et du produit  $p \times d$  (pression  $\times$  distance interélectrodes), c'est-à-dire du nombre de libres parcours moyens compris dans la distance  $d$ . Plus la séparation entre les électrodes est grande, moins le champ électrique pour amorcer la décharge doit être important, puisque la probabilité de perte d'un électron sur les parois devient plus faible et la probabilité d'ionisation d'un atome ou d'une molécule par un électron augmente. Dans le cas des décharges continues, la courbe dite de **Paschen** caractérise pour chaque gaz, le potentiel d'amorçage en fonction du produit  $p \times d$ . Pour les décharges RF, des courbes semblables peuvent être utilisées. Nous verrons dans le paragraphe suivant que certains phénomènes propres aux décharges RF peuvent intervenir sur les conditions

d'amorçage d'une telle décharge. Les courbes de Paschen se caractérisent toutes par l'existence d'un minimum appelé minimum de Paschen. Physiquement, ce minimum est lié au fait que, à gauche du minimum, la raréfaction du gaz entraîne celle du nombre de collisions, si bien qu'il faut compenser par une augmentation du champ électrique et donc de la probabilité d'ionisation. A droite du minimum, c'est la baisse d'énergie moyenne entre deux chocs qu'il faut compenser par une élévation du champ électrique.

Après amorçage, pour entretenir la décharge, il faut lui appliquer une tension minimale  $V_m$  appelée **potentiel de maintien** dont la valeur est inférieure au potentiel d'amorçage (voir figure 3-1). Ceci est dû au fait que la distribution du champ électrique à travers l'espace n'est pas la même en présence et en absence d'une décharge. Dans ce dernier cas, la chute de potentiel à travers l'espace interélectrodes est linéaire, tandis qu'en présence d'un plasma, un champ plus important se développe à travers la gaine. En revanche, le champ reste relativement faible dans la région plasma (voir figure 3-2). Il y a donc d'autres sources d'ionisation telle que l'émission d'électrons secondaires au niveau des électrodes, qui entraîne un processus d'avalanche par multiplication électronique.



**Figure 3-1:** Forme typique du potentiel d'amorçage  $V_b$  et du potentiel de maintien  $V_m$  pour une décharge d'hélium à 13,56 MHz et 500 K [Böhm].

### 3.2.3. Modes de fonctionnement d'une décharge RF magnétron

On pourrait s'attendre à ce qu'il faille appliquer des tensions crête au moins égale au potentiel d'amorçage  $V_b$  de la loi de Paschen pour pouvoir amorcer une décharge



radiofréquence. En fait, **l'amorçage et l'entretien d'une décharge RF** nécessite des potentiels moins élevés.

Plusieurs phénomènes absents dans les décharges continues y concourent:

### a. Le chauffage en volume des électrons (régime $\alpha$ )

Le champ électrique du plasma chauffe les électrons en leur imposant un mouvement oscillatoire dont la fréquence est déterminée par celle de l'onde électromagnétique. L'énergie moyenne ( $u_c$ ) gagnée alors par les électrons au cours d'un cycle RF s'exprime par la relation suivante:

$$u_c = \frac{e}{m_e} \frac{E_{\text{eff}}^2}{v_c^2 + \omega^2} \quad (3-18)$$

où  $v_c$  est la fréquence de collision électrons-neutres,  $\omega$  la fréquence angulaire du champ électrique et  $E_{\text{eff}}$  est la valeur du champ électrique du plasma  $E_p (= E_p/\sqrt{2})$ .

La puissance absorbée par l'électron entre deux collisions est égale à:

$$v_c u_c \quad (3-19)$$

Les relations (3-18) et (3-19) montrent que la puissance transférée, pour une fréquence  $\omega$  donnée, est maximale pour les électrons dont la fréquence des collisions  $v_c$  est égale à  $\omega$ . En effet la condition  $v_c = \omega$  correspond au maximum du rapport  $v_c / (v_c^2 + \omega^2)$ .

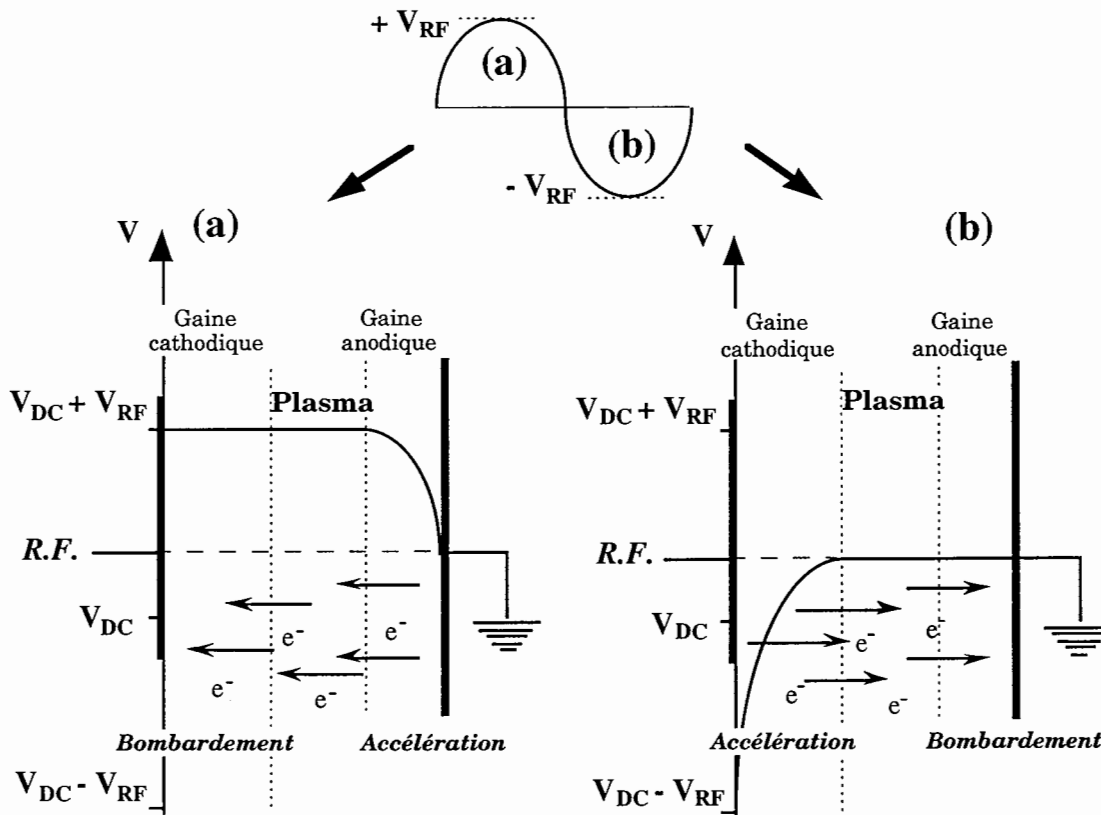
Généralement la puissance absorbée par un électron entre deux collisions est faible. Toutefois, un électron pourra atteindre la valeur de l'énergie seuil d'ionisation  $E_i$  du gaz de décharge si l'on admet que l'électron puisse accumuler cette énergie au fur et à mesure des collisions. Le transfert de son énergie au gaz de décharge se fait ensuite sous forme d'excitation et d'ionisation.

### b. Le chauffage par les gaines (régime $\gamma$ )

De récents travaux expérimentaux et théoriques [Lieberman] montrent que, dans les décharges RF, l'interaction des électrons avec les gaines oscillantes des électrodes constitue un mécanisme fondamental de gain et de perte d'énergie des électrons. Autrement dit, la dynamique des gaines est un aspect très important des décharges RF capacitives. Le chauffage par les gaines comprend d'une part, comme dans les décharges continues, le processus d'émission d'électrons secondaires, et d'autre part, des mécanismes spécifiques aux décharges RF qui sont induits par l'oscillation des gaines. Nous présentons ici deux de ces mécanismes qui sont l'effet "multipactor" et l'effet de "surf".

*l'effet "multipactor":*

A la multiplication électronique par avalanche en régime prédisruptif, peut se rajouter l'émission secondaire d'électrons due au **bombardement électronique** des deux électrodes. Dans les décharges continues, les électrons émis par le bombardement électronique de l'anode ne peuvent la quitter à cause de la chute du champ anodique qui s'y oppose. De plus, les électrons issus du plasma ne peuvent franchir la barrière de potentiel créée par la tension négative continue appliquée sur la cathode. En revanche en mode RF, les électrons secondaires, émis par l'anode pendant la demi-période positive (*voir figure 3-2(a)*), vont pouvoir bombarder la cathode et, la quitter pendant la demi-période suivante où le potentiel s'inverse (*b*). Ceci donne lieu à un processus cumulatif, d'où le nom de "multipactor".



**Figure 3-2:** Illustration de l'effet "multipactor".

*l'effet de "surf":*

Dans une décharge RF auto-entretenu ou autonome, les chutes de potentiel dans les gaines et donc leurs épaisseurs (*voir relation 3-13*) varient à la fréquence d'excitation. Les électrons qui arrivent du plasma vers la lisière de la gaine "voient" celle-ci se déplacer comme une "vague". Certains d'entre eux vont être portés par cette vague ("surf" ou "wave riding"

[Kushner]) et être renvoyés dans le plasma quand la gaine se dilate en acquérant de l'énergie cinétique prise à la vague. Ils deviennent alors des agents d'ionisation très efficaces.

### 3.2.4. Tension d'autopolarisation

Quand la puissance RF est couplée à la décharge à travers une capacité de blocage, une **tension continue d'autopolarisation**  $V_{DC}$  apparaît sur l'électrode RF. Cette tension dépend du rapport des aires de la surface RF ( $S_{RF}$ ) et de la surface à la masse ( $S_M$  qui tient compte de l'électrode à la masse et de toutes les autres surfaces autour du plasma et reliées à la masse). L'apparition d'une telle tension continue polarisée négativement peut s'expliquer de la façon suivante:

lors de la demi-période positive du signal, un flux intense d'électrons est attiré par l'électrode, alors que pendant la demi-période négative peu d'ions sont attirés; ceci est dû à la grande différence de mobilité induite notamment par la différence d'inertie entre les ions et les électrons [Maissel] (*voir également § 3.2.1.* ). Puisque aucune charge ne peut s'écouler dans la capacité, le potentiel de surface de l'électrode doit se porter à un potentiel moyen négatif par rapport au plasma. Ce potentiel moyen ou potentiel d'autopolarisation  $V_{DC}$  s'ajuste de façon à égaliser les flux de charges positives et négatives sur une période afin que le courant moyen sur l'électrode soit nul. Alors que les ions ne sont sensibles qu'au potentiel d'autopolarisation  $V_{DC}$ , les électrons plus mobiles peuvent suivre le signal instantané qui correspond à la superposition de  $V_{DC}$  et du signal alternatif:  $V = V_{DC} + V_{RF} \sin \omega t$ . D'autre part, on démontre que lorsque l'on polarise une électrode à un potentiel variable  $V_S = V + V_P$  ( $V_P$  potentiel plasma), alors la densité de courant électronique traversant cette électrode peut être déterminée à partir de la statistique de Maxwell Boltzmann:

$$j_e = -en_{e0} \left( \frac{k_B T_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \exp \left( \frac{eV_S}{k_B T_e} \right) \quad (3-20)$$

où  $n_{e0}$  est la densité électronique dans le volume du plasma où celui-ci est équipotentiel.

Ainsi en intégrant l'expression (3-20) sur une période, on obtient le flux moyen des électrons sur l'électrode:

$$\phi_e = -en_{e0} \left( \frac{k_B T_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \left( \exp \left( \frac{e(V_P + V_{DC})}{k_B T_e} \right) \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp \left( \frac{eV_{RF} \sin \omega t}{k_B T_e} \right) d(\omega t) \right) \quad (3-21)$$

L'intégrale intervenant dans cette expression correspond à la fonction de Bessel modifiée de première espèce et d'ordre zéro notée:  $I_0(eV_{RF}/k_B T_e)$ . Ainsi l'égalité des courants électronique et ionique<sup>2</sup> permet de déterminer le potentiel d'autopolarisation:

$$V_{DC} = V_f - \frac{k_B T_e}{e} \times I_0\left(\frac{eV_{RF}}{k_B T_e}\right) \quad (3-22)$$

Lorsque  $eV_{RF}/k_B T_e \gg 1$ , ce qui est souvent le cas, la fonction de Bessel peut se simplifier et le potentiel d'autopolarisation prend la forme suivante:

$$V_{DC} = V_f - V_{RF} + \ln\left(\frac{2\pi e V_{RF}}{k_B T_e}\right) \quad (3-23)$$

Ainsi la tension d'autopolarisation qui se développe sur l'électrode est du même ordre de grandeur que l'amplitude du signal alternatif (avec  $V_{RF} \gg V_f$ ).

### 3.2.5. Régions de gaines électrostatiques

Le plasma est supposé être globalement neutre. S'il existe une perturbation électrique (charge superficielle), les électrons et les ions du plasma cherchent à y faire écran pour maintenir cet équilibre. Ils se répartissent donc de façon à créer une région de charge d'espace égale et de signe opposé, nommée **région de gaine électrostatique**. Les gaines peuvent être de type ionique ou électronique.

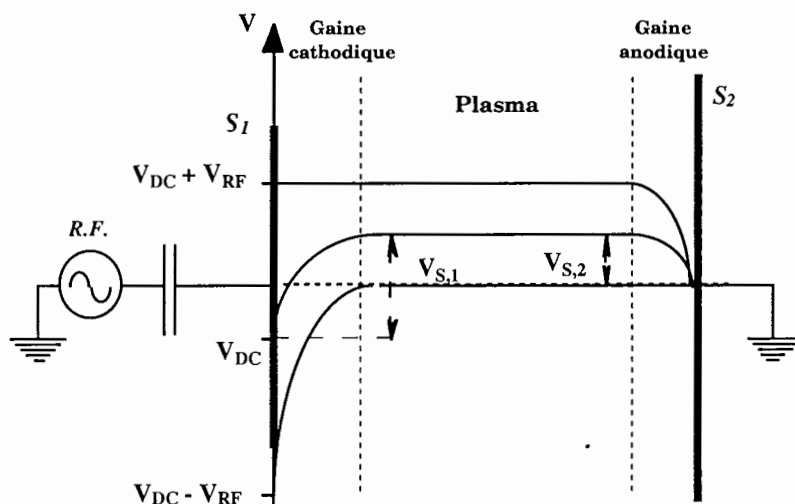
Soient  $V_{S,1}$  et  $V_{S,2}$  les chutes de potentiel moyennées dans le temps à travers les gaines [Andries] respectivement devant l'électrode RF et l'électrode à la masse, d'après la "**loi des aires**":

$$\frac{V_{S,1}}{V_{S,2}} = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^{n \geq 1} \quad \text{avec } 1 \leq n \leq 4 \quad (3-24)$$

$$\begin{aligned} V_{S,1} &= \frac{1}{2}(V_{RF} - V_{DC}) \\ V_{S,2} = V_P &= \frac{1}{2}(V_{RF} + V_{DC}) \end{aligned} \quad (3-25)$$

---

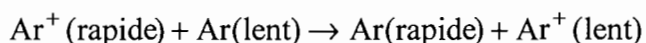
<sup>2</sup> La densité de courant ionique sur l'électrode est donnée par la loi de Bohm:  $j_i = 0,6en_+ \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_+}}$



**Figure 3-3** Représentation schématique de la distribution spatio-temporelle du potentiel électrique à travers les gaines dans une décharge RF [Böhm].

La relation (3-24) exprime que **le potentiel de gaine est le plus élevé sur l'électrode de plus petite dimension**. Cette propriété est largement exploitée dans le cas de la pulvérisation cathodique. Effectivement dans le cas de notre réacteur (*voir figure 3-3*), les gaines sont ioniques puisque  $V_{DC} < 0$ , provenant du fait que  $S_1 < S_2$ . Les espèces chargées positivement présentes dans le plasma sont alors accélérées dans la gaine cathodique, vers l'électrode RF qui se trouve à un potentiel négatif  $V_{DC}$ . C'est ainsi qu'il est possible de créer le phénomène de **bombardement ionique** dont nous tirons profit en pulvérisation cathodique en plaçant le matériau à déposer sur l'électrode RF polarisée négativement.

Remarquons que si la gaine ionique est non collisionnelle, ce qui est le cas (*voir § 3.1.4*), les ions créés dans le plasma peuvent en principe arriver sur la surface avec une énergie cinétique égale à  $eV_{S,1}$ . Pour cela, il faut en effet que la pression soit suffisamment basse pour minimiser l'effet des collisions d'échange (ou de transfert) de charge:



Ce processus ne modifie pas le courant ionique vers la paroi, en revanche il affecte le spectre de distribution en énergie des ions.

### 3.2.6 Les décharges magnétron

#### a. Généralités

Depuis une quinzaine d'années, l'utilisation des procédés de dépôt par pulvérisation magnétron s'est largement répandue dans les secteurs de la recherche et de l'industrie [Vossen]. Le magnétron permet de combiner plusieurs avantages dont celui de travailler avec des vitesses de dépôt élevées, comparables dans certains cas à l'évaporation par faisceau d'électrons [Schiller], sur de grandes surfaces de substrat. Il permet de déposer à des températures relativement faibles [Van Vorous]. Si les lignes de champ magnétique piègent efficacement les électrons de grande énergie, le bombardement de ces derniers sur le substrat est éliminé. En conséquence, la cause principale d'échauffement des substrats rencontrée dans le cas des systèmes diodes (décharge sans champ magnétique) disparaît.

#### b. Configuration

Des aimants permanents sont placés dans la cathode, sous la cible, pour assurer un champ magnétique de quelques centaines de gauss en surface (effet magnétron). Le champ magnétique  $B_0$  est statique et parallèle à la surface du matériau cible. L'action combinée du champ électrique  $E$  et du champ magnétique  $B_0$  permet de confiner les électrons de la décharge dans un voisinage proche de la cathode en leur imposant un déplacement d'ensemble dans la direction  $E \wedge B_0$ . Ceci se traduit par un mouvement de dérive au voisinage de la surface de la cathode et surtout par un mouvement hélicoïdal le long des lignes de champ magnétique.

Ainsi un électron qui entre dans la zone magnétique, peut être indéfiniment piégé s'il ne subit aucune collision avec les autres espèces du plasma. Les collisions sont le seul mécanisme qui permet aux électrons de diffuser à travers les lignes de champ magnétique. Le confinement des électrons près de la cible permet d'augmenter l'efficacité d'ionisation des électrons rapides, et d'augmenter de ce fait le nombre d'ions présents à proximité de la cible. Ceci entraîne une augmentation du courant ionique arrivant sur la cathode, un accroissement du rendement de pulvérisation et donc de la vitesse de dépôt.

En outre, l'augmentation de l'efficacité d'ionisation des électrons induite par l'utilisation d'un champ magnétique permet de maintenir la décharge luminescente à des pressions beaucoup plus basses que sans champ magnétique.

### 3.3 La pulvérisation cathodique magnétron

Dans l'utilisation des plasmas froids comme procédé de base pour le dépôt de matériaux, on distingue souvent:

- ♦ Les procédés PVD ("Physical Vapour Deposition") basés notamment sur le bombardement ionique qui utilisent les **propriétés physiques du plasma**. Il s'agit entre autres de la pulvérisation cathodique, de la pulvérisation par faisceau d'ions et du dépôt assisté par faisceau laser.

- ♦ Les procédés CVD ("Chemical Vapour Deposition") basés sur la production d'espèces réactives et dont certains sont assistés par un plasma. Ces derniers qui reposent sur la **chimie du plasma** sont souvent appelés PECVD ("Plasma Enhanced" CVD).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une technique de dépôt "mixte", qui combine à la fois le bombardement ionique (*voir* § 3.2.5) et la chimie du plasma: la **pulvérisation cathodique réactive**. Il s'agit d'une technique dans laquelle une des espèces destinées à composer le film, en l'occurrence l'oxygène, entre dans la chambre de dépôt en phase gazeuse. En ce qui concerne notre étude, son intérêt est évident: il est possible de choisir l'isotope d'oxygène (16 ou 18) que l'on veut incorporer dans la couche pendant le dépôt (*voir introduction*), à condition bien entendu d'utiliser une cible métallique.

Dans cette partie, nous présentons d'abord brièvement les principes fondamentaux de la pulvérisation cathodique magnétron, après quoi nous insisterons sur son utilisation particulière en mode réactif.

#### 3.3.1. Interaction ion-surface

Tel qu'il a été vu au paragraphe précédent, les ions créés au sein du plasma ont une **agitation thermique** de seulement quelques eV. En revanche lorsqu'ils pénètrent dans la gaine cathodique, ils sont accélérés à des énergies de l'ordre de la centaine d'eV. Ainsi, ils arrivent sur la cathode avec une énergie suffisante pour interagir non seulement avec la surface du matériau, mais aussi avec son volume et engendrer ainsi un grand nombre d'interactions secondaires. Dans ce paragraphe, on s'intéressera au devenir de l'ion incident: ralentissement, incorporation, réflexion et aux effets induits: émission secondaire et pulvérisation.

### a. Neutralisation

Tout d'abord, un ion positif (les seuls à pouvoir traverser les gaines de charge d'espace) va se **neutraliser** avant d'atteindre la surface par trois types de mécanismes [Hägstrum]:

- ♦ processus Auger
- ♦ processus d'échange résonnant entre l'ion et la surface
- ♦ émission de photons

En fait, le temps de séjour de l'ion à proximité de la surface étant très bref, le mécanisme d'émission de photons (durée  $10^{-8}$  sec) est très peu probable. La neutralisation de l'ion incident fait essentiellement intervenir les processus Auger et résonant avec **émission d'un électron secondaire**. Ainsi, une fois neutralisé, l'interaction de l'ion avec le solide est identique à celle d'un neutre rapide. Notons que l'interaction d'un **neutre excité métastable** (les seuls ayant une durée de vie suffisante pour venir interagir avec la surface) fait aussi intervenir des processus Auger et des processus résonants avec émission d'un électron secondaire.

### b. Ralentissement

Un ion ou un neutre rapide peut être ralenti selon trois types de processus dont l'importance dépend de l'énergie d'impact et de la nature chimique de l'ion:

- ♦ collision directe entre le neutre rapide et les *noyaux* du solide avec mise en mouvement des atomes du solide (transfert de quantité de mouvement),
- ♦ couplage avec le nuage *électronique* des atomes du solide,
- ♦ *échange* de charge entre la particule en mouvement et le solide.

On représente souvent ce ralentissement par l'expression suivante du **pouvoir d'arrêt**:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucléaire}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{électronique}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{échange}} \quad (3-26)$$

En fait, on peut démontrer que, dans la gamme d'énergie accessible dans les plasmas ( $\approx 100$  eV), le ralentissement relève presque exclusivement du **pouvoir d'arrêt nucléaire**.



### c. Incorporation et réflexion

A la suite de collisions binaires ou multiples, une fraction des ions incidents peut subir une **réflexion** ou une **rétrodiffusion** en tant que neutre. Dans le chapitre 2 nous avons montré que ce phénomène de rétrodiffusion peut être utilisé pour analyser un matériau et en déduire sa composition chimique. Cette méthode de caractérisation est dénommée "Rétrodiffusion coulombienne" ou "RBS" pour **Rutherford Backscattering Spectroscopy**. Pour des énergies d'impact élevées ( $> 10^4$  eV), le coefficient de réflexion devient quasiment nul, ce qui pourrait signifier que tous les atomes restent incorporés ou implantés à l'équilibre. En fait, il faut également tenir compte de la pulvérisation.

Le cas des ions réactifs atomiques ou moléculaires est un peu plus complexe car les interactions électroniques avec les atomes de la cible pour former des liaisons favorisent leur **condensation** à basse énergie au détriment de la rétrodiffusion. De plus un ion moléculaire se dissociera aisément, comme le montre la figure 3-4 pour l'ion  $N_2^+$ . Concernant l'oxygène, ce point est très important et sera discuté au chapitre suivant, car la dissociation de l'oxygène moléculaire près de la cathode peut jouer un rôle prépondérant dans les mécanismes d'oxydation de cette dernière. Effectivement, le coefficient de collage de l'atome d'oxygène étant très supérieur à celui de l'oxygène moléculaire [Smith], une dissociation élevée peut signifier une oxydation importante.

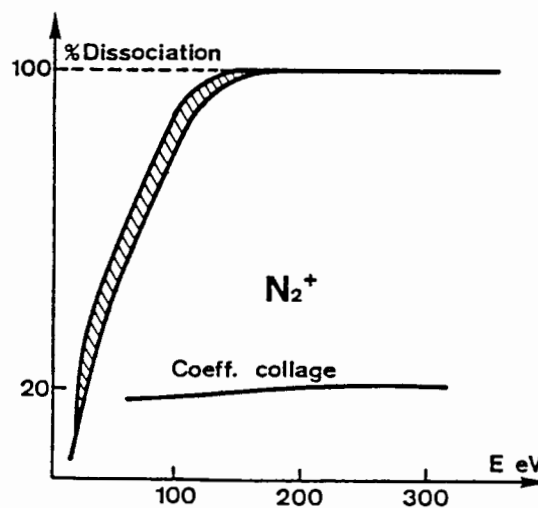
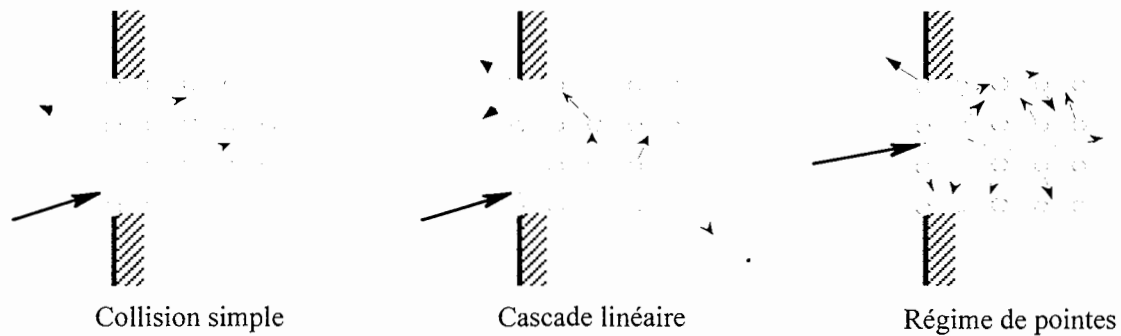


Figure 3-4: Exemple d'interaction d'un ion moléculaire avec une surface.

### d. Pulvérisation

La **pulvérisation** ou émission d'atomes neutres de la cible est un effet induit par le ralentissement de l'ion incident qui dissipe son énergie par collisions avec les atomes de la

cible. Elle résulte du transfert de la quantité de mouvement entre l'ion incident et les atomes de la cible. Trois régimes de collisions illustrés par la figure ci-dessous sont susceptibles d'intervenir:



**Figure 3-5:** Modèles de collisions intervenant dans la pulvérisation physique.

Le régime de cascade de collisions a fait l'objet de développements mathématiques [Sigmund] permettant de calculer le taux de pulvérisation ou nombre d'atomes pulvérisés par ion incident<sup>3</sup>:

$$S_{\text{at/ion}} = 3.56 \delta \frac{Z_1 Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{s_n(\epsilon)}{U_0} (\cos\theta)^{-g} \quad (3-27)$$

- avec:
- $\delta$  : grandeur sans dimension dépendant de  $M_2/M_1$ ,
  - $U_0$  : énergie de liaison (en eV) d'un atome à la surface, équivalente à l'énergie de sublimation pour les métaux,
  - $\theta$  : angle entre la trajectoire de l'ion et la surface,
  - $g$  : exposant dont la valeur est égale à  $5/3$  pour  $0.1 < M_2/M_1 < 3$  et tend vers 1 pour  $M_2/M_1 \approx 10$ ,
  - $s_n(\epsilon)$  : pouvoir d'arrêt réduit,

où  $\epsilon$  représente l'énergie réduite de la particule:

$$\epsilon = \frac{0,885 a_0}{Z_1 Z_2 e^2 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E \quad \text{avec } a_0 = 0,53 \text{ \AA} \quad (3-28)$$

<sup>3</sup> Les indices 1 et 2 s'appliquent respectivement à l'ion incident et à l'atome de la cible.

Elements	*Pb <sub>s</sub>	*Ti <sub>s</sub>	*Zr <sub>s</sub>	*PbO <sub>s</sub>	**TiO <sub>2a</sub>	*ZrO <sub>2s</sub>	**O <sub>2a</sub>
U <sub>0</sub> (eV à 25°C)	2	4,9	6,5	2,85	10,3	7,8	2,6
δ	0,45	0,28	0,35	0,47	0,33	0,38	0,24

**Tableau 3-3:** Energie de liaison d'un atome à la surface d'une cible élémentaire. *s* pour approximer U<sub>0</sub> à l'énergie de *sublimation* et *a* à l'énergie d'*atomisation*. δ est caculé avec M<sub>1</sub> = 40 g.cm<sup>-3</sup> (argon)

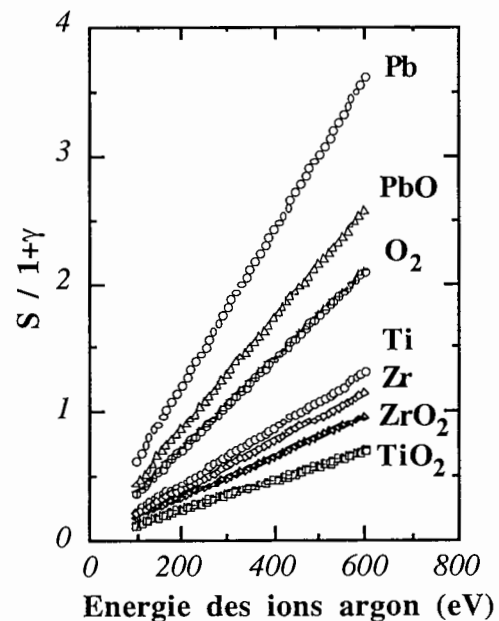
Type de liaison	Pb-O	Ti-O	Zr-O
Energie de liaison (eV)	3,97	6,98	8,06

**Tableau 3-4:** Energie de liaison de l'oxygène avec différents éléments présents dans la cible [Pedley].

Dans la gamme d'énergie des plasmas que nous utilisons (< 1 keV) l'expression (3-27) du rendement de pulvérisation se simplifie en une fonction dépendant linéairement de l'énergie des ions incidents:

$$S_{\text{at/ion}} = \frac{3 \delta}{\pi^2} \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \frac{E}{U_0} \quad (3-29)$$

Sur la figure 3-6 nous avons tracé la courbe du rendement de pulvérisation déduite de cette expression théorique (γ est le facteur cinématique de collisions égal au rapport  $4M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2$ ) et des valeurs des tableaux précédents (tableaux 3-3 et 3-4) correspondantes aux éléments susceptibles d'être pulvérisés lors du dépôt.



**Figure 3-6:** Rendement de pulvérisation suivant la nature des espèces pulvérisées pour des ions d'argon d'énergie comprise entre 100 et 600 eV.

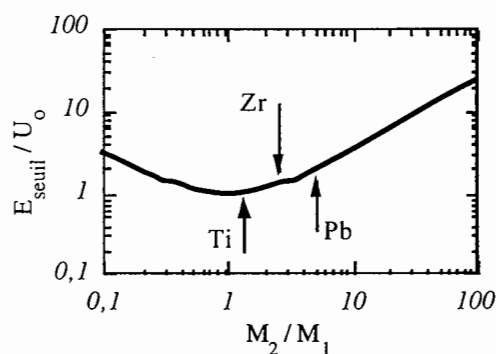
L'expression (3-29) permet également de définir le seuil de pulvérisation qui correspond à l'énergie minimale qu'il faut communiquer aux particules bombardant la cible pour la pulvériser:

$$E_{\text{seuil}} = U_0 \frac{(M_1 + M_2)^2}{M_1 M_2} \quad (3-30)$$

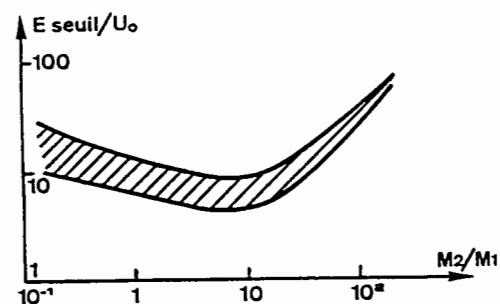
Soit, en posant  $X = M_2 / M_1$ , on obtient la relation suivante:

$$\frac{E_{\text{seuil}}}{U_0} = \frac{1 + 2X + X^2}{4X} \quad (3-31)$$

Cette fonction est représentée en figure 3-7. Cependant la théorie linéaire des cascades de collisions n'est pas entièrement adaptée aux ions lents près du seuil de pulvérisation. Dans cette gamme d'énergie, la pulvérisation est conçue comme un échange "boules de billard" au cours duquel l'énergie acquise par un atome de la surface excède celle avec laquelle il est lié au solide. Différentes analyses complémentaires [Henschke], [Landberg], [Carter] ont permis de traiter semi-quantitativement ce phénomène notamment en ce qui concerne l'énergie seuil de pulvérisation. Ces résultats sont représentés sur la figure 3-8 où l'énergie seuil de pulvérisation est normalisée à  $U_0$  et où ils sont comparés aux résultats issus de la théorie linéaire de Sigmund. Cette courbe est d'une grande importance pour la physique des interactions plasma-surface car elle montre que les ions doivent posséder une énergie de 10 à 100 eV pour engendrer un phénomène de pulvérisation et c'est précisément dans cette gamme d'énergie que l'énergie des ions peut être exploitée pour "assister" un dépôt ou une gravure.



**Figure 3-7:** Variation de l'énergie seuil de pulvérisation normalisée à l'énergie de liaison calculé avec la relation (3-31) qui correspond à la théorie linéaire de Sigmund.



**Figure 3-8:** Variation de l'énergie seuil de pulvérisation normalisée à l'énergie de liaison en prenant compte l'interaction de la surface avec les ions lents rencontrés dans les plasmas.

### 3.3.2 Contrôle de la stœchiométrie du film mince

L'analyse de nouveaux matériaux multiatomiques en films minces pour des applications très diverses passe inmanquablement par l'utilisation de **cibles multicomposants**. De plus, la composition physico-chimique étant souvent étroitement liée aux propriétés physiques du matériau (*voir § ferroélectriques*), il est impératif de comprendre, afin de mieux les contrôler, les facteurs qui peuvent intervenir de façon déterminante sur la composition du film mince. En fait, "l'écart" ou "le non transfert" entre la composition de la cible et du film mince peut intervenir à différentes étapes du processus de dépôt:

- ♦ au cours de la **pulvérisation** de la cible où certaines espèces atomiques ou moléculaires sont préférentiellement éjectées en fonction de leur énergie de liaison, de leur masse, de l'énergie et de la masse des ions incidents, de la pression, ...

- ♦ au cours du **transport au sein du plasma** où les espèces pulvérisées peuvent interagir avec les espèces créées dans le plasma.

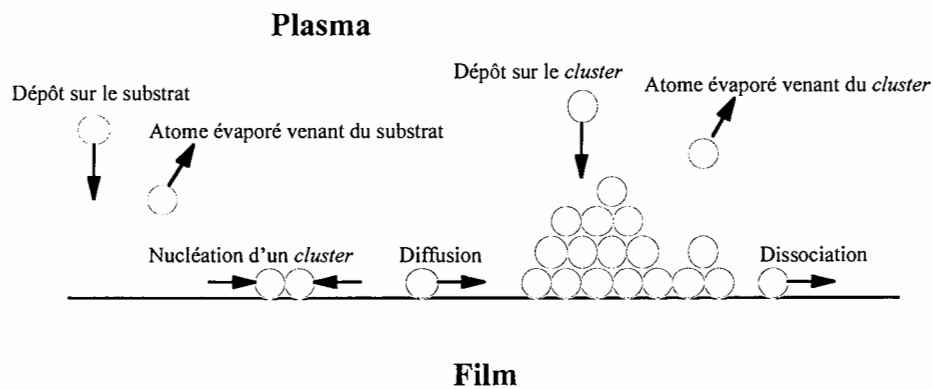
D'abord en induisant des collisions élastiques ou inélastiques, ce qui peut provoquer des déviations de leurs trajectoires et donc affecter leurs distributions spatiales et énergétiques. Les espèces dont la masse est plus faible sont davantage déviées et il est permis de penser que des paramètres tels que la distance interélectrodes ou la pression qui modifient le nombre moyen de collisions entre la cible et le substrat (*voir relations (3-32) et (3-33)*) peuvent modifier de façon notable la trajectoire de certaines particules plus légères.

Si la pression est suffisamment élevée, des réactions chimiques peuvent également avoir lieu au sein du plasma (recombinaison en volume) et permettre à certaines espèces métalliques éjectées de la cible de s'oxyder au cours de leur passage dans le plasma, notamment si la présence d'oxygène atomique  $y$  est importante. Ceci reste néanmoins peu probable dans les conditions de décharge que nous utilisons: la pression  $y$  est effectivement très basse et la quantité d'oxygène introduite très faible. D'autre part, la recombinaison en volume implique des processus de collision à trois corps: le rôle du troisième pouvant être joué par l'argon [Minea]. En revanche, il est plus probable que certaines molécules oxydées soient dissociées par impact électronique, surtout près de la cathode où la densité électronique  $y$  est importante à cause du confinement induit par l'effet magnétron. Pour répondre de façon satisfaisante à toutes ces interrogations il est nécessaire de connaître les fonctions de distribution en énergie des différentes particules et espèces chimiques concernées, ainsi que les sections efficaces associées aux différentes réactions. Nous verrons par exemple que dans des conditions de décharge comparables aux nôtres, les fonctions de distribution en énergie des électrons peuvent être déduites à partir de modèles numériques [Trennepohl].

- ♦ lors de la **condensation** sur le substrat. Un atome arrivant à la surface du substrat migre pendant un certain temps sur celle-ci, passant d'un site d'adsorption à un autre, jusqu'à ce qu'il s'associe à un autre atome migrant pour former une paire stable, sous peine

d'évaporation (voir figure 3-9). Le **coefficient de collage** est la proportion d'atomes incidents qui sont adsorbés. Généralement, les coefficients de collage de chacun des éléments d'une cible multiatomique sont différents, ce qui peut affecter la composition stœchiométrique du film déposé et donc représenter un facteur supplémentaire de "non transfert" de la composition de la cible vers le film mince. En règle générale, le coefficient de collage d'un atome métallique sur une surface métallique est nettement plus important que celui attribué au même atome sous forme oxydé.

A cela s'ajoute le fait que des réactions d'oxydation peuvent également avoir lieu au niveau du substrat et naturellement se pose la question suivante: **à quel moment se font ces réactions chimiques qui permettent à l'oxygène de s'incorporer dans le film? Est-ce au niveau de la cible, pendant le transport des espèces pulvérisées dans le plasma ou à la surface du substrat pendant la phase de croissance?** Afin d'amener certains éléments de réponses à cette question fondamentale, il est impératif de bien comprendre la cinétique des différents mécanismes physiques et chimiques propres à la pulvérisation réactive.



**Figure 3-9:** Représentation schématique des processus de nucléation lors du dépôt d'un film mince.

### a. Pulvérisation des composés

La présence de plusieurs espèces atomiques au sein d'un solide complique singulièrement le problème théorique de la pulvérisation au point que celui-ci n'a pas encore été résolu de manière satisfaisante. La notion de pouvoir d'arrêt, définie pour un solide monoatomique, subsiste pour un composé, mais le problème se pose de répartir l'énergie déposée à la surface entre les différents constituants [Blaise]. Effectivement, on constate que la masse des éléments est un facteur discriminatif de la distribution de l'énergie transmise. De

plus, les énergies de surface ou de liaison peuvent être très différentes d'un élément à l'autre, de même qu'entre un atome et une molécule. Ainsi la figure 3-6 montre bien que pour une même énergie, le plomb, par exemple, a un rendement de pulvérisation nettement supérieur au titane et au zirconium et d'après la relation (3-29) on s'attend à une éjection préférentielle des atomes ou molécules les moins liés en surface. En règle générale, la composition des produits de pulvérisation est différente de la composition moyenne des premières couches atomiques du solide bombardé, ce qui entraîne la constitution d'une couche superficielle de composition appauvrie en matériau à haut rendement de pulvérisation. Ceci a pour conséquence de diminuer la proportion d'atomes à rendement élevé dans le flux pulvérisé et donc de rétablir la composition du matériau initial dans la couche. Ainsi l'appauvrissement en surface de l'espèce à haut rendement de pulvérisation peut être neutralisé et, un état stationnaire peut être atteint pour lequel la composition du flux de particules pulvérisées est un reflet de l'alliage massif. Nous verrons par la suite (*voir chapitre 4*) que la formation et la stabilité de cette couche "altérée" peut représenter un facteur déterminant dans le contrôle de la composition du film mince.

Deux facteurs peuvent intervenir sur les conditions de stabilisation de cette couche altérée:

- ♦ la **déplétion** d'un élément à la surface de la cible (le plomb par exemple) peut provoquer l'apparition d'un gradient de concentration et favoriser ainsi le phénomène de diffusion. En revanche la diffusion est fortement minimisée si l'on maintient la cible refroidie, ce qui est notre cas.

- ♦ si l'un des éléments a une **pression de vapeur** relativement faible à la température de la cible, il risque de s'évaporer de la cible. Ceci est le cas du plomb ainsi que de l'oxyde de plomb, ce qui impliquera l'utilisation de cibles surstoechiométriques en plomb pour le dépôt de PZT. Remarquons effectivement qu'une pression de vapeur de l'ordre de  $10^{-4}$  pascal correspondrait à une vitesse d'évaporation d'une monocouche par seconde soit  $10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>.sec<sup>-1</sup> pour un atome de 3 Å de diamètre [Chapman].

Ainsi, la principale difficulté dans l'utilisation d'une **cible multiatomique** est la pulvérisation non stoechiométrique des différents éléments. En 1974, N. Andersen et P. Sigmund [Andersen] étudièrent le rendement de pulvérisation des cibles alliées à deux composants répartis de façon homogène en appliquant le régime de cascade linéaire. Sans rentrer dans les détails et sans écrire d'équations, retenons simplement que ce modèle semi-empirique prévoit:

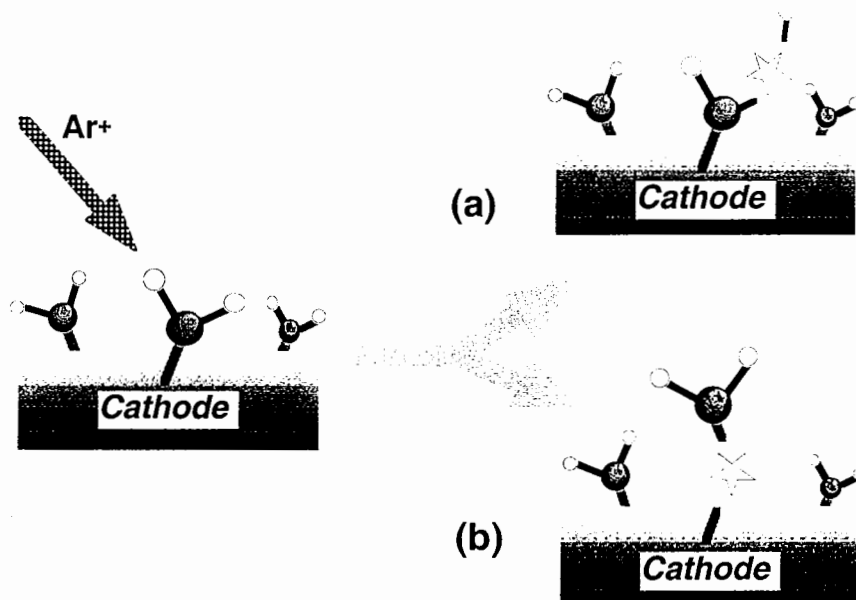
- ♦ une tendance à être pulvérisé préférentiellement pour le composant le plus léger, de même que pour le moins lié énergétiquement

- ♦ une influence de la différence de masse moins prononcée que la différence des énergies de liaison sur cet effet de non stœchiométrie.

## b. Transport au sein du plasma

### *Nature des espèces pulvérisées*

Dans le cadre de ce travail de thèse nous avons utilisé la technique de pulvérisation cathodique réactive, c'est-à-dire que l'oxygène destiné à être incorporé dans le film mince a été rajouté à l'argon dans la phase gazeuse. La cible utilisée étant purement métallique et l'oxygène très réactif, une couche d'oxyde va se créer à la surface de la cible. Par la suite nous verrons que de nombreux paramètres expérimentaux interviennent sur la formation de cette couche oxydée qui résulte d'une compétition entre la pulvérisation et l'oxydation au niveau de la cathode. Il s'agit donc d'un phénomène dynamique qui entraîne une **régénération** continue de cette couche oxydée. La pulvérisation de la cible concerne donc des espèces métalliques (plomb, zirconium et titane) constituant la cible "originale", des oxydes métalliques provenant de la couche oxydée superficiellement ainsi que de l'oxygène sous forme atomique ou moléculaire.



**Figure 3-10:** Mécanismes de pulvérisation des composés d'oxyde à la surface de la cible.

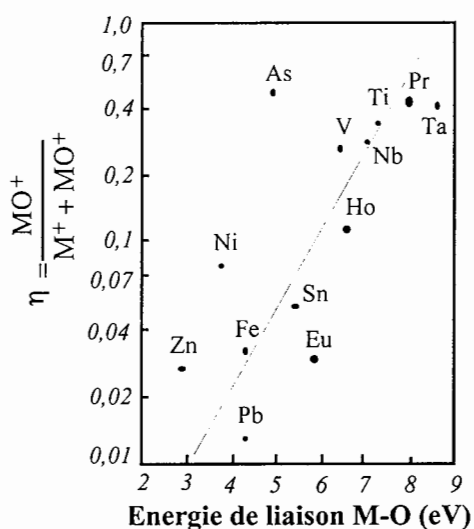
(a) Cassure de la liaison M-O et éjection d'un atome d'oxygène.

(b) Cassure de la liaison entre l'oxyde métallique et la surface de la cible et donc éjection de la molécule M-O<sub>x</sub>.

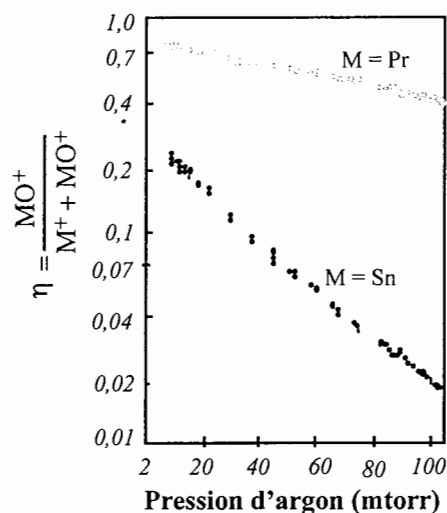
La pulvérisation des composés chimiques est plus complexe que celle des matériaux simples. Le transfert d'énergie par collisions successives depuis l'impact initial jusqu'à



l'éjection de l'atome est un processus très violent et les énergies mises en jeu sont certainement supérieures aux énergies de liaisons de surface, qui sont de l'ordre de quelques eV (voir tableaux 3-3 et 3-4). Ainsi, bien qu'il soit difficile d'énoncer une règle générale, il semblerait que dans la plupart des cas, le composé chimique soit pulvérisé sous forme atomique et restitué sur le substrat par suite de recombinaisons intervenant au cours du transfert, ou sur le substrat.



**Figure 3-11:** Dépendance du rapport  $\eta$  en fonction de l'énergie de liaison M-O pour une pression d'argon de 8 Pa, une puissance RF de 100 W à 13,56 MHz et pour une surface de cible de 20 cm<sup>2</sup> [Coburn1].



**Figure 3-12:** Dépendance du rapport  $\eta$  en fonction de la pression d'argon pour les mêmes conditions que la figure 3-11 [Coburn1].

Quelques éléments de réponse à cette question ont été apportés par une étude menée par Coburn *et al.* [Coburn1] sur la nature des espèces neutres pulvérisées en mode RF à partir de diverses cibles d'oxydes. La technique employée consiste à ioniser les particules éjectées dans la décharge luminescente et à les détecter grâce à un spectromètre de masse quadrupolaire. Ainsi ils ont pu comparer de façon relative, la quantité d'ions métalliques de type  $M^+$  arrivant à la surface du substrat à celle des ions d'oxydes métalliques de type  $MO^+$ . Les résultats sont présentés sous la forme d'un rapport  $\eta = MO^+ / (M^+ + MO^+)$  fortement influencé par l'énergie de liaison M-O tel que le montre la figure 3-11. Effectivement lorsque le couple Métal-Oxygène est fortement lié, il est naturel qu'il soit difficile de le dissocier. Mais ce résultat n'est pas forcément évident car, tel qu'il a été dit précédemment, on aurait pu s'attendre à ce que tous les éléments soient éjectés sous forme atomique étant donnée l'énergie à laquelle les ions arrivent ( $\approx 100$  eV) sur la cible. En outre, ce résultat semble montrer que M

et O sont plus liés entre eux que ne l'est la molécule MO avec la surface de la cible, ce qui est le cas pour le plomb et le zirconium (voir tableaux 3-3 et 3-4). La figure 3-12 montre également que ce rapport  $\eta$  décroît de manière significative lorsque la pression d'argon augmente dans la décharge. Ceci pourrait signifier que la dissociation des molécules MO peut avoir lieu au sein du plasma car l'augmentation de la pression correspond à une augmentation du nombre de collisions et donc de la probabilité de dissociation. En fait les auteurs ont montré que la section efficace des collisions  $MO^+-Ar$  est plus importante que celle des collisions  $M^+-Ar$  ce qui conduit à une atténuation sélective des espèces  $MO^+$  lorsque la pression augmente. Notons que ces résultats sont obtenus dans des conditions expérimentales quelques peu différentes des nôtres puisque dans leur cas il s'agit de la pulvérisation en argon *pur* d'une cible *composée*.

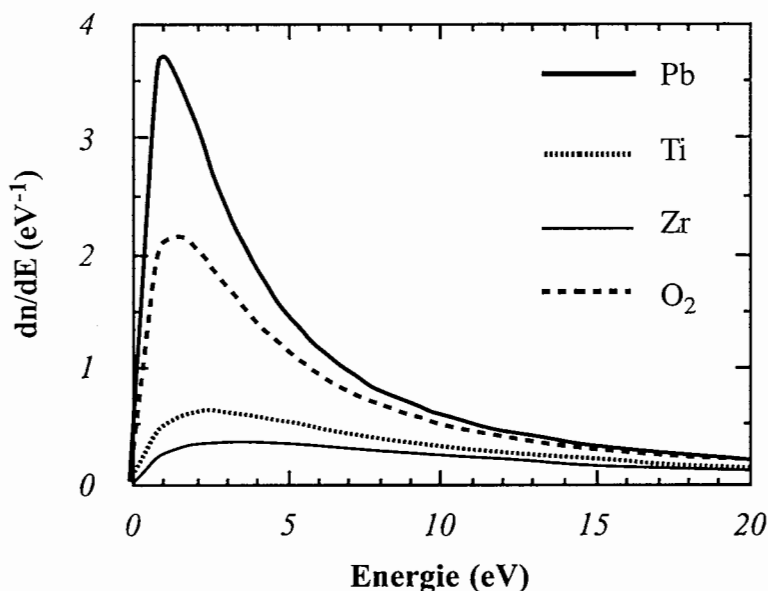
Composé		Remarques	Structure	Point de fusion
Pb <sub>2</sub> O		<i>instable</i>	Cu <sub>2</sub> O	
PbO	$\alpha$ $\beta$	<i>rouge</i> <i>jaune</i>	SnO <i>orthorombique</i>	885 °C
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		PbO <sub>1.33-1.57</sub>	<i>tétragonal</i>	550 °C (T° dissociation)
Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ $\beta$	<i>instable ?</i>	<i>monoclinique</i> <i>orthorombique</i>	
PbO <sub>2</sub>		PbO <sub>1.87-2.0</sub>	<i>rutile</i>	315 °C (T° dissociation)
TiO	$\alpha$ $\beta$	TiO <sub>0.95-1.25</sub> TiO <sub>0.8-1.23</sub>	NaCl NaCl	900 °C 1750 °C
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ $\beta$		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200 °C 1800 °C
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	$\alpha$ $\beta$		<i>orthorombique</i>	177 °C
Ti <sub>5</sub> O <sub>9</sub> <i>rutile</i> <i>anatase</i> <i>brookite</i>		TiO <sub>1.91-2.0</sub>  <i>instable</i>	<i>triclinique</i> <i>tétragonal: C4</i> <i>tétragonal</i> <i>orthorhombique</i>	1920 °C
ZrO <sub>2</sub>	$\alpha$ $\beta$	ZrO <sub>1.83-2.0</sub>	<i>monoclinique: C43</i> <i>tétragonal</i>	1170 °C 2700 °C

**Tableau 3-6:** Données structurales et thermiques des oxydes métalliques susceptibles d'être éjectés de la cible.

Dans un article paru en 1988, Sreenivas et al. [Sreenivas] ont réalisé des couches minces de PZT par pulvérisation réactive (100% d'O<sub>2</sub>) d'une *cible à quartiers*. Ils attribuent la faible valeur du rapport  $\eta$  associé au plomb (0,013) à une forte dissociation de la molécule PbO lors de son transport entre la cible et le substrat. En se référant à la figure 3-11, on peut également penser que la faible valeur du rapport  $\eta$  associé au plomb est dûe au fait que l'oxygène lié au plomb est préférentiellement pulvérisé par rapport à l'oxyde de plomb lui-même. Ainsi le plomb arrive dans le plasma uniquement sous forme atomique. Ceci étant, il faut noter que le plomb existe sous de nombreuses formes oxydées (*voir tableau 3-6*), ce qui n'est pas pris en compte dans le travail de Coburn.

#### *Energie des espèces pulvérisées*

Le modèle de Sigmund prévoit une distribution énergétique du type de celle représentée sur la figure 3-13 où le maximum se situe aux environs de  $U_0/2$ . Remarquons qu'expérimentalement ce maximum dépend faiblement de l'énergie des ions incidents et que cette distribution est telle que 90% des particules éjectées ont une énergie comprise entre 1 et 20 eV pour la grande majorité des matériaux. De plus, selon un modèle de Meyer [Meyer], les particules éjectées de la cible ont tendance à se thermaliser très rapidement avec la distance parcourue et ceci dès les plus basses pressions. Ainsi, la grande majorité des atomes pulvérisés au niveau de la cible parviennent sur le substrat avec une énergie proche de **l'énergie thermique** ( $\approx 0,1$  eV) et quelques-uns plus énergétiques permettent de pulvériser les atomes faiblement liés du film en formation, permettant ainsi l'élaboration de films plus compacts et moins contaminés [Cattan].



**Figure 3-13:** Distribution énergétique des atomes de plomb, de titane et de zirconium et de O<sub>2</sub> pulvérisés par des ions d'argon de 100 eV.

### *Libre parcours moyen et thermalisation*

Avant de parvenir jusqu'au substrat, les particules éjectées de la cible vont être transportées dans le plasma composé essentiellement d'atomes neutres d'argon. En fonction de la distance parcourue et de la pression du gaz, elles vont induire un certain nombre plus ou moins important de collisions qui vont modifier leur énergie cinétique et leur direction. Il en résulte généralement une **thermalisation** des atomes pulvérisés (*voir figure 3-15*) en même temps qu'une augmentation de la température moyenne du gaz. La probabilité de collision est souvent exprimée grâce au **libre parcours moyen** d'une particule qui représente la distance moyenne parcourue par celle-ci entre deux collisions successives. Ainsi, d'après la théorie cinétique des gaz [McDaniel], le libre parcours moyen d'un atome de masse  $M_s$  qui traverse un gaz constitué d'atomes de masse  $M_g$  est donnée par la relation suivante:

$$\lambda^{-1} = \sqrt{2}\pi N_s \sigma_s^2 + \pi N_g \frac{(\sigma_s + \sigma_g)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{M_s}{M_g}} \quad (3-32)$$

où  $N_s$  et  $N_g$  sont respectivement les densités des atomes pulvérisés et des atomes du gaz et,  $\sigma_s$  et  $\sigma_g$  les diamètres atomiques correspondants. Même pour des vitesses de pulvérisation très importantes,  $N_s \ll N_g$  [Westwood] et l'équation (3-32) devient:

$$\lambda^{-1} = 8,34 \cdot 10^{14} p \frac{(\sigma_s + \sigma_g)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{M_s}{M_g}} \quad (3-33)$$

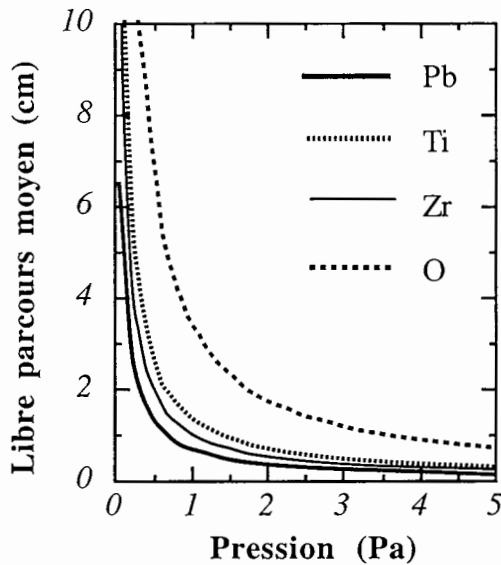
où  $p$  est la pression du gaz. La figure 3-14 représente  $\lambda = f(p)$  calculé avec les données suivantes:

Elément	<i>Pb</i>	<i>Ti</i>	<i>Zr</i>	<i>O</i>	<i>Ar</i>
Diamètre atomique (Å)	3,5	2,94	3,2	1,46	1,96

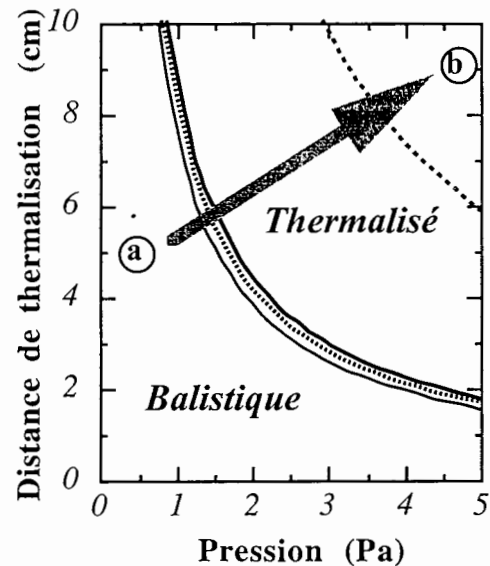
**Tableau 3-7:** Diamètre atomique des éléments susceptibles d'être pulvérisés et de l'argon.

Lorsque la distance interélectrodes est inférieure au libre parcours moyen pour une pression donnée, les particules considérées ne subissent pas, en moyenne, de collision(s). Dans ce cas leur transport au sein du plasma se fait selon un **régime balistique**. Lorsque la particule éjectée de la cible subit des collisions notamment avec les atomes neutres d'argon, elle

perd de l'énergie cinétique et se "relaxe". Au delà d'un certain nombre de collisions, cette particule se thermalise, c'est-à-dire que son énergie devient comparable à l'énergie thermique des atomes du gaz, soit 0,04 eV (300 K). Dans ces conditions, les particules ont perdu leur direction initiale et leur transport vers le substrat s'effectue selon un **régime diffusif**.



**Figure 3-14:** Libre parcours moyen en fonction de la pression



**Figure 3-15:** Distance de thermalisation en fonction de la pression

Le nombre moyen de collisions  $n_C$  pour thermaliser un atome est donné par la relation suivante [Meyer]:

$$n_C = \frac{\ln\left(\frac{E_{nc}}{E_p}\right)}{\ln(F_m)} \quad (3-34)$$

où  $E_{nc}$  est l'énergie après  $n_C$  collisions,  $E_p$  est l'énergie initiale de la particule et  $F_m$  le facteur de perte d'énergie lors d'une collision. En prenant une énergie  $E_p$  égale à 3 eV (énergie moyenne des espèces pulvérisées de la cible) et les valeurs du tableau 3-8, il est possible de calculer la distance de thermalisation en fonction de la pression telle que nous l'avons représentée figure 3-15. Il est intéressant de remarquer que le réacteur utilisé dans ce travail pour déposer les films minces de PZT, permet de balayer, du moins en théorie, une large gamme de valeurs du couple pression-distance. Ceci nous permet ainsi d'accéder à différentes zones allant d'un régime purement balistique (a) à un régime thermalisé (b), en passant par des zones

intermédiaires où toutes les espèces ne se sont pas totalement thermalisées (notamment l'oxygène et des oxydes tels que  $Pb_3O_4$  [Sreenivas]).

Elément	<i>Pb</i>	<i>Ti</i>	<i>Zr</i>	<i>O</i>
$F_m$	0,73	0,5	0,57	0,6
$n_c$	13,7	6,2	7,7	8,5

**Tableau 3-8:** Valeurs moyennes du facteur de perte d'énergie lors d'une collision entre un atome d'argon et différents atomes pulvérisés calculées à partir d'un modèle du type sphères dures [Caluyo], et nombre moyen de collisions pour thermaliser un atome déduit de la relation (3-34).

### 3.3.3 Interaction neutres thermiques - surface

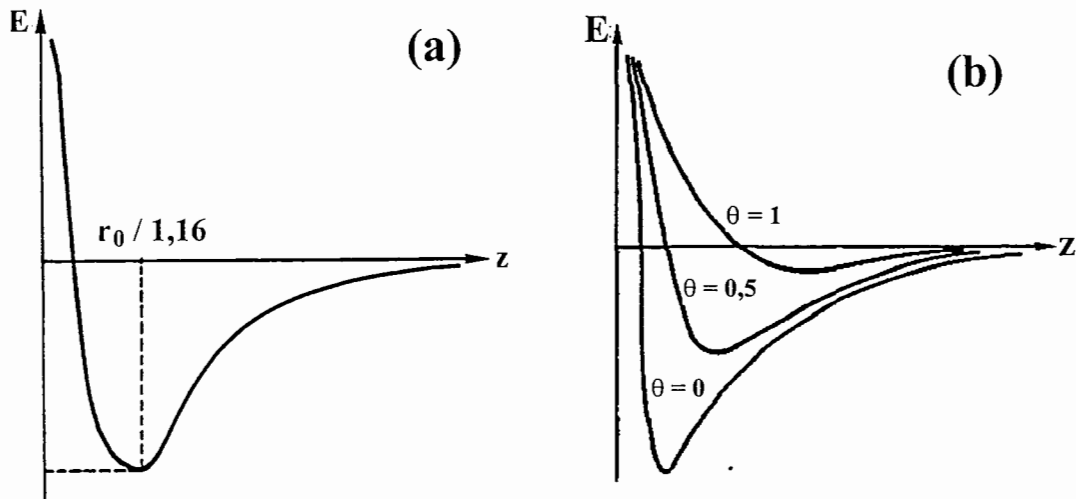
Dans le paragraphe qui précède nous avons vu que même pour des pressions relativement faibles ( $< 5$  Pa), les espèces éjectées de la cible sont fortement ralenties lors de leur passage au sein du plasma pour arriver au niveau du substrat avec une **énergie moyenne inférieure à 1 eV**. Elles vont alors interagir avec la surface du substrat et les parois du réacteur selon des processus élémentaires et collectifs qui peuvent être abordés à l'échelle des liaisons interatomiques. Ainsi dans ce paragraphe nous aborderons et définirons brièvement les concepts de potentiel d'interaction, de taux de couverture et de coefficient de collage issus de la physique des surfaces, qui nous permettront par la suite de mieux comprendre certains phénomènes propres à la pulvérisation réactive.

#### a. Potentiel d'interaction

Le **potentiel d'interaction** d'une molécule inerte (gaz rare) peut être représenté en première approximation comme la somme des potentiels d'interactions de la molécule avec chacun des atomes du solide. Cette interaction élémentaire met en oeuvre deux types de force:

- ♦ une force attractive appelée généralement force de Van der Waals,
- ♦ une force de répulsion d'origine quantique à courte distance (interaction des fonctions d'onde).

Elle est assez bien exprimée par le potentiel de Lennard-Jones représenté sur la figure 3-16. La molécule est dans un état d'équilibre appelé **adsorption** quand elle se trouve dans le puits de potentiel à la distance  $z_0 = r_0 / 1,16$  où  $r_0$  est une distance caractéristique entre la molécule incidente et l'atome du solide.



**Figure 3-16:** (a) Potentiel d'interaction molécule/surface calculé à partir du potentiel de Lennard-Jones  
 (b) Evolution du potentiel en fonction du taux de couverture  $\theta$  d'espèces adsorbées.

### b. Physisorption et chimisorption

Dans le cas où l'atome (ou la molécule) n'est pas chimiquement inerte, il (ou elle) peut former des **liaisons covalentes** avec des atomes de la surface et à l'interaction de Van der Waals se superpose une interaction plus forte conduisant à la formation de liaisons covalentes avec la surface. Prenons par exemple le cas d'une molécule diatomique  $A_2$ . Le potentiel d'interaction pour l'adsorption de  $A_2$  correspond à une interaction faible qu'on appelle **physisorption** par opposition au puits de potentiel profond pour l'adsorption dissociative des atomes  $A$  qu'on appelle aussi **chimisorption**. Du point de vue cinétique ces deux types d'interaction correspondent à des temps très différents. A partir de considérations thermodynamiques, Frenkel [Frenkel] a démontré que le **temps de séjour** d'une molécule sur une surface est donnée par la relation suivante:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_d}{k_B T_S}} \quad (3-35)$$

où  $E_d$  est l'énergie de désorption,  $T_S$  la température du substrat et  $\tau_0$  un temps caractéristique de vibration des phonons du matériau qui est de l'ordre de  $10^{-13}$  sec.

Pour des temps de séjour dépassant  $10^4$ - $10^5$  sec, on peut admettre que l'adsorption est permanente et on utilisera alors la notion de **collage**, rapport du flux de particules adsorbées de façon quasi-permanente au flux de particules incidentes sur la surface.

Pour finir, remarquons que ce coefficient de collage dépend également du puits de potentiel par l'intermédiaire du **taux de couverture**. Effectivement si un atome est déjà adsorbé, l'atome suivant ne verra pas le même potentiel. Le potentiel de surface est donc affecté par le taux de couverture  $\theta$  de la surface comme le montre la figure 3-16 (b). Ce résultat est très important car il permet de comprendre comment la réactivité chimique d'une molécule peut être fortement modifiée par l'état de surface d'un matériau. Ainsi nous verrons par la suite que lorsque la cible métallique n'est pas oxydée ( $\theta = 0$ ) et qu'elle présente donc un grand nombre de **sites vacants** disponibles, l'oxygène va immédiatement réagir avec la surface. En revanche, lorsque la cible est oxydée sur toute sa surface ( $\theta = 1$ ), il y a saturation des sites d'adsorption ce qui correspond à un puits de potentiel peu profond.

## 3.4 Le dépôt par pulvérisation réactive

### 3.4.1 Introduction

La **pulvérisation réactive** au sens large est définie comme la pulvérisation d'une cible métallique, alliée ou composée (céramique) dans un environnement réactif (souvent un mélange d'un gaz rare et d'un gaz réactif -  $O_2$  ou  $N_2$ ) afin de déposer un film mince dont la composition est une combinaison stoechiométrique des particules pulvérisées et des espèces réactives injectées dans le plasma. Elle a permis d'élaborer un grand nombre de matériaux en film mince qui offrent une large gamme d'applications. Parmi ces matériaux on trouve le TiN souvent utilisé comme barrière de diffusion, le  $SiO_2$  pour les revêtements diélectriques, les cellules solaires en Si-H, les matériaux supraconducteurs à haute température critique, etc ...

La pulvérisation réactive est surtout utilisée car d'un point de vue pratique elle présente un certain nombre d'avantages par rapport à la pulvérisation non réactive.

En premier lieu, elle permet une plus grande **flexibilité** dans le choix des cibles.

Toujours d'un point de vue pratique, une cible métallique est moins **fragile** qu'une cible céramique. Effectivement la pulvérisation est un procédé très inefficace, et une grande partie de la puissance incidente est perdue par effet Joule ce qui a pour conséquence un échauffement de la cible pouvant atteindre des températures locales de l'ordre de  $400^\circ C$ . Il est donc nécessaire d'utiliser un système de refroidissement de la cible. Cependant, après utilisation, nous avons remarqué que ce refroidissement devait être maintenu plus longtemps pour une cible céramique que pour une cible métallique sous peine de cassure prématurée.

Ensuite l'utilisation de la pulvérisation réactive d'une cible composée permet souvent de compenser une **déficience de l'élément réactif** dans le film mince [Wehner], [Jankowski]. Effectivement de par sa forte réactivité chimique, le rôle de l'oxygène est triple: rétablir la



composition superficielle de la cible, favoriser les réactions au cours du transfert et enfin restaurer la composition de la couche sur le substrat [Stirling]. Cependant dans les gammes de pression utilisées en pulvérisation magnétron (< 5 Pa), les sections efficaces des réactions de formation d'oxyde sont négligeables et les collisions atomiques voir multi-atomiques pouvant former des oxydes du type  $M_yO_x$  ont peu de chances de se réaliser dans la phase gazeuse [Maniv1] (*voir aussi § 3.3.2*). **Ainsi les réactions responsables de l'incorporation de l'oxygène dans le matériau se font essentiellement au niveau de la cible et des parois du réacteur (comprenant le substrat).**

Nous verrons dans les paragraphes qui suivent que toute la difficulté de l'utilisation de la pulvérisation réactive réside dans le **contrôle** (reproductibilité et stabilisation) de cette oxydation superficielle qui est en compétition cinétique avec le mécanisme de pulvérisation cathodique.

### 3.4.2 La transition entre la phase oxydée et la phase métallique

Lorsque des espèces réactives sont introduites dans le réacteur, il se produit un **phénomène d'hystérésis** caractéristique de la pulvérisation réactive. Il résulte de la contribution de plusieurs paramètres physiques qui vont affecter l'état d'oxydation superficielle d'abord de la cible puis ensuite des parois du réacteur. Certains de ces paramètres sont en **compétition**, c'est-à-dire que l'effet de l'un peut être compensé par l'effet de l'autre. Il se crée alors un **équilibre dynamique** qui selon les conditions expérimentales peut faire basculer le système cathode-plasma-parois entre deux états physiques différents. La pulvérisation réactive est donc un procédé non-linéaire qui crée des effets d'hystérésis causant ainsi des instabilités. Expliquons ce qui se passe:

- ♦ avant même que la décharge ne soit amorcée, l'introduction d'oxygène sous forme gazeuse dans l'enceinte entraîne l'oxydation superficielle de la cathode, simplement par impact thermique de l'oxygène. Une couche d'oxyde se forme alors à sa surface, ainsi que sur toute la surface des parois de l'enceinte. De même, lorsque la décharge est amorcée, d'autres espèces réactives - telles que l'oxygène atomique par exemple - vont être créées et vont renforcer ce phénomène d'*oxydation* superficielle.

- ♦ En même temps, l'allumage du plasma induit des ions qui viennent *pulvériser* la surface de la cible. Ceux-ci arrachent des espèces métalliques, des oxydes métalliques mais aussi des atomes d'oxygène qui laissent des sites vacants pouvant être occupés à nouveau par d'autres atomes d'oxygène (et uniquement par eux).

- ♦ Les acteurs responsables de cet équilibre dynamique sont alors sur la scène ! D'un côté, l'oxydation qui va dépendre principalement du *flux* incident de molécules et

d'atomes d'oxygène qui arrivent sur la surface de la cathode (mais aussi des parois du réacteur). De l'autre, la pulvérisation physique qui dépend surtout du *flux* incident et de l'énergie des ions d'argon qui parviennent à la cathode.

- ♦ Si le débit d'oxygène est important ou si le flux d'ions d'argon parvenant à la surface de la cible est faible, l'oxydation "prend le dessus" sur la pulvérisation, c'est-à-dire que chaque atome d'oxygène éjecté est immédiatement remplacé par un autre atome d'oxygène et la cible est totalement oxydée. Remarquons que les potentiels d'interaction à la surface des parois sont alors très faibles puisque, dans ces conditions, le taux de recouvrement est très proche de l'unité (*voir figure 3-16(b)*). En d'autres termes l'oxygène qui arrive à la surface a une faible probabilité d'être adsorbé puisque peu de sites sont disponibles. Certaines molécules d'oxygène sont alors physisorbées et ont donc un temps de séjour très court: l'oxygène est rejeté vers le plasma. Le système plasma - cathode se trouve alors dans la **phase oxydée**.

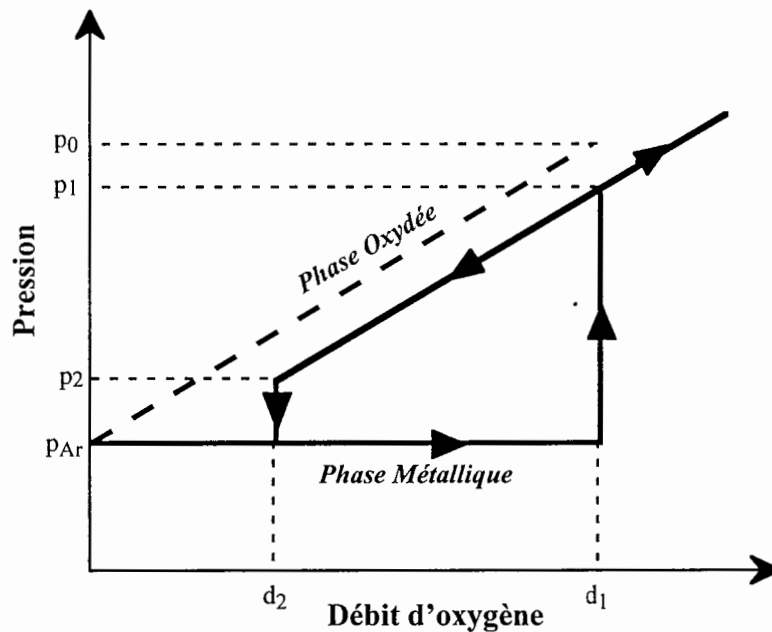
- ♦ Lorsque le débit d'oxygène décroît, le flux incident d'atomes et de molécules d'oxygène arrivant sur la cathode est réduit. En dessous d'une certaine valeur critique, la vitesse de création des sites d'oxygène devient supérieure à la vitesse de remplissage de ces derniers. A la surface de la cathode apparaissent alors des atomes métalliques qui sont pulvérisés et éjectés vers les parois de l'enceinte et le substrat: le taux de recouvrement chute brusquement et l'oxygène se retrouve pompé par *effet getter* non seulement par la cible mais également par les parois de l'enceinte. La cible bascule alors dans la **phase métallique**.

### 3.4.3 Le cycle d'hystérésis

Les deux régimes présentés ci-dessus correspondent à deux états du système cathode - plasma qui apparaissent sous forme d'un cycle d'hystérésis lorsque la pression totale dans l'enceinte est représentée en fonction du débit d'oxygène. La figure 3-17 représente cette courbe dans le cas d'une cible d'aluminium pulvérisée dans un plasma d'argon et d'oxygène [Maniv1]. La pression partielle d'argon est maintenue constante à une pression notée  $p_{Ar}$ . La droite en pointillé épais représente la croissance linéaire de  $p$  qui devrait avoir lieu si on augmentait le débit d'argon sans création de décharge. Elle suit une loi du type  $Q = S \times p$ , où  $Q$  est le débit total du gaz et  $S$  la vitesse de pompage.

Le cycle d'hystérésis représente deux états stables du système avec des transitions très rapides entre les deux états. Dans la phase métallique la pression totale reste quasiment constante lorsque l'on augmente la pression partielle d'oxygène. Autrement dit l'oxygène qui est progressivement introduit dans l'enceinte disparaît aussitôt. En fait, il est consommé par la surface de toutes les parois de l'enceinte. Dans la phase oxydée, on observe une croissance linéaire de la pression avec le débit d'oxygène. Notons que la forme du cycle d'hystérésis dépend fortement de la vitesse de pompage. Il diminue de taille lorsque le débit total

(Argon+oxygène) augmente et a tendance à disparaître complètement pour des vitesses de pompage très importantes [Okamoto], [Kadlec], [Danroc].



**Figure 3-17:** Variation de la pression totale en fonction du débit d'oxygène. Pulvérisation en mode DC d'une cible d'aluminium [Maniv1].

Les premiers articles traitant de ce phénomène apparaissent en 1970 [Stirling1,2,3] et tentent surtout de le modéliser d'un point de vue cinétique mais n'apportent pas vraiment d'informations sur la corrélation entre ces deux états et les propriétés physiques du film mince. C'est seulement un peu plus tard dans les années 80 que des chercheurs utilisant la pulvérisation réactive et voulant augmenter la vitesse de dépôt amènent quelques éléments de réponses à ces questions. On parle alors de "High-rate reactive processing" [Thornton]. Le principe est de placer le substrat dans une petite enceinte dans laquelle est directement introduit l'oxygène. Celui-ci se trouve donc en quantité importante au voisinage du substrat et, surtout, ne va pas oxyder la cible. Les espèces métalliques sont directement éjectées de la cathode qui est dans le régime métallique et permet ainsi d'augmenter la vitesse de dépôt d'un rapport 10 [Jones1,2].

D'autres auteurs utilisant des dispositifs expérimentaux plus simples tentent d'appliquer le même principe mais sont inexorablement confrontés au problème de la transition entre les deux phases. Cette transition a effectivement une fâcheuse tendance à basculer de façon très

abrupte et le **contrôle de sa stabilité est très difficile**. Or dans de nombreux cas la composition souhaitée pour le film mince est obtenue à la limite de cette transition [Howson].

Dans la plupart des cas, la pulvérisation dans le régime métallique est plus rapide que dans le régime oxydé. Principalement deux raisons y concourent:

- ♦ Le taux de pulvérisation des espèces métalliques (pulvérisées essentiellement sous forme atomique), pour une tension d'autopolarisation donnée, est nettement plus important que celui des espèces moléculaires oxydées.

- ♦ Le coefficient d'émission secondaire d'une cible oxydée est généralement plus grand que celui d'une cible métallique [Bumble]. Les électrons secondaires émis par la cible ayant une forte contribution dans la création d'ions dans le plasma, le courant ionique arrivant sur la cible devient plus important dans le régime oxydé que dans le régime métallique. Ainsi à puissance constante, une augmentation de la densité du plasma au voisinage de la cathode se traduit par une chute de la tension d'autopolarisation. De nombreux auteurs ont modélisé [Shinoki], [Affinito] et mesuré cette transition [Maniv1].

### 3.4.4 Modèles numériques

La première tentative de modélisation de ce phénomène propre à la pulvérisation réactive est proposé par Heller [Heller]. Dans ce modèle il considère que la formation de l'épaisseur d'oxyde à la surface de la cathode résulte d'un équilibre entre la vitesse de pulvérisation et la vitesse d'oxydation de la cible. Or ce modèle repose sur l'hypothèse que ces deux vitesses sont indépendantes, ce qui n'est généralement pas le cas. Gorantchev *et al.* [Gorantchev] y introduit alors la notion du taux de recouvrement partiel,  $\theta$ . Il postule que  $\theta$  dépend à la fois du débit de gaz et de la puissance de pulvérisation. Cependant, cette dépendance est encore plus complexe car le coefficient de collage du gaz réactif peut varier rapidement avec  $\theta$ . Plus récemment Berg *et al.* [Berg1,2,3] ont développé des modèles "fluides" qui prennent en compte la consommation de l'oxygène à la fois par l'effet getter (de la cible et des parois de l'enceinte) et par l'aspiration due au pompage. Ils parviennent ainsi à modéliser l'effet d'hystérésis qui résulte d'un système de 8 équations couplées entre elles. Nous verrons par la suite que les prévisions qui découlent de leurs modèles sont tout à fait cohérentes avec certaines de nos observations expérimentales. Cependant tous ces modèles numériques ne tiennent pas compte de l'influence du plasma et des nombreuses réactions qui y ont lieu. Tout récemment, Trennepohl *et al.* [Trennepohl] ont développé un modèle qui résout l'équation de Boltzmann pour les électrons dans la zone magnétique de la décharge ainsi que les équations cinétiques pour les états énergétiques de l'argon et de l'oxygène (atomique et moléculaire).

### **3.5 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons d'abord rappelé les notions de base de la physique des plasmas, et présenté la structure et le fonctionnement d'une décharge RF magnétron. Ces notions sont indispensables pour interpréter le comportement des raies d'émission qui sera étudié au chapitre 4.

Nous avons ensuite présenté les principes de la pulvérisation cathodique en évoquant les problèmes liés au contrôle de la composition des films minces déposés, en particulier à partir d'une cible composée.

Enfin nous abordons les processus réactionnels spécifiques à la pulvérisation en mode réactif et définissons le phénomène de transition entre la phase oxydée et le phase métallique.

L'interprétation des résultats présentés dans les chapitres suivants s'appuiera sur les notions introduites dans ce chapitre.

## CHAPITRE 4

# Caractérisation du plasma par Spectroscopie Optique d'Emission et corrélation avec la composition du film mince

*Dans ce chapitre, nous exposons les résultats expérimentaux de notre étude concernant la phase plasma caractérisée par Spectroscopie Optique d'Emission (SOE).*

*Dans un premier temps, nous procédons à une identification des différentes espèces excitées présentes dans la décharge, ce qui nous amène à sélectionner certaines raies atomiques caractéristiques (Pb\*, Zr\*, Ti\*, Ar\* et O\*). Puis, nous étudions les mécanismes réactionnels qui peuvent contribuer à l'émission des différentes raies atomiques, notamment en ce qui concerne l'oxygène. Nous en déduisons la présence non négligeable d'atomes d'oxygène métastables.*

*Ensuite, nous étudions le plasma en argon pur en fonction de certains paramètres tels que la densité de puissance RF et la pression pour en déduire quelques informations qualitatives sur la densité électronique.*

*Par la suite, nous caractérisons le plasma argon-oxygène par SOE pour mettre en évidence l'existence de la transition oxyde/métal, caractéristique de la pulvérisation cathodique réactive. Le comportement de cette transition est ensuite étudiée en fonction de la pression, de la densité de puissance RF, et des débits d'argon et d'oxygène. Toutes ces mesures expérimentales sont systématiquement corrélées à la composition du film mince de PZT, ce qui nous permet d'en déduire un point de fonctionnement.*

*Enfin, nous terminons ce chapitre en montrant les avantages de l'utilisation de la pulvérisation cathodique réactive et du suivi in-situ du plasma par SOE pour le dépôt de films minces de PZT en atmosphère  $^{18}\text{O}_2$  / Ar.*

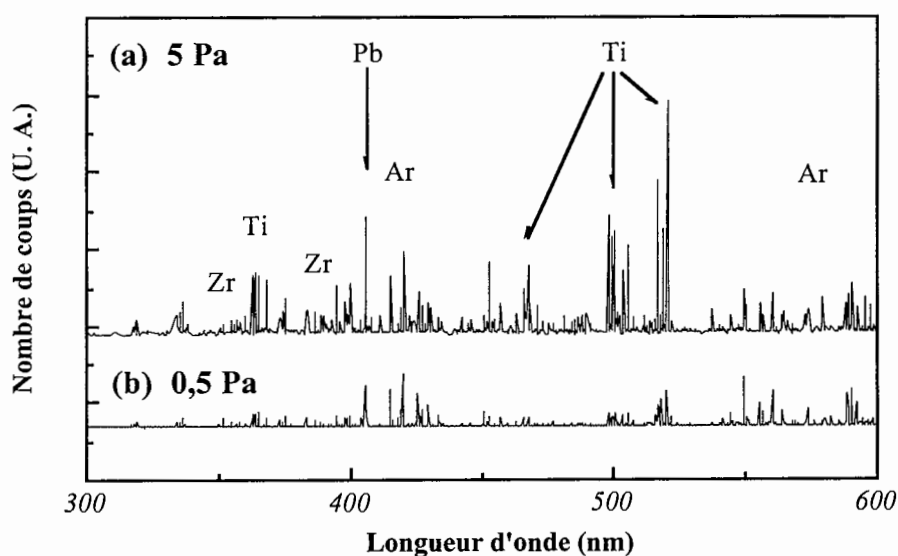
### 4.1 Identification des raies et mécanismes réactionnels

La première information que fournit l'analyse d'un spectre d'émission optique concerne l'identification des différentes espèces atomiques et moléculaires présentes dans le plasma. Tel que nous l'avons décrit dans le paragraphe précédent de nombreux paramètres interviennent sur les conditions de décharge. Afin de faciliter l'identification des raies d'émission de l'argon et des espèces métalliques, nous nous plaçons d'abord dans des conditions non oxydantes c'est-à-

dire dans une décharge en **argon pur**, ce qui nous permettra de sélectionner certaines raies caractéristiques. Par la suite, en intervenant sur la densité de puissance, le débit d'oxygène et d'argon, et la pression nous comparerons les spectres obtenus lorsque l'on bascule du **régime oxydé au régime métallique** dans un plasma **argon + oxygène**.

#### 4.1.1 Plasma d'argon

La figure 4-1 représente deux spectres obtenus en plasma d'argon à respectivement 0,5Pa et 5Pa en utilisant le détecteur multi-canaux CCD. (voir § techniques d'analyse). L'identification de toutes les raies émises en plasma d'argon (de 300 à 600 nm) fait l'objet de l'annexe 1.



**Figure 4-1:** Spectre d'émission optique obtenu en plasma d'argon pur à 0,5 Pa et 5 Pa.

(a) Conditions plasma: 5 Pa -  $1,65 \text{ W.cm}^{-2}$  - 5 cm - 200 sccm Ar

(b) Conditions plasma: 0,5 Pa -  $1,65 \text{ W.cm}^{-2}$  - 5 cm - 20 sccm Ar

#### a. Des neutres mais pas d'ions !

D'après la figure A-1 de l'annexe 1, toutes les espèces atomiques constituant la cible sont présentes dans le plasma et émettent un spectre dont les raies caractéristiques sont suffisamment intenses pour être analysées. De plus de nombreuses raies correspondantes à des atomes neutres d'argon excités sont présentes dans la gamme de longueur d'onde étudiée. Cependant, on remarquera que toutes les raies identifiées correspondent à des **espèces atomiques excitées dont aucune n'est ionisée**. Ce résultat a été confirmé en utilisant le

photomultiplicateur qui présente une meilleure résolution et permet d'obtenir une très bonne sensibilité moyennant des temps d'acquisition assez longs (*voir § techniques d'analyse*). Au premier abord, ce résultat peut paraître surprenant car généralement la densité des ions d'argon est relativement importante dans les décharges magnétrons, notamment près de la cathode où l'effet magnétron confine les électrons. En fait même si les espèces ioniques sont présentes dans la décharge, elles vont émettre des raies dont l'intensité sera très négligeable devant l'intensité correspondant aux espèces neutres, principalement pour deux raisons:

- ♦ la **densité ionique** reste négligeable devant la densité des neutres

$$n_{\text{Ar}^+} \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ (voir tableau 3-1)} \ll n_{\text{Ar}} \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ à } 0,5 \text{ Pa et } 300 \text{ K}$$

- ♦ les **énergies seuil d'excitation** des ions d'argon s'étalent entre 20 et 25 eV alors que celles correspondant aux atomes neutres sont de l'ordre de 15 eV. La probabilité d'excitation d'un atome neutre est donc plus grande que la probabilité d'excitation d'un ion. Rappelons cependant que les électrons secondaires émis par la cathode et accélérés dans la gaine ionique pourrait participer de façon importante à l'excitation directe des ions d'argon mais ceci reste difficile à vérifier.

Nous concluons donc, à la sensibilité de la technique utilisée, à l'absence d'espèces ioniques excitées dans le plasma.

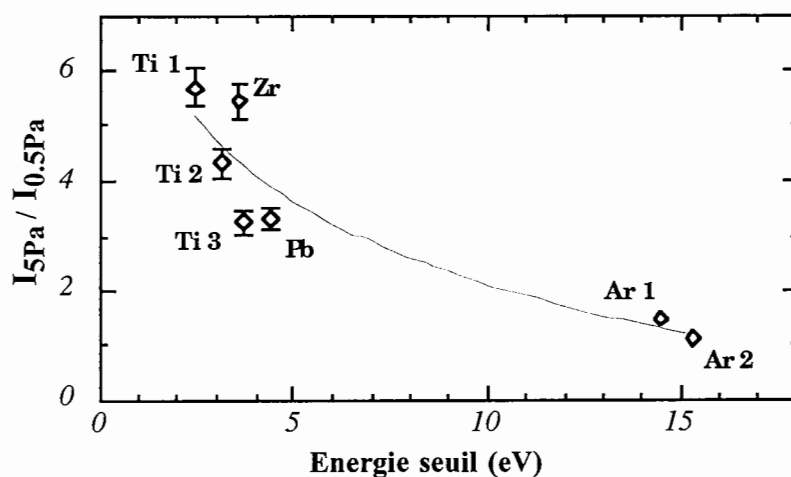
## b. Méthode d'identification des raies d'émission

La première difficulté rencontrée dans le travail d'identification des raies est qu'il existe toujours un risque de confondre une raie avec une autre raie très voisine. En effet, malgré le calibrage, il existe un petit décalage en longueur d'onde entre la valeur de la raie théorique et de la raie mesurée. Ce décalage varie surtout avec la longueur d'onde à laquelle est émise la raie et est indépendant de la nature de l'atome qui émet. Il en résulte une imprécision sur la mesure surtout lorsque deux raies de nature différente ont une longueur d'onde très proche. Afin de pallier ce problème nous proposons un "petit truc" qui permet de sélectionner les espèces atomiques en fonction de l'énergie seuil de l'état excité. Il s'agit de calculer le rapport des surfaces de raie entre deux pressions très différentes et de le représenter en fonction de l'énergie seuil d'excitation (*voir figure 4-2*). On remarque que les états radiatifs dont l'énergie d'excitation est très basse (Pb, Zr, Ti) ont un rapport  $I_{5\text{Pa}}/I_{0,5\text{Pa}}$  très élevé, alors que ce rapport reste quasiment constant lorsque l'énergie d'excitation est élevée (Ar). Cette méthode est surtout efficace **pour différencier les raies de zirconium et de titane parmi les nombreuses raies d'argon**. Dans la gamme de longueurs d'ondes étudiées le plomb présente un spectre ne comportant que quelques raies d'émission facilement identifiables. En outre,



cette méthode met en évidence le fait que la fonction de distribution en énergie des électrons est affectée par la variation de pression. Généralement, on s'attend à ce que la densité électronique augmente avec la pression car le nombre d'atomes d'argon y est plus important. De plus, les électrons ayant une plus grande probabilité de collision, ils perdent en moyenne plus d'énergie et ont tendance à se thermaliser. **En augmentant la pression, les atomes dont l'énergie d'excitation est la plus basse vont donc être préférentiellement excités.** A cela s'ajoute le fait que l'augmentation de la pression contribue certainement à accroître la densité des espèces pulvérisées. En ce qui concerne les raies d'argon, on peut penser que la contribution due à l'augmentation de la densité des atomes neutres d'argon est compensée par la thermalisation des électrons rapides.

Il faut néanmoins rester très prudent quant à ces interprétations car lorsque la pression varie dans un plasma, un grand nombre de paramètres est à prendre en compte et une explication simple peut facilement devenir simpliste et donc insatisfaisante.



**Figure 4-2:** Evolution du rapport des surfaces de raie entre 5 Pa et 0,5 Pa en fonction de l'énergie seuil de l'état excité.

Conditions expérimentales: 1,65 W.cm<sup>-2</sup> - 9 cm - 25 sccm Ar.

Elément	Ti 1	Ti 2	Zr	Ti 3	Pb	Ar 1	Ar 2
Raie (nm)	519,3	398,97	360,12	337,14	405,78	415,86	549,59
Energie seuil (eV)	2,41	3,13	3,59	3,72	4,38	14,53	15,33

**Tableau 4-1:** Données spectroscopiques relatives à la figure 4-2.

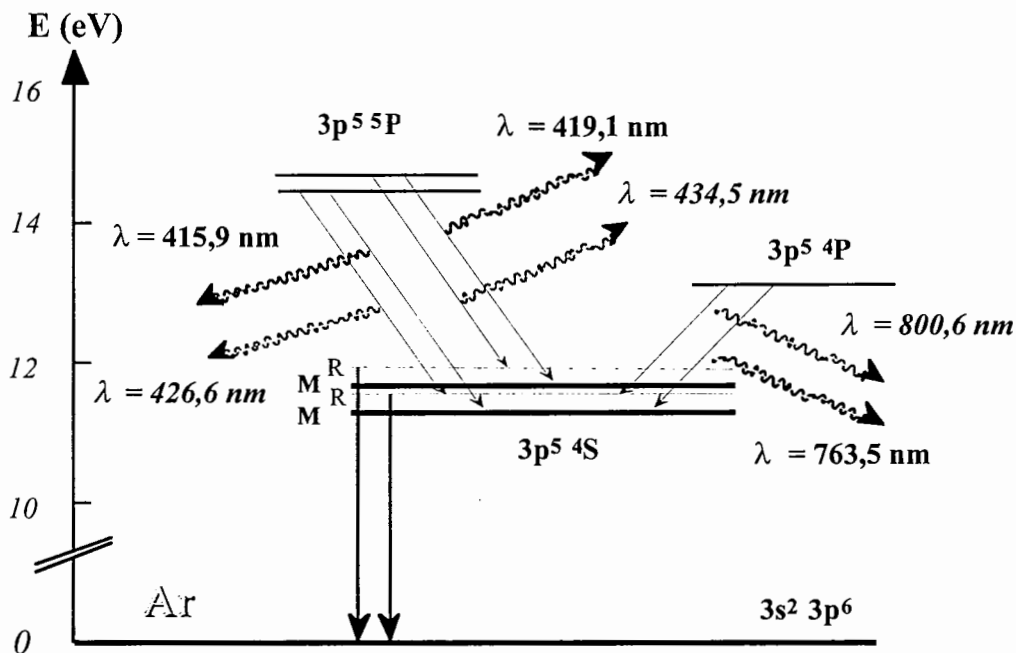
### c. Choix des raies d'émission

Pour chaque **atome métallique** (Pb, Zr et Ti), une raie représentative a été choisie. Celle-ci doit être suffisamment intense et ne pas présenter d'interférences avec d'autres raies. Toutes ces raies sont présentées dans le tableau 4-3.

Le suivi des raies émises par l'argon est également important et peut apporter quelques informations précieuses sur l'état du plasma. En premier lieu, les raies d'argon permettent d'avoir une **référence** pour suivre l'évolution des raies d'émission des espèces métalliques. Effectivement nous verrons par la suite que l'argon qui est un gaz rare n'est pas affecté par la transition Métal/Oxyde. De plus, le suivi de certaines raies d'argon permet d'étudier le rôle des **métastables** (atomes excités à longue durée de vie) qui peuvent apporter une contribution non négligeable à certains mécanismes réactionnels. Communément les métastables sont considérés comme le "relai de l'ionisation" et peuvent jouer un rôle important dans la dissociation des gaz réactifs [Etemadi]. De plus, ils représentent une réserve d'énergie qui dans certains cas peut influencer les conditions de dépôt. C'est pourquoi nous nous proposons de suivre plusieurs couples de raies d'argon dont les transitions respectives présentent les caractéristiques suivantes:

- ♦ le niveau de départ est le même état excité
- ♦ le niveau d'arrivée est soit un état excité **métastable (Mét)**, soit un niveau excité **résonant (R)** c'est-à-dire radiatif (voir figure 4-3).

Le principe est de comparer l'évolution du rapport de ces deux raies d'émission et d'en déduire ainsi une possible contribution des états excités **métastables**.



**Figure 4-3:** Diagramme énergétique de l'argon où sont représentés les raies d'émission étudiées.

### 4.1.2 Plasma d'argon et d'oxygène

Un plasma dont la phase gazeuse est un mélange d'argon et dans laquelle de l'oxygène est ajouté devient un plasma réactif. Cependant les propriétés de la dite décharge dépendent beaucoup de la quantité d'oxygène qui est introduite. Dans le cas de nos expériences, le débit d'argon est souvent très supérieur (débitmètre 200 sccm) à celui de l'oxygène (débitmètre 10 sccm). Or même si l'oxygène se trouve en quantité très minoritaire dans la phase gazeuse il modifie l'état de surface des parois du réacteur et de la cathode ce qui a pour effet d'affecter les caractéristiques du plasma et forcément celles du film mince déposé. Au début de ce travail de thèse, nous utilisions un débitmètre d'oxygène dont le calibrage était plus élevé (50 sccm) et que nous avons décidé de modifier, surtout pour deux raisons:

- ♦ les films minces de PZT étaient **surstœchiométriques en oxygène** quelques soient les conditions de dépôt. Il était donc très difficile, voir impossible, d'obtenir des films dont la composition permettait d'optimiser les propriétés ferroélectriques.

- ♦ le coût très élevé de **l'oxygène 18** implique, si possible, de trouver des conditions de dépôt qui minimisent la quantité d'oxygène introduite dans le réacteur, c'est-à-dire utilisant de **faibles débits d'oxygène** et si possible des **vitesse de dépôt relativement importantes**, et qui permettent en outre d'obtenir des films minces de PZT dont la composition est proche de la structure pérovskite (*voir § 1.1.2*).

#### a. Mécanismes réactionnels de l'oxygène

Par la suite, nous verrons qu'il est nécessaire d'introduire une certaine quantité d'oxygène pour modifier de façon notable le spectre d'émission optique obtenu en argon pur (*voir figure 4-13*). Ainsi lorsque l'on se place dans des conditions très oxydantes, on observe une diminution importante des raies métalliques et l'apparition de quelques raies d'émission correspondant à des transitions énergétiques de **l'oxygène atomique**. La production d'atomes d'oxygène excités peut provenir soit de **l'excitation directe**, soit de **l'excitation dissociative** par impact électronique:



Dans cette étude, nous avons choisi de suivre la raie **844,6 nm** ( $^3\text{P} \rightarrow ^3\text{S}$ ) et la raie **777,2 nm** ( $^5\text{P} \rightarrow ^5\text{S}$ ) (*voir figure 4-4*). Le spectre d'émission de ces deux raies est présenté sur la figure 4-4 et correspond à des conditions de décharge très oxydantes.

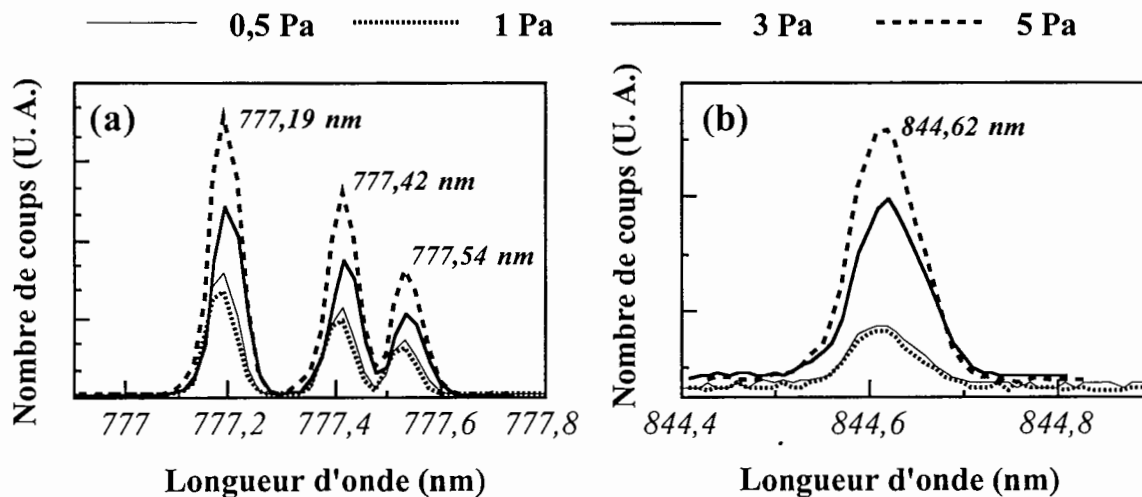


Figure 4-4: Spectres d'émission optique présentant le multiplet de la raie 777,4 nm (a) et la raie 844,6 nm (b) en fonction de la pression.

Conditions plasma:  $3,85 \text{ W.cm}^{-2}$  -  $5 \text{ cm}$  -  $\text{O}_2 / \text{Ar} = 10 / 120$

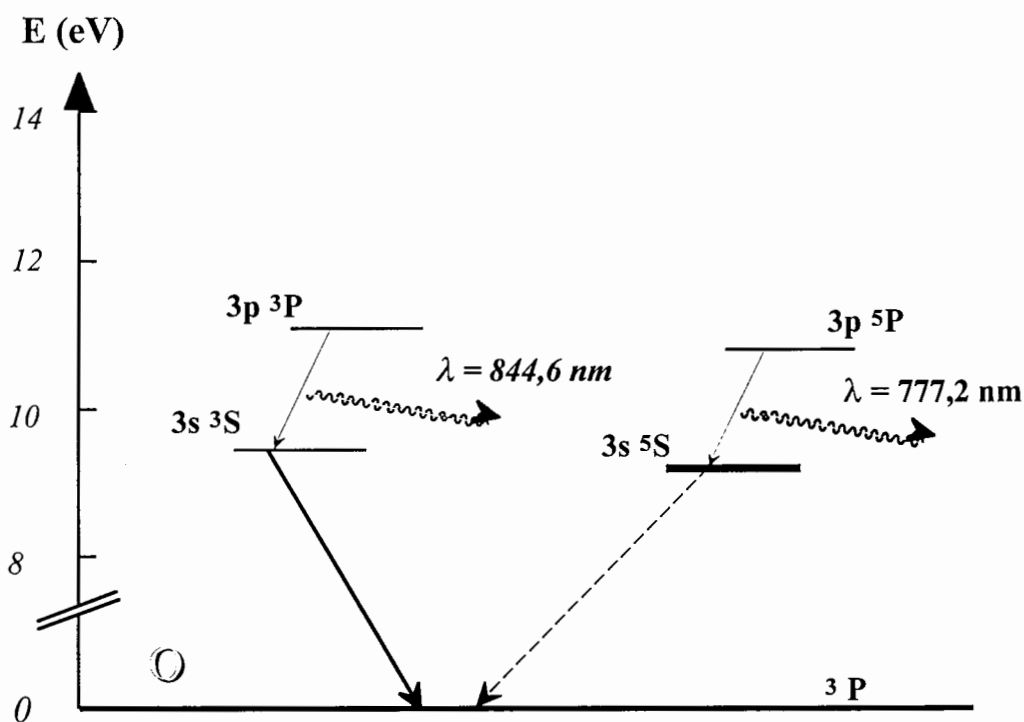


Figure 4-5: Diagramme énergétique de l'oxygène atomique où sont représentés les transitions des raies 777,2 nm et 844,6 nm. Le dépeuplement des niveaux excités  $\text{O } 3p(^3P)$  et  $\text{O } 3p(^5P)$  se fait essentiellement (99%) par désexcitation vers les niveaux respectifs  $\text{O } 3s(^3S)$  et  $\text{O } 3s(^5S)$ .

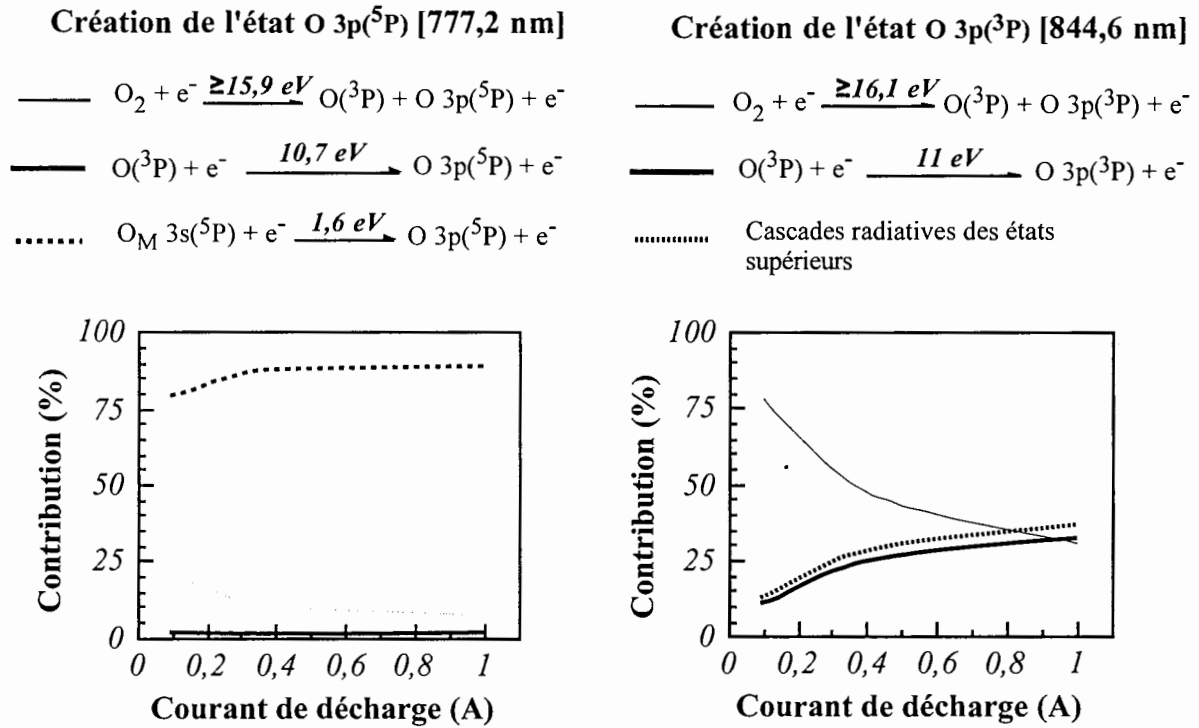
Ces deux raies d'émission caractéristiques de l'oxygène atomique sont très intéressantes à étudier simultanément car elles se distinguent sur deux points:

- ♦ étant donnée la forme des sections efficaces (*voir annexe 2*), il semblerait que la raie 844,6 nm soit émise par un état excité qui provienne principalement de **l'excitation directe** de l'oxygène atomique à l'état fondamental. En revanche, dans le cas de la raie 777,2 nm la contribution de **l'excitation dissociative** de O<sub>2</sub> devient de l'ordre de grandeur de l'excitation directe. Cette différence des mécanismes d'excitation pour la formation des états excités de l'oxygène atomique a été mise en évidence par Walkup *et al.* [Walkup] dans une décharge RF en utilisant la technique de fluorescence induite par laser à deux photons. Le plasma utilisé est amorcé à des pressions de l'ordre de 500 Pa et se caractérise par une densité électronique de l'ordre de 10<sup>10</sup> cm<sup>-3</sup> et une température électronique de 1 eV. Remarquons qu'ils ont toutefois observé que la voie dissociative pour la raie 844,6 nm ne peut être complètement négligée. Ce résultat a été confirmé pour des plasmas radio-fréquence à basse pression [Collart], c'est-à-dire dans des conditions plus proches des nôtres. Cependant dans une décharge magnétron telle que la nôtre la température électronique est certainement plus importante (*voir tableau 3-1*), ce qui peut affecter la contribution respective de ces deux mécanismes d'excitation. Ainsi tout récemment, Trennepohl *et al.* [Trennepohl] montrent, dans une décharge DC magnétron, que l'excitation dissociative a une contribution plus importante que l'excitation directe pour la création d'états excités [O 3p(<sup>3</sup>P)] (raie 844,6 nm).

Cependant, à notre connaissance la contribution respective de ces deux processus d'excitation (directe et dissociative) sur l'émission des raies 777,2 nm et 844,6 nm n'a pas été mis en évidence dans des décharges magnétron RF.

- ♦ La raie 844,6 nm résulte de la transition énergétique d'un état excité de l'oxygène atomique [O 3p(<sup>3</sup>P)] vers un état excité **radiatif**, c'est-à-dire dont la durée de vie est très courte (typiquement de l'ordre de 10<sup>-8</sup> sec). En revanche l'émission de la raie 777,2 nm provient d'une transition entre un état excité de l'oxygène atomique [O 3p(<sup>5</sup>P)] et un état excité **métastable** (*voir figure 4-5*). Or il semblerait [Trennepohl] que la création d'états excités O3p(<sup>5</sup>P) puisse provenir en partie de la *ré-excitation* de cet état métastable [O 3s(<sup>5</sup>S)] par collision électronique (*voir figure 4-6*). La question se pose de savoir si ce même mécanisme peut être mis en évidence expérimentalement par spectroscopie optique d'émission dans le type de décharge que nous utilisons.

La contribution des différents mécanismes réactionnels susceptibles d'intervenir dans l'émission des raies 777,2 nm et 844,6 nm est représentée sur la figure suivante:



**Figure 4-6:** Principales contributions (en pourcentage) à la création des niveaux radiatifs O3p(<sup>5</sup>P) et O3p(<sup>3</sup>P) [Trennepohl].

Bien que ces hypothèses soient appliquées pour une étude dans une décharge magnétron en mode DC, elles peuvent être utilisées en première approximation. Ainsi, à l'état stationnaire, les équations bilan de la population des niveaux excités O 3p(<sup>5</sup>P) et O 3p(<sup>3</sup>P) s'écrivent (voir relation (2-1)):

**O 3p(<sup>5</sup>P)**

$$\frac{dn_{5P}}{dt} = n_e n_{O_2} k_e^{diss,5P} + n_e n_{Mét} k_e^{exc,Mét} - n_{5P} A_{5P,Mét} = 0 \quad (4-3)$$

**O 3p(<sup>3</sup>P)**

$$\frac{dn_{3P}}{dt} = n_e n_{O_2} k_e^{diss,3P} + n_e n_O k_e^{dir,O} + \sum_i A_{ij} n_j - n_{3P} A_{3P,Mét} = 0 \quad (4-4)$$

où  $n_{5P}$  et  $n_{3P}$  sont respectivement les densités d'atomes dans les états excités O3p(<sup>5</sup>P) et O3p(<sup>3</sup>P),  $n_{Mét}$  est la densité d'atomes dans l'état métastable O<sub>M</sub>3s(<sup>5</sup>P),  $n_O$  et  $n_{O_2}$  sont respectivement les densités d'atomes et de molécules d'oxygène dans l'état fondamental et  $n_e$

est la densité électronique.  $A_{ij}$  sont les coefficients d'Einstein pour la transition de  $i$  vers  $j$  et  $k_e^X$  est le coefficient d'excitation par impact électronique associé aux différents processus réactionnels.

De même, il est possible d'écrire l'équation bilan du niveau excité Ar ( $^2p_1$ ) de l'argon qui va se dépeupler essentiellement par voie radiative ( $^2p_1 \rightarrow ^1s_2$ ) en émettant la **raie 750,4 nm**. Cette raie est couramment utilisée par de nombreux auteurs pour la technique d'actinométrie [Coburn2] car elle répond à certains critères pour que l'utilisation d'une telle technique soit valide. Les deux critères qui nous intéressent dans le cadre de cette étude sont les suivants:

- ♦ le niveau excité Ar\* est peuplé principalement par collisions électroniques à partir du niveau fondamental (processus direct)
- ♦ le dépeuplement de ce niveau excité se fait principalement par désexcitation radiative, sans qu'il y ait réabsorption de la lumière émise.

La raie 750,4 nm vérifiant ces hypothèses, l'équation bilan du niveau excité Ar ( $^2p_1$ ) s'écrit:

$$\frac{dn_{2p}}{dt} = n_e n_{Ar} k_e^{2p} - n_{2p} A_{750} = 0 \quad (4-5)$$

où  $n_{2p}$  et  $n_{Ar}$  sont respectivement les densités d'atomes dans les états excités Ar ( $^2p_1$ ) et fondamental.

D'après l'équation (2-6) (voir § techniques d'analyse), nous en déduisons les intensités d'émission qui sont données par les relations suivantes:

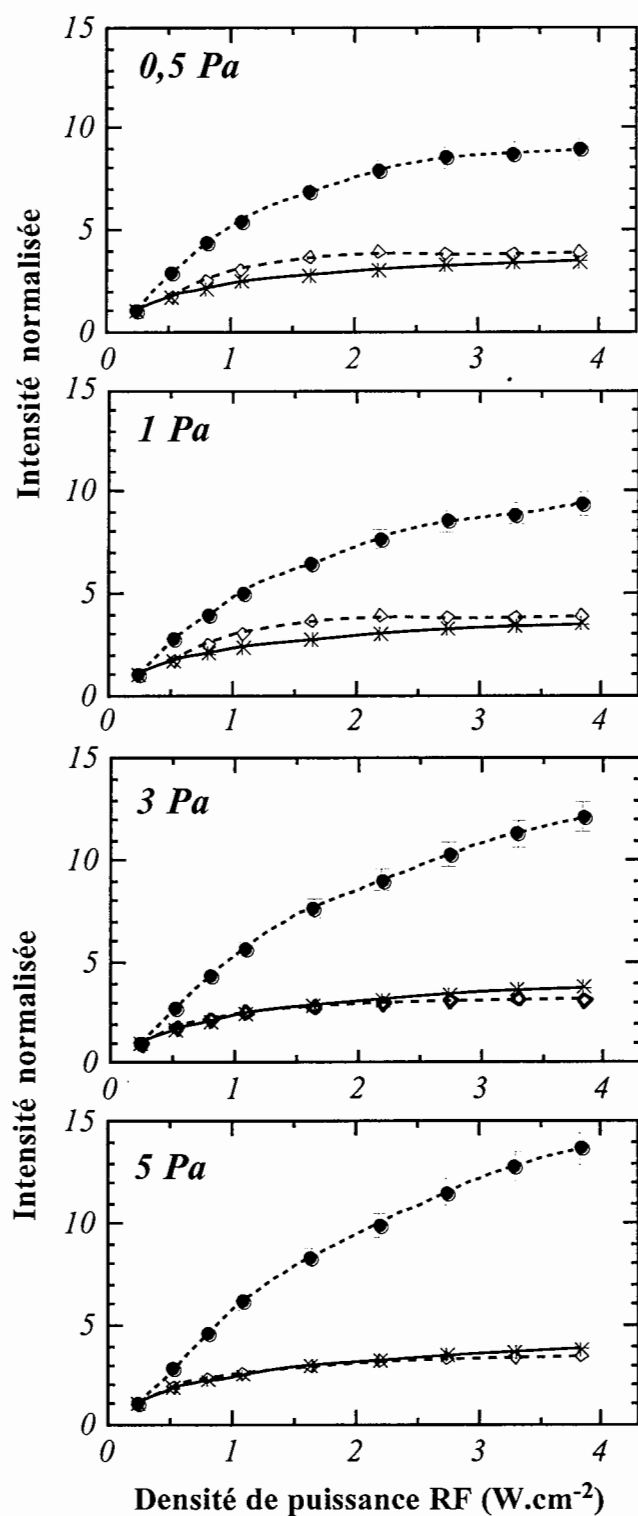
$$I_{777} = g(\lambda_{777}) n_e \left[ n_{O_2} k_e^{diss,5P} + n_{Mét} k_e^{dir,Mét} \right] \quad (4-6)$$

$$I_{844} = g(\lambda_{844}) \left[ n_e n_{O_2} k_e^{diss,3P} + n_e n_{O} k_e^{dir,3P} + \sum_i A_{ij} n_j \right] \quad (4-7)$$

$$I_{750} = g(\lambda_{750}) n_e n_{Ar} k_e^{dir,Ar} \quad (4-8)$$

Remarquons qu'en supposant que le nombre d'atomes d'argon dans l'état fondamental demeure à peu près constant avec la puissance RF, la variation de  $I_{750}$  en fonction de la puissance RF résulte essentiellement de la variation de la densité électronique et/ou de la fonction de distribution en énergie des électrons.

\* Ar (750)      ● O (777)      ◇ O (844)



**Figure 4-7:** Evolution de l'intensité normalisée des raies d'émission Ar I 750,4 nm, O I 777,2 nm et O I 844,6 nm en fonction de la densité de puissance RF pour différentes pressions.

Conditions plasma: Pression -  $P_{RF}$  - 5 cm -  $O_2 / Ar = 10/120$



Sur la figure 4-7, nous avons représenté les intensités de ces trois raies d'émission en fonction de la puissance RF pour différentes pressions. Nous nous sommes volontairement placé dans des conditions très oxydantes afin d'éviter la contribution de la consommation de l'oxygène par les surfaces du réacteur (voir figure 4-15).

Tout d'abord, cette figure montre que les raies O I 844,6 nm et Ar I 750,4 nm évoluent de façon très similaires lorsque la puissance RF augmente, notamment lorsque la pression devient importante. En fait, lorsque la puissance RF augmente nous verrons par la suite que la densité électronique devient de plus en plus importante, de même que la probabilité de dissociation des molécules d'oxygène présentes dans l'enceinte. On s'attend donc à ce que la densité d'atomes neutres d'oxygène augmente avec la puissance RF. Si le processus dominant dans l'émission de la raie O I 844,6 nm était l'excitation directe, il devrait être possible de différencier la raie O I 844,6 nm de la raie Ar I 750,4 nm, ce qui n'est pas le cas puisque  $\frac{I_{844}}{I_{750}}(P_{RF}) \approx \text{constant}$ . De la même façon il est possible de négliger la contribution des cascades radiatives des niveaux supérieurs.

De ce raisonnement, nous en déduisons que l'émission de la raie O I 844,6 nm est essentiellement due à la contribution de l'excitation dissociative de la molécule d'oxygène dans son état fondamental.

L'intensité de la raie O I 844,6 nm donnée par l'équation (4-7) peut donc être réécrite et simplifiée de la façon suivante:

$$I_{844} \propto n_e n_{O_2} k_e^{3P} \quad (4-9)$$

Ainsi la mesure de l'intensité de la raie O I 844,6 nm permet d'obtenir des informations d'un point de vue qualitatif sur la densité de molécules d'oxygène présentes dans le réacteur.

Ensuite, ces courbes montrent que, lorsque la puissance RF augmente, la raie d'émission O I 777,2 nm se distingue très nettement des raies O I 844,6 nm et Ar I 750,4 nm et ceci d'autant plus que la pression est importante.

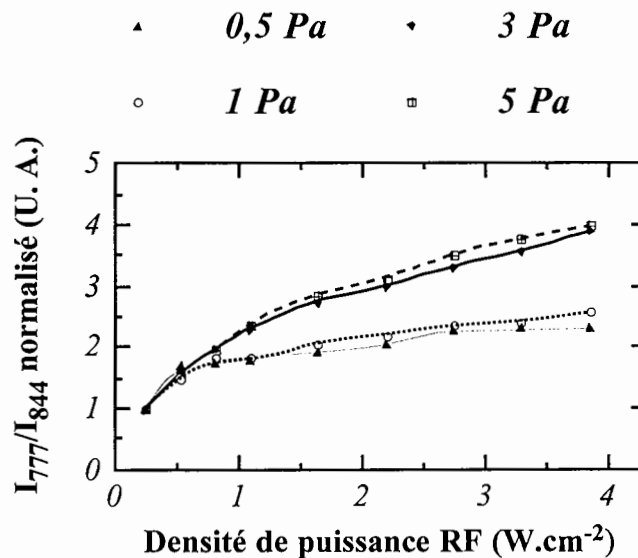
Cette large différence est attribuée à la contribution des états métastables [O3s(<sup>5</sup>S)] de l'oxygène atomique qui sont *ré-excités* par des électrons lents.

Rappelons que l'intensité de la raie d'émission O I 777,2 nm est donnée par la relation (4-6). Le premier terme est comparable à l'expression de l'intensité de la raie O I 844,6 nm

dont nous venons de montrer qu'elle dépend essentiellement de l'excitation dissociative de l'oxygène moléculaire. Si l'on considère que les coefficients  $k_e^{3P}$  et  $k_e^{5P}$  évoluent de façon similaire en fonction de la puissance RF, ce qui est vraisemblablement très raisonnable, le rapport  $I_{777}/I_{844}$  peut être écrit de la façon suivante:

$$\frac{I_{777}}{I_{844}} \propto \left( \frac{n_{\text{Mét}}}{n_{\text{O}_2}} \right) \left[ \frac{k_e^{\text{dir,Mét}}}{k_e^{3P}} \right] \quad (4-10)$$

La figure 4-8 représente les variations de  $I_{777}/I_{844}$  mesurées expérimentalement en fonction de la puissance RF pour différentes pressions.



**Figure 4-8:** Evolution du rapport  $I_{777}/I_{844}$  normalisé en fonction de la densité de puissance RF pour différentes pressions.

Conditions plasma - Pression -  $P_{\text{RF}} - 5 \text{ cm} - \text{O}_2 / \text{Ar} = 10/120$

Sur la figure ci-dessus nous pouvons constater que la contribution due à la ré-excitation des métastables augmente à mesure que la pression augmente, ce qui peut être la conséquence de plusieurs facteurs.

♦ Le terme entre crochets exprime un rapport entre deux coefficients d'excitation qui correspondent à des énergies seuil très différentes (voir relation (4-10)). Effectivement, l'excitation d'un atome d'oxygène dans l'état métastable  $\text{O}_M 3s(^5P)$  et l'excitation dissociative d'une molécule d'oxygène sont associées respectivement à des énergies seuil de 1,6 eV et

d'environ 16 eV (voir figure 4-6). Or, lorsque la pression augmente, la fdee a tendance à se thermaliser (voir § 4.1.1 (b)), favorisant ainsi la ré-excitation des métastables (électrons lents) présents dans la décharge au détriment de l'excitation dissociative (électrons rapides), ce qui a pour effet d'augmenter le terme entre crochets.

♦ L'augmentation du terme entre parenthèses signifie que la proportion relative d'atomes d'oxygène métastables par rapport au nombre total de molécules d'oxygène devient plus importante à mesure que la pression augmente. Or, ce rapport peut être déduit en écrivant l'équation de bilan des métastables d'oxygène dont les mécanismes de création et de perte sont énumérés dans le tableau 4-2:

Mécanismes de création ou de perte de $O_M 3s(^5P)$	Coefficient associé
$O_2 + e^- \rightarrow O + O_M + e^-$	$k_e^{diss,Mét}$ coeff. d'excitation dissociative par les $e^-$ rapides
$O(^3P) + e^- \rightarrow O_M + e^-$	$k_e^{dir,Mét}$ coeff. d'excitation directe par les $e^-$ rapides
$O3p(^5P) \rightarrow O_M + h\nu_{jM}$	$A_{jM}$ probabilité de transition pour les cascades radiatives
$O_M + e^- \rightarrow O3p(^5P) + e^-$	$k_e^{dir,Mét}$ coeff. de destruction par les $e^-$ lents (ré-excitation)
$O_M + \text{parois} \rightarrow 1/2 O_2$	$K_p = D_{Mét}/\Lambda^2$ fréquence de diffusion et perte sur les parois

**Tableau 4-2:** Réactions de production et de destruction de l'oxygène métastable.

D'après ce qui a été dit précédemment, la réaction d'excitation directe par les électrons rapides est négligeable et, à l'état stationnaire, l'équation de conservation de  $[O_M]$  s'écrit sous la forme:

$$\frac{n_{Mét}}{n_{O_2}} \propto \left( \frac{D_{Mét}}{\Lambda^2} \right)^{-1} \quad (4-11)$$

où  $D_{Mét}$  désigne le coefficient de diffusion simple des atomes d'oxygène métastables et  $\Lambda$  la longueur caractéristique de diffusion dans le réacteur qui dépend de la géométrie du réacteur et de la probabilité de perte aux parois [Chantry] (voir annexe 3).

Lorsque la pression augmente le coefficient de diffusion diminue car le gradient de densité devient moins abrupte. Si l'on considère que  $\Lambda$  demeure constant dans notre gamme de pressions (0,5 Pa - 5 Pa), la fréquence de diffusion vers les parois  $K_p$  est donc d'autant moins importante que la pression est élevée. D'après la relation (4-11), le rapport  $n_{Mét}/n_{O_2}$  a donc tendance à augmenter lorsque la pression devient plus importante de même que le terme  $I_{777}/I_{844}$ .

Finalement, l'augmentation du rapport  $I_{777}/I_{844}$  avec la pression peut être expliquée par un effet de thermalisation de la population électronique du plasma et/ou par un phénomène de diffusion des métastables vers les parois du réacteur.

### **b. Y-a-t-il des oxydes métalliques présents dans le plasma ?**

La réponse mérite d'être posée car si on se réfère aux résultats expérimentaux de Coburn [Coburn], présentés dans le chapitre précédent, la présence d'oxydes métalliques dans le plasma devrait être très probable, notamment pour les espèces dont l'énergie de liaison est grande; ce qui est le cas de  $TiO_2$  et  $ZrO_2$ . La question demeure toujours la suivante: l'oxygène présent dans la cible (déjà présent dans une cible céramique ou apporté par la phase gazeuse dans le cas d'une cible métallique) est-il directement pulvérisé sous forme atomique ou est-il transféré vers les parois et le substrat par l'intermédiaire d'oxydes métalliques ? Cette question est illustrée sur la figure 3-9 du chapitre 3 où il est montré très schématiquement que la pulvérisation de telle ou telle espèce dépend fortement de l'énergie à laquelle elle est liée à la cible. Toujours dans le chapitre 3, les tableaux 3-3 et 3-4 montrent que toutes ces énergies de liaison sont du même ordre de grandeur, ce qui pourrait signifier que la probabilité d'arracher un oxyde est à peu près équivalente à celle d'arracher un atome d'oxygène. Le dosage de l'oxygène dans le film mince ne permet pas de trancher sur ce point car on ne peut toujours pas dire sous quelle forme est incorporé l'oxygène. En revanche, l'observation du plasma par spectroscopie optique d'émission devrait permettre d'apporter quelques éléments de réponse à cette question. En fait, **aucun oxyde métallique n'a clairement été identifié**. Pourtant toutes les précautions nécessaires ont été prises:

- ♦ identification de raies d'oxydes métalliques ( $PbO$ ,  $ZrO_2$  et  $TiO_2$ ) les plus susceptibles d'être présentes dans le plasma,
- ♦ repérage de certaines d'entre elles qui n'interfèrent avec aucune autre raie ( $Ar^*$ ,  $Ar^{+*}$ ,  $Pb^*$ ,  $Zr^*$ ,  $Ti^*$ ,  $O^*$ ,  $O_2^*$  et  $O^{+*}$ ),
- ♦ temps d'acquisition très longs, jusqu'à 1 minute par pas de 0,01 nm,
- ♦ observation dans différents états du plasma, très oxydantes jusqu'à très métalliques.

Faut-il en conclure qu'il n'existe pas d'espèces oxydées dans de tels plasmas ? La tentation est grande, d'autant plus que le monochromateur utilisé dans cette étude permet d'obtenir une très bonne résolution ainsi qu'une grande sensibilité (voir § 2.2.2). En fait, il semblerait que la présence ou l'absence d'oxydes métalliques pulvérisés au niveau de la cible dépendent de la nature de cette dernière. Effectivement, tout récemment des mesures de spectroscopie optique d'émission [Minea] ont mis en évidence la présence de radicaux oxydés

dans un bâti de pulvérisation cathodique magnétron comprenant une **cible céramique** composée d'un mélange de BN et SiO<sub>2</sub> dans lequel est introduit un gaz rare. Il est montré que le radical détecté (SiO) est pulvérisé de la cible sous forme moléculaire dans des proportions cependant très faibles. De plus, il semblerait que la proportion relative d'espèces radicalaires par rapport aux espèces atomiques devienne plus importante lorsque l'énergie des ions qui arrivent sur la cible augmente. Ainsi il faut des énergies supérieures à 100 keV pour pulvériser majoritairement des radicaux.

Dans nos conditions expérimentales (où la tension d'autopolarisation ne descend pas en-dessous de -200 V), nous concluons à **l'absence de toute forme de radical oxydé**. La pulvérisation au niveau de la cible se fait essentiellement sous forme atomique.

### c. Mécanismes réactionnels des espèces métalliques et de l'argon

En pulvérisation cathodique DC ou RF, l'excitation des espèces métalliques pulvérisées de la cible se fait selon un **processus en deux étapes** [Trennepohl], [Ayuavives]:

1. Les espèces métalliques (M: Pb, Zr, Ti) sont éjectées de la cible par les ions qui sont accélérés par la différence de potentiel créée dans la gaine cathodique (*voir figure 3-3*):

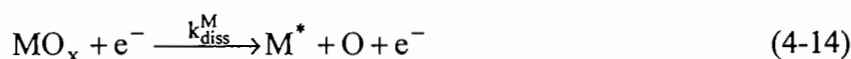


équation dans laquelle nous avons mis entre parenthèses les espèces dont la pulvérisation demeure incertaine. Remarquons que si la gaine est non collisionnelle, ce qui est le cas des plasmas basses pressions que nous utilisons, nous pouvons considérer que les ions arrivent sur la cathode avec une même énergie  $eV_{DC}$ .

2. Les espèces pulvérisées sont ensuite excitées, soit par les électrons secondaires qui sont émis par la cathode et accélérés vers le plasma, soit par des électrons "chauffés" par le champ RF existant dans le plasma. Sont alors formées des espèces métalliques dans des états excités qui peuvent provenir soit de **l'excitation directe d'atomes métalliques**:



soit de **l'excitation dissociative d'oxydes métalliques**:



Les niveaux excités se dépeuplent alors principalement par désexcitation radiative en émettant des photons de fréquence  $\nu_M$ :

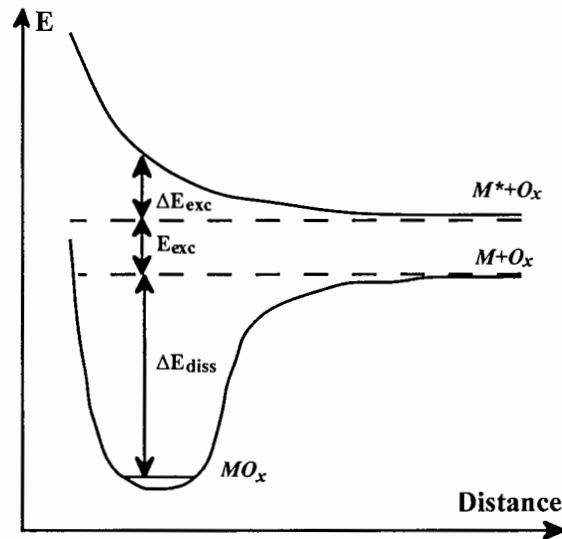


D'après la relation (2-6) (voir § 2.2.3), l'intensité des raies d'émission s'écrit:

$$I_{M^*} = g(\lambda_M)n_e \left[ n_{M_{pulv}} k_e^{dir,M} + n_{MO_x,pulv} k_e^{diss,M} \right] \quad (4-16)$$

Dans les équations (4-13), (4-14) et (4-16),  $k_e^{dir,M}$  et  $k_e^{diss,M}$  sont respectivement les coefficients d'excitation directe et dissociative par impact électronique,  $n_e$  est la densité électronique,  $n_{X_{pulv}}$  est la densité d'espèces X pulvérisées et  $g(\lambda_M)$  est une fonction qui inclut la réponse spectrale du réseau et du détecteur ainsi que certaines données relatives à la raie émise (voir § techniques d'analyse).

Dans ce qui suit, nous considérerons que la contribution due à l'excitation dissociative d'oxydes métalliques reste négligeable. D'abord parce que la présence d'oxydes métalliques au sein du plasma n'a pas été vérifiée et ensuite parce que les électrons pouvant participer à la réaction (4-14) doivent avoir une énergie très importante; ce qui réduit d'autant plus la probabilité que cette réaction est lieu (voir figure 4-9).



**Figure 4-9:** Diagramme d'énergie correspondant à l'excitation dissociative des espèces  $MO_x$ . On en déduit l'énergie nécessaire à un électron pour induire une telle réaction:  $\Delta E_{diss} + E_{exc} + \Delta E_{exc}$ .

En nous référant à deux articles [Dony1,2] parus récemment sur l'utilisation des diagnostics optiques dans les décharges magnétron en mode RF, à pression donnée, il est possible d'écrire la relation suivante:

$$I_{M^*} \propto n_e^2 S_{at/ion} \quad (4-17)$$

où il est supposé que les charges positives présentes dans le plasma sont principalement des ions d'argon, ce qui permet de poser que  $n_i \approx n_e$ .  $S_{at/ion}$  est le rendement de pulvérisation dont l'expression est donnée par la relation (3-29) qui montre que ce coefficient est proportionnel à l'énergie incidente des ions, c'est-à-dire  $eV_{DC}$ .

L'équation (4-17) peut donc être remplacée par la relation suivante:

$$I_{M^*} \propto V_{DC} n_e^2 \quad (4-18)$$

Remarquons que dans une décharge magnétron en mode DC l'intensité des raies métalliques est directement proportionnelle au carré du courant de décharge [Trennepohl].

En ce qui concerne l'argon, les raies choisies correspondent à des niveaux principalement peuplés par excitation directe de l'argon dans son état fondamental et dépeuplés par désexcitation radiative. L'intensité des raies mesurées par le système optique est donc donnée par:

$$I_{Ar^*} = g(\lambda_{Ar}) n_e n_{Ar} k_e^{dir,Ar} \quad (4-19)$$

qui peut être simplifiée par la relation suivante:

$$I_{Ar^*} \propto p n_e k_e^{dir,Ar} \quad (4-20)$$

où  $p$  est la pression et est donnée par la relation  $p = n_{Ar} k_B T$ .

Remarquons tout de même que les simplifications apportées par M. F. Dony *et al.* [Dony1] ne prennent pas en compte le fait qu'une variation de la fonction de distribution en énergie des électrons puisse affecter le signal d'émission par l'intermédiaire du coefficient d'excitation directe (*voir relation (2-4)*).

Le tableau 4-3 ci-dessous présente les caractéristiques des raies d'émission des espèces métalliques, de l'argon et de l'oxygène qui ont été sélectionnées et dont nous étudierons, par la suite, l'évolution en fonction de différents paramètres expérimentaux.

Espèces	Longueur d'onde (nm)	Temps de vie radiatif (ns)	Seuil d'excitation (eV)
Zr	386,39	?	3,27
Ti	399,86	26	3,15
Pb	405,78	11	4,38
Ar	415,86	714	14,53
Ar	426,63	3205	14,53
Ar	419,10	1852	14,66
Ar	434,52	3225	14,66
Ar	763,51	41	13,17
Ar	800,62	204	13,17
Ar	750,39	22	13,48
O	777,19	35	10,74
O	844,62	11,1	10,98

**Tableau 4-3:** Transitions, temps de vie radiatif et seuils d'excitation des espèces atomiques excitées étudiées dans la thèse [Wiese].

En conclusion, cette première partie du chapitre 4 nous a permis d'identifier les espèces présentes dans le plasma Ar et Ar/O<sub>2</sub>, à savoir essentiellement des espèces neutres atomiques. A la sensibilité de la technique utilisée, nous concluons donc à l'absence d'espèces ioniques excitées et à l'absence de toute forme de radical oxydé, ce qui nous amène à penser que la pulvérisation au niveau de la cible se fait essentiellement sous forme atomique.

Par ailleurs, une étude comparative de l'évolution des raies Ar I 750,4 nm, O I 777,2 nm et O I 844,6 nm en fonction de la densité de puissance RF, dans des conditions très oxydantes, montre que l'émission de la raie O I 844,6 nm est essentiellement dûe à la contribution de l'excitation dissociative de la molécule d'oxygène dans son état fondamental alors que pour la raie O I 777,2 nm vient en plus s'ajouter la contribution des états métastables [O3s(<sup>5</sup>S)] de l'oxygène atomique qui sont *ré-excités* par des électrons lents.

Enfin, nous montrons que l'étude des raies d'émission des espèces métalliques permet de rendre compte des variations de la densité électronique.



## 4.2 L'étude du plasma en argon pur

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats d'une étude paramétrique en fonction de la densité de puissance RF et de la pression en plasma d'argon pur. Cette étude a été effectuée après une longue période de pulvérisation (quelques heures) sans introduction d'oxygène dans le réacteur. Même si le dépôt de couches minces de PZT implique l'introduction d'oxygène dans le réacteur, l'étude du plasma en argon pur permet de tirer quelques informations sur l'évolution de la densité électronique en se servant des relations (4-18) et (4-20) du paragraphe précédent.

### 4.2.1 Influence de la densité de puissance RF

L'effet de la densité de puissance RF sur l'intensité des raies d'émission de l'argon (Ar I 415,86 nm), des atomes métalliques (Pb, Zr et Ti) et de la tension d'autopolarisation est montré sur la figure 4-10. Toutes les courbes sont ajustées par des fonctions de la forme:

$$I_{M^*} = k_1 P_{RF}^\gamma \quad I_{Ar^*} = k_2 P_{RF}^\alpha \quad V_{DC} = k_3 P_{RF}^\beta \quad (4-21)$$

#### a. Sur la tension d'autopolarisation $V_{DC}$

Quelle que soit la pression, l'augmentation de la densité de puissance RF se traduit par une augmentation de la tension d'autopolarisation avec une valeur moyenne du coefficient  $\beta$  proche de 0,65.

Dans une décharge RF, la gaine étant essentiellement de nature capacitive en raison de la nullité du courant ionique sur la cible, la tension d'autopolarisation peut s'exprimer d'après la relation suivante [Roosmalen]:

$$V_{DC} = \frac{1,4}{\omega C_g} I_{RF} \quad (4-22)$$

où  $C_g$  est la valeur de la capacité de la gaine et  $I_{RF}$  le courant RF.

D'autre part, en supposant le plasma résistif ( $R_p$ ), ce qui peut se justifier par la prédominance de la dissipation de la puissance dans le plasma, alors  $I_{RF}$  peut s'exprimer en fonction de la puissance RF par la relation suivante:

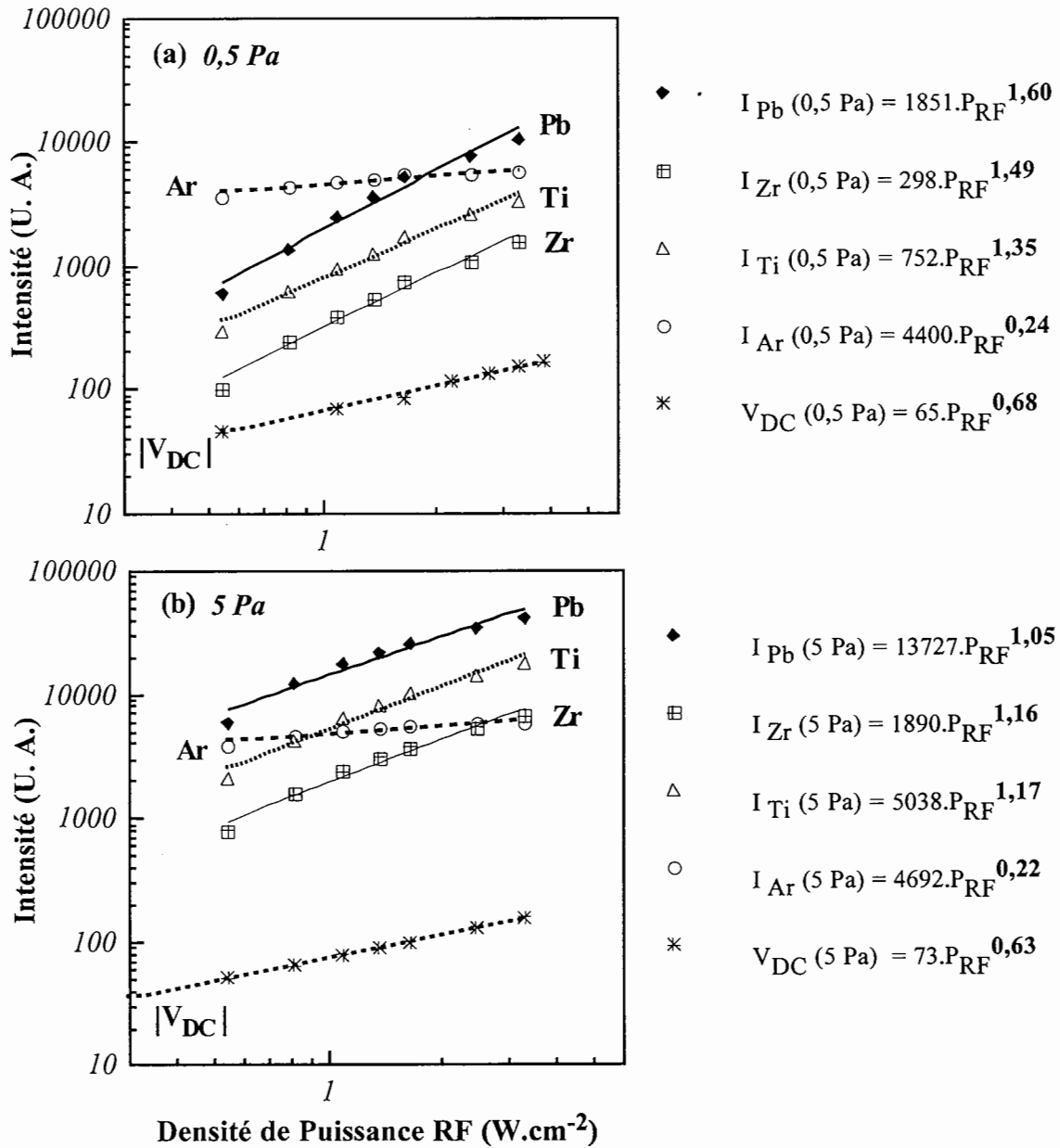
$$I_{RF} = \left( \frac{P_{RF}}{R_p} \right)^{0,5} \quad (4-23)$$

soit:

$$V_{DC} = \left( \frac{1,4}{\omega C_g} \right) \times \left( \frac{P_{RF}}{R_p} \right)^{0,5} \quad (4-24)$$

Lorsque la puissance RF augmente  $R_p$  a tendance à diminuer. En revanche,  $C_g$  peut être considéré comme invariant car essentiellement influencé par le rapport des surfaces de la cible et de la surface des parois du réacteur.

La relation (4-24) permet donc d'interpréter le comportement en  $P_{RF}^{0,65}$  observé dans nos mesures de tension d'autopolarisation.



**Figure 4-10:** Evolution de la tension d'autopolarisation et de l'intensité des raies d'émission Ar I 415,9 nm, Pb I 405,8 nm, Zr I 386,4 nm et Ti I 399,9 nm avec la densité de puissance RF à 0,5 Pa (a) et 5 Pa (b).

Conditions plasma: Pression -  $P_{RF}$  - 9 cm - 25 sccm (0,5 Pa) < débit Ar < 150 sccm (5 Pa)

## b. Sur l'évolution des raies d'émission

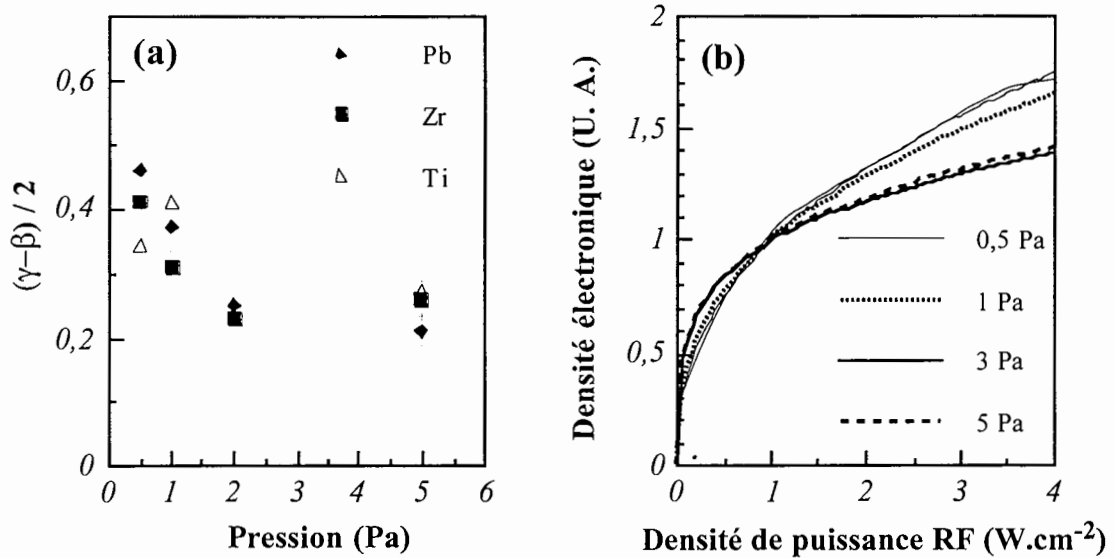
Alors que l'intensité des raies métalliques (Pb, Zr et Ti) semble très sensible aux variations de la densité de puissance RF, la raie d'argon augmente de façon nettement moins marquée. En fait, cette dernière est dépendante de la densité électronique selon une loi linéaire (voir relation (4-20)) alors que les raies métalliques évoluent selon une loi parabolique (voir relation (4-18)). Remarquons que l'évolution des raies métalliques (Pb, Zr et Ti) est assez similaire, et les coefficients  $\gamma$  déduits des courbes ajustées ont des valeurs assez proches pour une pression donnée. Cependant les coefficients  $\gamma$  diminuent lorsque la pression augmente, ce qui n'est pas le cas des coefficients associés à la raie d'argon et à la tension d'autopolarisation. En fait, cet effet peut être expliqué par un changement de comportement de la densité électronique en fonction de la pression. Toutefois remarquons que toutes les raies métalliques deviennent plus intenses lorsque l'on passe de 0,5 Pa à 5 Pa hormis la raie d'émission de l'argon qui reste à peu près constante. Ceci a été expliqué précédemment au § 4.1.1.

### 4.2.2 Calcul de la densité électronique

Si l'on considère que, dans la gamme de densité de puissance RF étudiée, la fonction de distribution en énergie des électrons ne varie pas beaucoup pour une pression donnée [Dony1], l'intensité des raies métalliques est donnée par la relation (4-18). D'après les relations (4-21), il nous est possible d'en déduire une expression de la densité électronique qui est telle que:

$$n_e \propto P_{RF}^{\frac{\gamma-\beta}{2}} \quad (4-25)$$

Les coefficients  $(\gamma-\beta)/2$  ont été calculés pour chacune des raies métalliques et donnent des résultats légèrement différents qui sont néanmoins compris dans les barres d'erreur (voir figure 4-11 (a)). Pour en déduire les variations de la densité électronique en fonction de la densité de puissance RF nous avons donc calculé une valeur moyenne des coefficients obtenus avec les différentes raies métalliques. Les courbes déduites de la relation (4-25) sont représentées sur la figure 4-11 (b). Elles montrent clairement que la densité électronique augmente avec la densité de puissance RF ce qui traduit un bon transfert de puissance vers la décharge. Cependant lorsque la pression devient plus importante nous pouvons remarquer que le coefficient  $(\gamma-\beta)/2$  a tendance à baisser. Tel qu'il a été discuté auparavant, cet effet pourrait être dû à un refroidissement des électrons provoquant ainsi une diminution de la probabilité d'ionisation au sein du plasma à mesure que la pression augmente. C'est ce même effet qui pourrait permettre d'expliquer, sur la figure 4-10, la diminution des coefficients  $\gamma$  lorsque la pression augmente.



**Figure 4-11:** (a) Evolution du rapport  $(\gamma-\beta)/2$  en fonction de la pression calculée à partir des trois raies métalliques du Pb, du Zr et du Ti.  
(b) Evolution de la densité électronique déduite de la relation (4-20).

### 4.2.3 Influence de la pression

La figure 4-12 montre l'évolution des différentes raies d'émission et de la tension d'autopolarisation en fonction de la pression pour  $0,55 \text{ W.cm}^{-2}$  et  $3,3 \text{ W.cm}^{-2}$ .

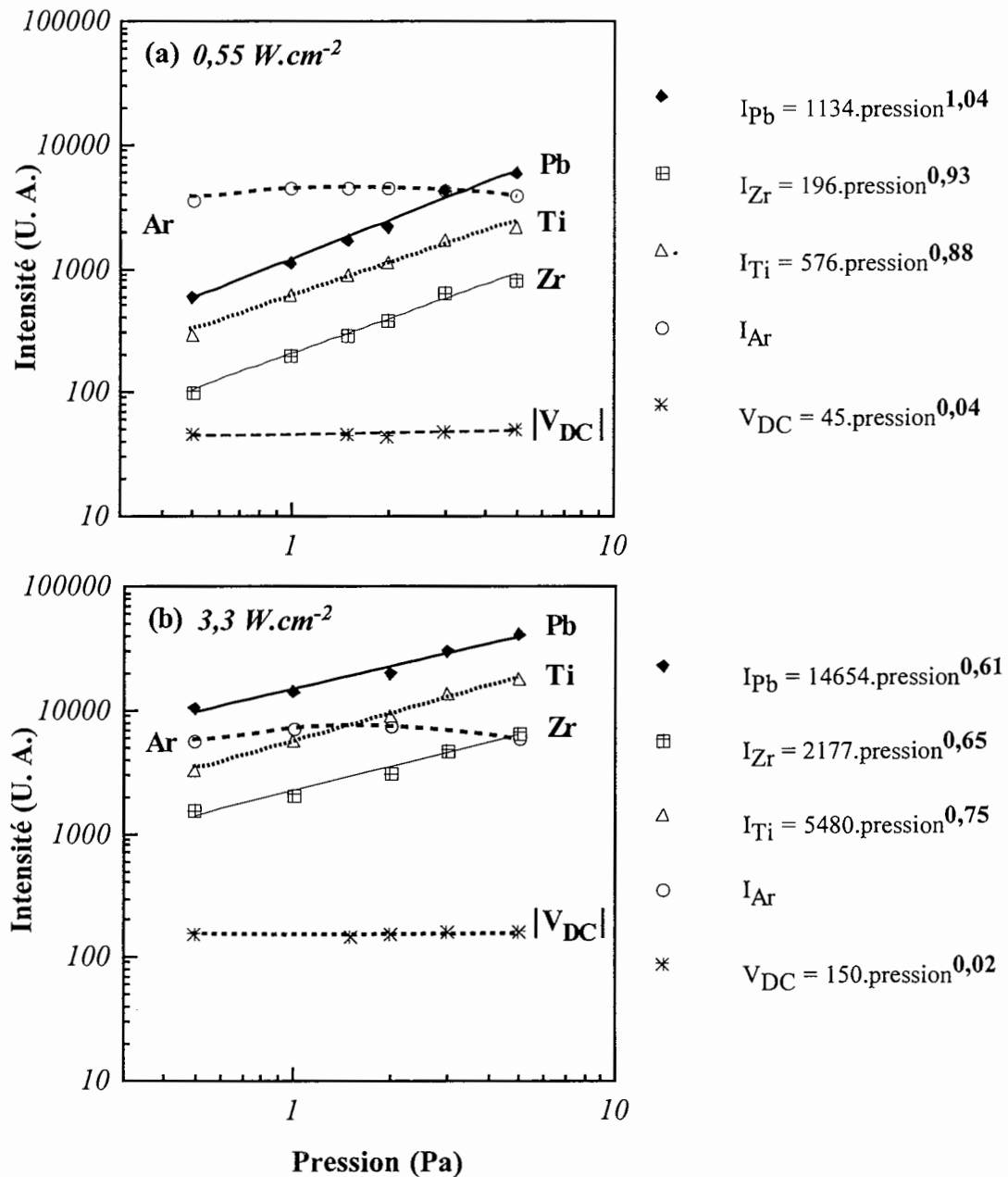
Toutes les courbes ont pu être ajustées de la même façon que précédemment sauf la raie d'argon qui présente un maximum entre 1 et 2 Pa.

#### a. Sur la tension d'autopolarisation $V_{\text{DC}}$

Généralement dans une décharge RF, la tension d'autopolarisation présente un minimum en fonction de la pression (*voir figure 3-1*). Les mesures publiées à ce sujet montrent que dans la plupart des cas, la tension d'autopolarisation présente en fait deux *extréma*: un minimum au voisinage de 0,2 Pa et un maximum au voisinage de 2 Pa [Maniv2], [Webb]. Ces variations reflètent les transitions de régime propres aux décharges RF magnétron. Dans le domaine des basses pressions (0,07 - 1,5 Pa), la décharge fonctionne en régime  $\alpha$ , le point de fonctionnement optimal (résonance) se situant aux environs de 0,2 Pa. Dans le domaine des plus hautes pressions ( $p > 1,5 \text{ Pa}$ ), la décharge fonctionne surtout selon le régime  $\gamma$  qui devient stationnaire.

Dans notre cas, la tension d'autopolarisation reste pratiquement constante en fonction de la pression, ce qui nous amène à penser que la décharge fonctionne essentiellement dans le régime  $\gamma$ . Les mécanismes d'ionisation de la décharge sont alors principalement dû à la

contribution des **électrons secondaires** issus de la cathode qui alimentent et maintiennent le plasma.



**Figure 4-12:** Evolution de la tension d'autopolarisation et de l'intensité des raies d'émission Ar I 415,9 nm, Pb I 405,8 nm, Zr I 386,4 nm et Ti I 399,9 nm avec la pression à 0,55 W.cm<sup>-2</sup> (a) et 3,3 W.cm<sup>-2</sup> (b).

Conditions plasma: Pression -  $P_{RF} - 9 \text{ cm} - 25 \text{ sccm} (0,5 \text{ Pa}) < \text{débit Ar} < 150 \text{ sccm} (5 \text{ Pa})$

## b. Sur l'évolution des raies d'émission

L'évolution des raies d'émission optique en fonction de la pression est toujours délicate à interpréter car elle résulte de la contribution de deux facteurs qui s'opposent:

- ♦ d'un côté, l'augmentation du nombre d'atomes neutres d'argon qui se traduit par une **probabilité de collisions plus importante** et donc, un signal plus intense des raies d'émission.

- ♦ de l'autre, l'énergie cinétique des électrons qui a tendance à diminuer lorsque la pression augmente ce qui se traduit par une diminution du nombre d'espèces excitées. Ainsi, au delà de 2 Pa il est permis de penser que la diminution de l'intensité de la raie d'argon est dûe à une **diminution de la température électronique**.

L'évolution de la raie d'argon est donc un *bon indicateur* pour rendre compte du comportement des électrons dans la décharge.

En ce qui concerne les espèces métalliques, l'augmentation des raies d'émission en fonction de la pression résulte surtout de l'augmentation d'espèces pulvérisées au niveau de la cible (*voir relation 4-16*).

En conclusion, l'étude du plasma en argon pur confirme la grande sensibilité des raies métalliques avec la puissance RF, qui résulte d'un comportement selon une loi parabolique de la densité électronique. Aussi, nous montrons qu'il est possible d'en déduire le comportement qualitatif de la densité électronique en fonction de la densité de puissance RF qui est de la forme  $n_e \propto P_{RF}^n$  avec  $0,2 < n < 0,5$  selon la valeur de la pression.

De plus, l'évolution de la tension d'autopolarisation en fonction de la pression semble montrer que les mécanismes d'ionisation de la décharge sont principalement dû à la contribution des électrons secondaires issus de la cathode (régime  $\gamma$ ).

### 4.3 L'étude du plasma argon + oxygène

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'introduction d'oxygène dans la phase gazeuse avait pour conséquence de faire basculer le système cathode-parois-plasma d'un régime métallique, tel que celui que nous avons étudié dans le paragraphe précédent, à un régime oxydé. Dans le paragraphe qui suit nous nous proposons de montrer quels sont les paramètres expérimentaux qui permettent de contrôler cette transition et surtout dans quelle mesure elle intervient sur la composition du film mince de PZT.

#### 4.3.1 La transition entre la phase oxydée et la phase métallique

La figure 4-13 présente différents spectres d'émission optique centrés sur la région 380 nm - 420 nm où apparaissent les raies métalliques que nous avons sélectionnées (voir tableau 4-2) et la raie Ar I 415,86 nm.

La figure 4-13(1) montre deux spectres d'émission obtenus en **argon pur** à  $1,6 \text{ W.cm}^{-2}$  (a) et  $3,2 \text{ W.cm}^{-2}$  (b) pour une pression de 0,5 Pa.

La figure 4-13(2) présente deux spectres d'émission obtenus dans les mêmes conditions mais où la phase gazeuse du plasma est constitué d'un mélange d'argon et d'oxygène. A puissance RF élevée, le plasma se trouve dans le régime métallique et le spectre observé (2-a) ressemble fortement à celui obtenu en argon pur (1-a) à densité de puissance égale. Il semble que dans ces conditions le fait d'introduire de l'oxygène n'affecte pas le spectre d'émission des raies métalliques et de l'argon; ceci suppose donc que les conditions de pulvérisation des espèces métalliques au niveau de la cible ne soient pas modifiées par l'injection d'oxygène dans le réacteur. En fait l'oxygène est directement *pompé* ou *piégé* par la cathode et par les parois de la chambre de dépôt qui jouent le rôle de *getter*. Ceci est confirmé par la figure 4-14 qui montre que, dans ces conditions, les raies O I 777,2 nm et O I 844,6 nm de l'oxygène ne sont pas détectées par notre système optique, ce qui signifie que l'oxygène, qu'il soit sous forme atomique ou moléculaire, se trouve en très faible quantité dans le volume du plasma (voir les relations (4-6) et (4-7)). Lorsque nous diminuons la densité de puissance RF, le système bascule dans le **régime oxydé**. Dans ce cas, la raie de l'oxygène devient très intense et l'intensité des raies métalliques chute de façon importante. Cependant, nous pouvons remarquer que les raies du zirconium et du titane disparaissent quasiment alors que la raie du plomb reste relativement intense. Cette différence de comportement sera mis à profit par la suite pour expliquer l'existence de "sous-régimes oxydés" qui peuvent apparaître lorsque des cibles multiatomiques sont utilisées pour la pulvérisation réactive.

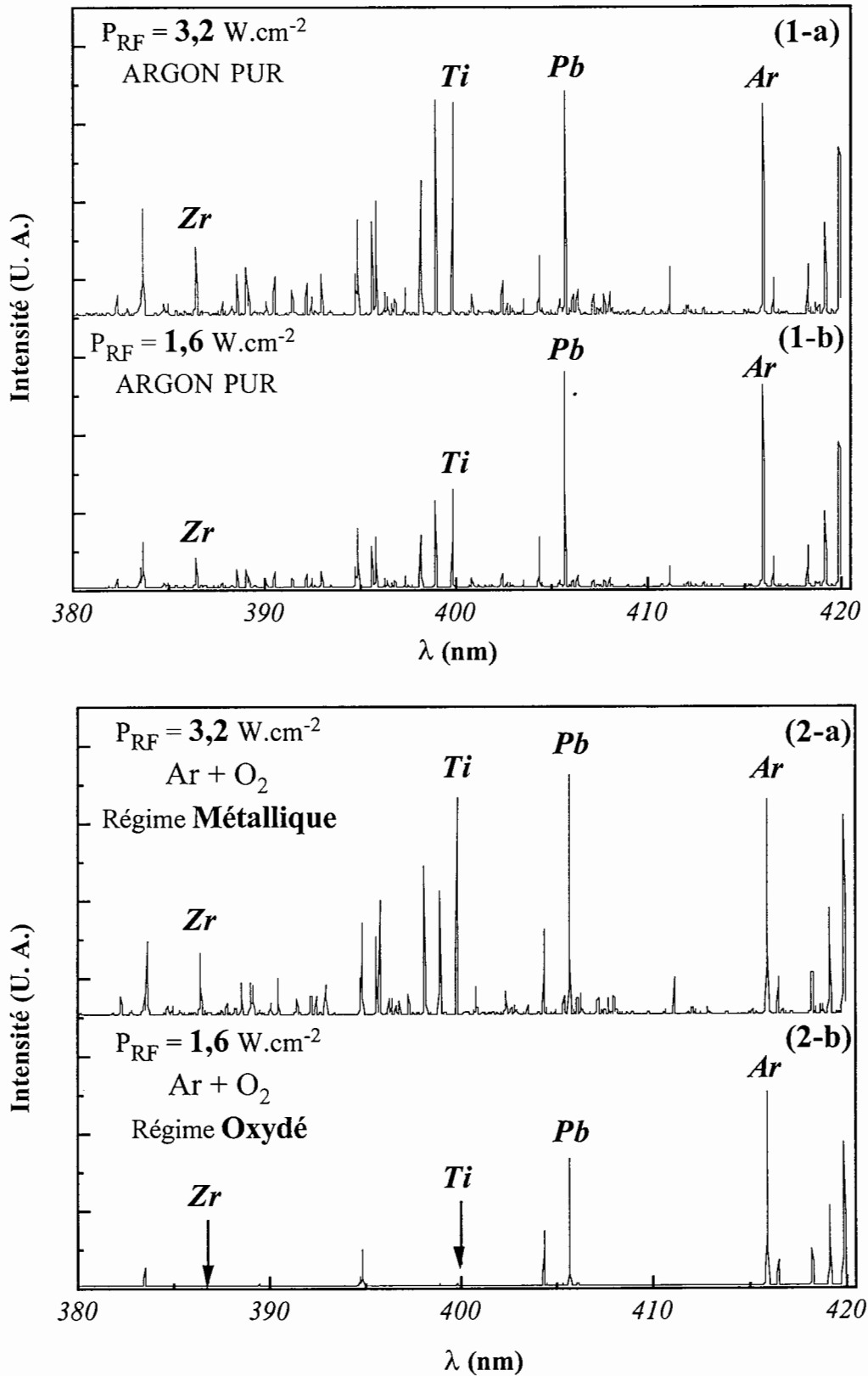


Figure 4-13: Spectres d'émission obtenus en argon pur (1) et en argon + oxygène (2) à 1,6W.cm<sup>-2</sup> (a) et 3,2 W.cm<sup>-2</sup> (b) pour une pression de 0,5 Pa.  
 Conditions plasma: 0,5 Pa - P<sub>RF</sub> - 5 cm - O<sub>2</sub> / Ar = 1/25



**Figure 4-14:** Multiplet de la raie 777,2 nm en régime métallique (a) et en régime oxydé (b).

Dans les paragraphes qui suivent nous nous proposons d'étudier l'influence de différents paramètres expérimentaux (**débit d'oxygène, débit d'argon, densité de puissance RF, distance interélectrodes, pression**) sur les raies d'émission de l'argon, de l'oxygène, du plomb, du zirconium et du titane qui ont été sélectionnées dans le tableau 4-3. Un des intérêts de ces expériences est de caractériser le plasma et en particulier de mieux comprendre le phénomène de transition oxyde/métal propre à la pulvérisation réactive. Mais surtout il s'agit de corréler les observations obtenues en SOE avec, si possible, les propriétés physico-chimiques du film de PZT. Effectivement après le dépôt, le film mince de PZT doit avoir une composition chimique qui soit la plus proche possible de la composition requise, à savoir  $Pb_{1+x}(Zr_{0,4}, Ti_{0,6})O_{3+y}$ . Pour cette raison, certaines des études en SOE seront suivies d'une étude sur l'évolution de la composition du film mince dans des conditions expérimentales similaires afin d'essayer d'en déduire une corrélation éventuelle.

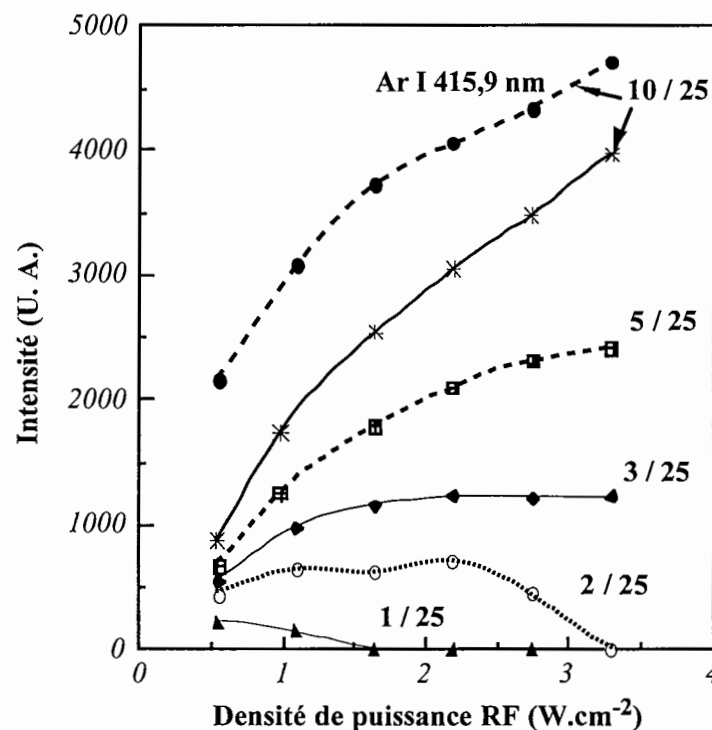
### 4.3.2 Effet du débit d'oxygène et de la densité de puissance RF

La figure 4-15 présente l'évolution de la raie d'émission de l'oxygène O I 777,2 nm en fonction de la densité de puissance RF pour des débits d'oxygène variant de 1 à 10 sccm et pour un débit d'argon fixé à 25 sccm. Notons que, dans les études qui suivent, nous avons choisi de suivre la raie O I 777,2 nm pour la simple et bonne raison qu'elle est nettement plus intense que la raie O I 844,6 nm. Bien que différents mécanismes réactionnels peuvent contribuer à l'émission de ces deux raies, elles "témoignent" aussi bien l'une que l'autre de la présence d'oxygène dans le volume du plasma, ce qui est suffisant pour le travail qui suit (*voir relations (4-9) et (4-10)*).

Lorsque le débit d'oxygène est de 1 sccm, la raie d'oxygène décroît à mesure que la densité de puissance augmente et s'effondre au delà de  $1,6 \text{ W.cm}^{-2}$ : le système bascule alors dans le régime métallique. Pour un débit d'oxygène de 2 sccm, l'intensité de la raie d'oxygène

est plus importante et celle-ci s'annule pour une densité de puissance critique plus grande. Ainsi l'augmentation du débit d'oxygène contribue à repousser la transition oxyde/métal vers une densité de puissance plus importante. Ce fait est confirmé pour les débits d'oxygène plus élevés (3, 5 et 10 sccm) pour lesquels la transition ne peut être atteinte. Cependant la contribution de la perte d'oxygène par l'effet *getter* créé par la cible est d'autant plus faible que le débit d'oxygène est important. Aussi, lorsque le débit d'oxygène atteint 10 sccm, l'évolution de la raie d'oxygène en fonction de la densité de puissance tend à ressembler à celle de la raie d'argon Ar I 415,9 nm, ce qui nous amène à penser que dans ce cas la cible est totalement oxydée, quelle que soit la puissance RF appliquée.

En résumé, ces courbes confirment ce qui avait été présenté précédemment dans l'état de l'art, à savoir qu'il existe une compétition entre le mécanisme de pulvérisation, dont la cinétique est contrôlée par la **densité de puissance RF**, et le flux d'atomes ou de molécules d'oxygène qui parviennent sur la cible, contrôlé par le **débit d'oxygène**.

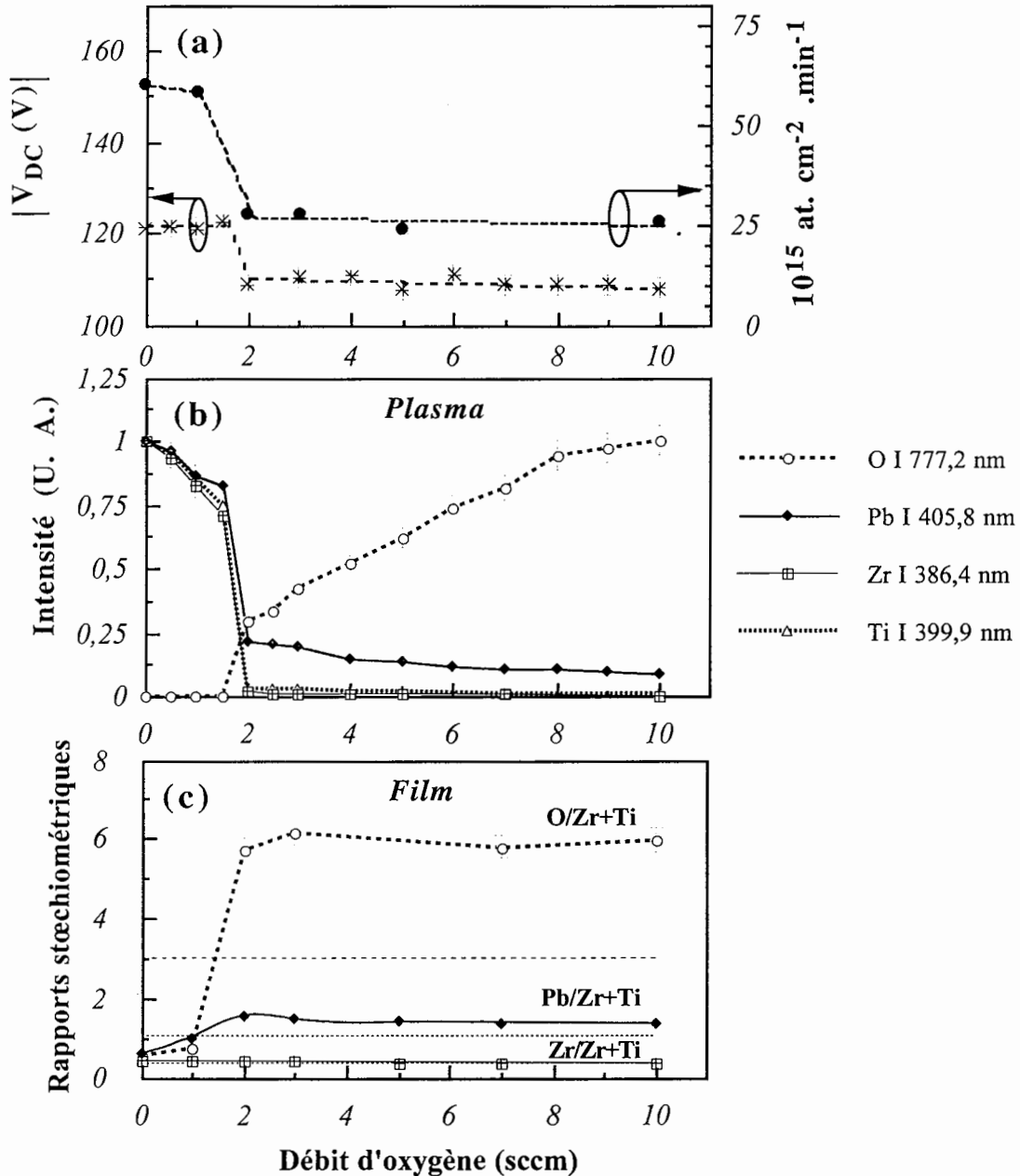


**Figure 4-15:** Effet du débit d'oxygène et la densité de puissance RF sur l'intensité de la raie d'oxygène O I 777,2 nm et de la raie d'argon Ar I 415,9 nm (uniquement représentée pour 10 / 25).

Conditions plasma: 1 Pa -  $2,2 W.cm^{-2}$  - 5 cm -  $1 sccm < d(O_2) < 10 sccm$  -  $d(Ar) = 25 sccm$ .

### 4.3.3 Corrélation avec la composition du film mince de PZT

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats du dosage de films minces de PZT par microanalyse nucléaire (voir § 2.3.1). En se référant à la figure 4-15, nous avons fixé la densité de puissance RF à  $2,2 \text{ W.cm}^{-2}$  et fait varier le débit d'oxygène de 0 à 10 sccm.



**Figure 4-16:** Effet du débit d'oxygène sur la tension d'autopolarisation, sur l'intensité des raies d'émission O I 777,2 nm, Pb I 405,8 nm, Zr I 386,4 nm et Ti 399,9 nm et sur la composition stœchiométrique du film mince.

Conditions plasma:  $1 \text{ Pa} - 2,2 \text{ W.cm}^{-2} - 5 \text{ cm} - 1 \text{ sccm} < d(\text{O}_2) < 10 \text{ sccm} - d(\text{Ar}) = 25 \text{ sccm}$ .

La figure 4-16 présente une étude dans laquelle nous essayons d'établir une corrélation entre des mesures expérimentales *in-situ* (SOE et tension d'autopolarisation) et des mesures *ex-situ* qui caractérisent respectivement le plasma et le film mince de PZT (RBS et NRA).

Sur la figure 4-15, nous avons vu que l'augmentation du débit d'oxygène, à densité de puissance RF constante, permettait de basculer d'un régime métallique à un régime oxydé. Ainsi lorsque la phase gazeuse du plasma est constituée d'argon pur, le film obtenu est pauvre en oxygène et, tel qu'il est montré sur le tableau 4-4, **le transfert de la composition cationique de la cible vers le film mince n'est pas assuré.**

Rapport stœchiométrique	O/Pb	O/Zr+Ti	Pb/Zr+Ti	Zr/Zr+Ti
Film déposé	0,91	0,59	0,65	0,44
Cible	-	-	1,1	0,4

**Tableau 4-4:** Rapports stœchiométriques du film mince de PZT obtenu en argon pur.

En fait, ce résultat n'est pas surprenant car de nombreux paramètres peuvent intervenir (voir § 3.3.2). Citons-en quelques-uns et voyons les informations que l'on peut en tirer:

- ♦ une première explication pourrait provenir de la différence de masse entre les différents atomes constituant la cible. Effectivement les atomes dont la masse est plus faible sont préférentiellement déviés et devraient se trouver déficitaires dans le film déposé. Selon cette explication la composition cationique du film mince devrait être telle que:

$$\frac{\text{Pb}}{\text{Zr} + \text{Ti}} > 1,1 \quad \text{et} \quad \frac{\text{Zr}}{\text{Zr} + \text{Ti}} > 0,4 \quad (4-21)$$

ce qui n'est pas le cas pour le rapport Pb/Zr+Ti.

De plus, remarquons que le film étudié est déposé à très basse pression (0,5 Pa) et que dans de telles conditions (voir figures 3-14 et 3-15) les atomes éjectés de la cible ne subissent que peu de collisions avant de parvenir au niveau du substrat. Or d'autres échantillons ont été déposés à des pressions plus élevées et n'indiquent pas de différence de stœchiométrie. Ainsi, en argon pur et dans notre gamme de pressions (0,5 Pa < p < 5 Pa), **le transport des atomes pulvérisés n'est pas affecté de façon déterminante par les collisions au sein du plasma.**

- ♦ la **température d'évaporation** du plomb est très inférieure à celle du titane qui est elle-même légèrement inférieure à celle du zirconium. Ainsi le plomb est plus facilement évaporé à la surface de la cible que ne le sont le zirconium et le titane qui sont des métaux

réfractaires. De même, à la surface de la cible, le titane se retrouve déficitaire par rapport au zirconium. Les rapports stœchiométriques donnés au tableau 4-4 sont tout à fait cohérents avec cette explication qui se justifie par un échauffement important de la surface de la cible.

♦ bien que ceci soit toujours très difficile à quantifier, les espèces atomiques qui parviennent jusqu'aux parois ont **des probabilités de collage** qui sont différentes [Kae Nune] selon la nature de la surface et la température à laquelle elles se trouvent. Selon cette hypothèse et si elle est la seule à pouvoir justifier le résultat précédent, nous pouvons écrire la relation suivante:

$$s_{Zr} > s_{Ti} > s_{Pb} \quad (4-22)$$

où  $s$  est le coefficient de collage.

Remarquons qu'il s'agit du coefficient de collage des atomes métalliques sur une surface supposée métallique. Il n'est pas dit que le résultat soit le même lorsque le système plasma-cathode se trouve dans le régime oxydé pour lequel la surface des parois est oxydée.

En-dessous de 1,5 sccm d'oxygène la composition du film mince reste proche de la composition obtenue en argon pur, correspondant au tableau 4-4. De même, dans cette région, l'intensité de la raie d'oxygène O I 777,2 nm y est nulle et les raies métalliques sont très intenses. Le système plasma-cathode-parois se trouve alors dans le régime métallique.

A mesure que le débit d'oxygène augmente, ces dernières ont tendance à décroître et chutent brutalement lorsque le système bascule dans le régime oxydé. La raie d'oxygène apparaît alors de façon tout aussi brutale et la tension d'autopolarisation chute d'environ 10% de sa valeur (*voir § 3.4.3*). Au delà de cette valeur critique du débit d'oxygène (2 sccm), la surface de la cible se recouvre d'une couche d'oxyde de PZT ce qui a pour conséquence de provoquer une chute importante de la vitesse de dépôt (*voir figure 4-16(a)*) [Maniv]. Remarquons que dans le régime oxydé, la raie d'émission du plomb ne disparaît pas complètement contrairement à celles du zirconium et du titane. Cette différence sera explicitée par la suite. De plus, dans ces conditions le rapport  $Pb/Zr+Ti$  mesuré dans le film devient supérieur à sa valeur dans la cible, à savoir 1,1 (traits en pointillés). Ainsi il est possible de **corrélérer l'intensité non nulle de la raie d'émission du plomb à l'incorporation relativement plus importante du plomb dans le film mince de PZT**.

Une fois le régime oxydé atteint, l'augmentation du débit d'oxygène n'affecte plus la composition stœchiométrique du film mince, ce qui correspond à un phénomène de **saturation**. D'un point de vue pratique cette observation est très précieuse car elle signifie que **dès que le système a basculé dans le régime oxydé il n'est plus nécessaire d'introduire d'avantage d'oxygène dans le réacteur: le film de PZT a atteint son degré maximal**

**d'oxydation.** L'augmentation de l'intensité de la raie O I 777,2 nm lorsque le débit d'oxygène augmente est dûe à la présence plus importante d'oxygène dans le volume du plasma (*voir relation (4-6)*), mais ne correspond pas à une plus grande incorporation de l'oxygène dans le film mince.

#### 4.3.4 Influence de la pression

Nous nous proposons maintenant d'étudier l'influence de la **pression** sur la transition oxyde / métal. Quelle que soit la pression, le débit total (Ar + O<sub>2</sub>) est fixé à 130 sccm.

Sur la figure 4-17, nous comparons les variations de la raie O I 777,2 nm (a) avec la composition stœchiométrique du film mince de PZT en fonction du débit d'oxygène pour différentes pressions (b, c, d et e).

Sur la figure (a), nous montrons que **le débit d'oxygène critique, pour lequel à lieu la transition, diminue lorsque la pression augmente.** En d'autres termes, l'augmentation de la pression favorise l'oxydation superficielle de la cathode et des parois du réacteur. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette observation:

- ♦ tout d'abord, l'augmentation de la pression correspond à un flux incident d'oxygène (atomes et/ou molécules) plus important sur les parois et donc une oxydation plus rapide. Ensuite, l'augmentation de la pression se traduit par un **nombre plus important de collisions par impact électronique au sein du plasma.** Selon la distribution en énergie des électrons, ces collisions peuvent donner naissance à diverses espèces réactives. Par exemple, la **dissociation** de l'oxygène moléculaire produit des atomes à l'état fondamental (O (<sup>3</sup>P)) mais également des atomes excités dont des métastables (O 3s(<sup>5</sup>S)). Il est permis d'envisager que ces espèces atomiques excitées très réactives et à longue durée de vie puissent avoir une contribution non nulle dans les mécanismes d'oxydation des parois du réacteur.

- ♦ ensuite, l'augmentation de la pression peut affecter la fonction de distribution en énergie des espèces métalliques pulvérisées de façon à diminuer leurs vitesses de dépôt sur les parois. La contribution de l'effet *getter* responsable de l'*empoisonnement* de l'oxygène au niveau des parois est alors réduit et la "balance cinétique" qui gère l'équilibre entre l'oxydation et la pulvérisation a tendance à pencher en faveur du premier.

Bien entendu, il s'agit de rester très prudent quant à ces interprétations car beaucoup d'autres facteurs peuvent intervenir et influencer indirectement la cinétique d'oxydation des parois du réacteur.

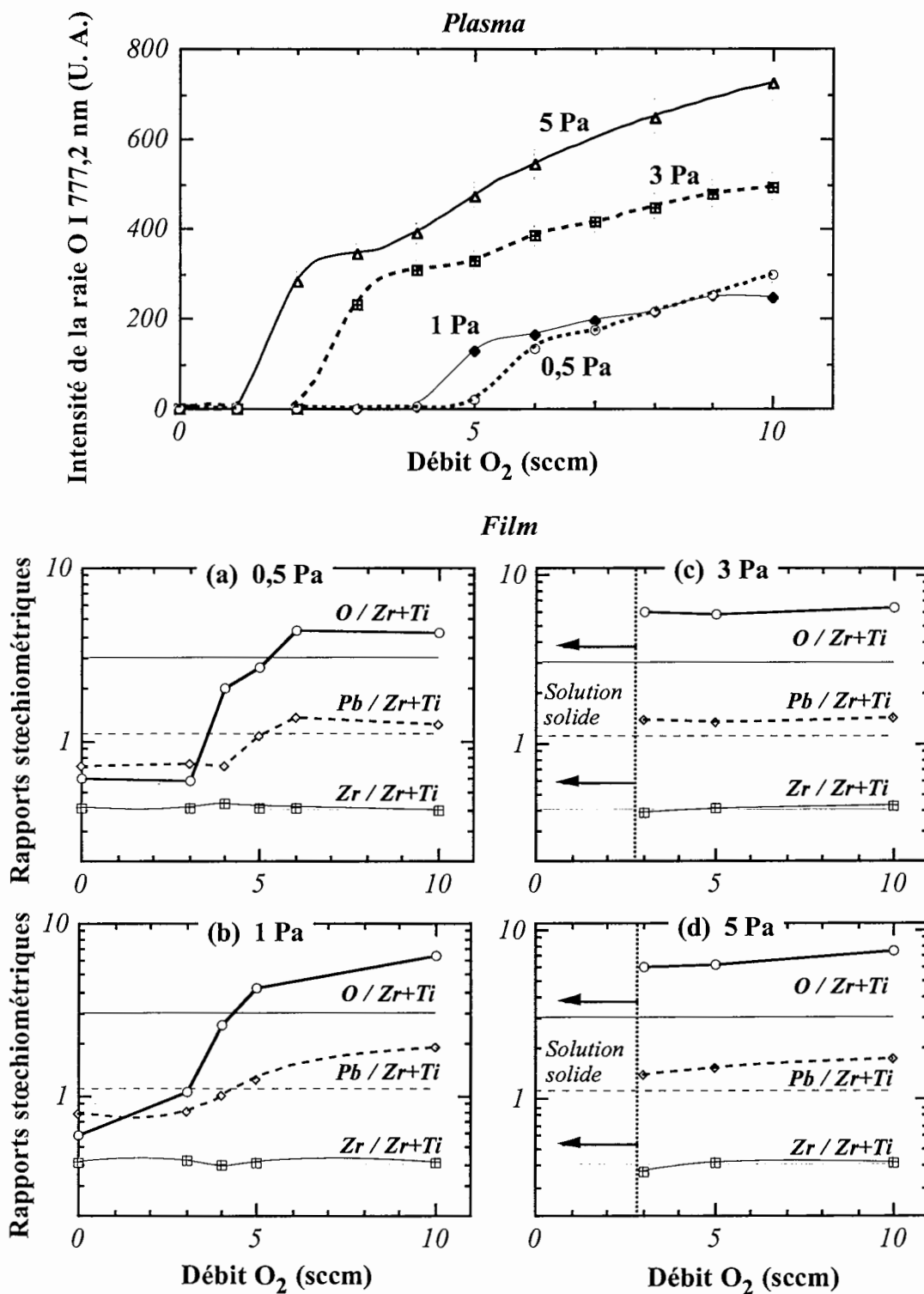


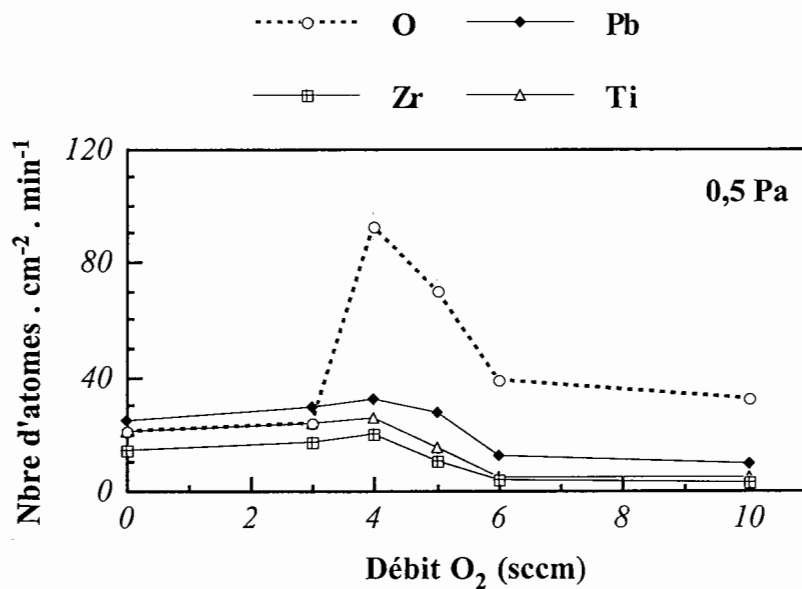
Figure 4-17: Variation de l'intensité de la raie O I 777,2 nm (a) et de la composition du film mince de PZT (b, c, d et e) en fonction du débit d'oxygène pour différentes pressions.

Conditions plasma: pression -  $3,85 \text{ W.cm}^{-2}$  -  $5 \text{ cm}$  -  $\text{O}_2 + \text{Ar} = 130 \text{ sccm}$ .

Au niveau du film mince, seuls les échantillons déposés à 0,5 et 1 Pa permettent de rendre compte de la transition O/M. Pour ces deux pressions il est même possible d'obtenir des conditions de décharge pour lesquelles le film mince déposé semble avoir une composition qui soit **ni métallique, ni oxydée**. Dans ces conditions particulières le film mince de PZT a une couleur brune, presque noire avec des reflets dorés très brillants. Il est important de remarquer que cette *zone intermédiaire ou mixte* est plus large à 0,5 Pa (4 et 5 sccm) qu'à 1 Pa (uniquement 4 sccm). Ce phénomène sera expliqué ultérieurement.

A 3 et 5 Pa les films déposés ne peuvent être dosés en composition lorsque le système plasma-cathode bascule dans le régime métallique. Effectivement, sur les spectres RBS, les pics correspondants aux différentes espèces cationiques (Pb, Zr et Ti) s'étalent et se superposent à cause de la diffusion: les films sont alors déposés sous forme de *solution solide*.

En fait, la vitesse de pompage est d'autant moins importante que la pression est élevée car le débit total est fixé à 130 sccm. Or nous verrons par la suite que la cinétique de pompage influence fortement les conditions de basculement d'un régime à l'autre.



**Figure 4-18:** Variations du nombre d'atomes de plomb, de zirconium, de titane et d'oxygène par cm<sup>2</sup> et par minute en fonction du débit d'oxygène injecté dans le réacteur.

*Conditions plasma: 0,5 Pa - 3,85 W.cm<sup>-2</sup> - 5 cm - O<sub>2</sub>+Ar = 130 sccm.*

Sur la figure 4-18 nous avons représenté les variations du nombre d'atomes par cm<sup>2</sup> et par minute (équivalent à une vitesse de dépôt) de chacun des éléments constituant le film mince lorsque la pression est de 0,5 Pa.



L'évolution de la densité surfacique de l'oxygène se différencie très nettement de celle correspondant aux espèces cationiques (Pb, Zr et Ti). En effet l'incorporation de ces dernières dans le film mince est directement corrélé à la transition O/M: la vitesse de dépôt devient plus importante dans le régime métallique. En revanche, en ce qui concerne l'oxygène, la vitesse d'incorporation est surtout importante *autour* de la transition. Le fait qu'elle augmente fortement à la transition  $O \rightarrow M$  n'est pas étonnant car l'oxygène est pompé par les parois du réacteur et la cible qui deviennent métalliques. Par contre, il est plus difficile d'interpréter la chute brutale du nombre d'atomes d'oxygène. $\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  qui survient dans le régime métallique. Effectivement, nous nous attendons à ce que celle-ci ait une décroissance linéaire qui suive la baisse progressive du débit d'oxygène, ce qui n'est pas le cas. Plusieurs causes peuvent être invoquées pour expliquer cet effet:

- ♦ d'abord, la modification de la composition du gaz (baisse de la pression partielle d'oxygène, augmentation de la densité d'espèces métalliques pulvérisées dans la phase gazeuse) pourrait contribuer à changer le régime de fonctionnement de la décharge.

- ♦ ensuite, le coefficient de collage de l'oxygène atomique étant très supérieur à celui de l'oxygène moléculaire [Smith] il est possible qu'au-delà d'un certain seuil de consommation de l'oxygène par la cible et les parois, il n'y ait plus d'oxygène atomique disponible. De plus le coefficient de dissociation de l'oxygène moléculaire peut être affecté par le changement de régime du plasma [Ershov].

Il ne s'agit là que d'hypothèses qui demandent à être vérifiées et il faut donc rester très prudent quant à ces interprétations.

Pour conclure, les deux études qui précèdent nous ont permis d'observer le phénomène de transition oxyde/métal en utilisant la spectroscopie optique d'émission et surtout de **corrélér ces observations avec la composition du film mince mesurée simultanément à  $\pm 2\%$  par RBS et NRA**. Cependant, il est important de noter qu'après le dépôt, les films minces de PZT doivent avoir un rapport O/Pb légèrement inférieur à 3 et un rapport Pb/Zr+Ti légèrement supérieur à 1 (afin d'optimiser les propriétés ferroélectriques). Or les films obtenus dans cette étude sont soit **sousoxydés dans le régime métallique**, soit **suroxydés dans le régime oxydé**. Il semble donc que les films dont la composition est la plus proche de la composition souhaitée soient obtenus à la limite de cette transition. Il est donc nécessaire de trouver un moyen expérimental qui permette de mieux la contrôler et si possible de faire en sorte qu'elle soit moins abrupte.

### 4.3.5 Effet de la vitesse de pompage sur le cycle d'hystérésis

D'après les articles parus dans la littérature, la stabilité de la transition est fortement liée au cycle d'hystérésis qui apparaît lorsque l'on bascule d'un régime à l'autre et que l'on refait le chemin inverse [Howson]. Or **l'effet d'hystérésis est fortement dépendant de la vitesse de pompage**. Dans une série d'expériences, Okamoto *et al.* [Okamoto] ont modifié la vitesse de pompage  $S$  d'un facteur 20 en faisant varier le débit d'argon de 5 à 100 sccm pour la pulvérisation réactive de Si en plasma Ar/N<sub>2</sub>. A mesure que le débit d'argon devenait plus important, l'effet d'hystérésis avait tendance à disparaître. Cet effet dû à la vitesse de pompage a également été observé par Kadlec *et al.* [Kadlec] ainsi que Danroc *et al.* [Danroc] pour la pulvérisation de TiN. Ce résultat a été confirmé par des modèles numériques [Larsson] qui montrent qu'il est possible d'obtenir une transition d'autant plus douce que la vitesse de pompage est élevée.

Dans le cadre de notre étude, nous nous proposons d'étudier cet effet de façon à "calibrer" notre système (et en déduire les conditions expérimentales qui nous permettent d'approcher la composition souhaitée en vue d'optimiser les propriétés ferroélectriques du film mince de PZT). De plus, à notre connaissance, cet effet n'a jamais été observé lorsque des plasmas Ar/O<sub>2</sub> sont utilisés pour **la pulvérisation réactive de cibles multiatomiques**.

La vitesse de pompage  $S$  est donnée par la relation suivante:

$$S \propto \frac{d}{p} \quad (4-23)$$

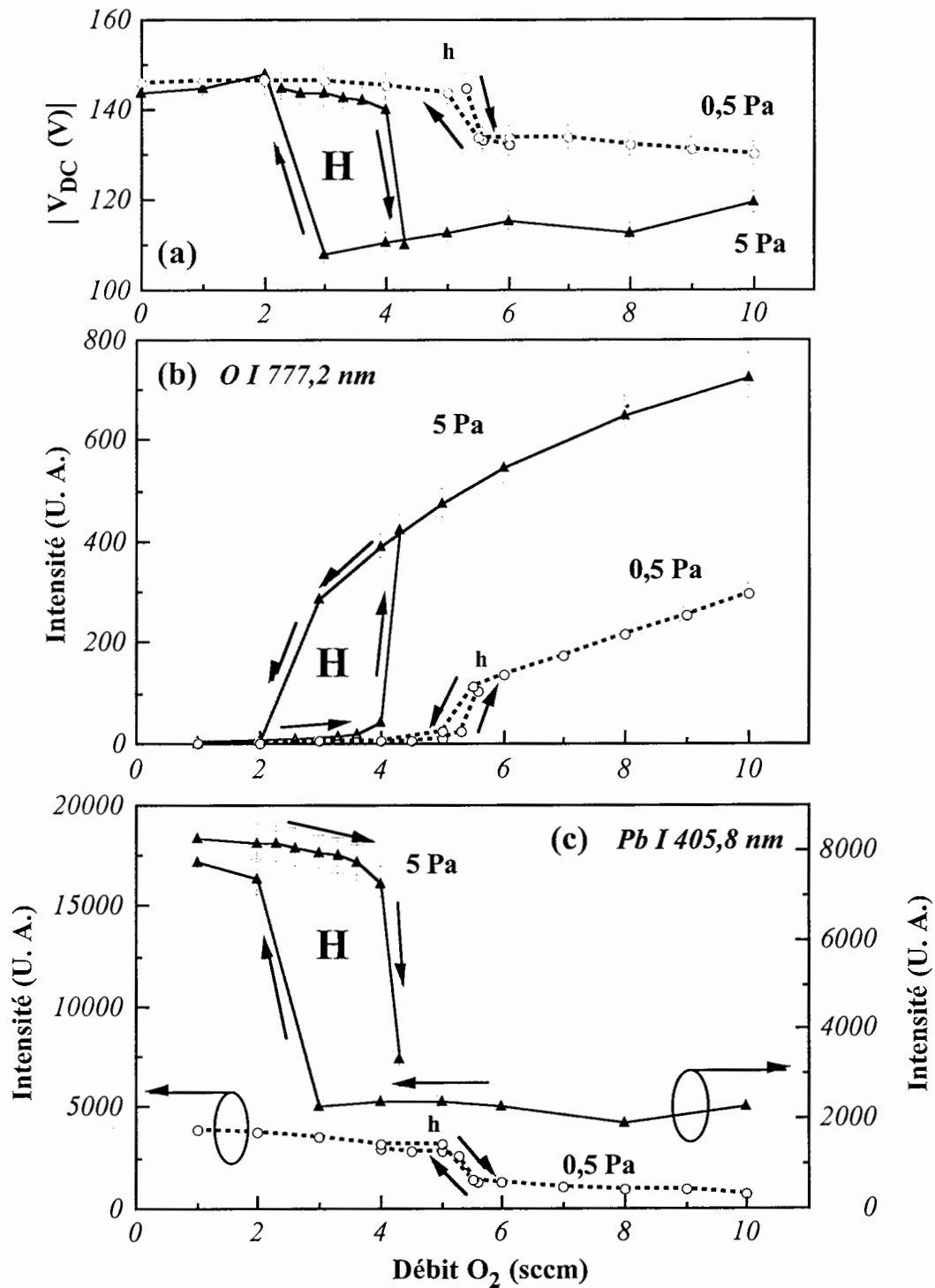
où  $d$  est le débit total et  $p$  la pression totale du système

Il existe donc deux moyens d'intervenir sur la vitesse de pompage: la variation de la **pression** à débit constant et la variation du **débit total** à pression constante.

#### a. Effet de la pression

Le premier moyen de vérifier l'effet de la vitesse de pompage sur le phénomène d'hystérésis est donc de *jouer* sur la **pression totale** du système.

Remarquons que si nous avions voulu étudier l'effet de la pression sur le cycle d'hystérésis indépendamment de la vitesse de pompage, il aurait fallu faire varier le débit total tout en conservant le rapport des pressions égale au rapport des débits totaux, ce qui en pratique est limité par les débitmètres (*voir figure 2-2*).



**Figure 4-19:** Variations de la tension d'autopolarisation (a) et des raies d'émission O I 777,2 nm de l'oxygène (b) et Pb I 405,78 nm du plomb (c) en fonction du débit d'oxygène pour 0,5 Pa et 5 Pa.

Conditions plasma:  $3,85 \text{ W.cm}^{-2}$  - 5 cm - débit total (Ar + O<sub>2</sub>) = 130 sccm

Sur la figure 4-19, nous présentons les résultats de cette expérience où l'effet d'hystérésis est mis en évidence par spectroscopie optique d'émission grâce à l'observation des raies d'émission O I 777,2 nm de l'oxygène et Pb I 405,78 nm du plomb, ainsi que par la mesure de la tension d'autopolarisation au niveau de la cathode. Le débit d'oxygène varie de manière à ce que la somme (débit d'argon + débit d'oxygène) reste égale à 130 sccm. Pour cette valeur du débit total, la vanne de laminage qui gère la vitesse de pompage est quasiment fermée à 5 Pa (5%) et presque totalement ouverte à 0,5 Pa (70%).

Ainsi la figure 4-19 montre que quelque soit la pression, la transition entre le régime métallique et le régime oxydé est toujours présente. En revanche, l'effet d'hystérésis est fortement réduit lorsque la pression diminue ou, ce qui revient au même, lorsque la vitesse de pompage augmente. Ces observations correspondent bien aux résultats publiés dans la littérature.

Cette étude confirme que **l'augmentation de la vitesse de pompage à débit constant réduit l'effet d'hystérésis**. Or nous verrons par la suite que cet effet doit être éliminé, ce qui est d'autant plus facile à réaliser que la pression est basse.

## b. Effet du débit total

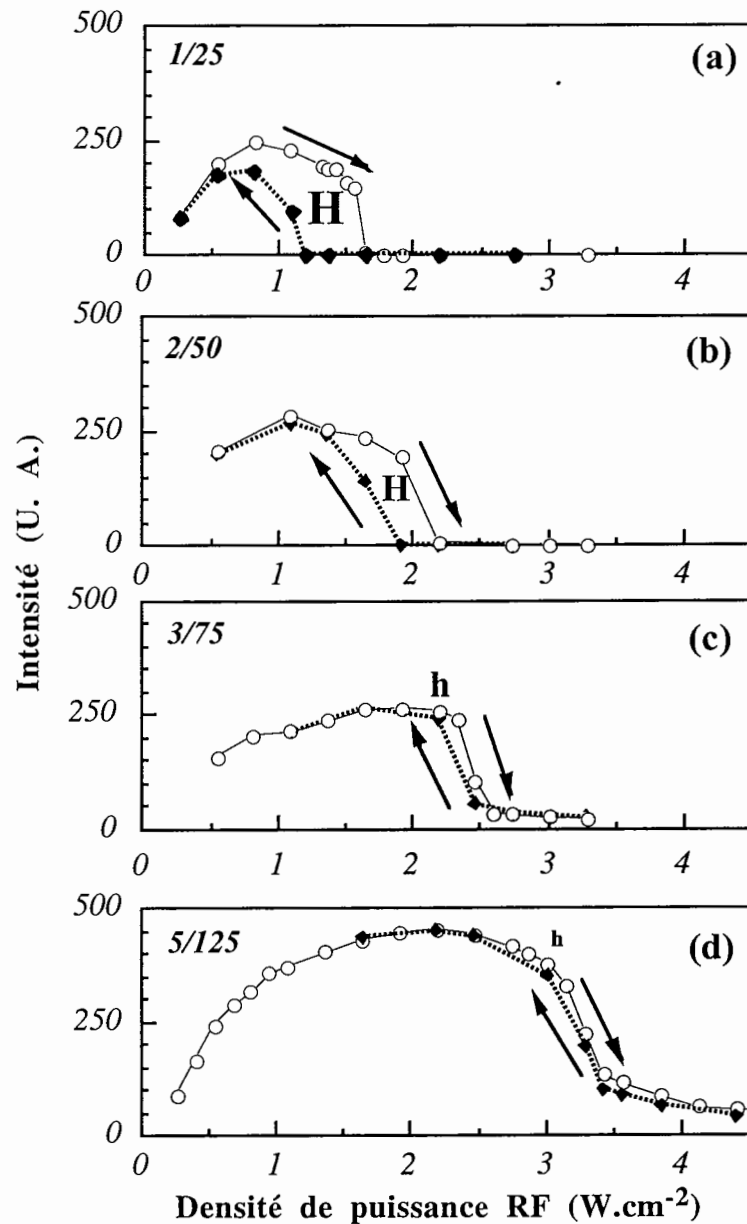
Afin de profiter d'une plus grande gamme de vitesse de pompage (*voir figure 2-2*) et d'après les résultats de l'étude précédente, nous nous proposons d'étudier l'effet du débit total (argon + oxygène) lorsque la pression et le rapport du débit d'oxygène sur le débit d'argon sont fixés respectivement à 0,5 Pa et 4%. Dans une étude précédente (*voir figure 4-15*), nous avons montré que la transition entre le régime oxydé et le régime métallique pouvait être contrôlée par un ajustement entre la densité de puissance RF et le débit d'oxygène. Dans l'étude qui suit nous choisissons de faire varier la densité de puissance RF et de garder constant le rapport du débit d'oxygène sur le débit d'argon.

Sur la figure 4-20 nous présentons les variations de l'intensité de la raie d'émission O I 777,2 nm de l'oxygène en fonction de la densité de puissance RF pour différents débits totaux. De même que dans l'étude précédente, ces courbes montrent que l'augmentation de la vitesse de pompage a tendance à réduire très fortement l'effet d'hystérésis. Aussi lorsque le rapport du débit d'oxygène et du débit d'argon est de 5/125, cet effet a quasiment disparu. Pourtant la transition existe toujours et le système continu de basculer entre un régime métallique et un régime oxydé et vice versa. Cependant, à mesure que le débit total augmente **la transition se fait de manière moins abrupte**. Deux observations nous permettent d'affirmer cela:

- ♦ en *abscisses*, la transition se fait sur une gamme de densité de puissance RF d'autant plus grande que le débit total est important. Alors qu'à 1/25 une toute petite variation

de la puissance RF entraîne le basculement, la transition s'opère sur une gamme de densité de puissance beaucoup plus large à 5/125.

♦ en *ordonnées*, l'intensité de la raie d'émission de l'oxygène O I 777,2 nm ne s'annule pas totalement dans le régime métallique. Ceci peut être expliqué par le fait que de l'oxygène sous forme atomique ou moléculaire est toujours présent dans le volume du plasma. Il existe donc un régime "mixte" entre la phase oxydée et la phase métallique que nous définissons comme étant le régime "**quasi-métallique**" (voir figure 4-20 (d) -  $P_{RF} > 3,3$   $W.cm^{-2}$ ).



**Figure 4-20:** Variation de l'intensité de la raie d'émission O I 777,2 nm en fonction de la densité de puissance RF pour différents débits totaux.

Conditions plasma: 0,5 Pa -  $P_{RF} = 5$  cm - débit  $O_2$  / débit Ar = 4%

Dans cette étude il est très difficile de distinguer l'effet du débit total de l'effet du débit d'oxygène pour expliquer ces phénomènes. De ce fait d'autres expériences (qui ne figurent pas dans ce manuscrit) ont été menées dans lesquelles la raie d'émission O I 777,2 nm est mesurée en fonction de la densité de puissance RF pour différents couples débit d'oxygène - débit d'argon tout en conservant un débit total élevé. Les résultats de cette étude confirme que **l'effet d'hystérésis dépend principalement du débit total et donc de la vitesse de pompage alors que l'existence du régime quasi-métallique dépend du débit d'oxygène qui doit être suffisamment important.**

En résumé, cette étude confirme une fois de plus le fait que la vitesse de pompage influe fortement sur l'effet d'hystérésis. Mais cette étude nous a surtout permis, **moyennant un ajustement entre différents paramètres que sont la densité de puissance RF, le débit d'oxygène, le débit d'argon et la pression de montrer l'existence du régime quasi-métallique.** Pour atteindre celui-ci il est nécessaire d'injecter une quantité suffisamment importante d'oxygène tout en basculant le système plasma-cathode-parois dans le régime métallique.

#### 4.3.6 Corrélation avec la composition du film mince de PZT

Un des grands intérêts de la SOE est qu'il s'agit d'une technique très simple d'utilisation qui ne perturbe pas le plasma que l'on cherche à étudier. Il est donc possible d'obtenir des informations qualitatives sur les espèces actives présentes dans le plasma **pendant le dépôt.** Or, d'un point de vue pratique il est souvent très difficile de contrôler *in situ* les mécanismes de croissance du matériau déposé; ceci est d'autant plus vrai en pulvérisation cathodique où de nombreux problèmes de **reproductibilité** et de **transfert de composition de la cible vers le film mince** peuvent apparaître. Dans le cas particulier de la pulvérisation réactive ces problèmes sont directement reliés à **l'état de surface de la cible et des parois** du réacteur de dépôt. Aussi nous avons montré, dans les paragraphes précédents, que la caractérisation du plasma par SOE permettait de mettre en évidence une évolution de l'état de ces surfaces en fonction de certains paramètres expérimentaux. Il est donc permis de penser que les observations recueillies en SOE peuvent être corrélées aux propriétés physico-chimiques du film mince et en particulier à sa composition.

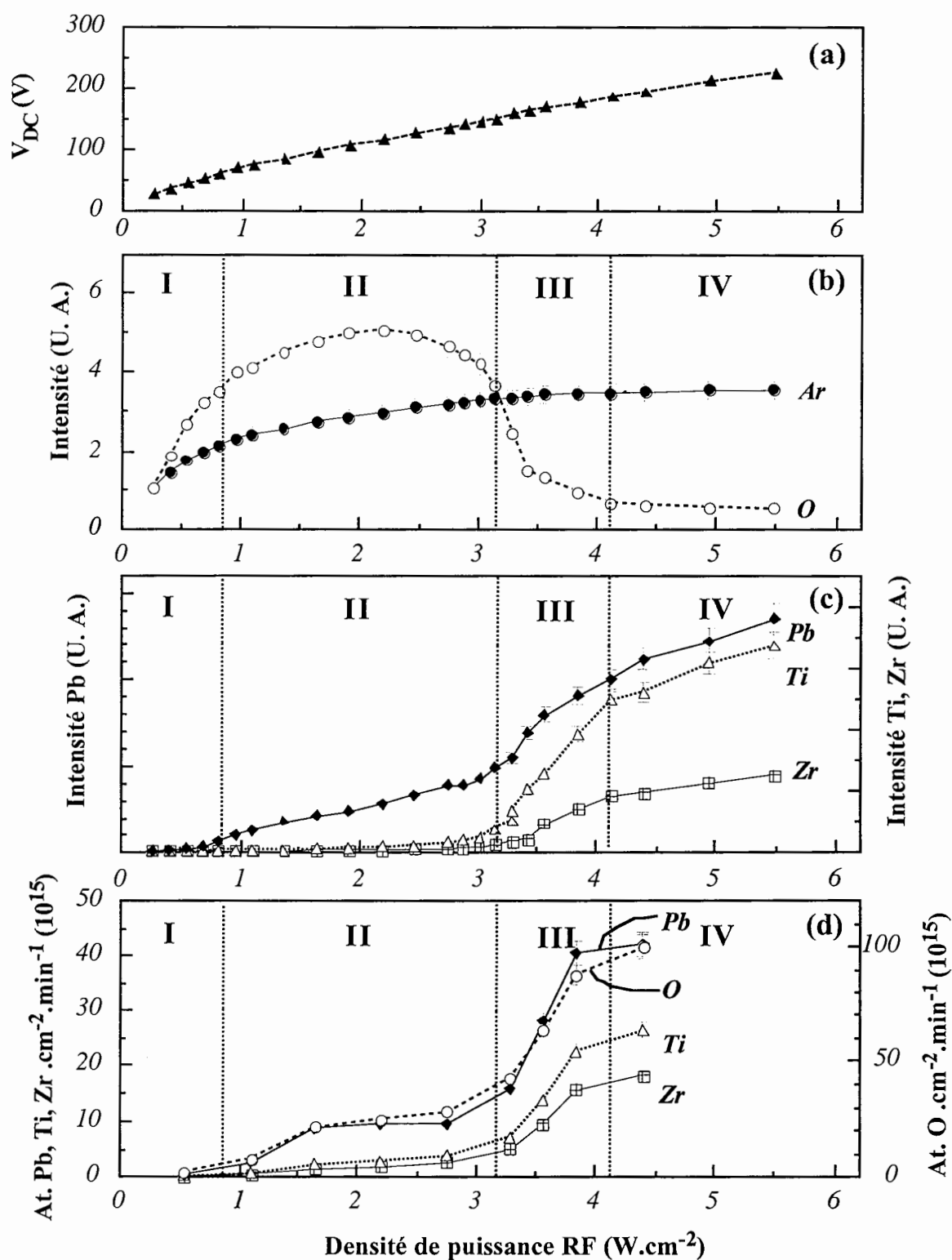


Figure 4-21: Evolution de la tension d'autopolarisation et des intensités des raies atomiques de l'oxygène O I 777,2 nm, de l'argon Ar I 750,4 nm, du plomb Pb I 405,8 nm, du titane Ti I 399,9 nm et du zirconium Zr I 386,4 nm en fonction de la densité de puissance RF.

Conditions plasma: 0,5 Pa -  $P_{RF}$  - 5 cm -  $O_2/Ar = 5/125$

Dans les paragraphes précédents nous avons surtout suivi l'évolution de la raie d'émission O I 777,2 nm de l'oxygène qui nous permet de "visualiser" l'état du plasma en **temps réel**. Afin de corrélérer ces mesures avec la composition chimique du film mince déposé, nous nous proposons de suivre également l'évolution des raies d'émission des atomes métalliques (Pb\*, Zr\*, Ti\*) et de l'argon qui vont nous apporter des informations complémentaires sur les conditions d'oxydation de la cible. De plus, il sera possible de relier la présence d'atomes excités éjectés de la cible vers le plasma avec leur incorporation éventuelle dans le film de PZT. Cette étude sera menée dans les mêmes conditions que celles définies dans la figure 4-20 (d) où le rapport du débit d'oxygène et du débit d'argon est de 5/125. Nous choisissons de conserver une pression basse d'abord parce qu'il est plus facile **d'éliminer l'effet d'hystérésis** et ensuite parce que la contribution des collisions sur le transfert des espèces métalliques au sein du plasma est très réduite.

La figure 4-21 montre l'évolution de la tension d'autopolarisation, des raies d'émission de l'oxygène, de l'argon, du plomb, du zirconium et du titane ainsi que les vitesses d'incorporation correspondantes en fonction de la densité de puissance RF. Afin de mieux séparer les différentes phases d'oxydation nous proposons de définir quatre régions de densité de puissance RF.

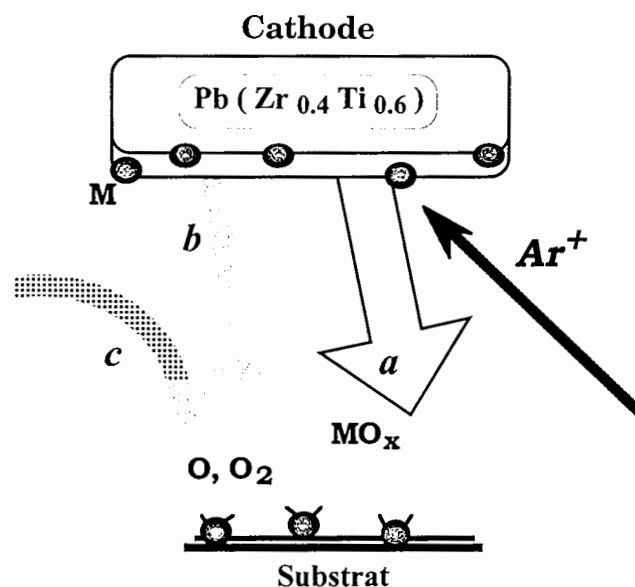
**Région I:** Dans cette région la raie d'émission de l'oxygène  $I_{O^*}$  peut être comparée à celle de l'argon. Elles augmentent toutes les deux rapidement à mesure que la densité de puissance RF augmente. Dans cette gamme de puissance la raie d'oxygène augmente d'un facteur 3,5 alors que la raie d'argon seulement d'un facteur 2. Cette différence est attribuée à la présence d'atomes d'oxygène métastables au sein du plasma, tel que nous l'avons montré au § 4.1.2. De plus, aucune raie métallique ne peut être détectée. Nous pouvons considérer que dans cette région la cible ainsi que toutes les parois du réacteur sont totalement oxydées, c'est-à-dire totalement recouverte d'un composé d'oxyde de PZT, soit  $\theta = 1$ , où  $\theta$  est le taux de recouvrement défini au § 3.3.3. Dans ce cas, la consommation d'oxygène par la cathode est très faible et l'oxygène est présent en quantité importante dans le volume du plasma (*voir figure 4-23*). Nous pensons que l'augmentation de l'intensité  $I_{O^*}$  et  $I_{Ar^*}$  est essentiellement due à une élévation de la densité électronique et dans une moindre mesure de la température électronique du plasma. L'intensité des raies d'émission des atomes métalliques, presque insignifiante, peut directement être corrélée avec la vitesse de dépôt très faible des atomes métalliques. Néanmoins, il reste difficile de savoir si la présence d'espèces métalliques dans le film provient de la pulvérisation de radicaux oxydés ou de la pulvérisation d'atomes métalliques.

**Région II:** La raie d'émission du plomb apparaît et augmente légèrement avec la densité de puissance RF alors que les raies du zirconium et du titane demeurent quasiment



indéetectables. De plus, dans cette région l'évolution de la raie d'émission de l'oxygène se différencie de celle de l'argon, ce qui signifie que la contribution des réactions aux parois commence à prendre de l'importance. En l'occurrence, nous pensons que ce changement de comportement de la raie d'oxygène est intimement lié à l'apparition de la raie du plomb: les atomes de plomb apparaissent à la surface de la cathode et sont pulvérisés vers les parois sur lesquelles ils vont se déposer (voir figure 4-23). Sur toutes ces surfaces se créent alors des sites vacants où l'oxygène, de même que les oxydes métalliques, vont se chimisorber, puis s'incorporer au matériau en croissance. Toutefois remarquons que la réactivité de l'oxygène, qu'il soit sous forme atomique ou moléculaire, est largement supérieure à celle des oxydes métalliques. Ainsi, l'oxygène qui se trouve dans le film mince après le dépôt peut provenir de trois origines différentes (voir figure 4-22):

- a. de l'incorporation de **radicaux métalliques oxydés**,
- b. de **l'oxygène pulvérisé** qui réagit directement à la surface du substrat,
- c. de **l'oxygène injecté dans la phase gazeuse** qui réagit également à la surface du substrat avant de s'incorporer.



**Figure 4-22:** Origines possibles de la présence d'oxygène dans le film mince de PZT pendant le dépôt.

En toute rigueur, il est difficile de différencier ces trois mécanismes les uns des autres. Cependant, nous avons montré en début de chapitre que la présence de radicaux

oxydées au sein du plasma était peu probable ce qui nous amène à penser que les contributions **b** et **c** sont dominantes devant **a**.

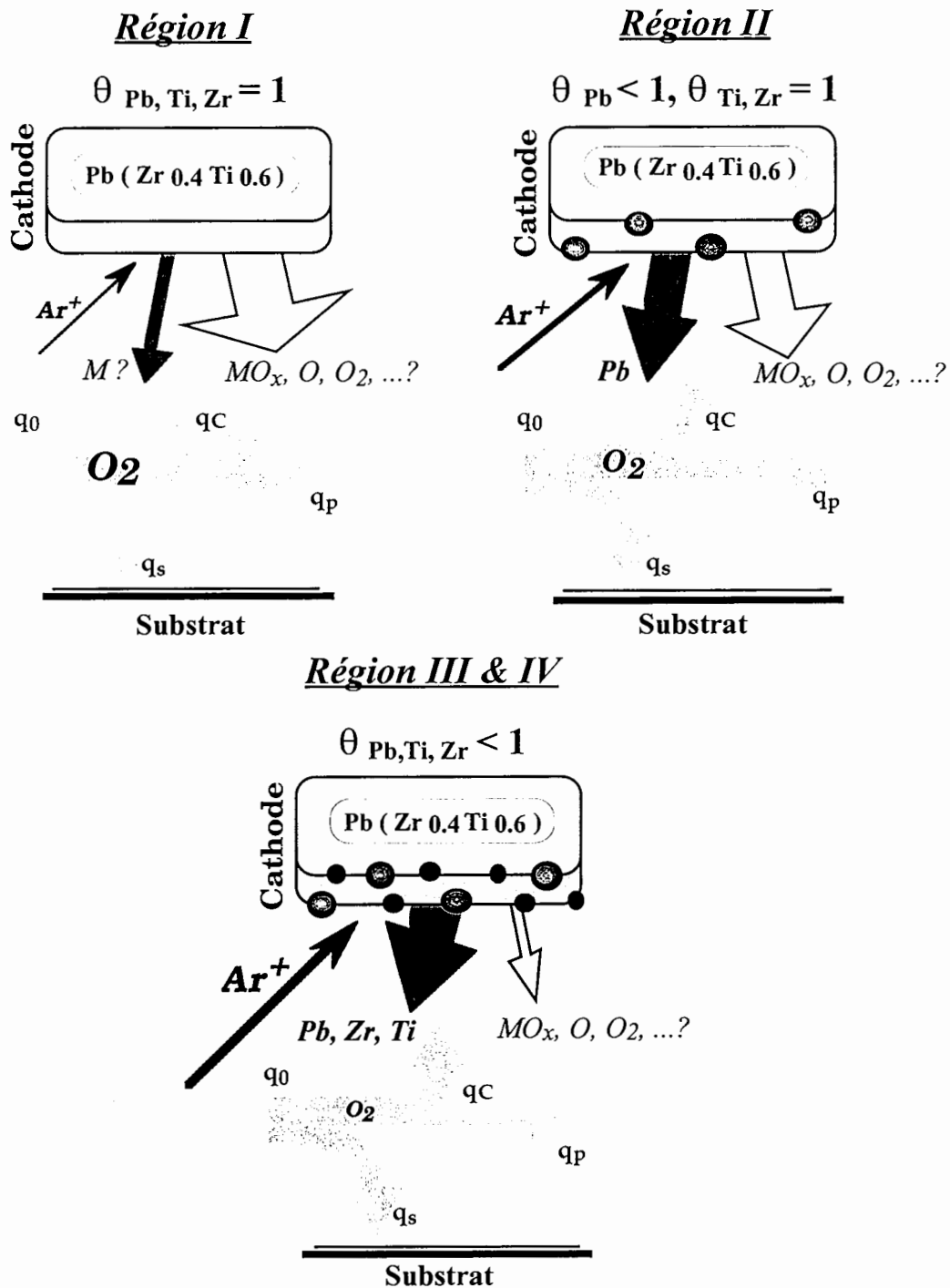
La cible devient donc partiellement métallique ce qui nous amène à définir un taux de recouvrement  $\theta^{\text{Pb}}$  propre aux atomes d'oxygène "pomps" par les atomes de plomb. Dans cette région,  $\theta^{\text{Pb}}$  devient inférieur à 1 (alors que  $\theta^{\text{Zr}}$  et  $\theta^{\text{Ti}} \cong 1$ ) et la vitesse d'incorporation du plomb dans le film de PZT devient nettement plus importante que dans la région I, ce qui pourrait être dû au fait que le coefficient de collage des atomes de plomb est plus important que celui des oxydes de plomb.

**Région III:** Les intensités de raie du Zr et du Ti augmentent de façon importante et la raie de l'oxygène décroît brusquement. Remarquons que la raie du plomb continue d'augmenter en faisant un "petit saut" à l'entrée de cette région. De même toutes les vitesses de dépôt (O, Pb, Zr et Ti) augmentent brusquement. Il s'agit en fait de la transition oxyde/métal pour le Zr et le Ti: lorsque la densité de puissance RF est assez importante, la vitesse de pulvérisation est suffisante pour éjecter les atomes d'oxygène plus vite qu'ils ne sont remplacés. La cible commence alors à se découvrir et les sites métalliques à apparaître, ce qui revient à écrire que  $\theta^{\text{Pb, Zr, Ti}} < 1$ . Au delà de cette densité de puissance RF critique ( $P_{\text{rf}}^{\text{C}}$ ) le zirconium et le titane sont pulvérisés sous forme atomique et se déposent sur les parois où ils vont pomper l'oxygène par effet getter (*voir figure 4-23*).

Le fait que la raie d'émission du Pb apparaisse à une densité de puissance plus faible que les raies du Zr et du Ti est attribué à la différence d'énergie de liaison entre Pb-O (3,98 eV) d'une part et Ti-O (6,98 eV) et Zr-O (8,06 eV) d'autre part (*voir tableau 3-4*).

Il est intéressant de remarquer que la tension d'autopolarisation  $V_{\text{DC}}$  (*voir figure 4-21(a)*) ne subit aucune variation importante lors de la transition oxyde/métal. La mesure de  $V_{\text{DC}}$  pendant le dépôt ne permet donc pas de contrôler l'état de surface de la cible tel que peut le faire la SOE.

**Région IV:** Au delà de  $P_{\text{rf}}^{\text{C}}$  l'intensité des raies métalliques continue d'augmenter. Ceci résulte de l'augmentation simultanée de la tension d'autopolarisation (*voir relation (4-16)*) et du taux d'excitation qui est due à une augmentation de la densité électronique et, dans une moindre mesure, de la température électronique [Dony2]. Le taux de recouvrement de toutes les surfaces tend à baisser de plus en plus et les raies métalliques se comportent comme en plasma d'argon pur.

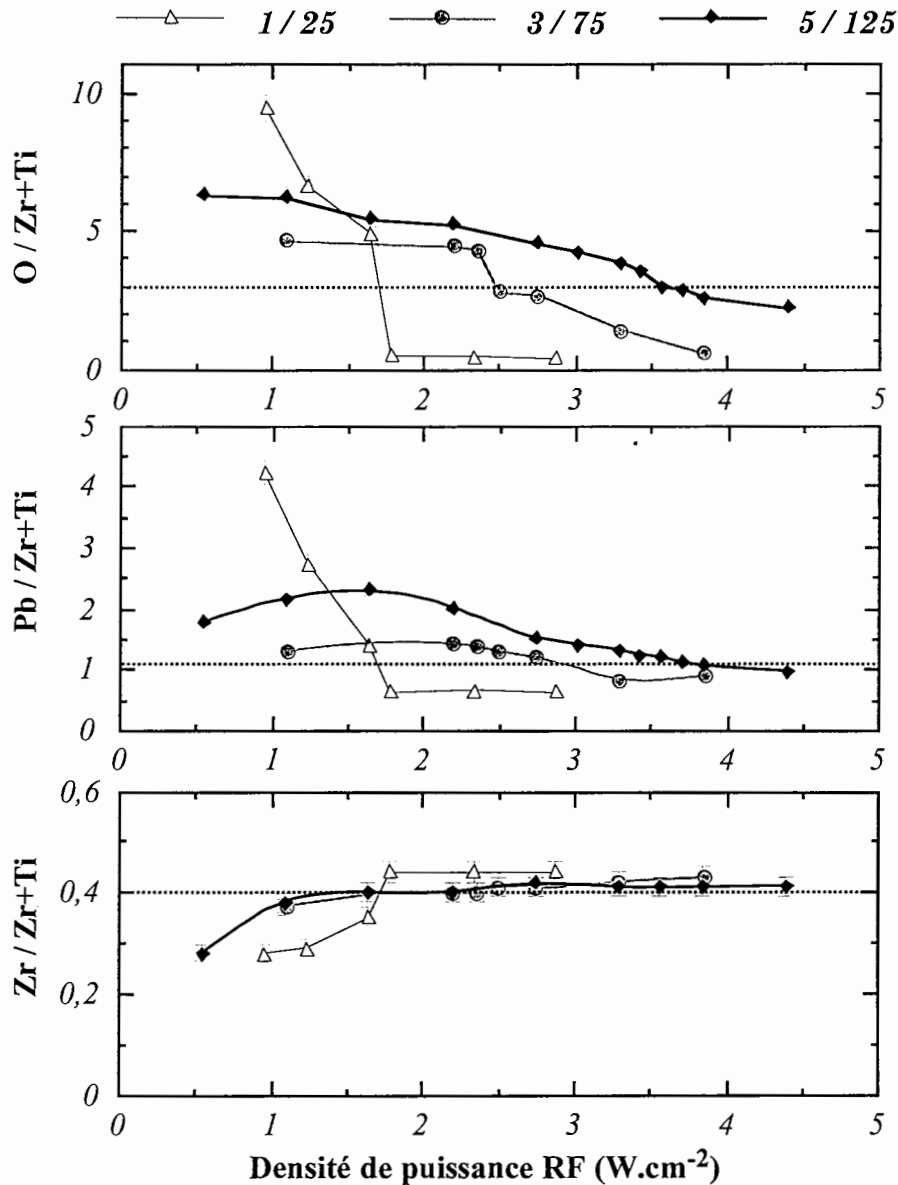


**Figure 4-23:** Explication des mécanismes d'oxydation de la cible et de la transition oxyde/métal en deux étapes. La cinétique du gaz réactif  $\text{O}_2$  dans la chambre de dépôt est déterminée par l'égalité entre le débit injecté  $q_0$  et la consommation des molécules d' $\text{O}_2$  par la cible ( $q_C$ ), par les parois ( $q_S$ ) et par les système de pompage ( $q_P$ ), soit  $q_0 = q_C + q_S + q_P$ .

### 4.3.7 Stœchiométrie des films minces de PZT

L'optimisation des propriétés ferroélectriques suppose de déposer un film de PZT dont la composition se rapproche le plus possible de la composition idéale de la structure pérovskite, à savoir  $\text{Pb}/\text{Zr}+\text{Ti} = 1$  et  $\text{O}/\text{Zr}+\text{Ti} = 3$ . De plus, le rapport  $\text{Zr}/\text{Zr}+\text{Ti}$  varie selon l'application que l'on cherche à optimiser. Dans notre cas nous souhaitons obtenir  $\text{Zr}/\text{Zr}+\text{Ti} = 0,4$ . Sur la figure 4-24, nous présentons les rapports stœchiométriques des films minces de PZT obtenus dans les mêmes conditions de dépôt que sur la figure 4-20. Les stœchiométries souhaitées sont en pointillés. Dans cette étude, nous ne cherchons pas à étudier l'effet du cycle d'hystérésis, mais plutôt à montrer que l'influence de la vitesse de pompage sur la transition oxyde/métal peut également être mise en évidence sur la composition du film mince. Sur la figure 4-16, nous avons montré que le transfert de la composition de la cible vers le film mince, s'il est possible, devait se faire dans une région très proche de la transition. C'est pourquoi, dans l'étude qui suit, nous nous sommes efforcé de déposer des films minces de PZT **juste avant la transition et juste après** pour différents débits totaux. Ainsi pour la même variation de densité de puissance RF ( $0,14 \text{ W.cm}^{-2}$ ) nous avons pu évaluer précisément la *chute* des rapports stœchiométriques  $\text{O}/\text{Zr}+\text{Ti}$  et  $\text{Pb}/\text{Zr}+\text{Ti}$  lorsque le système bascule du régime oxydé au régime métallique, pour chaque débit total. Il est ainsi possible d'évaluer la *raideur* de la transition.

Lorsque le rapport du débit d'oxygène sur le débit d'argon est de  $1/25$ , nous avons montré sur la figure 4-20 que l'effet d'hystérésis était très important et que la raie d'oxygène disparaissait complètement lorsque le système basculait dans le régime métallique. Sur la figure 4-24, nous constatons que cet effet se retrouve au niveau du film déposé: les rapports  $\text{O}/\text{Zr}+\text{Ti}$  et  $\text{Pb}/\text{Zr}+\text{Ti}$  chutent respectivement de 4,4 et de 0,77 pour une variation de  $0,14 \text{ W.cm}^{-2}$ . Dans ces conditions, la transition est trop brutale et il est impossible d'obtenir un film dont la composition se rapproche de la stœchiométrie souhaitée. En revanche lorsque le rapport du débit d'oxygène sur le débit d'argon est de  $3/75$  la différence s'atténue et les rapports  $\text{O}/\text{Zr}+\text{Ti}$  et  $\text{Pb}/\text{Zr}+\text{Ti}$  chutent respectivement de 1,5 et de 0,06 pour une variation de  $0,14 \text{ W.cm}^{-2}$ . La composition du film obtenu juste après la transition dans le régime métallique est  $\text{Pb}_{1,29} [\text{Zr}_{0,41}, \text{Ti}_{0,59}] \text{O}_{2,82}$  ce qui est assez proche de la composition souhaitée. Néanmoins cet échantillon n' a pas montré de bonnes propriétés ferroélectriques après recuit (*voir chapitre 5*), ce qui a été attribué à une valeur trop importante du rapport  $\text{Pb}/\text{Zr}+\text{Ti}$ . Lorsque le rapport du débit d'oxygène sur le débit d'argon est de  $5/125$  la différence diminue encore et les rapports  $\text{O}/\text{Zr}+\text{Ti}$  et  $\text{Pb}/\text{Zr}+\text{Ti}$  chutent respectivement de 0,6 et de 0,03 pour une variation de  $0,14 \text{ W.cm}^{-2}$ . Dans ce cas **l'effet de la transition est quasiment inexistant**, même si la transition elle-même existe et nous obtenons un film dont la composition est  $\text{Pb}_{1,11} [\text{Zr}_{0,41}, \text{Ti}_{0,59}] \text{O}_{2,84}$ , ce qui nous permet d'étudier les conditions de cristallisation afin d'optimiser les propriétés ferroélectriques du film mince.



**Figure 4-24:** Evolution des rapports stœchiométriques O/Zr+Ti, Pb/Zr+Ti et Zr/Zr+Ti en fonction de la densité de puissance RF pour différents débits totaux.

Conditions plasma: 0,5 Pa -  $P_{RF}$  - 5 cm - débit O<sub>2</sub>/débit Ar = 4%

Ce résultat est la conséquence de deux facteurs qu'il est difficile de différencier:

- ♦ l'augmentation du débit total et donc de la vitesse de pompage qui a pour conséquence de réduire fortement l'effet d'hystérésis.

- ♦ l'augmentation du débit d'oxygène qui favorise l'oxydation au niveau du substrat. Effectivement lorsque le rapport du débit d'oxygène sur le débit d'argon est de 5/125 et que le système cathode-plasma-parois a basculé dans le régime métallique, nous avons constaté précédemment que la raie O I 777,2 nm de l'oxygène ne disparaît pas complètement ce qui

signifie que de **l'oxygène est toujours disponible dans le volume du plasma**. Le fait que, de plus, les films obtenus dans cette région soient relativement riches en oxygène (par rapport à 1/25), nous amène à penser que **des réactions d'oxydation ont lieu au niveau du substrat**. Selon certains modèles numériques l'oxydation des surfaces (parois, substrat, cathode) serait essentiellement dûe à l'action de l'oxygène atomique obtenu par dissociation de l'oxygène moléculaire [Ershov]. Effectivement, le coefficient de collage de l'oxygène moléculaire sur une surface de silicium est de l'ordre de 0,01 alors que celui de l'oxygène atomique sur la même surface est proche de l'unité [Smith]. La dissociation de l'oxygène moléculaire au sein du plasma peut donc devenir un facteur déterminant. Cependant, dans le cadre de notre étude, il demeure difficile de distinguer le rôle respectif de l'oxygène moléculaire et de l'oxygène atomique dans l'oxydation des surfaces.

En résumé, cette étude montre qu'il existe une corrélation étroite entre les caractéristiques du plasma et les propriétés physico-chimiques du film mince. En particulier, la mise en évidence par SOE d'un état intermédiaire du plasma que nous avons appelé "régime quasi-métallique" nous a permis de déterminer les conditions de dépôt pour lesquelles le film mince de PZT a une composition très proche de la stœchiométrie souhaitée, à savoir  $Pb_{1,1} [Zr_{0,4}, Ti_{0,6}] O_3$ . Ces conditions expérimentales constitueront le **point de fonctionnement** du travail présenté ci-dessous et sont telles que:

$$p = 0,5 \text{ Pa} - 3,5 \text{ W.cm}^{-2} < P_{RF} < 3,9 \text{ W.cm}^{-2} - d = 5 \text{ cm} - O_2 / Ar = 5/125$$

## 4.4 L'utilisation du régime quasi-métallique pour le dépôt de films minces de PZT en atmosphère $^{18}\text{O}_2 / \text{Ar}$

L'intérêt principal d'utiliser une cible métallique de PZT est de pouvoir déposer un film mince de PZT dont la totalité (ou quasiment) de l'oxygène présent dans le matériau provient de l'oxygène injecté dans le réacteur. Ainsi, il est possible de choisir d'injecter soit de l'oxygène 16 soit de l'oxygène 18, qui chimiquement ont le même comportement. Seulement l'oxygène 18 est un isotope rare dont le coût est relativement élevé. Il est donc dans notre intérêt, si possible, d'optimiser des conditions de dépôt qui soient telles que la consommation en oxygène au cours du temps soit la plus faible possible.

Dans ce paragraphe nous allons montrer que l'utilisation du régime quasi-métallique correspond à des conditions de dépôt qui répondent très bien aux exigences de ce "cahier de charge".

### 4.4.1 Premier avantage: une vitesse de dépôt importante

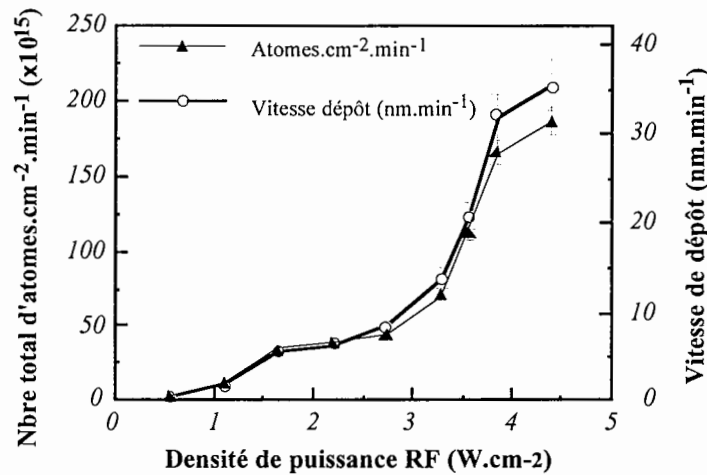
Le premier point, qui est le plus important, est d'obtenir un film mince de PZT dont la composition soit la plus proche possible de la **stœchiométrie requise**. Or, tel qu'il a été discuté dans le paragraphe précédent, il est nécessaire, sinon indispensable, de se placer dans le régime quasi-métallique pour remplir cette condition.

Le deuxième point concerne la vitesse de dépôt qui doit être élevée afin de minimiser le temps de dépôt pour une épaisseur donnée. En pulvérisation cathodique, la vitesse de dépôt est essentiellement déterminée par la vitesse de pulvérisation au niveau de la cathode, elle-même dépendant fortement de la tension d'autopolarisation. Aussi, nous avons montré au chapitre 3, que le taux de pulvérisation des atomes métalliques est nettement plus important que celui des oxydes correspondants (s'ils existent!). De plus, la tension d'autopolarisation a tendance à être plus élevée lorsque la cible est métallique que lorsque sa surface est recouverte d'oxyde. Or le régime quasi-métallique, tel que nous l'avons décrit précédemment, correspond à un état du système plasma-cathode pour lequel la cible est métallique et le film déposé oxydé. Il y a donc **séparation entre la pulvérisation de la cible métallique et l'oxydation au niveau du substrat. Les espèces métalliques sont éjectées de la cible sous forme d'atomes (voir figure 4-23, Région III&IV), transportées dans le plasma sans y subir un grand nombre de collisions** (rappelons que la pression est de 0,5 Pa ce qui correspond à un libre parcours moyen compris entre 1,5 et 3 cm) **et s'incorporent finalement au matériau en croissance tout en réagissant chimiquement avec l'oxygène disponible dans la phase gazeuse**. Ce résultat est d'une grande importance car il montre qu'il est possible d'obtenir des **vitesse de dépôt très importantes (voir figure 4-25)**, caractéristiques du régime métallique, tout en ayant des films de PZT **suffisamment riches en oxygène** pour

pouvoir être utilisables par la suite en tant que films minces céramiques. La figure 4-23 présente une comparaison entre la vitesse de dépôt mesurée par profilométrie en  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  (voir § techniques d'analyse) et le nombre total d'atomes (Pb, Zr, Ti et O) par  $\text{cm}^2$  et par minute déterminé par RBS et NRA. Ces deux grandeurs sont équivalentes, à la densité  $d$  près, soit:

$$v_d(\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}) \propto \frac{\text{Nbre d'at}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}}{d(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})} \quad (4-21)$$

Les deux courbes correspondantes ont un comportement très similaire ce qui montre que la densité est à peu près constante. Cependant dans le régime quasi-métallique les deux courbes s'écartent légèrement l'une de l'autre ce qui traduit une baisse de la densité due à la diminution relative de la quantité de plomb incorporé dans le film.



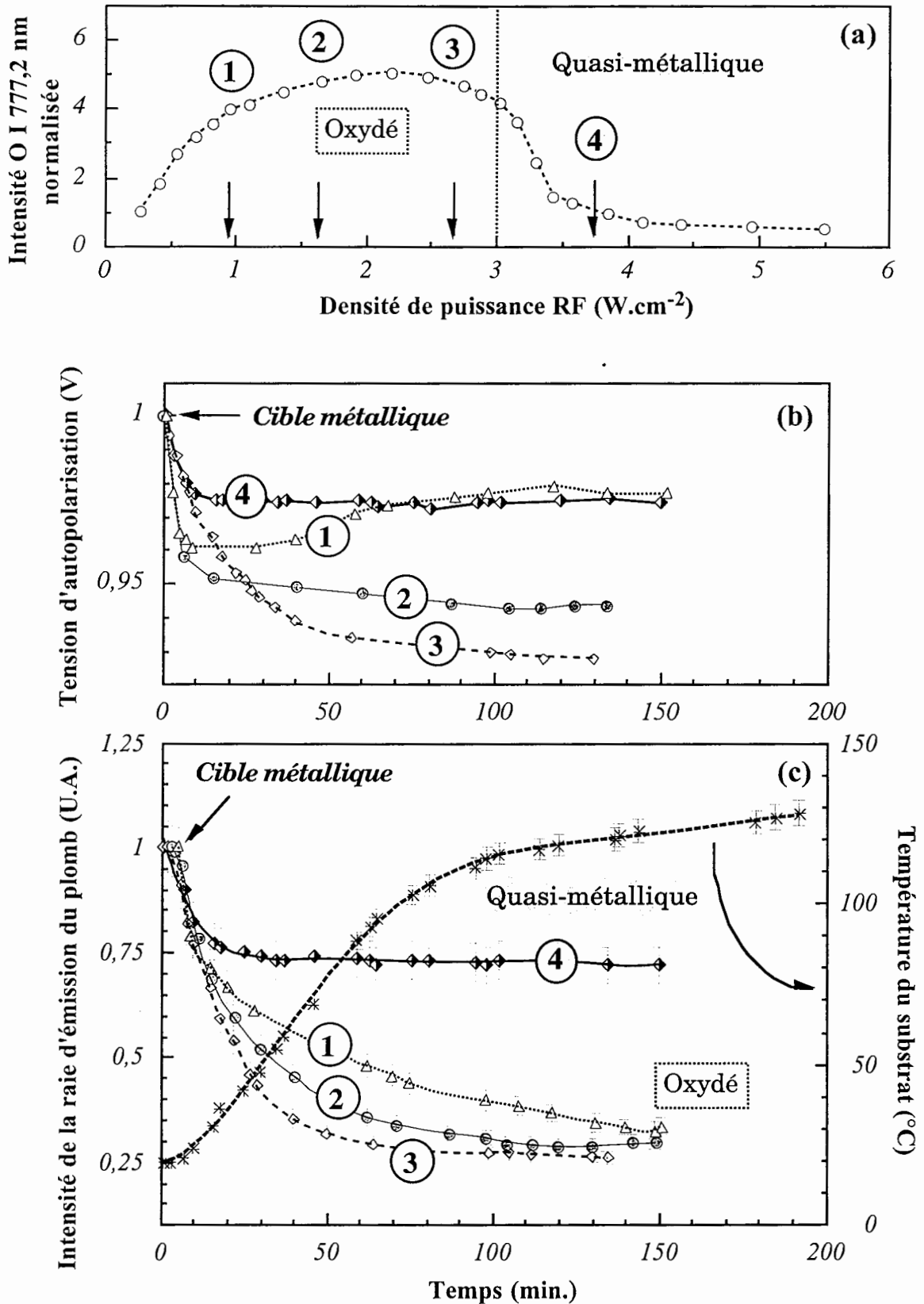
**Figure 4-25:** Comparaison du nombre total d'atomes. $\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$  (déterminé par RBS et NRA) et de la vitesse de dépôt exprimée en  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  (mesurée par profilométrie).

Conditions plasma: 0,5 Pa -  $P_{\text{RF}} - 5 \text{ cm} - \text{O}_2 / \text{Ar} = 5/125$

#### 4.4.2 Deuxième avantage: un temps de *stabilisation* assez court pour être reproductible

La question traitée ci-dessous se rapporte au temps nécessaire, partant d'une cible "métallique", pour retrouver la composition du point de fonctionnement.





**Figure 4-26:** Evolution temporelle de la tension d'autopolarisation (b), de la raie d'émission du plomb et de la température du substrat (c). A  $t < 0$ , la cible est métallique et à  $t = 0$ , une décharge correspondant aux conditions 1, 2, 3 et 4 (définies sur la figure (a)) est amorcée.

### a. Mesures in situ

Le dernier point traité ici concerne le **temps de stabilisation** au bout duquel il est possible de considérer que la composition du film déposé n'évolue plus. Effectivement avant d'introduire de l'oxygène 18 dans le réacteur il est nécessaire d'amorcer une décharge en argon pur afin de nettoyer la cible. A partir de cette cible métallique exempte d'oxygène 16, l'étape suivante consiste à déterminer le temps nécessaire pour que la cible se réoxyde en oxygène 18 et retrouve sa configuration correspondant aux conditions de dépôt du point de fonctionnement. Sur la figure 4-26 (a), nous avons représenté l'évolution de l'intensité de la raie O I 777,2 nm dont nous avons montré qu'elle est directement corrélée à l'état de surface de la cible et donc à la composition du film déposé. Les repères 1, 2 et 3 correspondent à des états oxydés de la cible alors que le repère 4 correspond au point de fonctionnement. A partir d'une même cible métallique ( $t < 0$ ), nous nous proposons de suivre l'évolution temporelle de la tension d'autopolarisation et de la raie du plomb Pb I 405,78 nm lorsqu'une décharge correspondante aux conditions 1, 2, 3 et 4 est amorcée (à  $t = 0$ ). La raie du plomb a été choisi d'abord car elle est très intense et ensuite car nous avons pu observer qu'elle présentait une grande sensibilité à certains paramètres expérimentaux tel que la densité de puissance RF par exemple (voir figure 4-10).

Les figures 4-26 (b) et (c) montrent clairement que le temps caractéristique de stabilisation est plus important lorsque la décharge est amorcée dans des conditions correspondant au régime oxydé (1, 2 et 3) que lorsque la décharge est amorcée dans le régime quasi-métallique (4). De plus, pour les cas 1, 2 et 3, le temps caractéristique de stabilisation est d'autant plus petit que la densité de puissance RF est importante.

En fait, le temps de stabilisation est le temps nécessaire pour que les parois du réacteur soient entièrement recouvertes d'un composé de PZT correspondant aux conditions de dépôt. Seulement, dans les cas 1, 2 et 3, la composition du PZT déposé est très éloignée de la composition du matériau déposé en argon pur (voir tableau 4-4), ce qui se traduit par un temps de stabilisation relativement important. En revanche le régime quasi-métallique se caractérise par des conditions de dépôt assez proches d'un plasma en argon pur. Aussi, dans ce cas, le temps nécessaire à ce que la cible et les parois du réacteur retrouve la configuration propre au point de fonctionnement est relativement court (environ 25 à 30 minutes) comparé au cas 1, 2 et 3 (1 heure à plus de 2 heures).

Ainsi les conditions de stabilisation du plasma sont très dépendantes de l'état d'oxydation initial de la cible: le temps caractéristique est d'autant plus petit que l'on se place dans des conditions proches de la configuration initiale de la cible.

La figure 4-26 (c) montre également l'évolution temporelle de la température du substrat lorsque la décharge est amorcée dans le régime quasi-métallique. Elle montre clairement que l'échauffement induit par les nombreuses espèces présentes dans le plasma (photons, ions,

électrons, radicaux, espèces excitées, métastables, ...) est loin d'être négligeable. Cependant la variation de la température du substrat au cours du temps ne semble pas affecter la stabilisation de la raie d'émission du plomb puisque cette dernière se stabilise en un temps beaucoup plus court.

Toutes ces mesures sont effectuées in situ et il est nécessaire de les compléter et si possible de les corrélérer avec des mesures ex situ.

### **b . Mesures ex situ**

Sur la figure 4-27 nous présentons l'évolution temporelle de la composition stœchiométrique du film mince lorsque la cible est initialement configurée dans les conditions du point de fonctionnement ( $t < 0$ ) puis pulvérisée en argon pur ( $t = 0$ ) et vice versa (voir la légende de la figure 4-27).

Effectivement un moyen simple d'éliminer l'oxygène restant sur la cible est de pulvériser cette dernière en argon pur afin de la nettoyer progressivement. Il s'agit en fait d'éliminer la couche oxydée formée à la surface de la cible: les ions d'argon créés dans le plasma viennent pulvériser les atomes ou les molécules présents en surface qui vont soit se redéposer sur les parois, soit être éliminés par pompage.

La figure 4-27 (a) montre que, dès que la cible est pulvérisée en argon pur, le film déposé devient rapidement très sous-stœchiométrique en oxygène et en plomb (voir § 4.3.3). Alors que le rapport  $Pb / Zr+Ti$  reste à peu près constant, le rapport  $O / Zr+Ti$  tend à baisser légèrement avec le temps de pulvérisation. Cependant ce dernier demeure encore relativement important même après 4 heures de pulvérisation en argon pur. En fait, l'oxygène reste présent dans le réacteur sous forme de **contaminant** qui, semble-t-il, proviendrait du dégazage des parois du réacteur. En effet, un gaz contaminant ayant une pression partielle de plus de  $10^{-4}$  Pa contribue à créer un flux incident sur le substrat [Chapman], ce qui peut s'avérer particulièrement efficace dans le cas d'un gaz chimiquement actif tel que l'oxygène. Par exemple, l'aluminium commence à s'oxyder pour une pression partielle d'oxygène de l'ordre de  $10^{-5}$  Pa ce qui correspond au vide résiduel dans la chambre de dépôt.

La figure 4-27 (b) montre qu'en partant d'une cible "métallique" nous retrouvons rapidement un film dont la composition correspond au point de fonctionnement, ce qui est rassurant pour le dépôt de films minces de PZT en oxygène 18. Ce résultat confirme le résultat obtenu sur la figure 4-26 où il est montré que l'intensité de la raie d'émission du plomb se stabilise rapidement en fonction du temps.

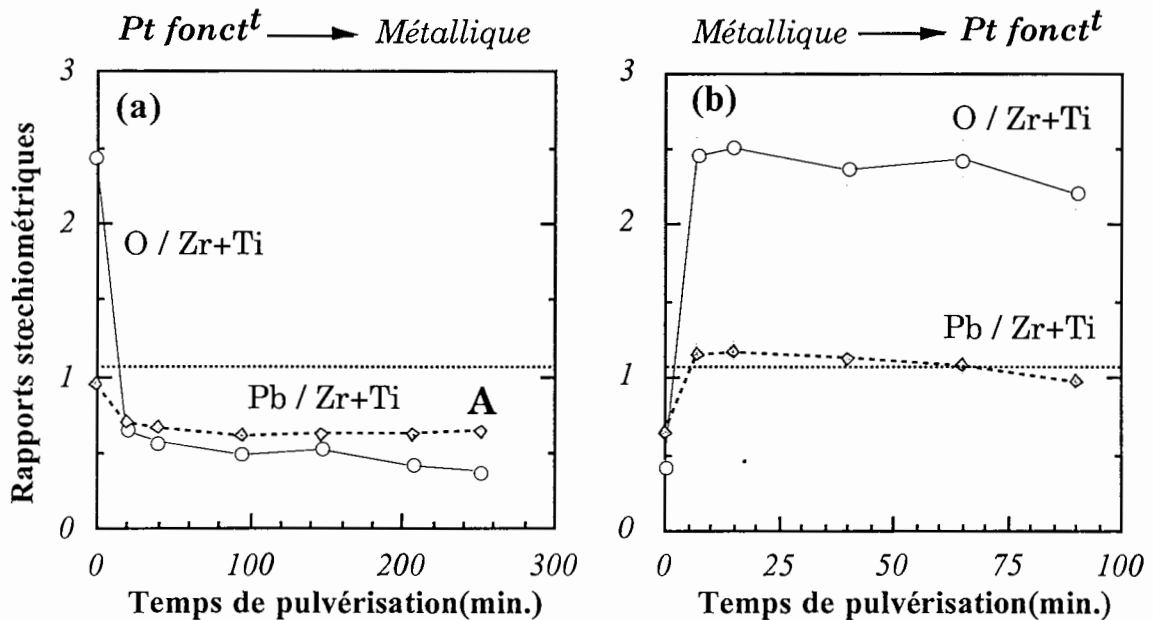


Figure 4-27: Evolution temporelle de la composition du film mince lorsque:

(a) A  $t < 0$ , la cible est oxydée dans les conditions du point de fonctionnement

A  $t = 0$ , le plasma est amorcé en argon pur

(b) A  $t < 0$ , la cible est supposée métallique

A  $t = 0$ , le plasma est amorcé dans les conditions du point de fonctionnement

Dosage par RBS et NRA.

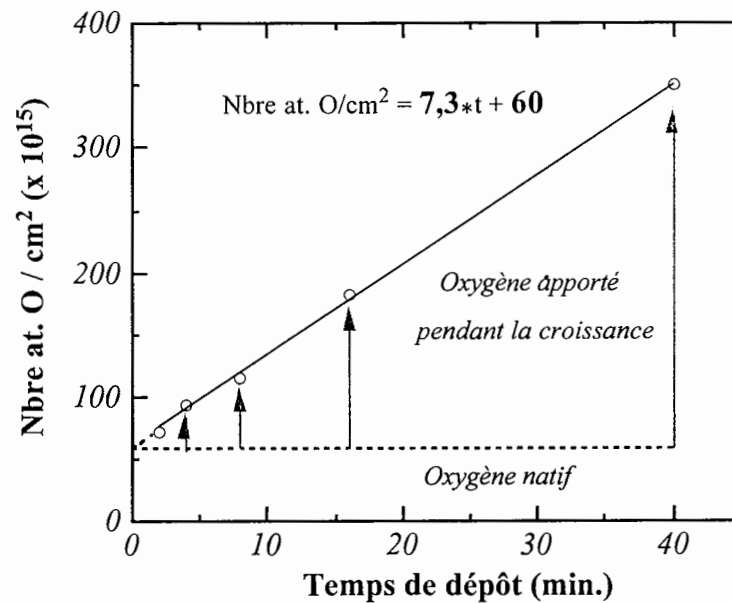
Conditions plasma: 0,5 Pa -  $P_{RF}$  - 5 cm - 5 min. de dépôt - dynamique

La figure 4-28 concerne des dépôts effectués après que la cible ait été pulvérisée pour une durée totale de 250 minutes (point A sur la figure 4-25). Si l'on considère que, pour ces cinq dépôts, la vitesse de dépôt demeure constante, cette courbe nous permet de déduire la quantité d'**oxygène natif**. Celui-ci est intrinsèque à chaque échantillon dosé et correspond à l'oxydation naturelle de n'importe quel substrat soumis à l'air ambiant. Il a deux origines possibles:

- ♦ *avant le dépôt*, entre le nettoyage et l'introduction de l'échantillon dans le sas
- ♦ *après le dépôt*, entre le déchargement de l'échantillon et son dosage à l'accélérateur.

D'après la figure 4-28, il est évalué à  $60 \cdot 10^{15}$  **atomes d'oxygène/cm<sup>2</sup>**, ce qui correspond au nombre d'atomes d'oxygène/cm<sup>2</sup> à  $t = 0$ . Si l'on considère qu'une monocouche d'oxygène, dont le diamètre est de 1,5 Å (voir tableau 3-7), correspond à environ  $5 \cdot 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>, l'oxygène natif total est présent dans le film sur une douzaine de monocouches. Si l'on retranche cette quantité d'oxygène qui doit rester constante quelque soit le temps de dépôt, on

obtient une fonction linéaire de la quantité d'oxygène incorporé dans le film pendant la croissance. Ce résultat confirme le fait qu'il est extrêmement difficile d'obtenir un film purement métallique au sens strict du terme.



**Figure 4-28:** Evolution de la densité surfacique des atomes d'oxygène présents dans le film mince en fonction du temps de dépôt.

Dosage par RBS et NRA.

Conditions plasma: 0,5 Pa - 3,6 W.cm<sup>-2</sup> - 5 cm - 125 sccm Ar

En résumé, cette étude montre que le point de fonctionnement, déduit de l'étude du plasma en argon+oxygène, peut parfaitement être utilisé pour déposer des films minces de PZT <sup>18</sup>O. Le régime quasi-métallique répond en effet aux deux conditions suivantes:

- ♦ une vitesse de dépôt importante, de l'ordre de 30 nm/min,
- ♦ une période relativement courte pour retrouver la composition du point de fonctionnement en partant d'une cible métallique.

## 4.5 Conclusion

L'objectif final de ce chapitre était de déterminer des conditions de dépôt pour lesquelles la composition du film déposé est proche de la stœchiométrie requise, à savoir  $\text{Pb}_{1,1}(\text{Zr}_{0,4}, \text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$ . Pour aboutir à cet objectif, nous avons utilisé la spectroscopie optique d'émission qui nous autorise à caractériser le plasma pendant le dépôt du film mince de PZT.

Dans un premier temps nous avons procédé à une identification de toutes les espèces présentes dans le plasma ce qui nous a permis de déduire que la **pulvérisation au niveau de la cible se fait essentiellement sous forme atomique**. L'étude des raies d'émission O I 777,2 nm et O I 844,6 nm de l'oxygène nous a permis une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels de l'oxygène au sein du plasma: le suivi de ces deux raies d'émission permet d'avoir des informations qualitatives *in situ* sur l'évolution de la densité d'oxygène moléculaire présent dans le volume du plasma.

Une étude du plasma par SOE en argon pur a permis de mettre en évidence les variations de la densité électronique en fonction de la densité de puissance RF et de la pression.

L'étude du plasma  $\text{Ar}/\text{O}_2$ , en fonction de différents paramètres que sont la densité de puissance RF, le débit d'oxygène, le débit d'argon et la pression nous a permis de montrer une **corrélation étroite entre l'évolution des raies d'émission et la composition physico-chimique du film mince déposé**. Aussi, l'obtention de films minces de PZT proches de la stœchiométrie requise implique nécessairement le contrôle de la transition oxyde/métal propre à la pulvérisation réactive. Cette transition, instable par définition, a en effet tendance à basculer d'un régime trop oxydé à un régime trop métallique. Nous montrons qu'elle peut être rendue plus douce en augmentant le débit total injecté dans la phase gazeuse. Nous en déduisons alors l'existence d'un régime que nous appelons **régime quasi-métallique** qui définit les conditions de dépôt du point de fonctionnement. Dans ces conditions particulières le transfert de la composition cationique de la cible vers le film mince est assuré, c'est-à-dire que  $\text{Pb}/\text{Zr}+\text{Ti} = 1,1 \pm 5\%$  et  $\text{Zr}/\text{Zr}+\text{Ti} = 0,4 \pm 5\%$ . En revanche le film obtenu est légèrement sous stœchiométrique en oxygène, à savoir  $\text{O}/\text{Zr}+\text{Ti} = 2,5 \pm 5\%$ .

Enfin, nous achevons ce chapitre en montrant que ce point de fonctionnement déduit de l'étude du plasma permet d'envisager le dépôt de films minces de  $\text{PZT}^{18}\text{O}_{3+y}$  (avec  $y < 0$ ).



# **PARTIE C**

## **Etude des films de PZT**

### **Résultats expérimentaux**





# CHAPITRE 5

## Du plasma au film ferroélectrique de PZT

*Dans ce chapitre, nous exposons une première étude de caractérisation structurelle et électrique de films minces ferroélectriques de PZT de 350 nm déposés sur du platine (Pt).*

*D'abord, en nous appuyant sur les résultats du chapitre précédent, nous montrons qu'il est possible de déposer des films de PZT de composition très voisine et de faire varier ainsi le rapport  $Pb/Zr+Ti$  et  $O/Zr+Ti$  autour du point de fonctionnement.*

*Par la suite, nous proposons une étude corrélée des conditions de cristallisation, et des propriétés ferroélectriques et diélectriques de ces films en fonction de leur composition et des conditions de recuit. Nous en déduisons que les films obtenus après recuit rapide sur Pt présentent des propriétés ferroélectriques tout à fait satisfaisantes ( $P_r = 50 \mu C/cm^2$  et  $\epsilon_r = 1050$ ).*

### 5.1 Introduction

Grâce à une étude du plasma par SOE, nous avons montré au chapitre précédent qu'il était possible de définir des conditions de dépôt pour lesquelles la composition du film mince de PZT est très proche de la composition requise, à savoir  $Pb_{1.1} (Zr_{0.4} Ti_{0.6}) O_3$ . Nous avons ainsi pu fixer un point de fonctionnement caractérisé par un régime du plasma que nous avons appelé "quasi-métallique". L'intérêt et la particularité de ce régime est qu'il permet de basculer "en douceur" d'un régime oxydé à un régime métallique (ou vice versa). Cet effet peut être mis en évidence par SOE sur la raie d'émission de l'oxygène mais également, et c'est ce qui fait tout son intérêt pour l'étude des ferroélectriques, par **la composition du film mince**. Effectivement, l'optimisation des propriétés ferroélectriques du PZT dépend très fortement de la composition du matériau.

Ainsi il est possible, en variant légèrement certains paramètres du plasma autour du point de fonctionnement, de jouer de façon très sensible sur la composition du film mince tout en restant très proche de la stœchiométrie requise.

## 5.2 Près de la transition, proche de la stœchiométrie

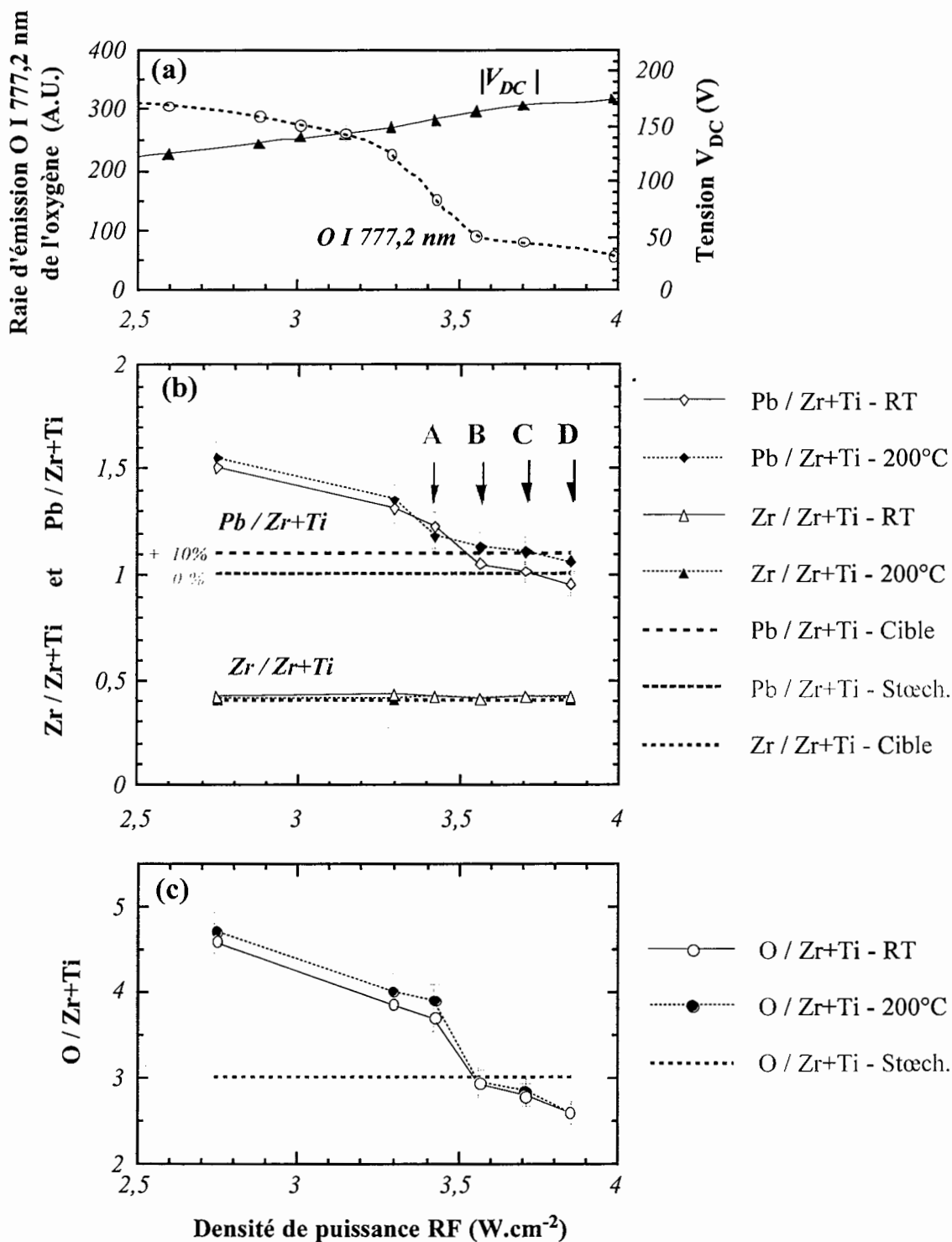
Afin d'obtenir des films de PZT ayant de bonnes propriétés électriques il est nécessaire de cristalliser la phase pérovskite, ce qui suppose le dépôt ou le post-recuit à des températures élevées ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ). A cette température la volatilité de l'oxyde de plomb (PbO) rend difficile la maîtrise de la stœchiométrie et il est souvent nécessaire de compenser les pertes de PbO qui peuvent avoir lieu durant la phase de cristallisation. Dès les premiers dépôts de PZT par pulvérisation cathodique l'intérêt de renforcer la cible en PbO a été mis en évidence [Okada]. Une quantité seuil a été fixée autour de 10% en 1983 par Krupanidhi *et al.* [Krupanidhi]. Le rapport Pb/Ti sur le film approche la valeur du matériau de départ pour des cibles enrichies à 10% de PbO. Lorsque l'augmentation est de l'ordre de 20% il se crée alors une multiplication par deux du rapport Pb/Ti au niveau du film, ce qui devient trop élevé. Ainsi pour ces auteurs, 10% d'excès de PbO est donc pris comme standard d'addition pour obtenir de bons films de PZT en pulvérisation cathodique magnétron à 0,5 Pa.

**L'étude du plasma par SOE menée au chapitre 4 nous permet d'entreprendre une démarche différente dans le sens où elle nous autorise à varier la composition en plomb et en oxygène dans le film sans pour autant modifier la composition de la cible.** Dans ce paragraphe nous montrons deux façons de *jouer* sur la composition du film mince en restant à proximité de la transition Oxyde/Métal (O/M).

### 5.2.1 Effet de la densité de puissance RF

La première "méthode" a largement été explicitée au chapitre 4 puisqu'elle a permis de déterminer un point de fonctionnement dans le régime quasi-métallique (*voir figures 4-20*). Sur la figure 5-1 nous comparons les variations de la raie O I 777,4 nm aux variations de la composition dans le film mince dans une région étroite autour de la transition O/M lorsque le dépôt est effectué sans chauffage du substrat (RT) et lorsque celui-ci est chauffé à  $200^\circ\text{C}$ .

La figure 5-1 (a) a pour but de montrer l'intérêt d'utiliser la raie d'émission de l'oxygène (O I 777,4 nm) pour contrôler le dépôt par rapport à des moyens plus "conventionnels" telle que la mesure de la tension d'autopolarisation. Effectivement, **cette dernière ne peut pas être corrélée aux variations de la composition observées au niveau du film mince.** En revanche, la décroissance de l'intensité de la raie O I 777,4 nm coïncide avec la baisse des rapports Pb/Zr+Ti et O/Zr+Ti mesurés dans le film mince (*voir figure 5-1 (b) et (c)*). Cet effet a été décrit et interprété au chapitre 4; nous ne reviendrons pas dessus.



**Figure 5-1:** (a) Evolution de la tension d'autopolarisation, de l'intensité de la raie atomique de l'oxygène O I 777,2 nm et (b) des rapports Pb/Zr+Ti, Zr/Zr+Ti et (c) O/Zr+Ti en fonction de la densité de puissance RF. Les lettres A, B, C et D représentent des conditions de dépôt qui seront utilisées par la suite.

Conditions plasma: 0,5 Pa -  $P_{RF} = 5 cm$  -  $O_2/Ar = 5/125$

A : 3,43  $W.cm^{-2}$ ; B : 3,57  $W.cm^{-2}$ ; C : 3,71  $W.cm^{-2}$ ; D : 3,85  $W.cm^{-2}$

Les figures 5-1 (b) et (c) montrent que les rapports  $Pb/Zr+Ti$  et  $O/Zr+Ti$  varient légèrement entre un dépôt effectué sans chauffage et à  $200^{\circ}C$ . Contrairement à ce que nous aurions pu penser, **la quantité de plomb incorporé dans le film mince est plus importante à  $200^{\circ}C$  que sans chauffage**. Cet effet est très intéressant car il pourra être exploité afin d'étudier l'influence de la composition du plomb, indépendamment des autres éléments (O, Zr et Ti), sur les conditions de cristallisation ainsi que sur les propriétés électriques des films de PZT.

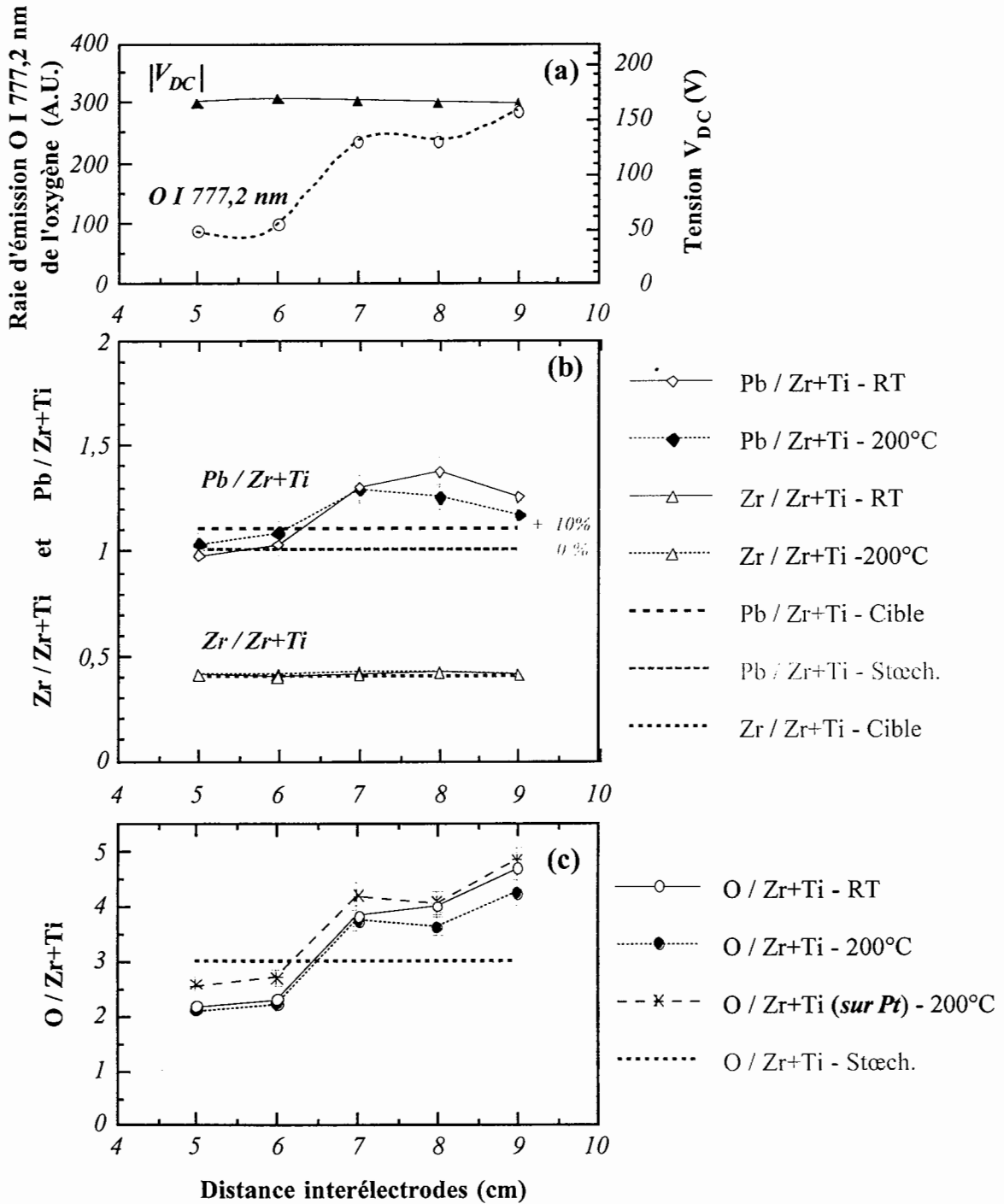
### 5.2.2 Effet de la distance interélectrodes

Un autre moyen de varier la stœchiométrie des films minces de PZT autour du point de fonctionnement est d'augmenter la distance interélectrodes.

Sur la figure 5-2 (a) nous montrons que lorsque celle-ci devient supérieure à 6 cm la raie O I 777,2 nm augmente brutalement ce qui signifie que le système cathode-plasma bascule dans le régime oxydée. La corrélation avec la composition du film est immédiate: en basculant du régime métallique vers le régime oxydée le film mince de PZT passe d'une composition sous-stœchiométrique à une composition sur-stœchiométrique en plomb et en oxygène. En outre, la transition O/M n'a aucun effet sur le rapport  $Zr/Zr+Ti$  qui demeure à peu près constant.

Sur la figure 5-2 (c) nous avons représenté **le rapport  $O/Zr+Ti$  du film de PZT déposé sur du platine**. La quantité d'oxygène est déterminée sur du Pt 500 nm et la quantité de zirconium et de titane sur du Pt 50 nm (*voir tableau 2-1*). Nous en déduisons que **l'incorporation en oxygène est légèrement supérieure ( $\approx 12\%$ ) lorsque le PZT est déposé sur platine que sur silicium**. Ce résultat est très important car il montre que les rapports  $O/Zr+Ti$  mesurés jusqu'alors étaient légèrement sous-estimés. Ce qui est rassurant car le rapport  $O/Zr+Ti$  du point de fonctionnement mesuré sur silicium paraissait "anormalement" bas, ou du moins trop éloigné du rapport requis ( $O/Zr+Ti = 3$ ), pour être proche de la structure pérovskite après recuit.

Sur la figure 5-3 nous proposons une explication très schématique du phénomène de transition O/M provoqué par la variation de la distance interélectrodes (d). En (a) le régime est métallique: le flux d'atomes métalliques est très important devant le flux d'atomes et molécules d'oxygène arrivant sur le substrat et sur la surface des parois du réacteur. L'augmentation de d réduit le flux d'atomes métalliques (en  $1/r^2$ ) qui parvient au substrat jusqu'à un certain seuil en-dessous duquel le système bascule dans le régime oxydé. Toutes les parois du réacteur, la cible y compris, s'oxydent alors superficiellement et le flux d'atomes métalliques provenant de la cible diminue fortement.



**Figure 5-2:** (a) Evolution de la tension d'autopolarisation, de l'intensité de la raie atomique de l'oxygène O I 777,2 nm et (b) des rapports Pb/Zr+Ti, Zr/Zr+Ti et (c) O/Zr+Ti en fonction de la distance interélectrodes.

Conditions plasma: 0,5 Pa - 3,85 W.cm<sup>-2</sup> - distance - O<sub>2</sub>/Ar = 5/125

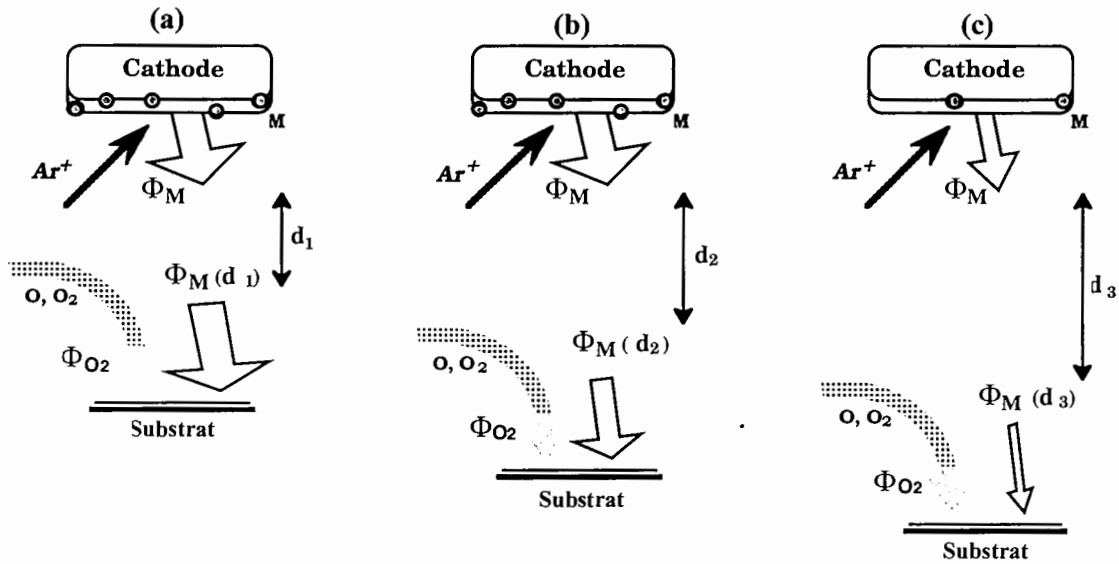
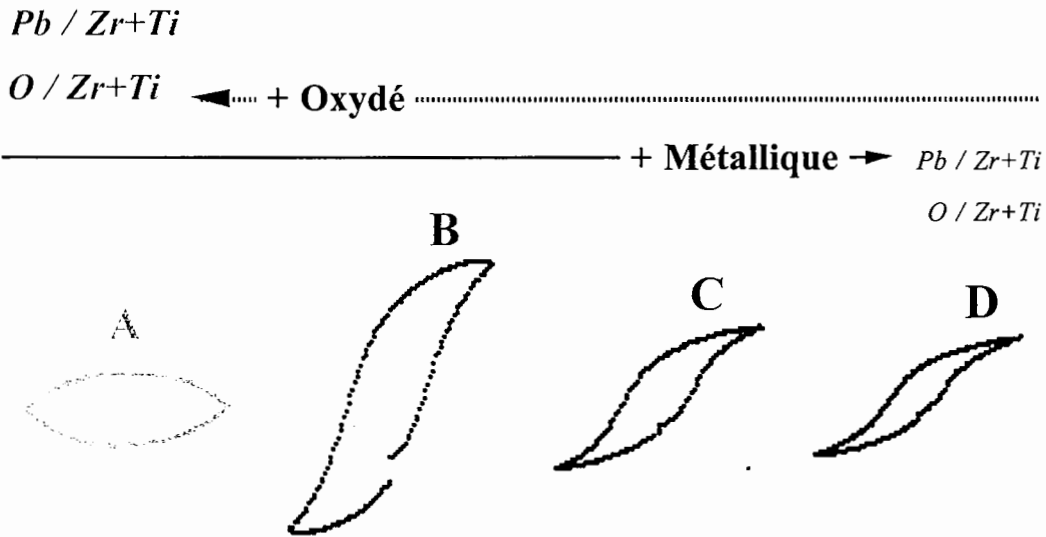


Figure 5-3: Effet de la distance interélectrodes sur la transition oxyde / métal.

### 5.2.3 Position du problème: mise en évidence de l'effet de la composition sur les cycles d'hystérésis

D'après les résultats du paragraphe précédent, les conditions de décharge dans la région du régime quasi-métallique permettent d'obtenir des films dont la composition est très proche de la stœchiométrie souhaitée (voir les figures 5-1 et 5-2). Sur la figure 5-4 nous représentons les cycles d'hystérésis mesurés sur les films déposés, sans chauffage, dans les conditions de décharge **A**, **B**, **C** et **D** de la figure 5-1 puis recuits à 600°C / 5s / 10s sous O<sub>2</sub>. Rappelons que le test électrique du "cycle d'hystérésis", c'est-à-dire la mesure de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué, est le moyen le plus simple et le plus classique pour caractériser les propriétés ferroélectriques d'un matériau. Cette figure met clairement en évidence le fait que la forme du cycle d'hystérésis, et donc les propriétés ferroélectriques qui lui sont associées, sont très dépendantes de la composition du film avant le recuit. Lorsque le plasma se trouve dans le régime oxydé (point **A**), le film déposé est ferroélectrique mais présente un cycle d'hystérésis très mal défini et qui correspond à un film qui "fuit" (dont le courant de fuite est élevé). En **B**, le cycle d'hystérésis présente une forme nettement plus acceptable mais qui traduit encore des propriétés ferroélectriques insatisfaisantes. En **C** et **D**, les cycles d'hystérésis sont tout à fait corrects et les propriétés ferroélectriques et diélectriques des films correspondants peuvent faire l'objet d'une étude ou être utilisées pour certaines applications (voir chapitre 1).



**Figure 5-4:** Cycles d'hystérésis mesurés sur les films déposés sans chauffage sur Pt dans les conditions de décharge A, B, C et D puis recuits à 600°C / 5s / 10s sous O<sub>2</sub>. La tension maximale appliquée est de ± 10 V ce qui correspond à un champ électrique de ± 285 kV/cm.

Dans la suite de ce chapitre nous étudierons les conditions de cristallisation des films de PZT lorsque ceux-ci sont déposés exclusivement dans les conditions C et D, avant de les caractériser électriquement. Tous ces films présentent la particularité d'avoir un rapport Zr/Zr+Ti constant alors que les rapports Pb/Zr+Ti et O/Zr+Ti varient légèrement. Dans le tableau 5-1, nous donnons les stœchiométries relatives aux films minces déposés sans chauffage (C1 et D1) et à 200°C (C2 et D2).

Densité de puissance RF	Sans chauffer	200°C
3,71 W.cm <sup>-2</sup>	<b>C1: Pb<sub>1.01</sub> (Zr<sub>0.41</sub> Ti<sub>0.59</sub>) O<sub>2.79</sub></b> soit x = +0.01 et y = -0.21	<b>C2: Pb<sub>1.11</sub> (Zr<sub>0.41</sub> Ti<sub>0.59</sub>) O<sub>2.84</sub></b> soit x = +0.11 et y = -0.16
3,85 W.cm <sup>-2</sup>	<b>D1: Pb<sub>0.95</sub> (Zr<sub>0.41</sub> Ti<sub>0.59</sub>) O<sub>2.59</sub></b> soit x = -0.05 et y = -0.41	<b>D2: Pb<sub>1.06</sub> (Zr<sub>0.41</sub> Ti<sub>0.59</sub>) O<sub>2.58</sub></b> soit x = +0.06 et y = -0.42

**Tableau 5-1:** Données stœchiométriques des films minces de Pb<sub>1+x</sub>(Zr,Ti)O<sub>3+y</sub> déposés dans les conditions de décharge définies sur la figure 5-1. Les dosages sont effectués sur des films d'environ 100 nm de PZT déposés sur Si.

Conditions plasma: 0,5 Pa - P<sub>RF</sub> - 5 cm - O<sub>2</sub> / Ar = 5/125



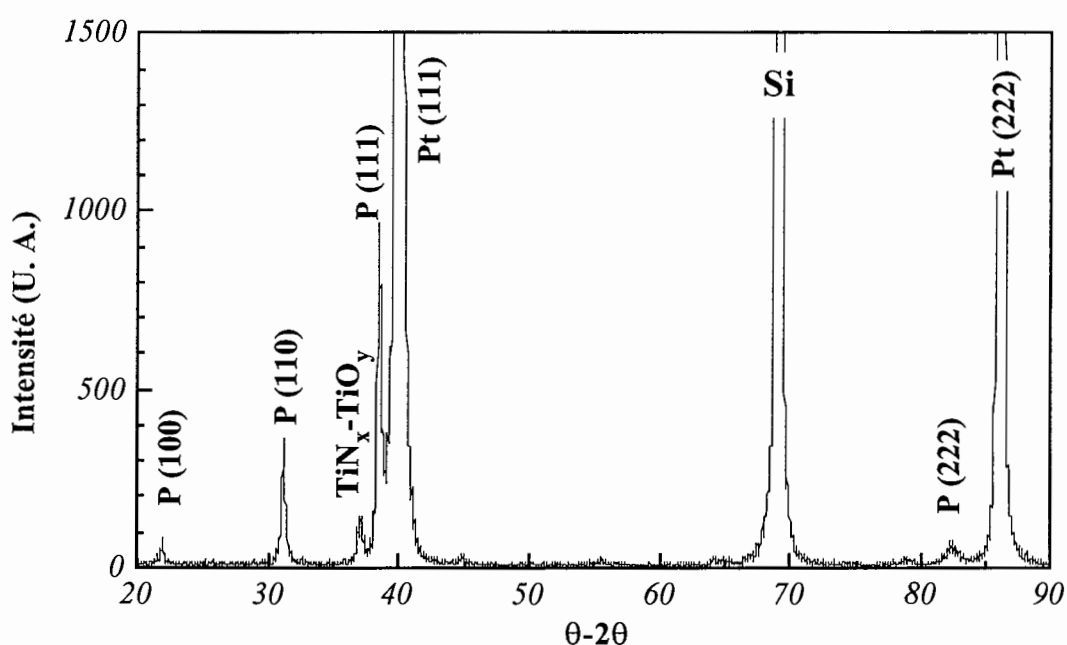
Il est important de remarquer que les films minces de PZT qui seront caractérisés aussi bien d'un point de vue structurel qu'électrique ont des épaisseurs de l'ordre de 350 nm et sont déposés sur du platine. Or la composition reportée sur le tableau 5-1 correspond à la composition déduite de films minces de PZT déposés **dans les mêmes conditions de décharge sur silicium** et dont l'épaisseur est de l'ordre de **100 nm**. Il faudra donc rester très prudent quant aux interprétations relatives à d'éventuelles corrélations entre la composition, les conditions de cristallisation et les propriétés électriques du PZT.

Nous venons de montrer combien les conditions de décharge du point de fonctionnement sont sensibles à une petite variation de la densité de puissance RF ou de la distance interélectrodes. En outre, cette étude a permis de définir deux conditions de dépôt (C et D) qui donnent des films de PZT de stœchiométrie très voisine mais différente, notamment pour Pb/Zr+Ti, dont la structure cristalline et les propriétés électriques seront analysées dans les paragraphes suivants.

## 5.3 Cristallisation du PZT sur platine

### 5.3.1 Introduction

Dans un premier temps, nous nous proposons d'optimiser les conditions de recuit pour des films de PZT de 350 nm déposé sur du Pt texturé (111). Le platine étant encore actuellement le matériau le plus utilisé en tant qu'électrode inférieure pour le dépôt de matériaux ferroélectriques tels que le PZT, de nombreuses références sont disponibles dans la littérature. De plus, son optimisation a fait l'objet d'une étude au sein même de notre laboratoire [Ea-Kim].



**Figure 5-5:** Diagrammes de diffraction X de films de PZT déposés sur Pt sans chauffer dans les conditions de décharge C.

*Conditions de dépôt:* 0,5 Pa - 3,85W.cm<sup>-2</sup> - 5 cm - O<sub>2</sub>/ Ar = 5/125.

*Conditions de recuit:* 700°C / 35s / 5s sous O<sub>2</sub>.

La figure 5-5 représente un spectre de diffraction X d'un film de PZT déposé sans chauffer et recuit à 700°C / 5s / 5s sous O<sub>2</sub> par RTA. Les films minces de PZT présentent une orientation préférentielle (111). Effectivement, la cristallisation du PZT est fortement influencée par l'orientation (111) de l'électrode de Pt, ce qui a largement été observé dans la littérature (*voir chapitre 1*). Cependant, les orientations (100) et (110) sont également présentes et même si elles sont très minoritaires elles peuvent intervenir de façon déterminante

sur les propriétés électriques du PZT. Par exemple, Tuttle *et al.* [Tuttle] ont montré qu'un film de PZT orienté (100) présente une polarisation rémanente plus importante ( $P_r = 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) qu'un film pour lequel l'orientation est aléatoire ( $P_r = 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Il est donc impératif d'étudier, et si possible de corrélérer, l'influence de certains paramètres de dépôt ( $T^\circ$  du substrat, composition) ou de recuit ( $T^\circ$ , pente, plateau) sur les conditions de cristallisation des films minces de PZT, ainsi que sur l'électrode inférieure.

### 5.3.2 Effet du recuit rapide sur l'électrode intermédiaire

Dans ce paragraphe nous nous servons de résultats qui seront présentés par la suite (optimisation des conditions de recuit, cristallisation, texture du PZT, etc ...). Le but est uniquement de mettre en évidence l'effet du recuit rapide sur l'électrode intermédiaire TiN/Ti intercallée entre le Pt et le  $\text{SiO}_2$ .

L'électrode de platine est déposée par pulvérisation cathodique magnétron RF sur la structure TiN/Ti/ $\text{SiO}_2$ /Si chauffée à  $450^\circ\text{C}$  durant 30 minutes sous un vide de  $10^{-5}$  Pa. Les conditions de dépôt sont données dans le tableau 5-2.

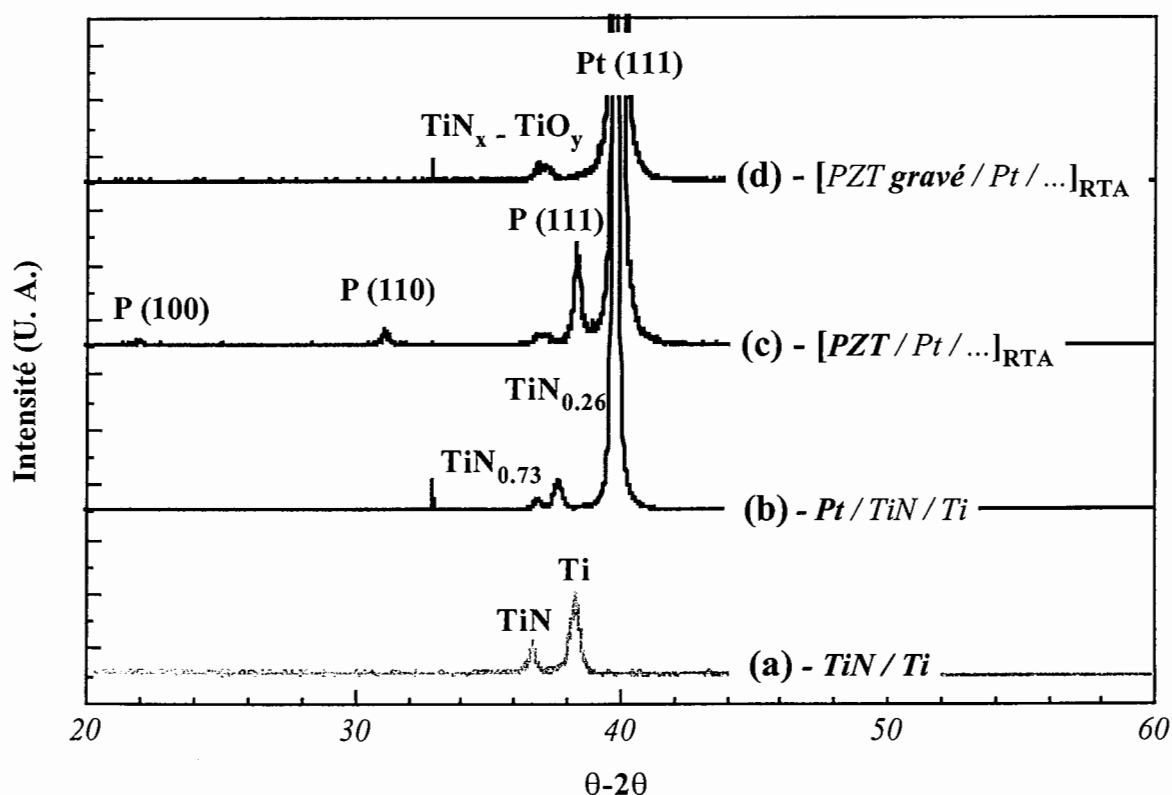
<i>Cible</i>	<b>Pt</b>
<i>Pression</i>	0,5 Pa
<i>Débit d'argon</i>	25 sccm
<i>Densité de puissance RF</i>	$2,26 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$
<i>Distance interélectrodes</i>	90 mm
<i>Epaisseur</i>	200 nm
<i>Vitesse de dépôt</i>	86 nm/min
<i>Température de dépôt</i>	$450^\circ\text{C}$

**Tableau 5-2:** Conditions de dépôt de l'électrode en platine sur la structure TiN/Ti/ $\text{SiO}_2$ /Si.

Le spectre (a) de la figure 5-6 montre clairement qu'avant le dépôt de Pt à  $450^\circ\text{C}$ , les deux couches constituant l'électrode intermédiaire (TiN et Ti) sont cristallisées avec une texture (111). Les distances inter-réticulaires  $d_{111}$  correspondantes sont égales à  $2,34 \text{ \AA}$  pour le Ti et  $2,45 \text{ \AA}$  pour le TiN. Toutefois, lorsque le platine est déposé à  $450^\circ\text{C}$  le spectre (b) donne l'impression que les deux pics se rapprochent l'un de l'autre. En fait, le chauffage du substrat provoque un phénomène de diffusion de l'azote vers la couche de titane sous-jacente. La couche de TiN *perd* donc de l'azote et se transforme en  $\text{TiN}_{0,73}$  (voir *tableau 5-3*) alors que le titane *prend* de l'azote au TiN pour se nitrurer en  $\text{TiN}_{0,26}$ . Selon cette explication la

conservation globale de l'azote est assurée. Par ailleurs, **aucune raie correspondant à une seconde phase n'est détectée après le dépôt du Pt**. Olowolafe *et al.* [Olowolafe] ont pu mettre en évidence la formation de  $Pt_3Ti$  et de  $TiO_2$  après un recuit à  $600^\circ C$  sous azote de la structure Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>.

Lorsque le PZT est déposé et cristallisé par recuit rapide (spectre (c)) le pic relatif au  $TiN_{0,26}$  disparaît et se forme alors un amas qui, vraisemblablement, correspond à la superposition de plusieurs pics. Un grand nombre de possibilités sont alors envisageables pour l'indexation de ces raies dans la liste des oxydes et des nitrures de titane (voir tableau 5-3). Afin de s'assurer que le pic (111) du PZT ne cache pas d'autres pics, nous avons gravé le PZT par voie chimique (voir spectre (d)).



**Figure 5-6:** Comparaison des spectres de diffraction X du substrat TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (a), d'un film mince de platine déposé à  $450^\circ C$  sur TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (b), d'un film mince de PZT déposé à  $200^\circ C$  et recuit à  $700^\circ C$  / 5s / 5s sous O<sub>2</sub> (c) et du même échantillon où le PZT a été gravé par voie chimique (d).

De nombreuses études ont montré que dans le cas du dépôt du Pt directement sur Ti, ce dernier pouvait se transformer intégralement en  $TiO_2$  pendant le recuit sous oxygène formant des excroissances sur le platine et rendant ainsi sa microstructure très instable [Spierings1],

[Hren]. Dans notre cas, où une couche de TiN est intercalée entre le Ti et le Pt pour empêcher les problèmes d'interdiffusion, il est possible que le contact direct du titane avec le film de SiO<sub>2</sub> puisse donner naissance à une couche d'oxyde de titane sous l'effet du recuit rapide. Thermodynamiquement, la réaction (1-1) peut effectivement avoir lieu à l'interface Ti/SiO<sub>2</sub>.

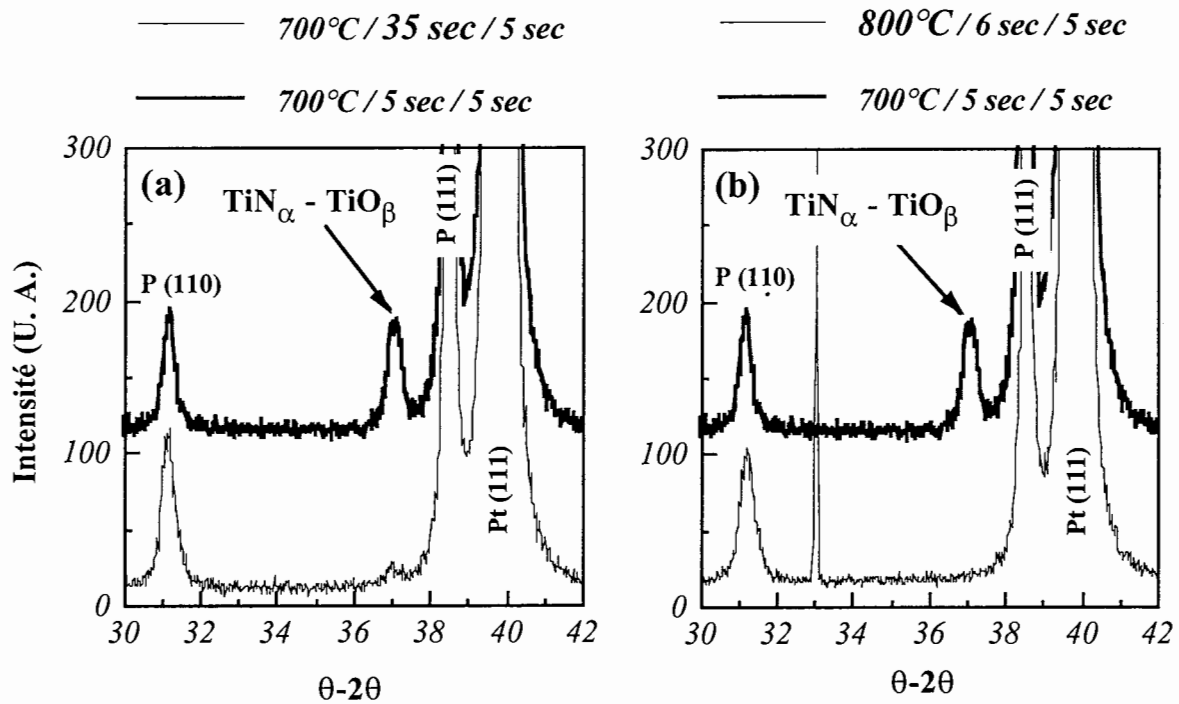
Ceci étant, nous ne nous permettrons pas, avec les informations en notre possession aujourd'hui, d'attribuer ces raies à un oxyde ou à un nitrure de titane en particulier.

Elément	2θ	d (Å)	Int.	h k l	Système
Ti	38,48	2,338	100	1 1 0	Cubique
Ti	38,42	2,341	30	0 0 2	Hexagonal
TiN	36,663	2,449	72	1 1 1	Cubique
α-TiN <sub>0,3</sub>	37,506	2,396	22	0 0 2	Hexagonal
TiN <sub>0,26</sub>	37,726	2,383	42	0 0 2	Hexagonal
η-Ti <sub>3</sub> N <sub>2-x</sub>	37,425	2,401	55	0 0 9	Rhombohédrique
ξ-Ti <sub>4</sub> N <sub>3-x</sub>	37,00	2,429	11	1 0 4	Rhombohédrique
idem	37,279	2,412	45	0 0 12	Rhombohédrique
Ti <sub>2</sub> N	36,882	2,435	100	1 1 2	Tétragonal
idem	37,504	2,396	2	1 0 3	Tétragonal
TiO <sub>2</sub> (brookite)	37,297	2,409	18	2 0 1	Orthorhombic
TiO <sub>2</sub> (anatase)	36,947	2,431	10	1 0 3	Tétragonal

**Tableau 5-3:** Nitrures et oxydes de titane susceptibles d'apparaître dans le spectre de diffraction X du PZT déposé sur la structure Pt/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si après recuit.

En fait, les oxydes et/ou nitrures de titane évoluent avec les conditions de recuit du PZT. En prenant comme référence un film de PZT recuit à 700°C / 5s / 5s nous observons sur la figure 5-7 que l'augmentation de la pente à 35 sec. (a) ou de la température à 800°C (b) provoque la **disparition du pic relatif aux oxydes et/ou nitrures de titane**. Ainsi il semble qu'au delà d'une certaine "quantité de chaleur" la structure cristalline de l'électrode intermédiaire soit détruite. L'effet de la température paraît plus important que l'effet de la pente. Effectivement la comparaison des diagrammes (a) et (b) montre qu'il subsiste un petit pic de TiN<sub>α</sub> - TiO<sub>β</sub> lorsque la structure est recuite à pente douce (35 sec.). Par la suite, nous verrons que cet effet "destructif" du recuit a une incidence sur les propriétés électriques du PZT. Toutefois la cristallisation du PZT n'est pas influencée par ce phénomène puisque sa texture demeure inchangée. Ainsi il existe certainement une **condition de recuit optimum qui doit**

répondre à un compromis entre la bonne cristallisation du PZT et la stabilité de l'électrode intermédiaire.

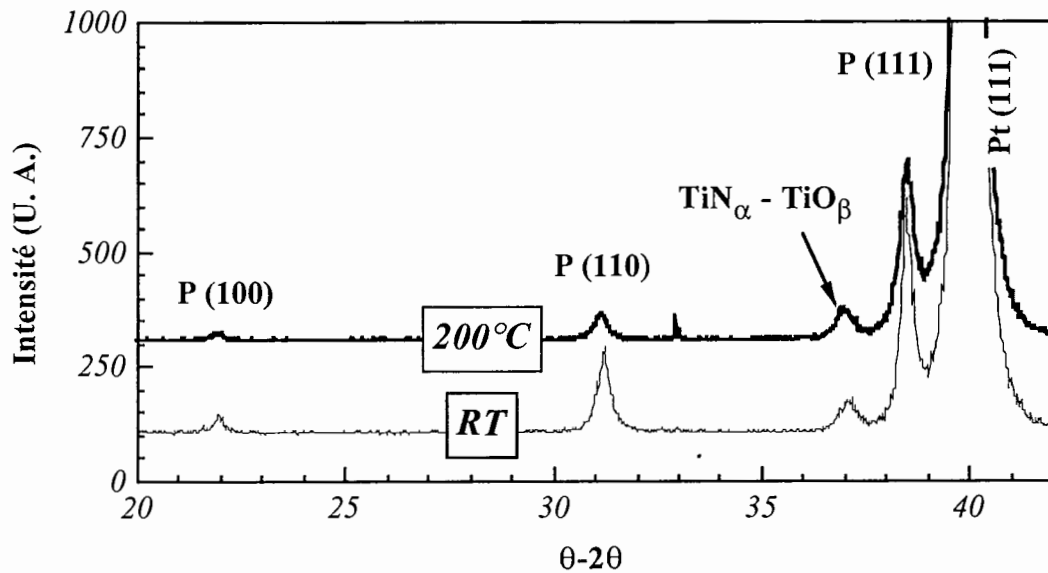


**Figure 5-7:** Effet de la pente (a) et de la température du recuit rapide (b) sur la cristallisation du PZT et de l'électrode intermédiaire TiN/Ti.

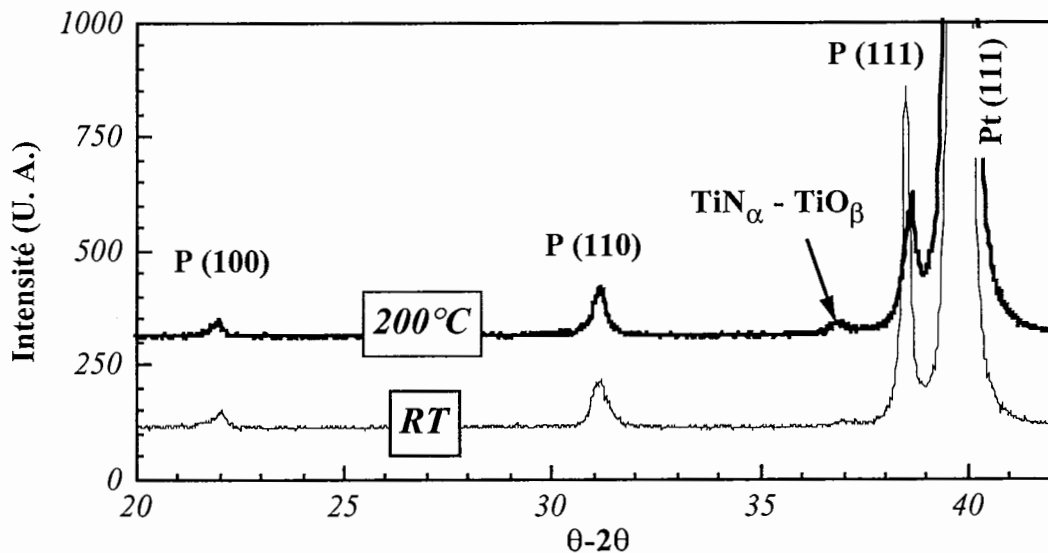
Conditions de dépôt:  $0,5 \text{ Pa} - 3,71 \text{ W.cm}^{-2} - 5 \text{ cm} - \text{O}_2/\text{Ar} = 5/125$

### 5.3.4 Effet de la température du substrat

Dans un premier temps, afin d'étudier l'effet de la température du substrat, nous nous proposons de cristalliser les films **C1**, **C2**, **D1** et **D2** avec les mêmes conditions de recuit, à savoir  $700^\circ\text{C} / 35\text{s} / 5\text{s}$  sous  $\text{O}_2$ . Cette condition de recuit n'a pas été déduite d'une optimisation rigoureuse (ce qui sera fait par la suite pour des films de PZT de 100 nm déposés sur  $\text{RuO}_2$ ); en revanche elle permet d'obtenir des films cristallisés dont la texture peut être à priori mise en évidence.



**Figure 5-8:** Diagrammes de diffraction X de films de  $Pb_{1+x}(Zr,Ti)O_{3+y}$  déposés sur Pt sans chauffer (RT: Room Temperature) et à 200°C correspondant respectivement aux conditions de dépôt **D1** ( $x = -0,05$  et  $y = -0,41$ ) et **D2** ( $x = +0,06$  et  $y = -0,42$ ).  
*Conditions de dépôt:* 0,5 Pa - 3,85 W.cm<sup>-2</sup> - 5 cm - O<sub>2</sub> / Ar = 5/125.  
*Conditions de recuit:* 700°C / 35s / 5s sous O<sub>2</sub>.



**Figure 5-9:** Diagrammes de diffraction X de films de  $Pb_{1+x}(Zr,Ti)O_{3+y}$  déposés sur Pt sans chauffer (RT: Room Temperature) et à 200°C correspondant respectivement aux conditions de dépôt **C1** ( $x = +0,01$  et  $y = -0,21$ ) et **C2** ( $x = +0,11$  et  $y = -0,16$ ).  
*Conditions de dépôt:* 0,5 Pa - 3,71 W.cm<sup>-2</sup> - 5 cm - O<sub>2</sub> / Ar = 5/125.  
*Conditions de recuit:* 700°C / 35s / 5s sous O<sub>2</sub>.

Lorsque le substrat est chauffé à 200°C pendant le dépôt il faudra différencier deux effets qui peuvent contribuer à la cristallisation du film de PZT: un effet de **composition** (voir figure 5-1) et le fait que le chauffage, même à 200°C, peut induire une **pré-cristallisation**. Effectivement, comparant des films de PZT déposés sans chauffage et à 200°C, Ea-Kim *et al.* [Ea-Kim] ont observé, avant recuit, des spectres DX légèrement différents.

Sur la figure 5-8 sont représentés les spectres DX relatifs aux échantillons **D1** et **D2**. Les mesures de composition sur ces deux échantillons révèlent des rapports  $O/Zr+Ti$  et  $Zr/Zr+Ti$  quasi identiques (0,4%). Par contre, le film déposé sans chauffer est légèrement déficitaire en plomb (- 5%) alors que le film déposé à 200°C est légèrement excédentaire en plomb (+ 6%).

Bien que le film obtenu sans chauffage soit légèrement plus cristallisé que celui déposé à 200°C, ce dernier est caractérisé par une orientation privilégiée (111) plus marquée. La comparaison de ces deux spectres ne nous permet pas de différencier l'effet de la température de celui dû à la composition; cependant elle montre que l'orientation préférentielle (111) est favorisée soit par un chauffage du substrat à 200°C, soit par un excès en plomb dans le film avant recuit, soit encore par les deux à la fois.

La figure 5-9 montre les spectres DX correspondants aux échantillons **C1** et **C2** recuits dans les mêmes conditions que sur la figure 5-8. Dans ce cas, les deux films déposés à RT et 200°C sont surstœchiométriques en plomb, avec respectivement 1% et 11% d'excès.

La comparaison des spectres montre que le film déposé sans chauffer présente une orientation (111) nettement plus prononcée alors que l'orientation (110) est pratiquement identique. Ceci révèle donc une meilleure texture (111) pour le film déposé à "Room Temperature" qu'à 200°C. L'effet de la température du substrat observé dans le paragraphe précédent ne se confirme pas pour ces échantillons, ce qui nous amène à penser que l'influence de la composition en plomb sur la texture est prépondérante devant l'influence de la température du substrat.

Ainsi, il semble que lorsque l'excès en plomb est trop important (11%), l'orientation (111) ait tendance à baisser. Ceci a déjà été observé par Maeder *et al.* [Maeder] qui ont montré que, pour des films de  $PbTiO_3$ , les orientations selon (100) et (110) peuvent être favorisées au détriment de l'orientation (111) par un excès de plomb dans le film.

D'autres facteurs, tels que **l'état d'oxydation** du film mince de PZT avant le recuit, peuvent également intervenir sur les conditions de cristallisation. Effectivement des mesures en XPS ont montré que suivant la proximité de la transition oxyde / métal les atomes de plomb présents dans le film sont plus ou moins liés à l'oxygène. Ainsi le film est d'autant plus riche en atomes de plomb "non liés" que le dépôt est effectué dans des conditions de décharge "métalliques" (voir chapitre 4). L'incorporation du plomb dans le matériau durant sa croissance est certainement très affectée par les réactions d'oxydation qui ont lieu au niveau du



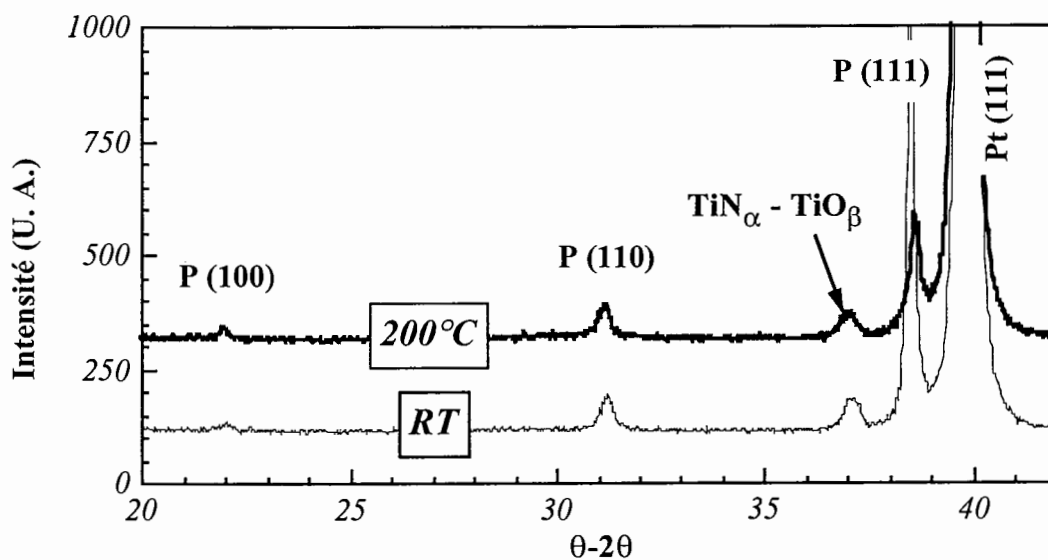
substrat. Même si celles-ci ont une contribution importante dans le régime quasi-métallique, des atomes de plomb "non oxydés" sont directement incorporés dans le matériau en croissance. Nous pouvons donc nous poser la question de savoir si l'état d'oxydation du film de PZT influence les conditions de cristallisation.

D'autre part, nous montrerons par la suite qu'une proportion importante de l'oxygène présent dans le film mince avant le recuit est *perdu* pendant la phase de cristallisation. De même, une grande partie de l'oxygène présent dans le film après le recuit est *apporté* durant la cristallisation (voir § 6.5). Il est donc tout à fait possible que des échanges aient lieu pendant le recuit, ce qui pourrait également affecter les conditions de cristallisation.

Ceci étant, il faut rester très prudent quant à l'interprétation de ces résultats, notamment du fait de l'incertitude qui subsiste sur les mesures de composition par RBS et NRA.

D'autre part, les pics relatifs aux oxydes et aux nitrures de titanes disparaissent uniquement lorsque le PZT est déposé dans les conditions C (voir figure 5-7). Le recuit n'a donc pas le même effet sur l'électrode intermédiaire selon les conditions de dépôt du PZT. Ce résultat est difficile à interpréter avec les éléments en notre possession actuellement. Des mesures à l'aide d'un microscope électronique à transmission (TEM) pourraient certainement apporter quelques éléments de réponse à cette question.

### 5.3.5 Effet de la pente du recuit rapide



**Figure 5-10:** Diagrammes de diffraction X de films de  $Pb_{1+x}(Zr,Ti)O_{3+y}$  déposés sur Pt sans chauffer (RT: Room Temperature) et à  $200^{\circ}C$  correspondant respectivement aux conditions de dépôt C1 ( $x = +0,01$  et  $y = -0,21$ ) et C2 ( $x = +0,11$  et  $y = -0,16$ ).  
*Conditions de dépôt:*  $0,5 Pa - 3,71 W.cm^{-2} - 5 cm - O_2 / Ar = 5/125$ .  
*Conditions de recuit:*  $700^{\circ}C / 5s / 5s$  sous  $O_2$ .

La figure 5-10 présente les diagrammes de diffraction X des échantillons **B1** et **B2** recuits à 700°C / 5s / 5s sous O<sub>2</sub>. Par rapport à la figure 5-9 seule la pente du recuit est modifiée.

La comparaison des figures 5-9 et 5-10 montre que la pente du recuit rapide n'affecte pas les conditions de cristallisation du film déposé à 200°C, c'est-à-dire le film pour lequel  $Pb/Zr+Ti = 1,1$ . Par contre, lorsque le film est déposé sans chauffer, le pic de l'orientation (111) devient plus intense. En fait, le calcul précis des indices de texture (voir relation 2-14) montre que le recuit à pente *abrupte* (5 secondes) tend à confirmer, voir à amplifier l'effet de texturation induit par la composition. Remarquons que le même comportement est observé pour les échantillons **D1** et **D2**.

Dans cette étude nous avons montré que l'influence de la température du substrat sur la cristallisation du film de PZT est secondaire. En revanche, il semble que la composition intervienne de façon déterminante sur les conditions de cristallisation et plus particulièrement sur la texture. L'obtention d'une orientation préférentielle (111) est **favorisée** lorsque le film présente un excès *modéré* (< 10%) en plomb avant le recuit rapide, et **renforcée** par l'augmentation de la pente du recuit rapide.

## 5.4 Corrélations avec le courant de fuite et les cycles d'hystérésis

Généralement dans la littérature, la fiabilité des propriétés des films minces ferroélectriques pour les applications mémoires (NVRAM et VLSI DRAM) est testée ou étudiée en effectuant des mesures de fatigue, de rétention et de vieillissement [Scott], [Wu], [Pan], [Moazzami]. Cependant relativement peu d'études ont été menées sur un autre aspect de la fiabilité des propriétés électriques: la mesure du **courant de fuite** (voir § 1.2.2). Pourtant, la mesure du courant de fuite est un instrument de diagnostic très sensible qui peut nous donner de précieuses informations sur le matériau, telles que la concentration et la distribution des défauts ainsi que la qualité des interfaces [Stolichnov]. Les temps caractéristiques ( $t_s$  et du  $t_d$ ) du courant de fuite dépendent effectivement d'un grand nombre de paramètres tels que la tension appliquée, la nature de l'électrode, la température et la microstructure du film mince de PZT. Ceci étant, il n'a pas clairement été établi de relations entre la composition et/ou la structure cristalline des films et leur caractéristique  $J(t)$ .

Dans ce paragraphe nous nous proposons d'étudier le comportement du courant de fuite  $J(t)$  en fonction du temps de charge ainsi que les cycles d'hystérésis associés afin d'essayer de les corrélérer avec les mesures de composition et de diffraction X qui précèdent.

### 5.4.1 Effet de la composition du film de PZT

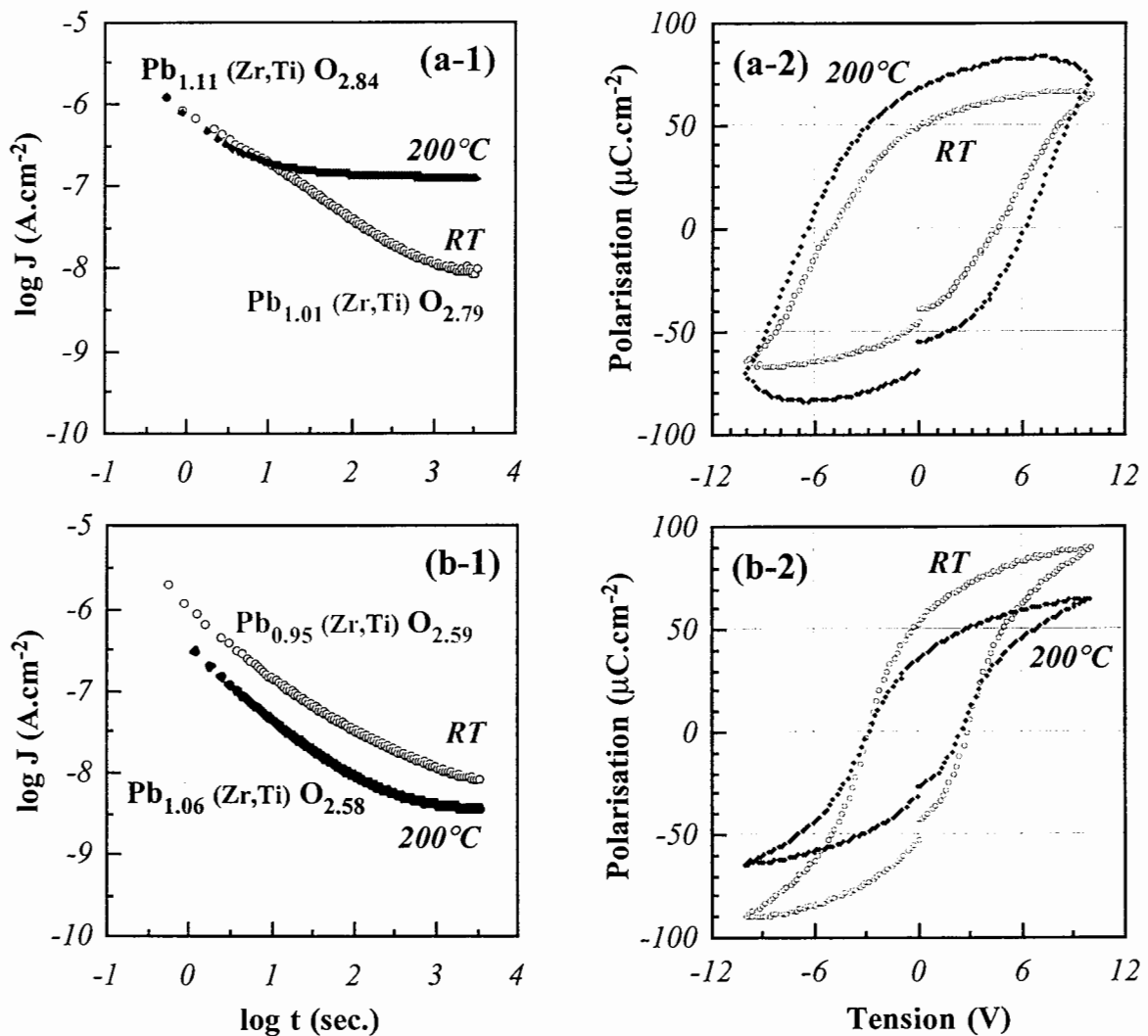
Sur la figure 5-11 nous proposons une étude comparative du courant de fuite et du cycle d'hystérésis obtenus sur des films de PZT déposés sur Pt à RT et 200°C. Tous les films sont recuits à 700°C / 35s / 5s.

Plusieurs remarques découlent de l'observation de ces figures:

- ♦ premièrement, **les cycles d'hystérésis sont d'autant mieux définis que le courant de fuite qui leur est associé est faible**. D'un point de vue pratique, il est vrai que la mesure du cycle d'hystérésis ( $P(V)$ ) n'est pas suffisante pour caractériser un film ferroélectrique. Néanmoins, elle donne une première information qualitative sur les propriétés électriques du film et en pratique la forme du cycle *révèle* souvent le comportement du courant de fuite. Ainsi, généralement, un film qui "fuit" présente un cycle dont la polarisation rémanente est importante et une forme "bombée", voir "patatoïdale" telle que le révèle la figure 5-11 (a-2). De même, le champs coercitif est très élevé ce qui traduit une certaine résistance ou une certaine difficulté à faire basculer les dipôles dans le sens du champ électrique extérieur.

♦ si nous étudions l'influence de la température du substrat (RT et 200°C) sur le courant de fuite, indépendamment de la composition du film de PZT, il est très difficile d'en

tirer des conclusions: lorsque le film est déposé dans les conditions de décharge C ( $3,71 \text{ W.cm}^{-2}$ ), il présente un meilleur courant de fuite à RT qu'à 200°C alors que c'est exactement le contraire pour la condition D ( $3,85 \text{ W.cm}^{-2}$ ). **La température du substrat ne peut donc pas être directement corrélée au comportement du courant de fuite.**



**Figure 5-11:** Caractéristiques du courant de fuite en fonction du temps de charge (1) et cycles d'hystérésis (2) de films de PZT déposés sur Pt sans chauffer (RT: Room Temperature) et à 200°C: (a) condition C et (b) condition D

Conditions de recuit:  $700^\circ\text{C} / 35\text{s} / 5\text{s}$  sous  $\text{O}_2$ .

Mesures électriques:  $J(t) - E_{\text{appl}} = 30 \text{ kV/cm}$  (1V)

Si maintenant nous prenons en compte la **composition du film de PZT** nous en déduisons plusieurs observations:

- ♦ lorsque le rapport Pb/Zr+Ti est important (= 1,11), il en résulte un courant de fuite élevé qui se stabilise assez rapidement,
- ♦ en revanche, lorsque le rapport Pb/Zr+Ti du film présente un écart de l'ordre de 5-6% avec un film stœchiométrique (Pb/Zr+Ti = 1), le courant de fuite décroît en-dessous de  $10^{-8}$  A.cm<sup>-2</sup> et se stabilise au bout d'un temps très long.
- ♦ la forme du cycle d'hystérésis semble plutôt reliée au rapport O/Zr+Ti. En effet, le courant de fuite associé aux deux films déposés à RT est très similaire alors que les cycles d'hystérésis correspondants ont des formes très différentes.

Toutes ces observations peuvent également être corrélées aux mesures de **diffraction X** (voir figures 5-9 et 5-10).

♦ Au paragraphe précédent nous avons montré que la composition du film avant le recuit rapide influence fortement les conditions de cristallisation du PZT. Pour un recuit à 700°C / 35s / 5s, les films de PZT ont une orientation privilégiée (111) lorsque le film est *légèrement* surstœchiométrique en plomb (1,01 et 1,06). Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats des mesures électriques, ce qui nous amène à établir une relation de corrélation entre la texture des films de PZT et le comportement du courant de fuite. Ainsi il semble que **les films dont la texture (111) est la plus prononcée présentent des courants de fuite plus faibles.**

#### 5.4.2 Effet de la pente du recuit rapide

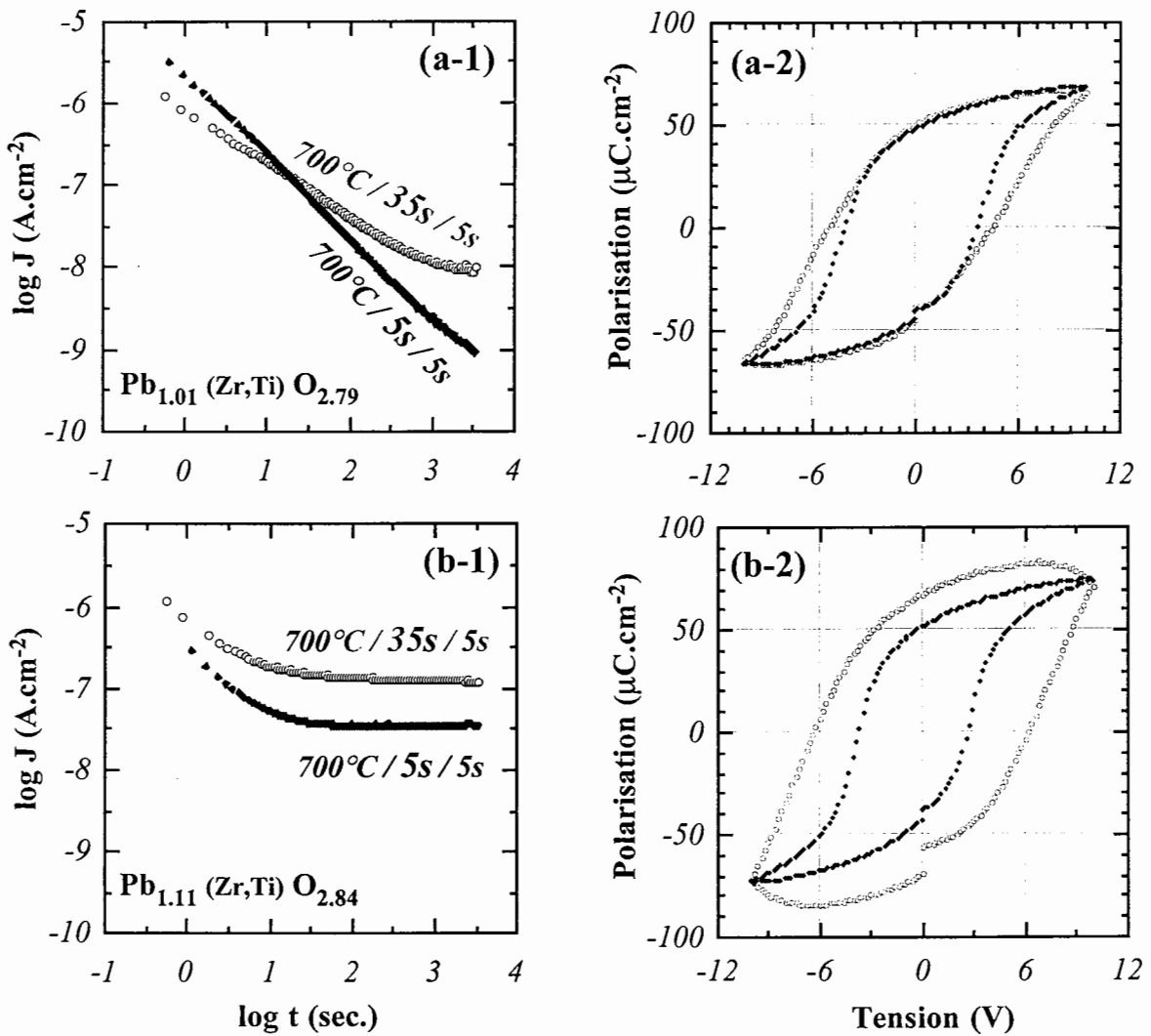
Sur la figure 5-12 nous nous proposons d'étudier l'influence de la **pente du recuit rapide** sur les variations temporelles du courant de fuite et de la forme du cycle d'hystérésis. Afin d'étudier parallèlement l'effet de la composition, un recuit a pente *abrupte* (700°C / 5s / 5s) et un recuit a pente *douce* (700°C / 35s / 5s) sont effectués sur deux films de composition initiale différente (avant recuit).

Plusieurs remarques émanent de l'observation de ces figures:

♦ la **forme** de la décroissance du courant de fuite semble être affectée par la composition initiale du film mince de PZT, surtout par le rapport Pb/Zr+Ti. Lorsque l'excès de plomb est trop important, le régime stationnaire est atteint assez rapidement ( $\approx 20$  sec.), et l'amplitude du courant de fuite est supérieur d'au moins deux décades.

♦ la pente du recuit rapide n'influe pas sur la **forme** de la courbe  $J(t)$

♦ Dans tous les cas le recuit à pente *abrupte* semble plus **efficace** que le recuit à pente *douce*. Le premier permet d'atteindre un courant de fuite plus faible au-delà d'une vingtaine de secondes. De plus, quelle que soit la composition initiale du film de PZT, il semble que le recuit à pente *douce* conduise à cristalliser un film dont le cycle d'hystérésis est très mal défini. En fait, la seule information complémentaire aux mesures électriques qui nous permette d'expliquer cet effet provient des mesures de diffraction X.



**Figure 5-12:** Caractéristiques du courant de fuite en fonction du temps de charge (1) et cycles d'hystérésis (2) de films de PZT déposés sur Pt sans chauffer (a) (RT: Room Temperature) et à  $200^\circ C$  (b) dans les conditions de décharge **B** ( $P_{RF} = 3,71 W.cm^{-2}$ ).

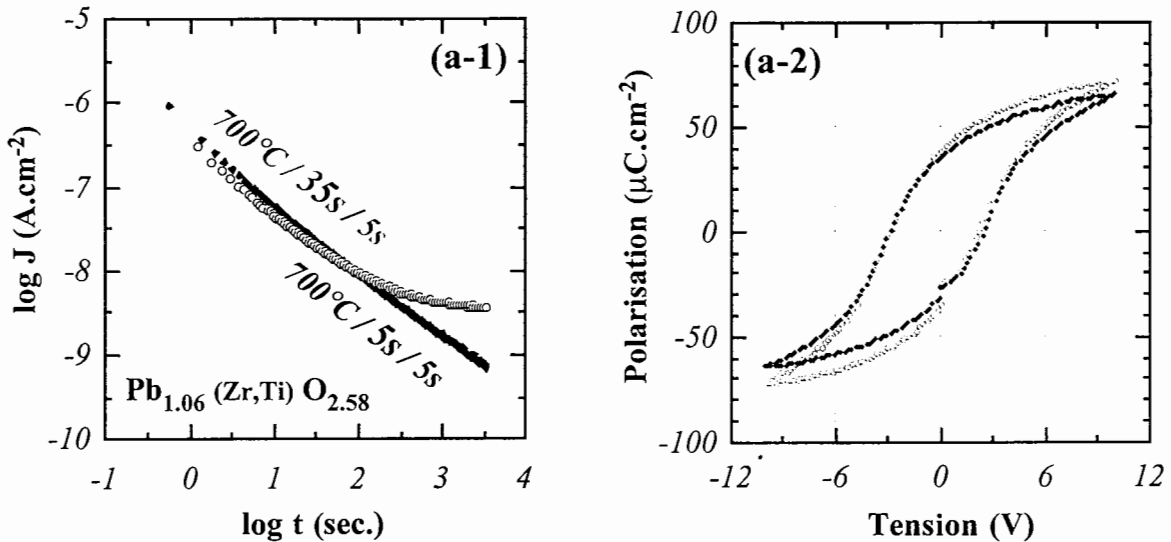
Mesures électriques:  $J(t) - E_{appl} = 30 kV/cm$  (1V)

Dans les paragraphes précédents (voir figures 5-9 et 5-10) nous avons montré que l'augmentation de la pente du recuit rapide avait deux effets sur la cristallisation de la structure PZT/Pt/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si. D'abord sur le PZT lui-même en renforçant une orientation préférentielle (111), puis sur l'électrode intermédiaire en provoquant la disparition des pics relatifs aux oxydes et/ou nitrures de titane (TiN<sub>α</sub>-TiO<sub>β</sub>). Ces deux observations sont certainement liées car la cristallisation d'une couche supérieure est toujours plus ou moins influencée par la couche sous-jacente. Lors de la phase de recuit rapide dans le four les lampes allogènes "éclairent" et chauffent l'échantillon sur la partie supérieure, c'est-à-dire directement sur le film de PZT. Il se crée donc un gradient de température et la cristallisation va s'opérer du haut vers le bas, c'est-à-dire en commençant par le volume du PZT pour finir au niveau de l'interface PZT/Pt. La température de cristallisation du PZT étant supérieure à la température de Curie qui est de l'ordre de 500°C, le film cristallise dans la phase cubique (voir figure 1-5). La transition de phase qui permet de passer d'une structure cubique à une structure tétragonale a lieu pendant le refroidissement qui se fait du bas vers le haut, c'est-à-dire dans le sens inverse du chauffage. Dans ce cas la cristallisation dans la phase tétragonale du PZT va certainement être influencée par l'orientation de l'électrode, qui nous l'avons vue précédemment, se détériore selon les conditions de recuit.

Pour confirmer ce fait, les mêmes mesures électriques (J(t) et P(V)) sont effectuées sur les films de PZT déposés dans les conditions de décharge **D** ( $P_{RF} = 3,85 \text{ W.cm}^{-2}$ ). Effectivement dans ce cas, nous avons montré que la cristallisation du TiN<sub>α</sub>-TiO<sub>β</sub> n'était pas affectée par la pente du recuit rapide.

La figure 5-13 montre l'influence de la pente du recuit rapide sur le courant de fuite et le cycle d'hystérésis de films de PZT déposés dans les conditions de décharge **D** à 200°C. Les résultats sont qualitativement très comparables lorsque le PZT est déposé sans chauffer et il n'apportent pas d'éléments supplémentaires; c'est pourquoi ils ne seront pas présentés.

La première remarque qui s'impose est qu'il n'y a pas d'effet important de la pente du recuit rapide sur la forme de ces différentes courbes. Certes, le recuit *très rapide* est sensiblement meilleur que le recuit à pente *douce* mais qualitativement cet effet n'est pas flagrant. En outre, **ce résultat semble confirmer l'influence de la cristallisation du TiN<sub>α</sub>-TiO<sub>β</sub> sur la forme du cycle d'hystérésis ainsi que sur l'évolution du courant de fuite en fonction du temps**. Tel que nous l'avons remarqué précédemment il est difficile d'apporter une explication à ces résultats sans avoir recours à d'autres méthodes de caractérisation du matériau tel que le TEM.



**Figure 5-13:** Caractéristiques du courant de fuite en fonction du temps de charge (1) et cycles d'hystérésis (2) de films de PZT déposés sur Pt dans les conditions de décharge D ( $P_{\text{RF}} = 3,85 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) à  $200^\circ\text{C}$ .

Mesures électriques:  $J(t) - E_{\text{appl}} = 30 \text{ kV/cm}$  (1V)

### 5.4.3 Corrélation de la texture et du courant de fuite en fonction de Pb/Zr+Ti

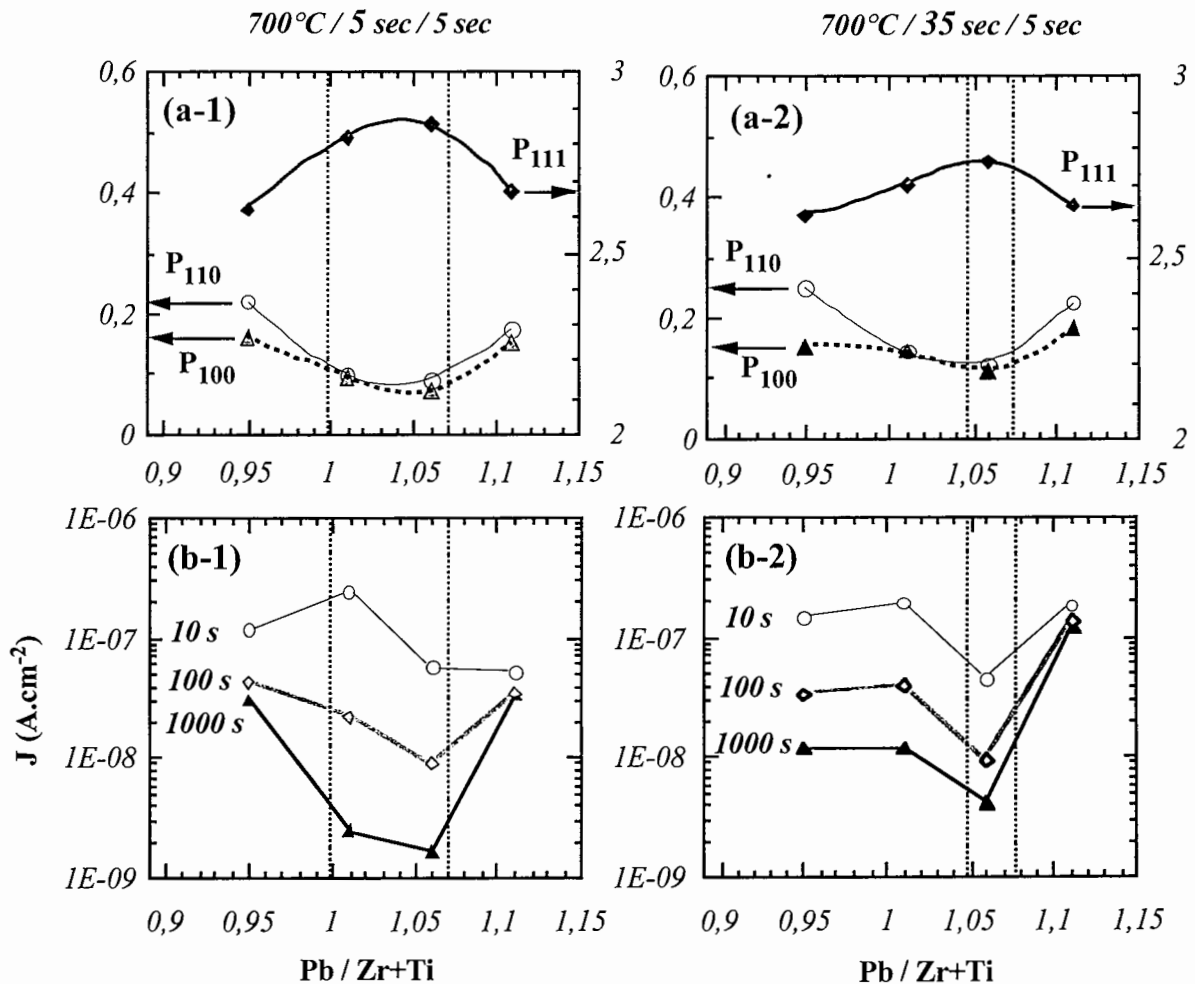
Pour conclure ce paragraphe, nous nous proposons de récapituler l'ensemble des résultats précédents à partir d'une étude comparative entre la **texture des films de PZT** et le **courant de fuite** traversant ces derniers en fonction de leur composition en plomb. Dans cette étude nous ne tiendrons pas compte de l'effet de la température du substrat, dont nous avons montré qu'il est *secondaire* par rapport à l'influence de la composition.

La figure 5-14 (a) représente les indices de texture  $P_{100}$ ,  $P_{110}$  et  $P_{111}$  des trois orientations (100), (110) et (111) calculées à partir des surfaces des pics correspondants sur les spectres DX (voir relation 2-14) en fonction du rapport Pb/Zr+Ti. Après cristallisation, il n'est pas possible de séparer les pics (001) et (100) de même que les pics (101) et (110). Ceci résulte du fait que les paramètres de maille sont très proches ( $c/a = 1,004$ ): nous parlerons alors de films de PZT dont la **phase est pseudo-cubique**. Le calcul des indices de texture montrent que les films de PZT sont très préférentiellement orientés (111) ce qui résulte en grande partie de l'influence de l'électrode sur laquelle il est déposé. En effet, dans une poudre, le pic (110) est normalement le pic le plus intense.

La figure 5-14 (b) présente les variations du courant de fuite à  $t = 10, 100$  et  $1000$  sec en fonction du rapport Pb / Zr+Ti.



Sans parler de corrélation, la comparaison des figures (a) et (b) témoigne d'une certaine similitude entre l'évolution des indices de texture des films de PZT et le courant de fuite qui les parcourt. L'orientation des films de PZT selon la direction (111) semble effectivement favoriser un abaissement du courant de fuite. Cet effet est, de plus, vérifié quelle que soit la pente du recuit rapide, ce qui renforce une argumentation dans ce sens.



**Figure 5-14:** Comparaison des indices de texture  $P_{111}$ ,  $P_{110}$  et  $P_{100}$  du PZT (a) avec les variations du courant de fuite (b) en fonction de la stœchiométrie en plomb ( $Pb/Zr+Ti$ ) dans le film mince de PZT avant recuit. Recuit à pente *abrupte* (1) et recuit à pente *douce* (2).

En outre, la représentation de ces paramètres en fonction du rapport  $Pb/Zr+Ti$  montre clairement l'existence d'un minimum du courant de fuite pour  $Pb/Zr+Ti = 1,06$ . Cependant, lorsque la montée en température du recuit est très abrupte nous constatons un certain élargissement de ce minimum (voir cadre en pointillés) vers des films dont l'excès de plomb est

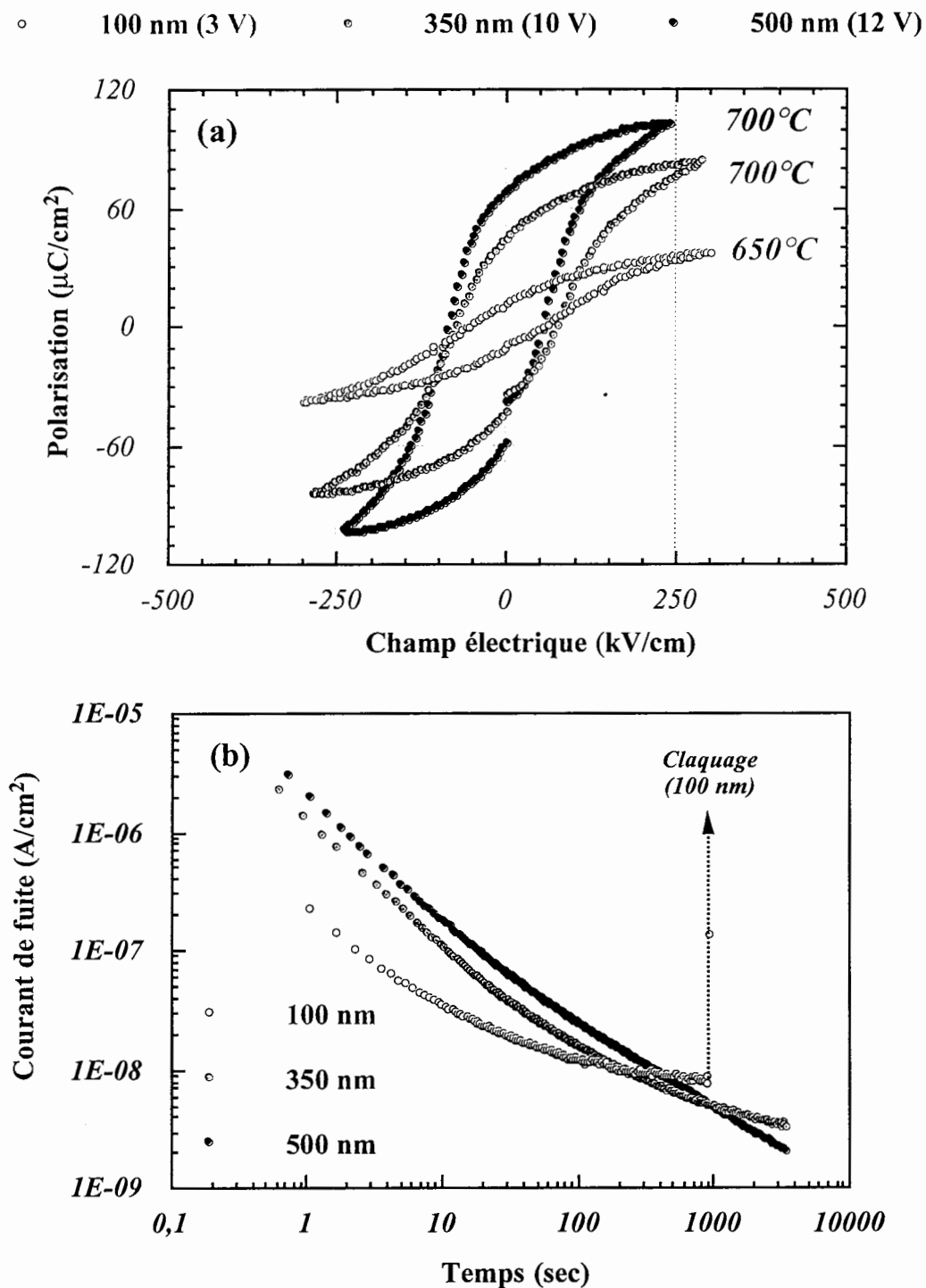
moins prononcé. Cet effet est très important car il montre qu'un recuit très rapide (seulement 10 secondes de chauffage sans compter la phase de refroidissement) permet d'obtenir de bons résultats électriques à partir de films de PZT dont l'excès en plomb est très légèrement supérieur (1%) à la stœchiométrie idéale de la structure pérovskite. Ce résultat sera amplement exploité par la suite pour des films de PZT déposés sur RuO<sub>2</sub>.

#### 5.4.4 Effet de l'épaisseur du film de PZT

Les propriétés électriques sont sensibles non seulement aux conditions de recuit mais aussi à l'épaisseur du film de PZT. Sur la figure 5-15 nous avons représenté les cycles d'hystérésis et les courants de fuite en fonction du temps pour des films déposés dans les mêmes conditions et recuits dans des conditions très similaires. Effectivement le "budget thermique" devient d'autant plus important que l'épaisseur du film augmente. Les mesures du courant de fuite sont effectuées de façon à ce que le champ électrique appliqué soit constant quelle que soit l'épaisseur du film.

A l'évidence nous constatons sur la figure 5-15 que la valeur de la polarisation rémanente augmente avec l'épaisseur du film de PZT. Elle passe ainsi de 12  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour 100 nm à une valeur de 69  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour 500 nm. De plus, le cycle d'hystérésis semble se redresser lorsque l'épaisseur augmente ce qui se traduit par une augmentation de la constante diélectrique relative. En ce qui concerne l'évolution du courant de fuite en fonction du temps, il semble que la décroissance suive une loi similaire mais avec des échelles de temps différentes. En effet, **le régime stationnaire est atteint d'autant plus rapidement que le film est mince**. Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur du film contribue à obtenir un dispositif plus fiable.

Plusieurs paramètres peuvent être invoqués pour expliquer ces évolutions en fonction de l'épaisseur. D'abord, il est connu que **l'interface métal/ferroélectrique** n'est pas franche et qu'il existe une zone de transition, dont l'influence est d'autant plus importante que l'épaisseur du film est faible [Kawano]. Ensuite, l'augmentation de l'épaisseur du film favorise la formation de grains de plus grande dimension. Or la **taille des grains** est intimement liée à la taille des domaines ferroélectriques [Demczyk], [Arlt]. Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur des films de PZT va dans le sens d'une amélioration des propriétés ferroélectriques et structurales de ces derniers.

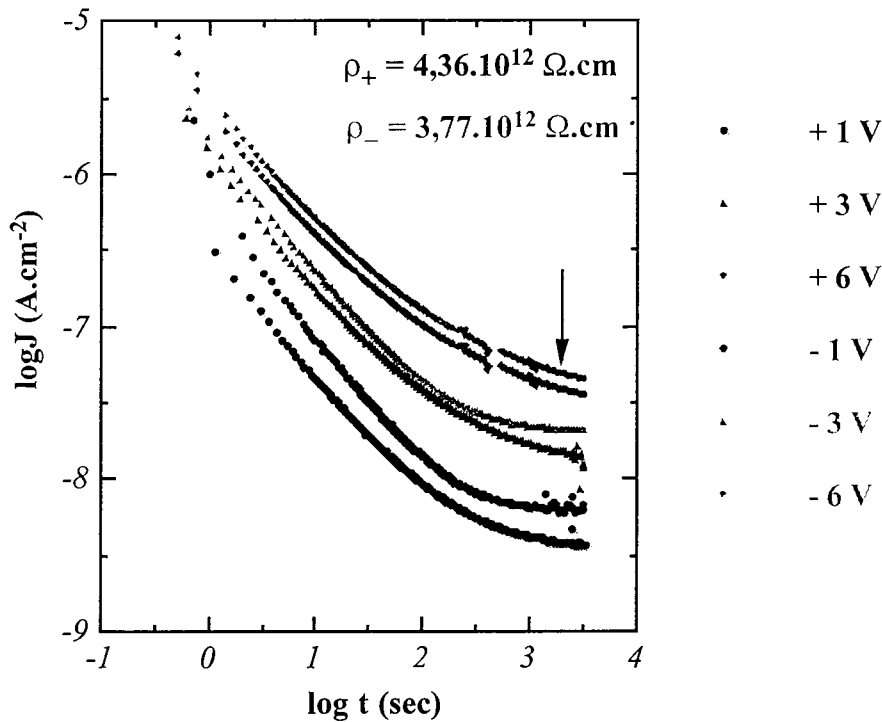


**Figure 5-15:** Cycles d'hystérésis (a) et caractéristiques du courant de fuite en fonction du temps de charge (b) pour des films de PZT de différentes épaisseurs. Ces derniers sont déposés sur Pt dans les conditions de décharge D ( $P_{\text{RF}} = 3,85 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Pour la mesure du courant de fuite  $E_{\text{appl}} = 100 \text{ kV}/\text{cm}$ , c'est-à-dire  $1 \text{ V} / 100 \text{ nm}$  -  $3,5 \text{ V} / 350 \text{ nm}$  -  $5 \text{ V} / 500 \text{ nm}$ .

### 5.4.5 Mesure du courant de fuite en fonction de la tension continue

Dans les paragraphes précédents nous avons essentiellement caractérisé les propriétés électriques des films de PZT en mesurant les variations du courant de fuite en fonction du temps de charge. Afin de compléter ces mesures il est également important d'étudier le comportement du courant de fuite en fonction de la tension continue appliquée.

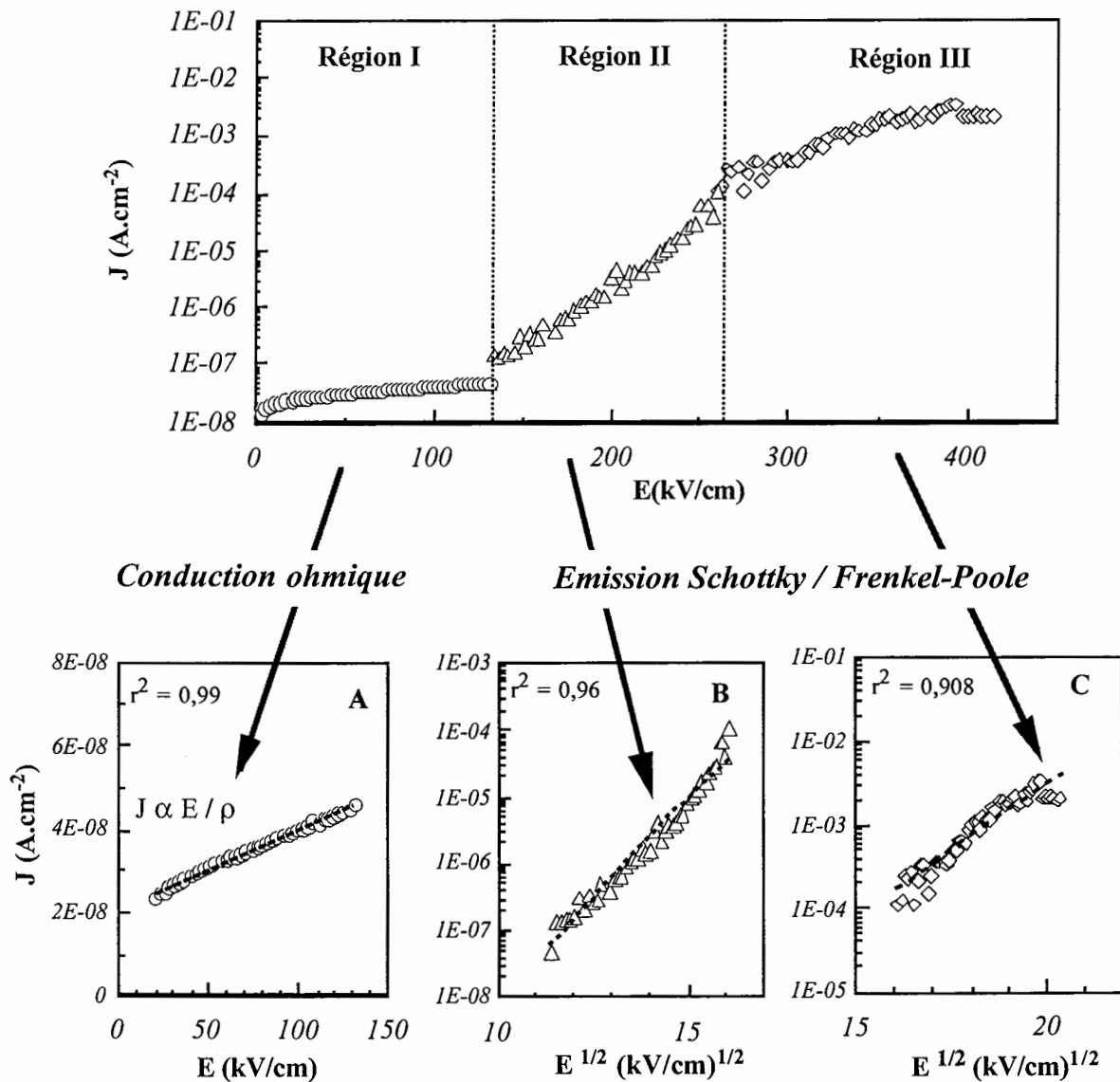


**Figure 5-16:** Variations du courant de fuite en fonction du temps de charge et de la tension continue positive et négative sur des films de PZT déposés à 200°C sur Pt dans les conditions de décharge **D** ( $P_{RF} = 3,85 \text{ W.cm}^{-2}$ ).  $\text{Pb}_{1,06}(\text{Zr,Ti})\text{O}_{2,58}$   
*Conditions de recuit: 700°C / 35s / 5s sous  $\text{O}_2$ .*

Sur la figure 5-16 nous avons représenté les variations du courant de fuite en fonction du temps pour différentes valeurs positives et négatives de la tension appliquée. Cette technique de caractérisation est généralement utilisée pour mettre en évidence des différences éventuelles entre les deux interfaces Pt(sup)/PZT et PZT/Pt(inf). Effectivement l'électrode supérieure est déposée à 200°C à travers un masque formé de petits trous de 450  $\mu\text{m}$  de diamètre qui est directement placé sur le PZT recuit. L'électrode inférieure étant déposée à 450°C (voir tableau 5-2) il existe certainement des caractéristiques structurales différentes et donc propriétés électriques différentes entre les deux électrodes. Les tensions sont appliquées sur un même plot dans un ordre croissant (en valeur absolue) en commençant à chaque fois par la tension positive. L'application de la tension se fait sur l'électrode supérieure, l'électrode inférieure

étant reliée à la masse. Ainsi lorsque la tension appliquée est positive, l'électrode supérieure est polarisée positivement.

Sur la figure 5-16 nous constatons qu'il existe un petit effet sur le comportement du courant de fuite selon que la tension appliquée soit positive ou négative. Cependant celui-ci n'est pas très important, ce qui signifie que les effets d'interface ont une faible contribution sur le courant de fuite et/ou que l'électrode supérieure présente des propriétés électriques comparables à celle de l'électrode inférieure. De même, la résistivité mesurée à  $t > 10^3$  sec (au niveau de la flèche) montre que les propriétés résistives du film de PZT sont très correctes (comparer avec littérature).



**Figure 5-17:** Caractéristique du courant de fuite en fonction de la tension continue sur des films de PZT déposés à 200°C sur Pt dans les conditions de décharge **D** ( $P_{RF} = 3,85 \text{ W.cm}^{-2}$ ) recuits à 700°C / 35s / 5s sous  $O_2$ .

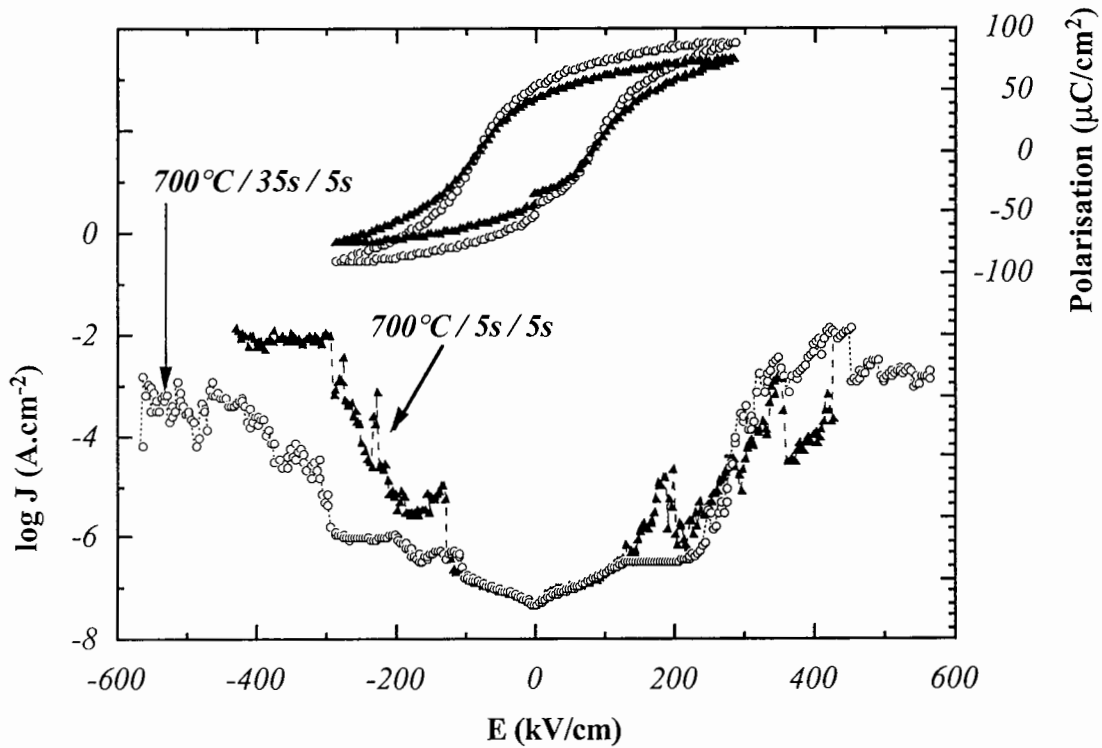
Au chapitre 1 nous avons vu qu'il était possible d'identifier les mécanismes de conduction grâce à la mesure du courant de fuite en fonction du champ électrique appliqué (ou de la tension) et de la température. Une étude approfondie des mécanismes de conduction dépasse le cadre de cette thèse et ne sera donc pas présentée ici. Nous nous contenterons uniquement de mettre en évidence sur la figure 5-17 les différentes régions du champ électrique qui font intervenir ces mécanismes de transport de charge.

Dans la région **I**, pour de faibles champs électriques ( $< 130$  kV/cm) la structure a un **comportement ohmique** et nous pouvons calculer la résistivité du film de PZT ( $\rho$ ) à partir de l'inverse de la pente.

Dans les régions **II** et **III**, les caractéristiques représentées sur la figure 5-17 sont sensiblement différentes. Le courant mesuré varie alors en  $E^{1/2}$ , ce qui correspond à une conduction du type **Schottky ou Frenkel-Poole**. Pour différencier ces deux mécanismes il serait nécessaire de mesurer les variations du courant de fuite en fonction de la température, ce qui n'a pas été entrepris dans le cadre de cette thèse.

Sur la figure 5-18 nous avons représenté les variations du courant de fuite en fonction du champ électrique lorsque le film de PZT est recuit à  $700^{\circ}\text{C}$  avec une pente *douce* et une pente *abrupte*. Les cycles d'hystérésis correspondants sont également représentés sur la même figure.

Cette figure montre que lorsque le film est recuit à  $700^{\circ}\text{C} / 35\text{s} / 5\text{s}$  (pente *douce*) le courant de fuite présente une certaine symétrie, ce qui n'est plus le cas lorsque la pente est plus abrupte. En fait, dans la région **I** définie sur la figure précédente, nous pouvons constater que l'évolution du courant est très similaire. La différence de comportement du courant de fuite apparaît nettement dans les régions **II** et **III**. Les mécanismes de conduction deviennent certainement différents notamment lorsque le champ électrique appliqué est négatif. Cet effet peut également être attribué au fait que la densité des porteurs de charges (électrons, trous, ions, lacunes, ...) varie selon les conditions de recuit. La structure cristalline de ces deux échantillons étant quasiment identique, nous pensons qu'il s'agit d'un effet dû à la composition physico-chimique qui est modifiée après le recuit. Nous verrons par la suite, au chapitre 6, que la composition en oxygène est très sensible aux conditions de recuit. Or, la création de lacunes d'oxygène étant intimement liée à l'incorporation d'oxygène pendant le recuit, celles-ci vont contribuer au courant de fuite de façon plus ou moins importante selon les conditions de recuit.



**Figure 5-18:** Caractéristique du courant de fuite en fonction du champ électrique continu sur des films de PZT déposés à 200°C sur Pt dans les conditions de décharge **D** ( $P_{RF} = 3,85 \text{ W.cm}^{-2}$ ) recuits à 700°C / 35s / 5s (pente *douce*) et 700°C / 5s / 5s (pente *abrupte*) sous  $O_2$ .

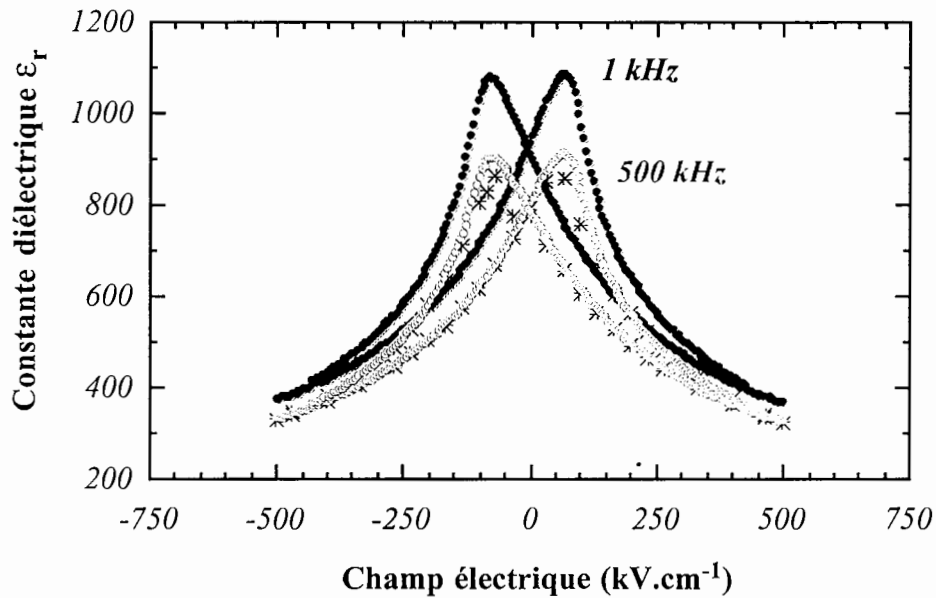
## 5.5 Corrélations avec les mesures diélectriques

### 5.5.1 Mesure de la constante diélectrique relative

La constante diélectrique relative est déduite de la mesure de la capacité de la structure MIM (Métal (Pt), Isolant (PZT), Métal (Pt)) en utilisant la formule d'un condensateur plan:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e} \quad \Leftrightarrow \quad \epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{eC}{S} \quad (5-10)$$

où  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide ( $= 8,842 \times 10^{-12} \text{ S.I.}$ ),  $e$  l'épaisseur du film de PZT,  $S$  la surface de l'électrode supérieure et  $C$  la capacité mesurée.



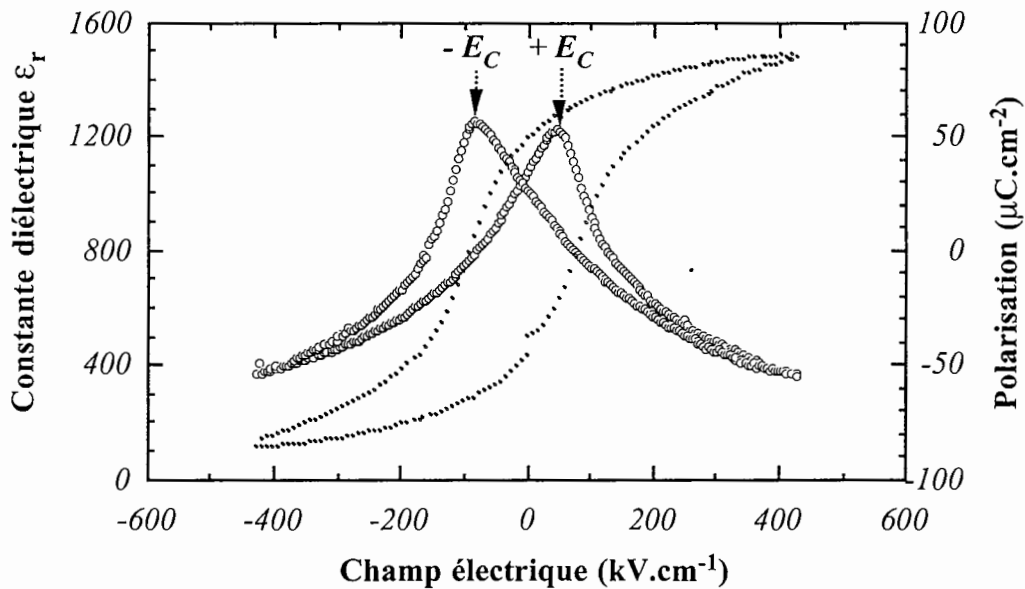
**Figure 5-19:** Variation de la constante diélectrique relative en fonction du champ électrique continu ( $-15\text{V} < V < +15\text{V}$ ) et de la fréquence du signal alternatif. Les points noirs et blancs correspondent à des pas de  $0,15\text{V}$  toutes les  $15\text{ sec}$  ( $1$  et  $500\text{ kHz}$  respectivement) et les \* correspondent à des pas de  $1\text{V}$  toutes les  $60\text{ sec}$  ( $500\text{ kHz}$ ).

Afin de mesurer la réponse de la capacité il est nécessaire de superposer une tension alternative dont l'amplitude est de  $10\text{ mV}$ . Celle-ci a été fixée de façon à ne pas perturber l'effet créé par la tension continue. Sur la figure 5-19 nous montrons que la forme de la courbe  $C(V)$  est également très affectée par la fréquence de la tension alternative appliquée au condensateur. Afin de ne pas surestimer nos mesures, nous fixons la fréquence de la tension alternative à  $500\text{ kHz}$ , valeur pour laquelle la capacité présente un minimum. En revanche, il semble que la valeur de la capacité se stabilise rapidement puisque l'incrément définissant le temps pour chaque pas ne modifie quasiment pas la courbe  $C(V)$ . L'incrément est donc de  $15\text{ sec}$  / pas de  $0,15\text{ V}$ .

En fait les variations de la réponse diélectrique avec le champ électrique peuvent être associées à des mécanismes de *basculement* des domaines [Lines]. Pour des champs électriques faibles, la principale contribution à la constante diélectrique est l'augmentation de la polarisation créée par le basculement des domaines. Aussi, la valeur du champ pour laquelle la constante diélectrique est maximale est une très bonne estimation du champ coercitif qui peut également être déterminé à partir du cycle d'hystérésis [Spierings2] (valeur du champ électrique pour laquelle la polarisation s'annule - voir figure 5-20). Pour des champs électriques importants, la plupart des domaines sont alignés dans la direction du champ



électrique extérieur. La constante diélectrique est alors relativement faible car elle est essentiellement déterminée par la vibration des dipôles. Par conséquent, la forme de la courbe  $\epsilon_r(E_{\text{ext}})$  donne des indications sur la distribution des domaines.



**Figure 5-20:** Comparaison de la caractéristique  $\epsilon_r(E)$  et du cycle d'hystérésis d'un film de PZT de 350 nm déposé sur Pt et recuit à 700°C / 5s / 5s sous O<sub>2</sub>. Ces deux courbes permettent d'en déduire la valeur des champs coercitifs  $+E_C$  et  $-E_C$ .

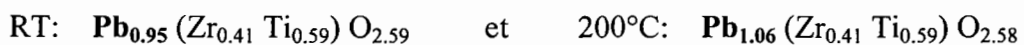
### 5.5.2 Effet de la pente du recuit et de la température du substrat sur la constante diélectrique relative en fonction du champ continu

Dans ce paragraphe nous nous proposons d'étudier les variations de la réponse diélectrique en fonction de certains paramètres qui ont été introduits dans les paragraphes précédents. Nous n'étudierons l'effet de la température du substrat et de la pente du recuit rapide que pour des films de PZT déposés dans les conditions de décharge **D**.

Afin d'en déduire une corrélation éventuelle rappelons brièvement les résultats apportés par les différents moyens de caractérisations des films de PZT déposés en **D**.

#### ♦ Composition

Le film déposé à 200°C est légèrement sur-stœchiométrique en plomb (+6 %) alors que le film déposé sans chauffer (RT) est légèrement sous-stœchiométrique en plomb (-5 %). En revanche, ces deux films présentent la même composition en zirconium, titane et oxygène:



♦ *Diffraction X*

Le film déposé à 200°C a une texture (111) plus prononcée que le film déposé à RT. Par contre, pour une température du substrat donnée, la pente du recuit rapide ne modifie pas le spectre de diffraction X.

Les figures 5-21 (a) et (b) montrent clairement que la pente du recuit rapide affecte de façon déterminante la caractéristique  $\epsilon_r(E)$ : que le film soit déposé à 200°C ou sans chauffer, le recuit à pente *abrupte* confère une permittivité diélectrique plus importante au film de PZT (voir tableau 5-4). De plus, lorsque le substrat est chauffé à 200°C pendant le dépôt, la permittivité augmente en moyenne de 12 % par rapport au dépôt non chauffé. Dans les paragraphes précédents nous avons montré que d'un point de vue structural les différences observées étaient plutôt attribuées à un effet de composition qu'à un effet de chauffage du substrat. En effet, dans les conditions de décharge **D**, l'excès de plomb favorise une orientation préférentielle (111) au dépens des orientations (110) et (100). Or, la constante diélectrique est très influencée par la direction de la polarisation qui, bien entendu, est différente selon la texture du film de PZT [Chen]. **Ainsi, dans notre cas, il semble qu'une texture (111) améliore la réponse diélectrique du film mince de PZT.**

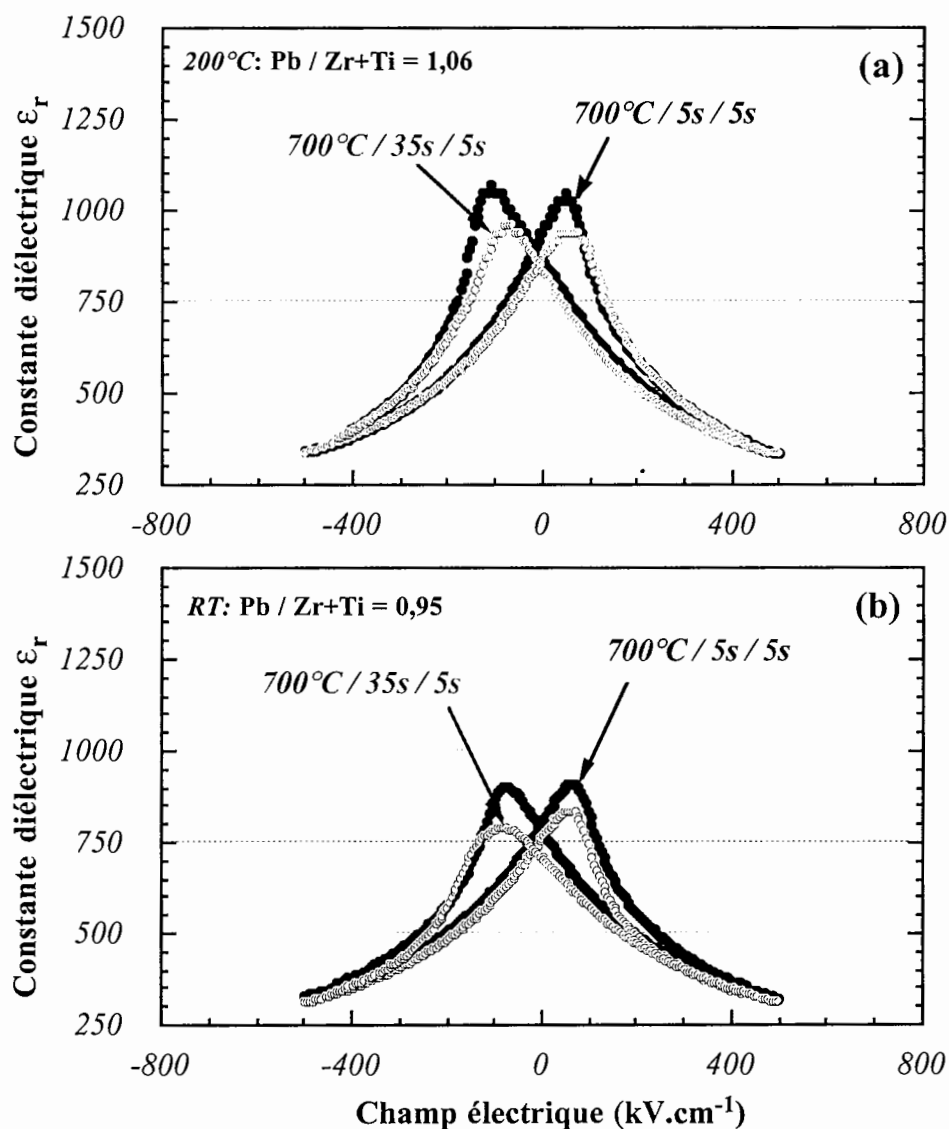
Sur les figures 5-21 (a) et (b) nous pouvons constater que les valeurs maximales de  $\epsilon_r$  sont légèrement différentes selon que le champ électrique appliqué soit positif ou négatif ( $-E_C$  ou  $+E_C$ ). De plus, cet effet est inversé entre le dépôt à RT et celui à 200°C.

A cela s'ajoute également une assymétrie par rapport à l'axe des ordonnées, ce qui se traduit par un décalage de la courbe sur l'axe des abscisses. D'après Hu *et al.* [Hu], cet effet est induit par l'existence d'un champ interne et donc la présence de défauts [Lines], comme par exemple une zone de charges d'espace.

Sur le tableau 5-4 nous donnons les valeurs de  $\epsilon_r$  maximales et des champs coercitifs correspondants déduits des figures 5-21 (a) et (b).

↓ Recuit / T° Substrat →		RT	200°C
700°C / 35s / 5s	$-E_C / +E_C$ (kV/cm) $\epsilon_{r-} / \epsilon_{r+}$	-83 / +55 789 / 838	-79 / +65 959 / 937
700°C / 5s / 5s	$-E_C / +E_C$ (kV/cm) $\epsilon_{r-} / \epsilon_{r+}$	-79 / +55 903 / 910	-107 / +51 1070 / 1048

**Tableau 5-4:** Valeurs du champ coercitif et de la permittivité diélectrique.



**Figure 5-21:** Caractéristiques de la constante diélectrique relative  $\epsilon_r(E)$  de films de PZT de 350 nm déposés sur Pt à  $200^\circ\text{C}$  (a) et sans chauffer (b) pour deux recuits de pente différente:  $700^\circ\text{C} / 35\text{s} / 5\text{s}$  (douce) et  $700^\circ\text{C} / 5\text{s} / 5\text{s}$  (abrupte).

En comparant les valeurs reportées au tableau 5-4 avec celles trouvées dans la littérature pour des conditions similaires, nous pouvons affirmer qu'elles sont très correctes. Bien évidemment il est difficile de trouver des références qui correspondent exactement aux mêmes conditions que les nôtres. La constante diélectrique dépend de l'orientation du film de PZT et donc de l'électrode sur laquelle il est déposé, de sa composition en Zr/Ti dont résulte la phase (voir figure 1-5), de l'épaisseur du film, de la technique de dépôt, etc ... Dans un article paru en 1997, Hu *et al.* [Hu] étudie la constante diélectrique et le champ coercitif du PZT déposé sur

Pt et en déduisent respectivement une valeur approximative de 450 et de 110 kV/cm pour des films de 0,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

**Les films de PZT optimisés dans le cadre de ce travail présentent donc des caractéristiques ferroélectriques et diélectriques de bonne qualité.**

## 5.6 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de montrer qu'en partant du contrôle, par spectroscopie optique d'émission, de la transition oxyde / métal mise en évidence au chapitre 4, il est possible d'élaborer des films minces de PZT dont les propriétés ferroélectriques sont satisfaisantes en terme d'application.

La première étape consistait à comprendre les mécanismes d'oxydation propres à la pulvérisation réactive dans le but de transférer la composition cationique de la cible vers le film mince, tout en incorporant l'oxygène au cours de la croissance du film (*voir chapitre 4*). Dans des conditions de décharge proches de la transition O/M nous avons ainsi optimisé des conditions de dépôt pour lesquelles les rapports stœchiométriques du film sont tels que:  $\text{Pb}/\text{Zr}+\text{Ti} = 1 \pm 0,1$  et  $2,5 < \text{O}/\text{Zr}+\text{Ti} < 3$ .

L'étape suivante qui a fait l'objet de l'étude de ce chapitre consistait à optimiser les conditions de recuit. Celles-ci affectent les propriétés du matériau au niveau structural et au niveau physico-chimique. Dans ce chapitre nous avons montré qu'un **excès modéré de plomb** dans le film avant recuit ( $1 < \text{Pb}/\text{Zr}+\text{Ti} < 1,1$ ) ainsi qu'un **recuit à pente abrupte favorise la texture (111)** des films de PZT déposés sur Pt. En outre, cet effet structural, qui semble donc induit par un effet de composition, contribue à baisser fortement la valeur du courant de fuite et à améliorer les propriétés ferroélectriques. De même, les propriétés diélectriques du condensateur Pt/PZT/Pt sont d'autant meilleures que le film est texturé.

Cependant plusieurs questions restent sans réponses, notamment en ce qui concerne la composition physico-chimique du film après recuit. En effet, lorsque le PZT est déposé sur platine, il n'est pas possible de mesurer sa composition en plomb. D'autre part, le film étant sous-stœchiométrique en oxygène avant le recuit, nous avons de fortes raisons de penser que le traitement thermique du film sous  $\text{O}_2$  conduit à une forte incorporation d'oxygène. Si tel est le cas, en quoi ceci influence-t-il les propriétés électriques du PZT ? Dans le chapitre 6 qui suit nous nous proposons d'amener quelques éléments de réponse à ces questions grâce à l'utilisation de la technique de traçage isotopique à l'oxygène 18.



# CHAPITRE 6

## Caractérisations physiques de films minces de PZT déposés sur RuO<sub>2</sub>

*Ce chapitre est consacré aux résultats expérimentaux concernant la caractérisation de films minces de PZT, de 90 nm d'épaisseur déposés sur RuO<sub>2</sub>.*

*Dans un premier temps, nous exposons les résultats de l'optimisation des conditions de dépôt du RuO<sub>2</sub> sur SiO<sub>2</sub>. Puis à partir d'une étude comparative entre les conditions de cristallisation du PZT sur Pt et RuO<sub>2</sub>, nous cherchons à discuter sur l'absence de la phase pyrochlore du PZT dans nos films.*

*Nous étudions ensuite l'influence des conditions de recuit sur les propriétés électriques des films minces de PZT déposés sur RuO<sub>2</sub>. Nous en déduisons des variations importantes du courant de fuite que nous ne parvenons pas à expliquer par un effet de la structure cristalline ou de la microstructure du film. Finalement ces variations sur les caractéristiques électriques des films de PZT peuvent être expliquées par un effet de composition en oxygène mis en évidence grâce à l'utilisation de la technique de traçage à l'oxygène 18.*

### 6.1 Problématique et objectifs

Ces dix dernières années, les films minces de PZT ont largement été étudiés comme candidat potentiel pour la réalisation de mémoires non-volatiles [Chapman], [Atkin], [Sayer], [Lichtenwalner]. Toutefois, de nombreux problèmes restent à surmonter avant qu'un produit puisse réellement être commercialisé sur le marché.

D'abord, l'intégration de ces structures en tant que condensateur requiert une compatibilité avec la technologie silicium ou GaAs (VLSI) qui impose des contraintes très strictes sur le choix du couple ferroélectrique / électrode. Effectivement, la cristallisation de la phase pérovskite implique l'utilisation de températures très élevées ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ), ce qui conduit à des phénomènes d'interdiffusion de certains éléments (Pb, O) du matériau ferroélectrique vers le semiconducteur et inversement. Afin d'éviter la détérioration de cette structure il est

donc nécessaire de **diminuer le budget thermique** ce qui en pratique est possible en réduisant l'épaisseur des films de PZT.

D'autre part, les films de PZT souffrent de fatigue (perte de la polarisation après des basculements répétés) lorsqu'ils sont déposés sur des électrodes métalliques telles que Au ou Pt alors qu'ils conservent leur polarisation au-delà de  $10^9$ - $10^{10}$  cycles lorsqu'ils sont déposés sur des électrodes oxydées telles que  $\text{RuO}_2$  [Kwok],  $\text{IrO}_2$  [Nakamura] ou  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  (LSCO) [Dat]. Par contre les films de PZT, pour certaines électrodes (notamment  $\text{RuO}_2$ ), présentent des **courants de fuite relativement importants** ( $> 10^{-6}$  A.cm<sup>-2</sup> sous 1 V).

Des modèles récents [Yoo] ont montré que le phénomène de fatigue pouvait être lié à la nature de l'interface ferroélectrique / électrode et en particulier aux **lacunes d'oxygène** qui viennent s'y piéger sous l'application d'un champ électrique. Afin d'étudier la distribution de l'oxygène dans le film mince, nous nous proposons de déposer des films minces de  $\text{PZT}^{18}\text{O}_{3+y}$  par pulvérisation réactive d'une cible métallique en atmosphère  $^{18}\text{O}_2$  /Ar. L'utilisation de la technique de **traçage isotopique à l'oxygène 18** permet alors de suivre l'incorporation de cet isotope de l'oxygène dans le film (*voir § 2.4*).

L'objectif de ce chapitre est l'étude de la structure et des propriétés physico-chimiques et électriques de films minces de PZT de 90 nm déposés sur une électrode de  $\text{RuO}_2$ .

## 6.2 Comparaison entre la cristallisation du PZT sur Pt et $\text{RuO}_2$

Dans un premier temps, nous nous proposons de déposer des films de PZT dans les **mêmes conditions de décharge** sur une électrode de Pt (150 nm) et de  $\text{RuO}_2$  (150 nm). Afin de nous affranchir d'éventuels problèmes de reproductibilité, le dépôt est effectué en même temps afin que les deux types d'électrodes "voient" exactement le même plasma.

Dans ce paragraphe nous comparons brièvement les conditions de cristallisation en fonction de la température du recuit rapide.

### 6.2.1 Conditions de dépôt du $\text{RuO}_2$

L'électrode d'oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ) est déposée par pulvérisation cathodique magnétron DC à partir d'une cible métallique Ru. Elle est directement déposée sur la structure  $\text{SiO}_2$ /Si chauffée à 450°C sous un vide de  $10^{-5}$  Pa. Les conditions de dépôt sont données dans le tableau 6-1. Rappelons que les conditions de dépôt du Pt sont présentées sur le tableau 5-2.

<i>Cible</i>	<b>Ru</b>
<i>Pression</i>	0,5 Pa
<i>Débit d'argon</i>	15 sccm
<i>Débit d'oxygène</i>	1,5 à 10 sccm
<i>Densité de puissance RF</i>	2,26 W.cm <sup>-2</sup>
<i>Distance interélectrodes</i>	90 mm
<i>Épaisseur</i>	200 nm
<i>Température de dépôt</i>	450°C

**Tableau 6-1:** Conditions de dépôt de l'électrode RuO<sub>2</sub> sur la structure SiO<sub>2</sub>/Si.

## 6.2.2 Cristallisation des films de PZT

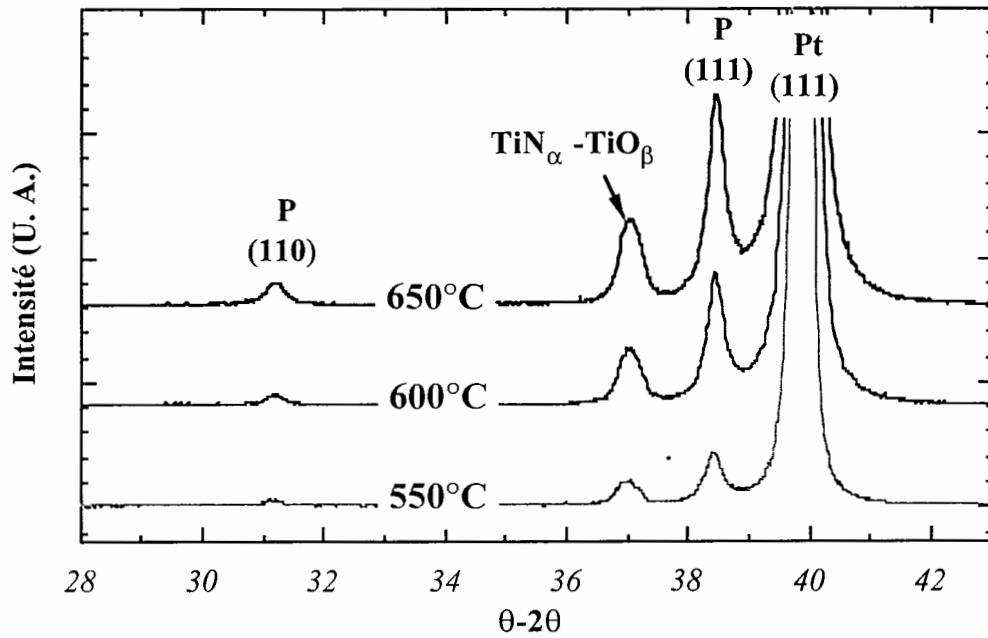
Les figures 6-1 et 6-2 montrent les diagrammes de diffraction X de films de PZT [Pb<sub>0,97</sub> (Zr<sub>0,42</sub> Ti<sub>0,58</sub>) O<sub>2,61</sub>] de 180 nm déposés respectivement sur Pt et RuO<sub>2</sub> et recuits entre 550°C et 650°C sous oxygène; la pente et la durée du plateau sont fixées respectivement à 100°C/sec et 5 sec. L'intérêt de ces courbes est de montrer que les conditions de cristallisation du PZT sont très différentes selon l'électrode sur laquelle il est déposé.

### a. Sur platine (Pt)

Tel que nous l'avons montré au chapitre précédent, le PZT s'oriente préférentiellement dans la direction (111) lorsqu'il est déposé sur Pt (*voir figure 6-1*). Bien que l'augmentation de la température de recuit conduise à une meilleure cristallisation du PZT, elle ne modifie pas pour autant l'orientation préférentielle du PZT. De plus, nous pouvons remarquer sur la figure 6-1 que la température contribue à augmenter également l'intensité du pic relatif aux nitrures et/ou aux oxydes de titane. La cristallisation du PZT et de l'électrode intermédiaire sont couplées, comme nous l'avons remarqué précédemment. Par ailleurs, les paramètres de maille *a* et *c* sont quasiment identiques ce qui confirme que la structure du film de PZT est **pseudo-cubique**.

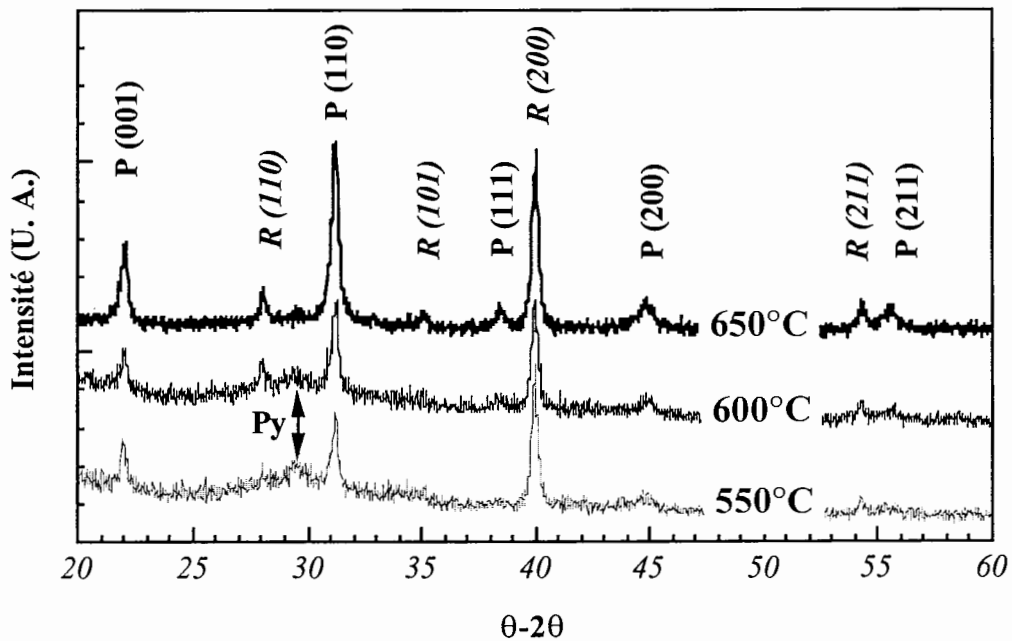
Lorsque le film de PZT est déposé sur Pt il est intéressant de remarquer qu'aucune phase pyrochlore n'est décelée, dans nos conditions d'acquisition. De nombreuses études montrent, en effet, que lorsque le film de PZT n'est pas légèrement surstœchiométrique en plomb, la phase pyrochlore, déficitaire en plomb, de type Pb<sub>2</sub>(Zr,Ti)<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub> (0 < x < 1) apparaît dès 400°C pour 2θ = 29,55° (d<sub>py</sub> = 10,48 Å) [Basit], [Kumar1]. Celle-ci reste généralement présente dans le film au-delà de 600°C.





**Figure 6-1:** Diagrammes de diffraction X de films de PZT (180 nm) déposés sur Pt sans chauffer pour différentes températures de recuit. La pente et le plateau sont fixés respectivement à 100°C/sec et 5 sec.

*Condition de dépôt: 0,5 Pa - 5 cm - 3,85 W.cm<sup>-2</sup> - O<sub>2</sub> / Ar = 5/125 - RT*



**Figure 6-2:** Diagrammes de diffraction X de films de PZT (180 nm) déposés sur RuO<sub>2</sub> sans chauffer pour différentes températures de recuit. La pente et le plateau sont fixés respectivement à 100°C/sec et 5 sec.

*Condition de dépôt: 0,5 Pa - 5 cm - 3,85 W.cm<sup>-2</sup> - O<sub>2</sub> / Ar = 5/125 - RT*

Nous verrons par la suite que l'absence de pyrochlore dans nos films pourrait être attribuée au fait que les films de PZT déposés dans des conditions proches du point de fonctionnement sont toujours sous-stœchiométriques en oxygène avant le recuit rapide.

### b. Sur oxyde de ruthénium (RuO<sub>2</sub>)

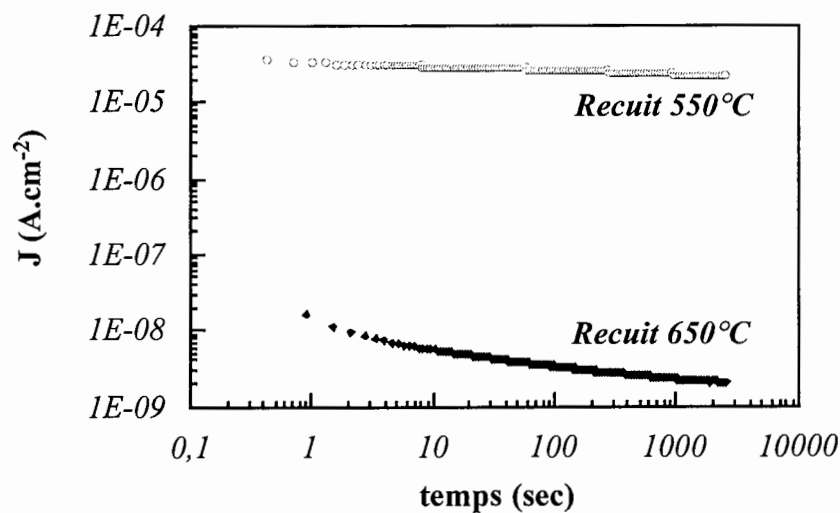
La figure 6-2 présente les diagrammes de diffraction X des films de PZT déposés dans les mêmes conditions sur RuO<sub>2</sub>. Cette figure montre clairement que la cristallisation du PZT sur RuO<sub>2</sub> est plus difficile que sur Pt. Elle révèle la présence des raies de diffraction (100, 110, 111, 200 et 211) de la phase polycristalline du PZT. Une mesure des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la phase pérovskite, lorsque le film est recuit à 650°C, montre que le rapport  $c/a$  est très proche de 1 (1.004), ce qui explique que les raies (h00) et (00l) ne soient pas discernables, de même que (hh0) et (h0l). La phase pérovskite est donc de structure **pseudo-cubique**. D'autre part, la mesure de l'aire normalisée des pics de diffraction indique une orientation préférentielle (100) mais aussi, bien que plus faiblement, (110). La figure 6-6 montre également qu'une seconde phase est présente à 550°C et 600°C, ce qui nous amène à la discussion du paragraphe suivant.

### c. Discussion sur l'absence ou la présence de pyrochlore

Dans le cas des dépôts à basses températures ( $< 300^\circ\text{C}$ ), le film déposé est amorphe [Kumar] et sa cristallisation requiert un traitement thermique. L'étude des conditions de recuit est essentielle car selon les propriétés physiques que l'on cherche à optimiser, il peut être utile de favoriser une phase par rapport à d'autres non désirables. Dans le cas du PZT, la phase cristalline désirée est la **phase pérovskite (P)** qui se forme, selon les techniques de recuit, entre 450°C et 650°C [Basit], [Kumar]. La seconde phase non désirable, largement étudiée dans la littérature [Okada], [Adachi], [Ishida], [Castellano] est la phase pyrochlore (**Py**) du PZT (Pb<sub>2</sub>(Zr,Ti)<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>) qui se forme en dessous de 500°C. Kumar *et al.* [Kumar] montrent que la phase pyrochlore se forme lorsque le film, avant recuit, est **déficitaire en plomb**.

Lorsque le film est déposé sur RuO<sub>2</sub> et recuit à 550°C un halo de diffraction correspondant à une phase pyrochlore est détectée (*voir figure 6-2*). Elle s'estompe à 600°C et disparaît complètement à 650°C. Al-Shareef *et al.* [Al-Shareef2] ont observé le même comportement pour des films de PZT déposés sur RuO<sub>2</sub> par voie sol-gel. Ils en déduisent, grâce à des observations en TEM, que la phase pyrochlore se transforme en pérovskite à mesure que la température du recuit augmente. Quant à la nature de cette seconde phase il est difficile, avec les éléments en notre possession, de distinguer les deux phases pyrochlores Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub> (conductrice) et Pb<sub>2</sub>(Zr,Ti)<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub> (isolante) qui ont des paramètres de maille très proches: respectivement 10,48 Å et 10,25 Å [Longo], [Al-Shareef2]. Selon Vijay *et al.* [Vijay]

la présence du ruthénate de plomb est attribuée à une réaction chimique au niveau de l'interface PZT/RuO<sub>2</sub>. Elle contribuerait alors à réduire le gradient de composition entre l'électrode et le matériau ferroélectrique, à réduire l'épaisseur du film mince ferroélectrique et à augmenter le courant de fuite de la structure. La phase pyrochlore du PZT (Pb<sub>2</sub>(Zr,Ti)<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>) n'étant pas présente lorsque celui-ci est déposé sur Pt, nous pourrions penser qu'elle ne le sera pas non plus sur RuO<sub>2</sub> car les conditions de dépôt et de recuit sont absolument identiques. D'après les auteurs cités précédemment la formation de la phase pyrochlore du PZT est surtout induite par un effet de composition (déficiency en plomb) plutôt que par un effet de structure, ce qui rend cette hypothèse tout à fait cohérente. De même, sur la figure 6-3 nous montrons que la présence de cette seconde phase peut être corrélée à un courant de fuite élevé, ce qui résulterait plutôt de la présence de Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>, qui a une résistivité très faible (250 μΩ.cm) que de Pb<sub>2</sub>(Zr,Ti)<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>, qui est assez résistif (10<sup>10</sup> Ω.cm [Al-Shareef2]). Toutes ces hypothèses demandent confirmation et d'autres expériences plus approfondies doivent être menées pour identifier la nature réelle de cette seconde phase.



**Figure 6-3:** Variations du courant de fuite en fonction du temps de charge lorsque la structure PZT/RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si est recuite à 550°C (présence de pyrochlore) et 650°C (absence de pyrochlore) sous oxygène. La pente et la durée du plateau sont fixés respectivement à 100°C / sec et 5 sec

*Condition de dépôt: 0,5 Pa - 5 cm - 3,85 W.cm<sup>-2</sup> - O<sub>2</sub> / Ar = 5/125 - RT*

Dans le cas où le PZT est déposé sur Pt, la formation d'une phase pyrochlore pourrait être envisagée mais aucune raie indiquant sa présence n'a pu être identifiée, même dans les films initialement déficitaire en plomb.

Il est intéressant de remarquer que Kumar *et al.* [Kumar], qui ont observé la présence de pyrochlore dans leurs films de PZT, déposent également leurs films de PZT par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible métallique. Cependant, ils se placent dans des conditions très oxydantes et dans un régime thermalisé ( $p = 5,5$  Pa et  $d = 10$  cm - voir figure 3-14). Même s'ils parviennent à contrôler et à mesurer la composition en plomb ( $Pb/Zr+Ti$ ), la composition stœchiométrique en oxygène ( $O/Zr+Ti$ ) de leurs films est probablement supérieure à 3. Or la phase pyrochlore du PZT ( $Pb_2(Zr,Ti)_2O_{7-x}$ ) souvent considérée comme sous stœchiométrique en plomb, peut également être considérée comme une phase **sur-stœchiométrique en oxygène** par rapport à la phase pérovskite ( $Pb(Zr,Ti)O_3$ ). Effectivement  $x$  étant compris entre 0 et 1:

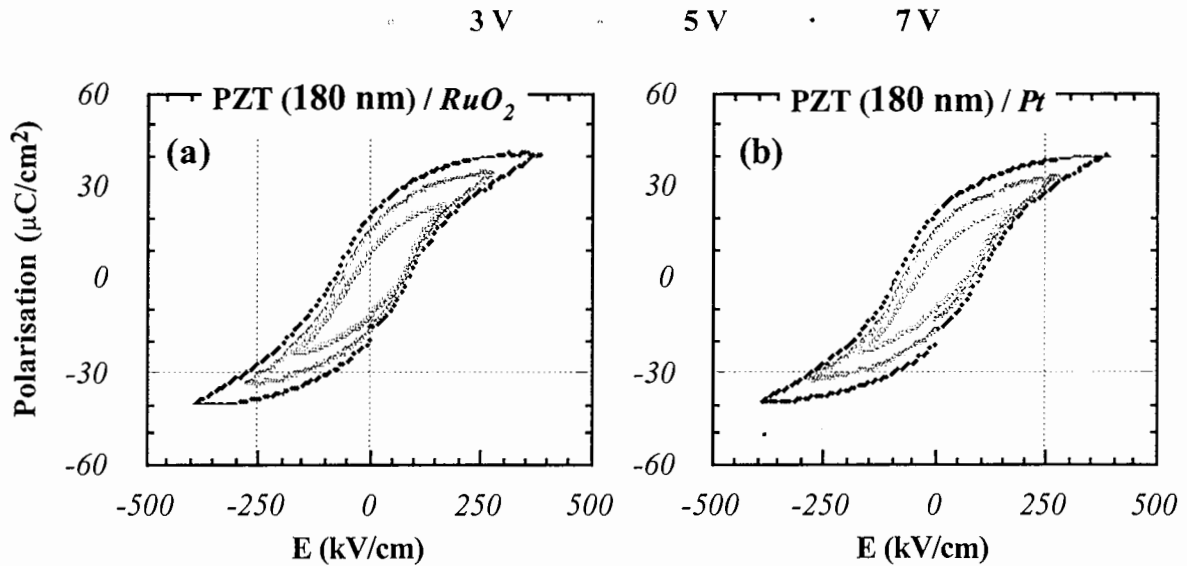
$$\left(\frac{O}{Pb}\right)_{Py} = 3,5 - \frac{x}{2} > \left(\frac{O}{Pb}\right)_P = 3 \quad (6-1)$$

**La présence de pyrochlore peut donc se justifier autant par un excès d'oxygène que par un défaut de plomb.**

Dans le cas des films de PZT utilisés autour du point de fonctionnement (conditions de décharge **B**, **C** et **D** - voir figure 5-1), nous avons montré que leur composition en oxygène ( $O/Zr+Ti$  et  $O/Pb$ ) était systématiquement inférieure à 3 ce qui pourrait contribuer à empêcher la formation de la phase pyrochlore.

#### **d. Comparaison des cycles d'hystérésis**

Afin de compléter cette étude nous comparons, sur la figure 6-4, les cycles d'hystérésis correspondants aux films de PZT déposés sur Pt et  $RuO_2$  et recuits dans les mêmes conditions. Il est intéressant de remarquer que la forme des cycles mesurés sur les deux électrodes est très similaire, ce qui tend à montrer que les propriétés ferroélectriques sont comparables. Or la comparaison des diagrammes de diffraction X correspondants sont totalement différents: sur Pt, le PZT a une orientation préférentielle selon la direction (111) alors que sur  $RuO_2$ , celui-ci est préférentiellement orienté (100). Ainsi, selon ces résultats il semblerait que la structure cristalline du film de PZT n'ait pas une influence déterminante sur ses propriétés ferroélectriques. Bien que la composition en plomb et en oxygène ne puisse être comparée pour ces deux échantillons (voir tableau 2-1), nous pouvons raisonnablement penser que la composition physico-chimique du PZT est quasiment identique quelle que soit l'électrode sur laquelle il est déposé. Aussi le fait que les cycles d'hystérésis soient identiques pourrait être attribué au fait que la composition est identique sur Pt et  $RuO_2$ .



**Figure 6-4:** Cycles d'hystérésis de films de PZT déposés sur RuO<sub>2</sub> (a) et sur Pt (b) et recuits dans les mêmes conditions.

*Conditions de dépôt:* 0,5 Pa - 5 cm - 3,85 W.cm<sup>-2</sup> - O<sub>2</sub> / Ar = 5/125 - RT.

*Conditions de recuit:* 650°C / 6 s / 5s sous O<sub>2</sub>.

En conclusion, l'étude qui précède nous a permis de montrer que l'apparition de la phase pyrochlore lors de la cristallisation du PZT est très influencée par l'électrode sur laquelle il est déposé. Lorsque le film de PZT est déposé sur Pt aucune phase pyrochlore n'est décelée. En revanche, lorsque **le même film de PZT** est déposé sur RuO<sub>2</sub> nous observons l'apparition d'une phase pyrochlore qui peut être attribuée à la présence de ruthénate de plomb (Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>) à l'interface PZT/RuO<sub>2</sub>. Effectivement ce dernier, étant très conducteur, contribue à des courants de fuite importants qui diminuent fortement lorsqu'il disparaît.

De plus, il semble que pour des films de composition identique, les propriétés ferroélectriques ne soient pas influencées par la texture du film.

## 6.3 Optimisation de films minces de PZT de 90 nm déposés sur RuO<sub>2</sub>

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés électriques, structurales et physico-chimiques de films minces de PZT, de 90 nm d'épaisseur, déposés sur RuO<sub>2</sub> en fonction des paramètres du recuit rapide. L'objectif de cette étude est de montrer qu'il est possible de réduire le budget thermique tout en obtenant des films de PZT dont le courant de fuite soit assez faible pour être utilisable industriellement ( $\approx 10^{-8}$  A.cm<sup>-2</sup> sous 1 V). En outre, l'utilisation de la technique de profilage en oxygène 18 va nous permettre de comprendre en partie les mécanismes d'incorporation de l'oxygène pendant la phase de cristallisation.

### 6.3.1 Pourquoi faut-il réduire l'épaisseur ?

Au chapitre 5 nous avons montré que le point de fonctionnement du régime quasi-métallique permet de déposer des films dont les propriétés ferroélectriques peuvent être optimisées. Cela a d'abord été entrepris pour des films de PZT d'épaisseur relativement élevée (350 nm) déposés sur Pt. Nous nous proposons maintenant d'étudier les conditions de cristallisation de films minces de PZT d'épaisseur inférieure à 100 nm déposés sur RuO<sub>2</sub>.

L'intérêt de réduire l'épaisseur des films de PZT est double: il relève d'abord d'un *défi technologique* et ensuite d'une *nécessité pratique*.

- ♦ Les applications piezoélectriques étant mises à part, l'utilisation des propriétés ferroélectriques des films minces en micro-électronique requièrent de limiter au maximum **l'épaisseur du film**. En effet, la taille du condensateur ainsi que la compatibilité avec les étapes technologiques liées au semi-conducteur sont les principales limitations au développement commercial des **applications mémoires**. Le film doit entre autre posséder un champ coercitif en dessous des tensions utilisées dans le dispositif, à savoir 3,3 V actuellement et certainement moins demain. En pratique, cela limite le film à une épaisseur de 100 à 200 nm. De plus, le dispositif est d'autant plus rapide que l'épaisseur est faible; ainsi Stadler *et al.* [Stadler] ont montré que, pour une tension fixée à 5 V, la vitesse de basculement du film ferroélectrique varie en  $e^{-3/2}$  ( $e$ : épaisseur du film ferroélectrique), ce qui revient à dire qu'un film de 100 nm est 8 fois plus rapide qu'un film de 400 nm.

- ♦ L'étude de la distribution de l'oxygène dans le film mince, et éventuellement de sa migration, par l'utilisation de la technique de traçage isotopique à l'oxygène 18 implique certaines exigences expérimentales. Une des difficultés majeures de cette technique est qu'elle devient d'autant moins précise que la réaction nucléaire  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , permettant de localiser

l'isotope, a lieu en profondeur. Ceci est dû à un phénomène de **diffusion multiple**, également appelé *straggling*, qui résulte de la dispersion en énergie du faisceau incident des particules  $\alpha$  pénétrant dans le film. Si nous voulons avoir des informations suffisamment précises sur la distribution des atomes d'oxygène 18 au niveau de l'interface PZT<sup>18</sup>O<sub>3+y</sub>/Ru<sup>16</sup>O<sub>2</sub> ou PZT<sup>16</sup>O<sub>x</sub>/Ru<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, il est donc nécessaire de réduire au maximum l'épaisseur du film de PZT.

### 6.3.2 Conditions de dépôt des films de PZT

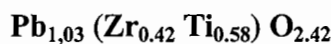
Le bâti de pulvérisation cathodique magnétron ALCATEL utilisé dans le cadre de cette thèse possède 4 cibles différentes, ce qui rend possible le dépôt *in situ* de plusieurs couches successives sans remise à l'air intermédiaire. Les films de PZT étudiés dans la suite de ce travail ont ainsi été déposés sur RuO<sub>2</sub> lui-même déposé sur la structure SiO<sub>2</sub>/Si sans remise à l'air entre les deux procédés, ce qui permet de limiter les risques de contamination et d'oxydation au niveau de l'interface PZT/RuO<sub>2</sub>.

Les films de PZT sont déposés dans le régime quasi-métallique avec les conditions suivantes:

Pression: 0,5 Pa - Distance interélectrodes: 5 cm - P<sub>RF</sub>: 3,85 W.cm<sup>-2</sup> - O<sub>2</sub>/Ar: 5/125

Substrat 4 pouces - Régime dynamique - T° substrat: 200°C

La composition du film de PZT, mesurée sur substrat de Si, est de:



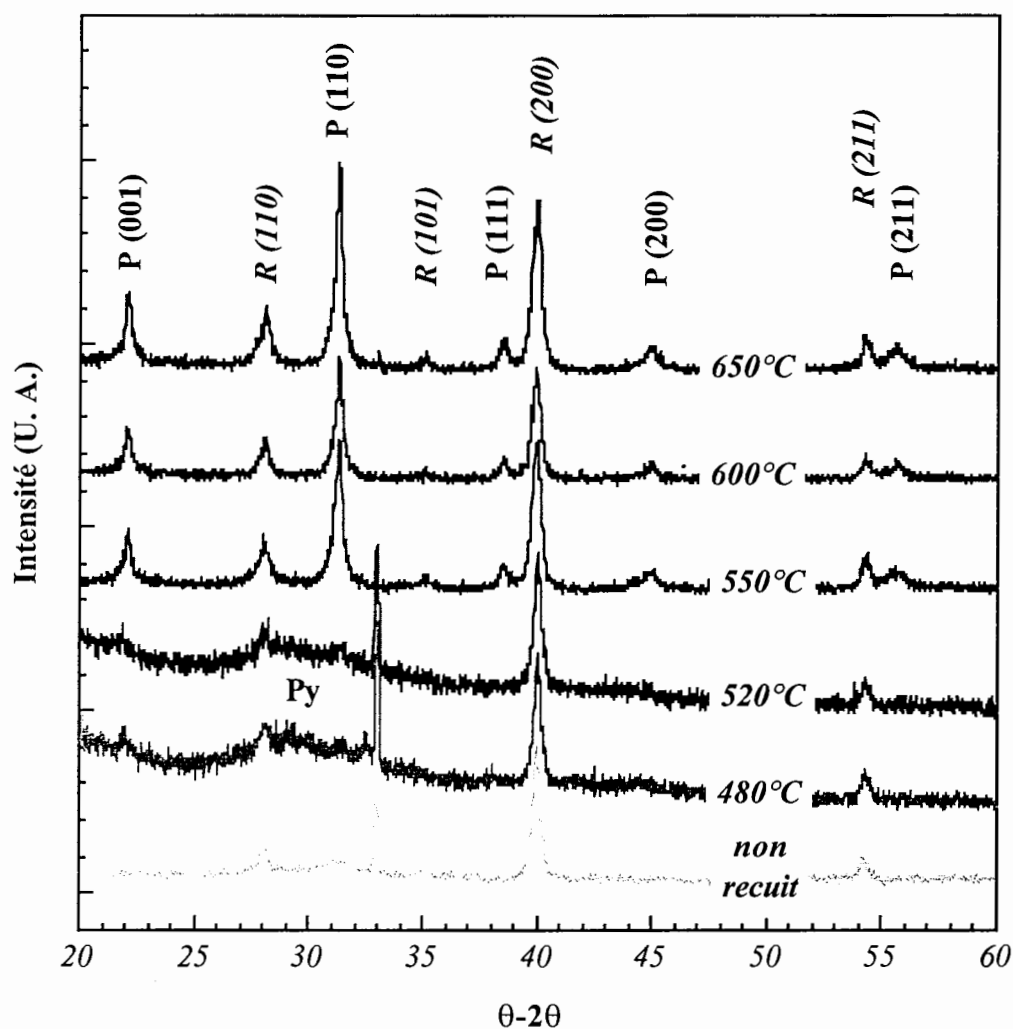
### 6.3.3 Etude des conditions de recuit

La cristallisation des matériaux par recuit rapide (RTA) est déterminée par plusieurs paramètres: la **température** de recuit, la **pente** de montée en température, la **durée** de recuit et le type de **gaz** utilisé.

Dans le cadre de cette étude nous étudierons essentiellement l'influence de la température ( $480^\circ\text{C} < T^\circ < 650^\circ\text{C}$ ), de la pente ( $25^\circ\text{C}/\text{sec} < P_e < 275^\circ\text{C}/\text{sec}$ ) et de la durée du recuit ( $1 \text{ sec} < D < 10 \text{ sec}$ ) sur la cristallisation des films minces, sur les cycles d'hystérésis et sur le courant de fuite en fonction du temps de charge.

#### a. Sur la structure cristalline des films de PZT

La figure 6-5 montre les spectres de diffraction X obtenus sur des films de PZT déposés à 200°C sur RuO<sub>2</sub> avant et après recuit pour différentes **températures de recuit**. La durée de la pente et la durée du plateau du recuit sont fixés respectivement à 2 secondes et 1 seconde.



**Figure 6-5:** Diagramme de diffraction X de films de PZT (90 nm) déposés à 200°C sur RuO<sub>2</sub> pour différentes températures de recuit.

Il semble que l'échantillon n'ayant pas subi de recuit ne soit pas totalement amorphe et qu'un début de cristallisation ait lieu pendant le dépôt à 200°C. Effectivement nous constatons l'apparition d'un pic très étendu correspondant à l'orientation (110) qui se justifie généralement par la présence de grains très petits dans le film<sup>1</sup>. Ce résultat sera confirmé par la suite à l'aide d'images obtenues en microscopie électronique à transmission (voir figure 6-7).

Lorsque la température de recuit est de 480°C et 520°C, la figure 6-5 montre la présence d'une seconde phase qui ressemble beaucoup à ce que nous avons observé précédemment pour des films de PZT de 180 nm déposés sur RuO<sub>2</sub>. Cette phase pyrochlore disparaît à partir de 550°C. Entre 550°C et 650°C, les diagrammes de diffraction X révèlent la présence des raies de diffraction (001, 110, 111, 200 et 211) de la phase polycristalline du PZT. Le calcul des indices de texture (voir relation 2-14) indique que la phase cristalline n'est pas

<sup>1</sup> Les pics de diffraction sont d'autant plus larges que les grains diffractés sont de petites tailles.



modifiée par la température de recuit. En outre, le résultat est le même lorsque nous varions la pente et la durée du recuit: tous les spectres de diffraction X sont identiques.

La différence entre 520°C et 550°C montre que la cristallisation du PZT a lieu de façon très brutale. De plus, il semble qu'une fois cristallisé la structure cristalline du film ne soit plus affectée par les conditions de recuit.

## b. Sur les mesures électriques

Les résultats qui précèdent montrent que la texture des films n'est pas influencée de façon déterminante par les conditions de recuit. Au chapitre 5 nous avons montré que dans certains cas les mesures électriques pouvaient s'avérer plus *sensibles* aux conditions de recuits que les mesures cristallographiques. Dans ce paragraphe nous étudions les variations du courant de fuite en fonction du temps de charge ( $J(t)$ ) ainsi que les cycles d'hystérésis correspondants pour différentes conditions de recuit.

Afin d'étudier de façon indépendante l'effet des trois paramètres du recuit (température, pente et plateau) nous avons fixé deux d'entre eux et fait varier le troisième. Nous choisissons de fixer une référence à partir de laquelle nous faisons varier les différents paramètres de recuit. Cette référence correspond à la condition de recuit optimum, à savoir:

$$550^{\circ}\text{C} - 2\text{s} [ = 275^{\circ}\text{C}/\text{sec} ] - 1\text{s}$$

La figure 6-6 représente les variations de  $J(t)$  et des cycles d'hystérésis en fonction de:

- (a) **la température**, le plateau et la pente étant fixés respectivement à 1sec et 275°C/sec,
- (b) **le plateau**, la température et la pente étant fixés respectivement à 550°C et 275°C/sec,
- (c) **la pente**, la température et le plateau étant fixés respectivement à 550°C et 1sec.

La condition de recuit optimum permet d'obtenir un film mince de PZT dont le courant de fuite décroît puis se stabilise à environ  $10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$  sous 1 V au-delà de 1000 sec. Ce résultat est très satisfaisant car les films de PZT déposés sur  $\text{RuO}_2$  ont des courants de fuite élevés et généralement de nombreux traitements thermiques sont nécessaires pour parvenir à le baisser en dessous de  $10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$  [Al-Shareef2]. De plus, le recuit nécessaire à la cristallisation du PZT est **extrêmement bref** puisque la durée totale du recuit est de seulement 3 secondes, sans compter la phase de refroidissement. Ceci constitue un résultat tout à fait original, n'ayant pas été observé dans d'autres laboratoires.

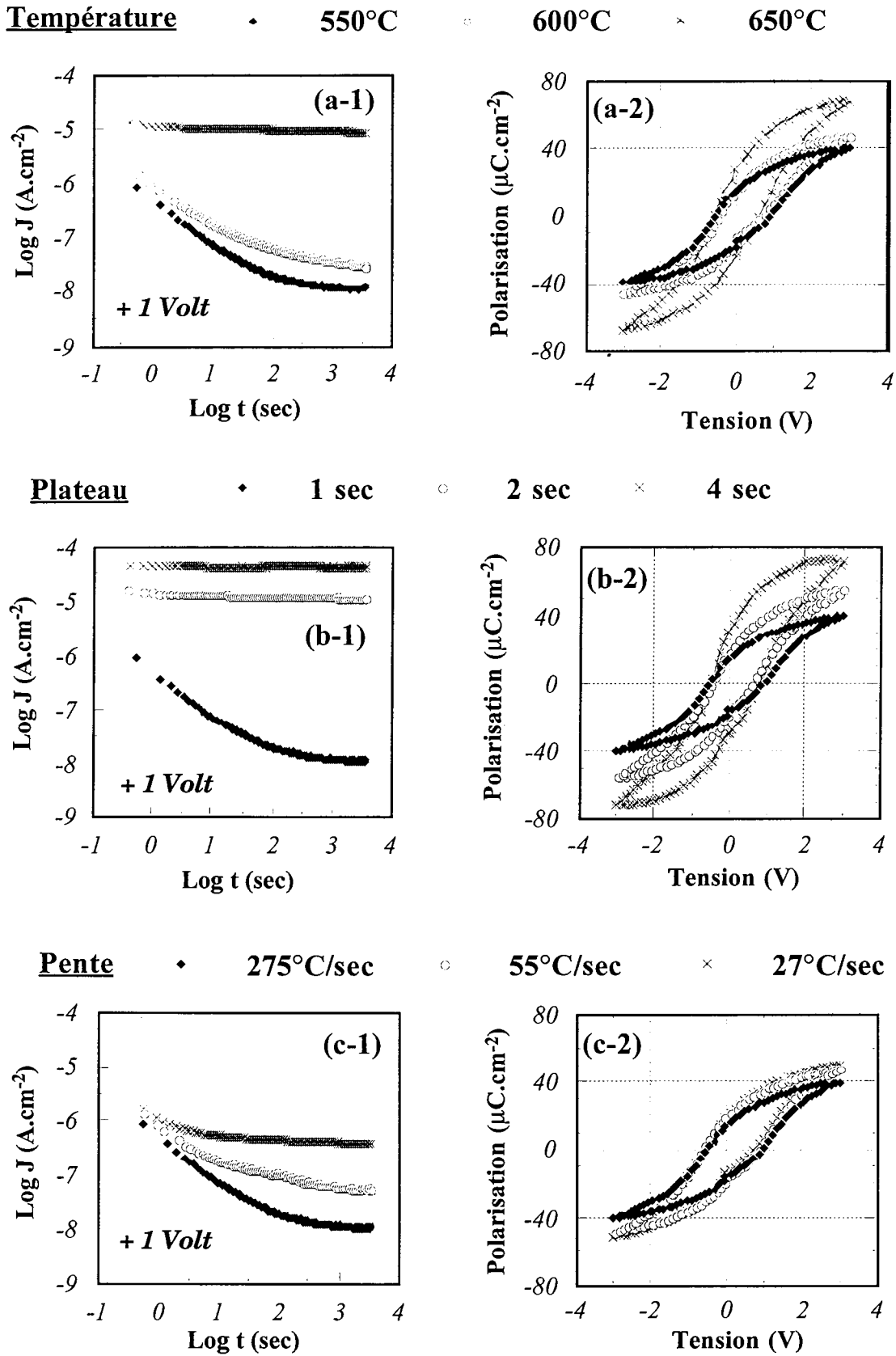


Figure 6-6: Variations de J(t) et des cycles d'hystérésis en fonction des conditions de recuit (Température, Pente et Plateau) - voir texte.

Lorsque la température de recuit augmente, nous constatons sur la figure (a) que le courant de fuite a tendance à augmenter ce qui traduit certainement une détérioration du film ou de l'interface avec l'électrode sous-jacente. **Une petite augmentation de seulement 50°C (entre 600°C et 650°C) provoque une élévation du courant de fuite de plus de deux ordres de grandeurs.** Cet effet est également perceptible sur la forme du cycle d'hystérésis qui, en outre, est fortement corrélée avec les variations du courant de fuite.

L'effet du temps de recuit (plateau), semble encore plus flagrant sur les mesures électriques et le maintien du recuit à 550°C pendant plus d'une seconde conduit à une détérioration de la fiabilité de la capacité MIM [Métal/ferroélectrique(Isolant)/Métal].

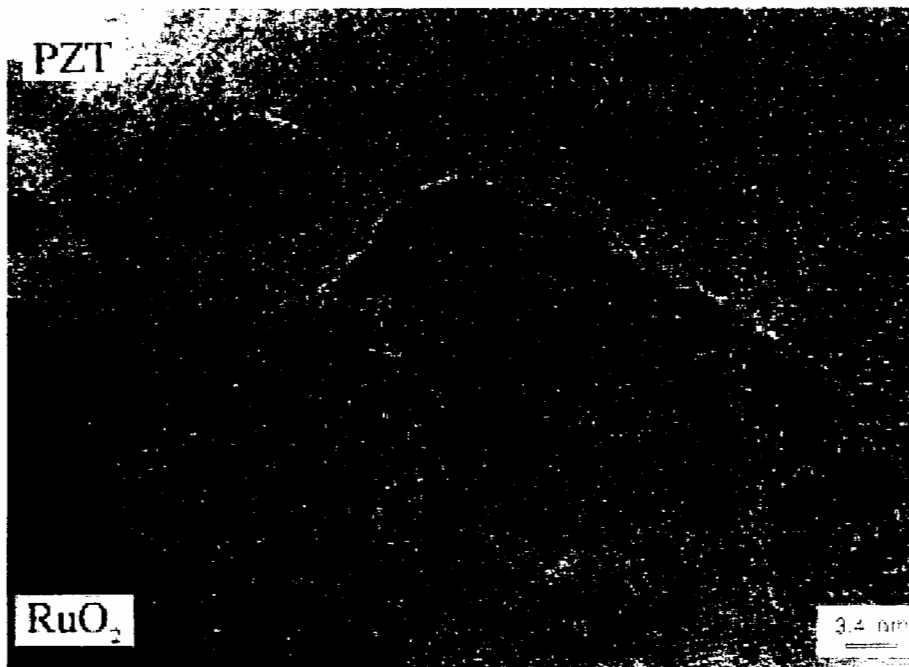
En revanche, l'effet de la pente est moins significatif: lorsque celle-ci diminue le courant de fuite augmente, de façon relativement importante, mais se stabilise plus rapidement.

Finalement, tous ces résultats montrent donc que les propriétés électriques des film de PZT sont très sensibles aux conditions de recuit. Dès que nous nous écartons de la condition optimale du recuit, le courant de fuite et le cycle d'hystérésis ont tendance à se détériorer. Il semble que dès que le film a atteint ses conditions ferroélectriques optimales (à 550°C / 2s / 1s), le moindre recuit supplémentaire conduit à augmenter fortement le courant de fuite. En outre, cet effet ne peut pas s'expliquer du point de vue structurel car les diagrammes de diffraction X de tous ces échantillons ne révèlent aucune différence marquante (*voir figure 6-5*).

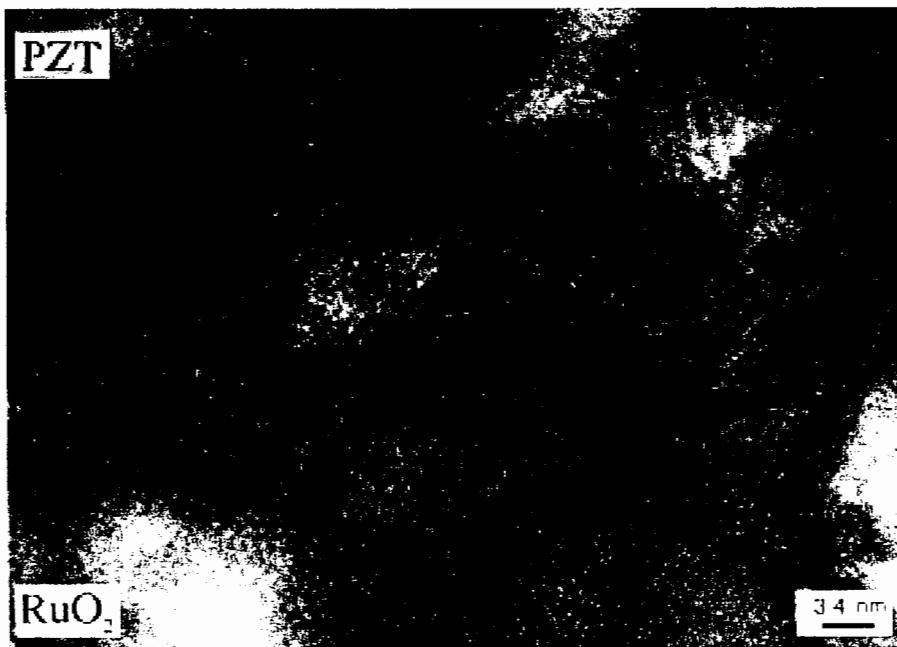
### c. Sur la microstructure

Afin d'essayer d'apporter des éléments de réponse à ces questions, nous avons analysé les échantillons précédemment étudiés par microscopie électronique à transmission (TEM). Cette technique nous autorise véritablement à "sonder" la matière puisqu'elle permet des agrandissements qui vont jusqu'à  $10^6$ , ce qui revient à observer la matière à une échelle proche de celle de l'atome.

Sur les figures 6-7 et 6-8, nous avons d'abord analysé un film de PZT déposé à 200°C sur RuO<sub>2</sub> en utilisant le TEM en section transverse, respectivement avant recuit et après un recuit à 550°C / 2s / 1s sous O<sub>2</sub>. Ces deux photos montrent l'interface PZT/RuO<sub>2</sub>.



**Figure 6-7:** Photo TEM en section transverse du PZT (90 nm) déposé sur RuO<sub>2</sub> à 200°C non recuit.

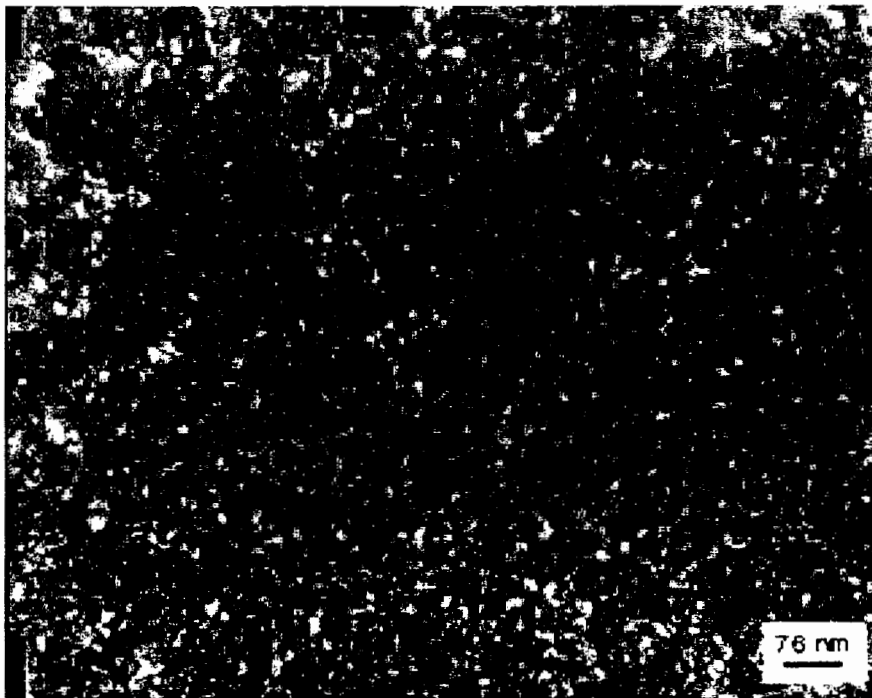


**Figure 6-8:** Photo TEM en section transverse du PZT (90 nm) déposé sur RuO<sub>2</sub> à 200°C et recuit à 550°C / 2s / 1s sous O<sub>2</sub>.

La photo de la figure 6-7 montre bien la structure colonnaire du  $\text{RuO}_2$  déjà observée précédemment. Dans le volume du PZT, nous observons de petits grains, d'environ 10 nm de diamètre, isolés dans le volume du PZT amorphe. La présence de ces petits grains peut tout à fait être corrélée avec les observations précédentes sur la diffraction X de cet échantillon. Effectivement, nous avons montré sur le diagramme de diffraction X de la figure 6-5 que lorsque le dépôt de PZT est effectué à  $200^\circ\text{C}$ , il apparaît un petit pic à l'emplacement du pic (110) de la phase pérovskite du PZT. Ces petites structures très fines pourraient donc correspondre à de petits îlots de nucléation à partir desquels il est possible qu'une structure cristalline du PZT soit amorcée. Il ne s'agit là que d'une hypothèse qui doit être confirmée par d'autres expériences actuellement en cours.

La figure 6-8 représente une photo du même échantillon recuit à  $550^\circ\text{C} / 2\text{s} / 1\text{s}$  sous  $\text{O}_2$ . Nous y apercevons des grains de PZT dont la taille irrégulière varie entre 50 nm et 100 nm. D'autres mesures en haute résolution ont montré qu'il n'apparaît pas de couche interfaciale entre le PZT et l'électrode de  $\text{RuO}_2$ .

La figure 6-9 représente une photo TEM en vue plane d'un film de PZT déposé sur  $\text{RuO}_2$  à  $200^\circ\text{C}$  et recuit à  $550^\circ\text{C} / 2\text{s} / 1\text{s}$  sous  $\text{O}_2$ . Le film de PZT présente une morphologie granulaire avec des grains de différentes tailles, ce qui confirme les observations du même échantillon en section transverse. Les grains les plus larges résultent en fait de la coalescence de plusieurs grains plus petits.



**Figure 6-9:** Photo TEM en vue plane du PZT (90 nm) déposé sur  $\text{RuO}_2$  à  $200^\circ\text{C}$  et recuit à  $550^\circ\text{C} / 2\text{s} / 1\text{s}$  sous  $\text{O}_2$ .

Afin d'essayer de déduire une corrélation éventuelle entre les mesures électriques et la microstructure du PZT, nous avons également utilisé le TEM en section transverse et en vue plane pour analyser des films de PZT recuits à 650°C, c'est-à-dire ceux qui présentent un courant de fuite important. Aucune différence importante n'a été observé entre les films recuits à 550°C (qui présentent un faible courant de fuite) et les films recuits à 650°C (qui présentent un courant de fuite important).

Il semble donc que l'effet très sensible du recuit, que nous avons constaté sur les propriétés électriques (cycles d'hystérésis et  $J(t)$ ) des films minces de PZT, ne puissent pas s'expliquer par des considérations d'ordre structural ou microstructural.

Bien que des effets de texture aient pu être observés sur les propriétés électriques (*voir figure 5-14*), il semble néanmoins qu'ils soient relativement faibles. Du moins, ils sont certainement masqués par d'autres facteurs tels que les défauts ioniques (lacunes, atomes interstitiels, ...), les effets d'interface ou d'autres effets indirects induits par la composition du film. La compréhension des mécanismes de conduction électrique dans les matériaux ferroélectriques passe donc par une étude plus approfondie de l'évolution de la composition physico-chimique des films de PZT pendant la phase de recuit.

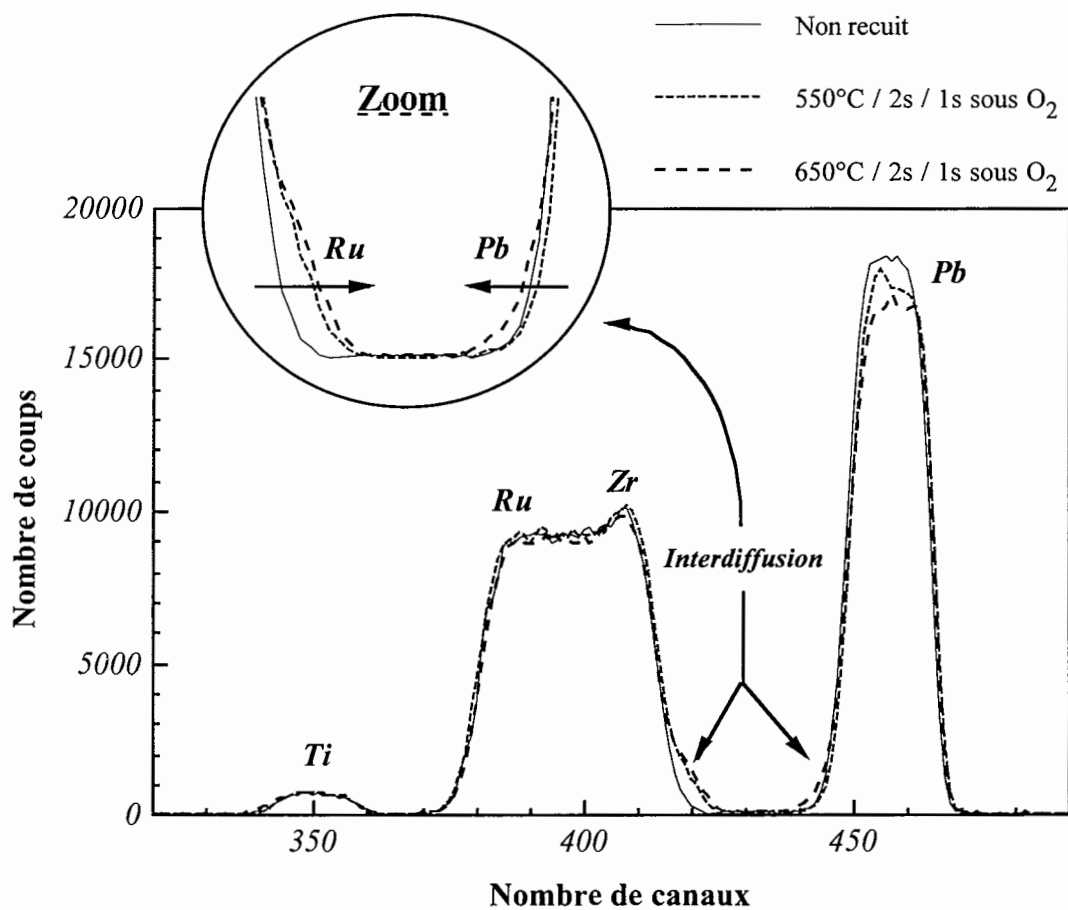
#### **d. Discussion sur la composition**

##### *en plomb*

Au niveau physico-chimique, rappelons qu'il est possible de **déduire des spectres RBS la composition stœchiométrique en plomb du film de PZT déposé sur RuO<sub>2</sub>** (*voir figure 2-7*). Sur la figure 6-10 nous avons représenté les spectres de rétrodiffusion coulombienne obtenus sur des films de PZT déposés sur RuO<sub>2</sub> avant et après recuit rapide à 550°C / 2s / 1s et 650°C / 2s / 1s sous O<sub>2</sub>.

Avant recuit, la mesure du rapport Pb/Zr+Ti donne 1.03, ce qui confirme bien que le film est très légèrement sur-stœchiométrique en plomb dans les conditions de dépôt du point de fonctionnement retenu. Lorsque le film est recuit, nous constatons sur la figure 6-10, que la surface du pic correspondante au plomb a tendance à baisser et ceci d'autant plus que la température du recuit est élevée. Ceci étant, cette perte en plomb n'est pas aussi importante que nous aurions pu le penser, ce qui résulte certainement de l'extrême brièveté du recuit rapide que nous utilisons. Ainsi le rapport Pb/Zr+Ti est de 0,99 à 550°C et de 0,97 à 650°C. D'autre part, nous constatons sur la figure 6-10, que le recuit provoque un phénomène d'interdiffusion au niveau de l'interface PZT/RuO<sub>2</sub>. Malgré la bonne stabilité thermique de l'oxyde de ruthénium, nous observons une diffusion du ruthénium vers le PZT, de même que

du plomb vers le  $\text{RuO}_2$ . Ce résultat vient soutenir la thèse selon laquelle des réactions chimiques entre le plomb et/ou l'oxyde de plomb et le  $\text{RuO}_2$  prennent lieu au niveau de l'interface PZT/ $\text{RuO}_2$ . Il faut néanmoins être très prudent quant à ces interprétations car l'augmentation de la température du recuit favorise deux phénomènes contradictoires: la disparition de la phase pyrochlore et l'interdiffusion des éléments entre les deux couches. Il semble donc qu'au dessus d'un certain seuil de température ( $\approx 550^\circ\text{C}$  pour 90 nm et  $600^\circ\text{C}$  pour 180 nm), la phase pyrochlore  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$  ne se forme plus, même si les éléments chimiques la constituant sont présents grâce au "mélange" induit par l'interdiffusion. De plus, la résolution de cette technique d'analyse qui est de l'ordre de 15 keV ( $\approx 200 \text{ \AA}$  pour le PZT) ne permet pas d'étudier les phénomènes de diffusion avec une grande précision.



**Figure 6-10:** Spectres de rétrodiffusion Rutherford (RBS) obtenus sur des films de PZT déposés sur  $\text{RuO}_2$  avant recuit et après recuit rapide à  $550^\circ\text{C} / 2\text{s} / 1\text{s}$  et  $650^\circ\text{C} / 2\text{s} / 1\text{s}$  sous  $\text{O}_2$ .

*en oxygène*

L'évolution de la composition en oxygène dans le film peut également être un facteur essentiel pour la compréhension des mécanismes de recuit. Effectivement il ne faut pas oublier qu'avant le recuit, le film est sous stœchiométrique en oxygène. L'optimisation des propriétés ferroélectriques n'est possible que si la composition du film est proche de la stœchiométrie de la structure pérovskite, ce qui implique **forcément** un phénomène d'incorporation, voir d'échange de l'oxygène pendant la phase de recuit. La présence de lacunes d'oxygène dans le film ou à l'interface peut effectivement être à l'origine de la création d'électrons ou d'ions qui vont contribuer à l'augmentation du courant de fuite. Les lacunes d'oxygène tendent donc à être des donneurs d'électrons et le film se comporte comme un semi-conducteur de type-n [Mihara]:



où  $O_O$  représente les ions d'oxygène dans les sites O,  $V_O^{\circ\circ}$  les lacunes d'oxygène ionisées et  $e^-$  les électrons.

Il est clair que la compensation des lacunes d'oxygène va être fortement influencée par les conditions de recuit. En pratique, il est très difficile, voir impossible de localiser ces lacunes dans le matériau car elles révèlent une *absence* d'atomes; une étude de leur distribution ne peut donc être réalisée que de façon indirecte [Mihara], [Keeble], [Joo], [Du].

En conclusion, l'étude qui précède montre qu'il est possible d'obtenir des films de PZT d'épaisseur inférieure à 100 nm, déposés directement sur  $RuO_2$ , qui présentent des courants de fuites relativement faibles ( $\approx 10^{-8}$  A.cm<sup>-2</sup> sous 1 V). L'optimisation d'une telle structure résulte de la combinaison d'un film légèrement sur-stœchiométrique en plomb (+ 2-3%) et d'un recuit "flash" à 550°C / 2s / 1s sous  $O_2$ . En revanche, un petit écart à cette condition de recuit optimale conduit à dégrader considérablement les propriétés électriques du film de PZT, ce que n'a pu se justifier par des variations au niveau structural ou microstructural du matériau. De plus, les variations de composition en plomb avant et après recuit n'apportent pas d'indices déterminants qui nous permette de comprendre cet effet.

Ainsi, nous nous proposons d'étudier le comportement de l'oxygène avant et après recuit en utilisant la réaction nucléaire  $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$ . Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.



## 6.4 Utilisation de la technique de profilage en oxygène 18

### 6.4.1 Introduction

Ces dernières années, l'intérêt d'étudier la composition en **oxygène** et en particulier sa distribution dans le matériau a suscité un intérêt de plus en plus vif dans la communauté scientifique des "ferroélectriques". De nombreux modèles semblent montrer que les **lacunes d'oxygène** sont directement responsables d'un grand nombre de défauts intrinsèques aux matériaux ferroélectriques [Baiatu], [Scott], [Yoo]. Il devient donc très important de comprendre comment cette chimie des défauts va affecter la structure cristalline et surtout les propriétés électriques du matériau. Ainsi d'après Baiatu *et al.* [Baiatu], le courant ionique à l'intérieur d'un diélectrique est créé par la migration des lacunes d'oxygène sous l'effet d'un champ électrique. Elles restent ensuite bloquées aux interfaces électrode/ferroélectrique, ce qui semble-t-il est à l'origine de nombreux mécanismes de dégradation électrique de la structure MIM, tels que la fatigue, le vieillissement, le courant de fuite et le claquage [Yoo].

Dans un premier temps, il est indispensable, **avant d'appliquer un stress électrique**, d'étudier la distribution des atomes d'oxygène dans le film mince de PZT. Il est clair que cette répartition spatiale des atomes d'oxygène peut fortement varier selon la méthode d'élaboration du matériau ferroélectrique. Dans notre cas, les atomes d'oxygène sont incorporés dans le matériau en deux étapes distinctes qui sont, la phase de **dépôt** et le **recuit rapide**. Au terme de ces deux étapes, nous avons montré, dans les chapitres précédents, que nous obtenions un film de PZT déposé sur RuO<sub>2</sub>, dont les propriétés ferroélectriques étaient optimisées.

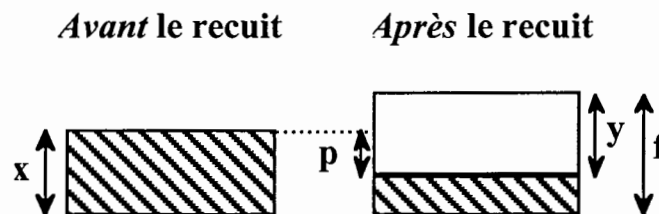
Le contrôle de l'incorporation en oxygène durant la première étape, le dépôt, est possible grâce à l'utilisation d'une cible métallique ne contenant que les espèces cationiques. En partant d'une cible "nettoyée" (voir chapitre 4) et en injectant de l'oxygène 18 au lieu de l'oxygène 16 dans la phase gazeuse, il est possible de déposer un film mince de **PZT<sup>18</sup>O<sub>3+y</sub>** ( $y < 0$ ). Ce film étant sous stœchiométrique en oxygène, il est permis de penser qu'une partie de l'oxygène sera également incorporé pendant la phase du recuit rapide. L'étude de tous ces mécanismes peut être envisagée en utilisant la technique de mesure du profil de concentration en oxygène 18 présentée au chapitre 2. Effectivement, l'utilisation de la **résonance à 150 keV** de la réaction  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  permet de ne "voir" que l'oxygène 18 présent dans la structure. En d'autres termes, les protons qui pénètrent dans le film sont aveugles envers les atomes d'oxygène 16. Ainsi en jouant sur différentes combinaisons  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ , il est possible d'étudier l'évolution de la distribution des atomes d'oxygène 18 durant les différentes étapes d'élaboration et de recuit du film. En outre, il sera intéressant d'essayer d'expliquer les effets du recuit rapide sur les propriétés électriques observées au paragraphe précédent.

L'objectif de cette étude est donc de mieux comprendre les mécanismes d'incorporation de l'oxygène en utilisant la technique de mesure de profil de concentration en oxygène 18.

### 6.4.2 Démarche expérimentale

L'intérêt principal de l'utilisation de la résonance à 150 keV est qu'elle permet de **localiser** les atomes d'oxygène dans le film avec une très grande résolution ( $\approx 100$  eV en surface ce qui correspond à environ 6 Å pour le PZT) et donc d'étudier l'influence de différents paramètres expérimentaux sur leur distribution dans le film. En outre, il est possible de **doser** la quantité globale d'oxygène  $^{18}\text{O}$  présent dans le film en utilisant la réaction  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  à 730 keV sans doser les autres atomes présents dans le reste de la structure. Il est donc permis de différencier et donc de sélectionner l'oxygène d'une couche marquée en  $^{18}\text{O}$  avec l'oxygène d'une couche sous-jacente.

Afin de bien distinguer les informations apportées à chaque étape d'obtention du film mince nous proposons le schéma suivant, explicité par quatre grandeurs: **x**, **p**, **y** et **f**:



**Figure 6-11:** Schéma indiquant l'évolution de la composition en oxygène *avant* et *après* le recuit. Les lettres **x**, **p**, **y** et **f** représentent des rapports stœchiométriques O/Zr+Ti.

Ces différentes quantités vont donc nous apporter des informations complémentaires sur la compréhension des mécanismes d'incorporation de l'oxygène pendant la phase de recuit rapide. Pour les déterminer, il est nécessaire de différencier l'oxygène apporté pendant le dépôt de l'oxygène apporté durant le recuit:

**x**: correspond à la quantité d'oxygène présente dans le film **avant le recuit**. Pour la déterminer il suffit de faire un dépôt de PZT en  $^{18}\text{O}$ . Ainsi, il est possible de différencier l'oxygène  $^{18}\text{O}$  apporté pendant le dépôt de PZT de l'oxygène  $^{16}\text{O}$  présent dans le substrat ( $\text{Ru}^{16}\text{O}_2/\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Si}$ ). Rappelons que pour le point de fonctionnement utilisé dans le cadre de cette thèse, **x** est proche de 2.5, ce qui signifie que le film possède certainement des lacunes d'oxygène.

**p**: correspond à la quantité d'oxygène initialement présente dans le film de PZT et **perdue** pendant le recuit, essentiellement par évaporation des oxydes de plomb. Cette quantité peut être déterminée grâce à un dépôt en  $^{18}\text{O}$  et un recuit en  $^{16}\text{O}$ .

**y**: correspond à la quantité d'oxygène **apportée** durant le recuit. Il est probable qu'il s'agisse surtout de l'oxygène qui vient combler les **lacunes** déjà présentes dans le film de PZT avant recuit ainsi que celles créées par la perte d'oxygène (**p**). Ceci est très difficile à quantifier d'autant plus qu'il faut également tenir compte des **échanges** qui existent certainement entre les atomes d'oxygène qui arrivent et d'autres qui laissent un site inoccupé (diffusion, interstitiel, ...). La détermination de **y** implique d'effectuer un dépôt en  $^{16}\text{O}$  suivi d'un recuit en  $^{18}\text{O}$ .

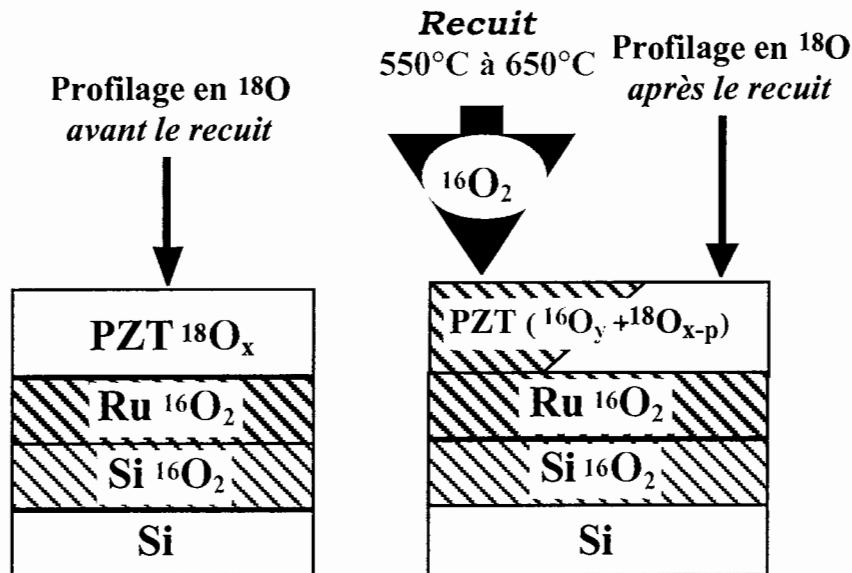
**f**: correspond à la quantité **finale** d'oxygène présente dans le film de PZT après le recuit. La détermination de cette quantité est primordiale dans le cadre de l'étude des matériaux ferroélectriques. Effectivement, à l'heure actuelle peu d'équipes travaillant sur les ferroélectriques peuvent affirmer que le matériau optimisé présente une composition stœchiométrique en oxygène, c'est-à-dire dont le rapport  $\text{O/Pb} = 3$ . De plus, la présence d'oxygène dans l'électrode inférieure, ainsi que dans  $\text{SiO}_2$ , rend toute détermination quantitative sur l'oxygène très difficile voir impossible. La quantité **f** peut être déterminée de deux façons: soit en posant tout simplement  $\mathbf{f} = (\mathbf{x} - \mathbf{p}) + \mathbf{y}$ , soit en effectuant un dépôt en  $^{18}\text{O}$  puis un recuit en  $^{18}\text{O}$ . La deuxième méthode permet en outre d'étudier la distribution de l'oxygène dans le film.

Dans les paragraphes suivants, nous étudions l'évolution de ces différentes quantités d'oxygène en fonction des conditions de recuit, et notamment de la température du recuit rapide.

### 6.4.3 Distribution de l'oxygène incorporé pendant le dépôt (**x**) et de l'oxygène restant après le recuit (**x-p**)

Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'étudier la distribution de l'oxygène incorporé dans le film de PZT **pendant le dépôt**. Pour cela nous avons déposé un **film de PZT marqué en oxygène 18** en utilisant les résultats de la fin du chapitre 4 qui définissent les conditions de décharge du point de fonctionnement. Cela suppose que la cible soit bien "nettoyée" en argon pur et que la cible retrouve la configuration du point de fonctionnement, ce qui en pratique est contrôlé par la spectroscopie optique d'émission. Afin de mettre clairement en évidence la perte d'oxygène induite par l'effet du recuit, nous nous proposons de comparer les profils de concentration en oxygène 18 de ce film avec les profils de films recuits

respectivement à 550°C et 650°C sous  $^{16}\text{O}_2$ . Pour une meilleure compréhension, la démarche suivie est expliquée sur la figure 6-12:

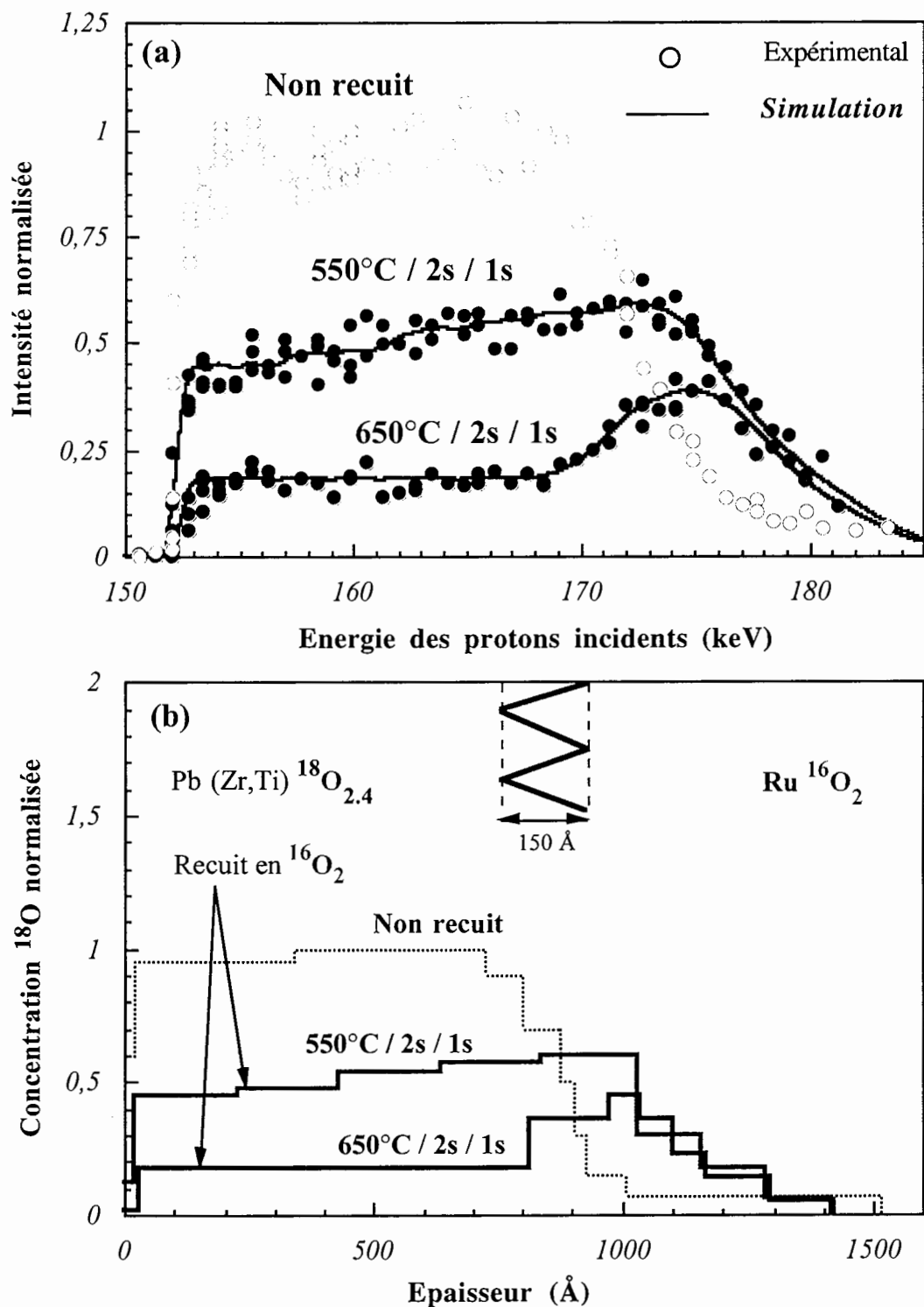


**Figure 6-12:** Profilage de l'oxygène 18 *restant* après le recuit rapide ( $x-p$ ).

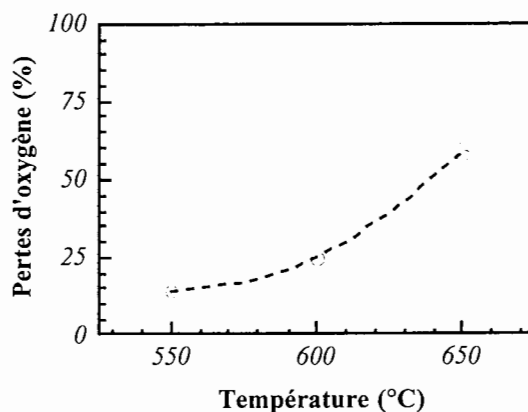
L'analyse de la figure 6-13 permet directement ou indirectement de tirer plusieurs informations.

- ♦ la comparaison des courbes d'excitation avant et après recuit permet d'en déduire *indirectement* la quantité d'oxygène **perdu** ( $p$ ) durant la phase de cristallisation. Les courbes d'excitation ainsi que les profils de concentration qui sont déduits de la simulation avec le logiciel SPACES montrent clairement que la quantité d'oxygène perdu est d'autant plus importante que la température de recuit est élevée. La comparaison avec la courbe avant recuit montre que cette quantité est relativement importante, ce qui signifie qu'une grande partie de l'oxygène incorporé pendant le dépôt disparaît du film de PZT pendant le recuit.

Le dosage de la quantité globale d'oxygène de ces films confirme cette perte importante de l'oxygène pendant le recuit (*voir figure 6-14*). A 650°C, il est tout de même intéressant de souligner que 60% de l'oxygène incorporé pendant le dépôt est perdu. L'origine de cette diminution pourrait être interprétée par l'évaporation de l'oxyde de plomb mais nous n'observons pas une perte aussi importante en plomb.



**Figure 6-13:** Courbes d'excitation mesurées expérimentalement et superposées avec les courbes calculées (a) à partir des profils de concentration en oxygène 18 (b) de films de  $\text{PZT}^{18}\text{O}_{3+y}$  avant et après recuit sous  $^{16}\text{O}_2$ . Les courbes de la figure (b) sont déduites à partir du même pouvoir d'arrêt, à savoir  $dE/dx = 211 \text{ keV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ .



**Figure 6-14:** Mesure de la perte d'oxygène pendant le recuit en fonction de la température de recuit.

♦ les deux courbes correspondantes aux profils de concentration après le recuit (550°C et 650°C) nous donne des informations *directes* sur la façon dont est distribué l'oxygène 18 **restant** dans le film. Les profils de concentration en oxygène 18 montre que la répartition de l'oxygène dans le film n'est pas homogène entre la surface du PZT et l'interface PZT/RuO<sub>2</sub>:

A 550°C, la distribution en oxygène présente un gradient de concentration. Cette répartition inégale de l'oxygène peut être attribuée au fait que, sous l'effet du recuit, l'oxygène disparaît d'abord en surface.

A 650°C, la quantité globale d'oxygène initialement présente dans le film avant le recuit a encore diminuée. Le profil de concentration en oxygène est alors homogène jusqu'à une profondeur d'environ 800 Å. Ensuite l'oxygène s'accumule sur une zone qui s'étend certainement au-delà du film de PZT. Remarquons que la décroissance en profondeur de la concentration d'oxygène est identique pour les deux recuits à 550°C et 650°C.

La première question que nous nous sommes posé est de savoir si le **pouvoir d'arrêt** est identique pour les trois films, autrement dit peut-on comparer ces trois profils avec la même échelle d'épaisseur? La réponse à cette dernière question est affirmative car en ce qui concerne les espèces cationiques nous avons montré que la composition variait très peu entre le film non recuit et les films recuits à 550°C et 650°C (*voir figure 6-10*). Par ailleurs, nous montrerons par la suite que la composition en oxygène des films recuits ne permet pas de justifier un tel écart du pouvoir d'arrêt. La différence du pouvoir d'arrêt entre ces trois films est tout au plus de 7-8%.

Nous pouvons donc affirmer que le recuit conduit à favoriser une **diffusion de l'oxygène vers l'interface PZT/RuO<sub>2</sub>**, voir au-delà à travers le film d'oxyde de ruthénium. Pour que ce phénomène de diffusion ait lieu, il faut nécessairement qu'il soit induit par un gradient de concentration, ce qui suppose la présence de **lacunes d'oxygène** au niveau de l'interface et du film de RuO<sub>2</sub>.

La perte d'oxygène pendant le recuit résulte donc de la combinaison de deux facteurs: la perte d'oxygène moléculaire vers la surface du film qui peut être favorisée par la présence de lacunes de plomb [Maeder] et une diffusion de l'oxygène vers l'interface PZT/RuO<sub>2</sub>. Il serait également intéressant d'étudier le comportement de l'oxygène provenant du RuO<sub>2</sub> pour voir si celui-ci diffuse dans le PZT pendant le recuit sous O<sub>2</sub>. Ceci suppose de marquer un film de RuO<sub>2</sub> en <sup>18</sup>O, de déposer un film de PZT<sup>16</sup>O<sub>x</sub> et d'effectuer un recuit en <sup>16</sup>O<sub>2</sub>.

#### 6.4.4 Etude de l'oxygène apporté par le recuit (y)

Les expériences en oxygène 18 permettent également d'étudier l'oxygène qui est apporté durant la phase de recuit rapide. Pour pouvoir le mettre en évidence, indépendamment de l'oxygène incorporé pendant le dépôt, il suffit de déposer un film de PZT en oxygène 16 et de recuire le film en oxygène 18 comme le montre la figure 6-15.

Cette expérience permet une première approche sur le transport de l'oxygène à travers le film de PZT pendant sa cristallisation. Dans le cas des amorphes parfaits comme dans le cas des cristaux, le transport atomique est assuré par deux types de mécanisme:

- ♦ mécanisme de type lacunaire (absence d'un atome dans le réseau et déplacement d'un atome d'un site voisin sur le site libre),
- ♦ mécanisme de type interstitiel (déplacement d'un atome d'un site interstitiel à un autre site interstitiel).

Selon la théorie de Deal et Grove [Deal], qui ont étudié l'oxydation du silicium, l'oxydation thermique est régit par un phénomène de **diffusion** obéissant à la loi de Fick. Dans ce cas, la concentration de l'oxydant dans le matériau se distribue selon une loi du type  $\text{erfc}(x)$ .

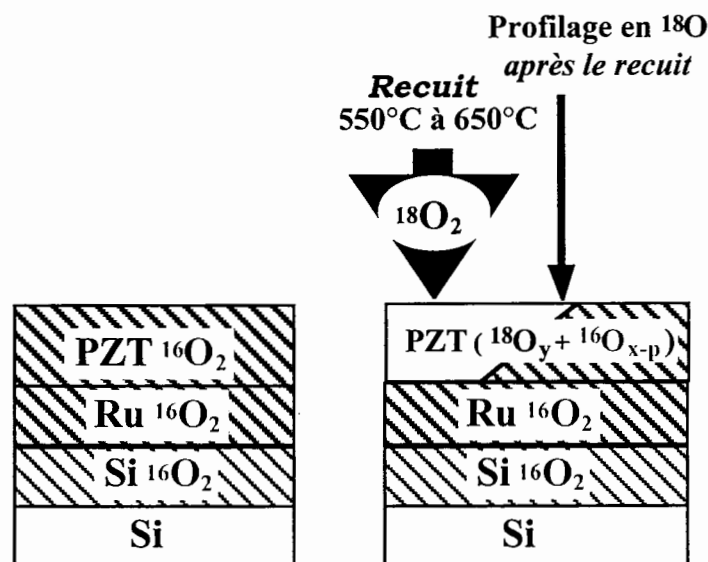
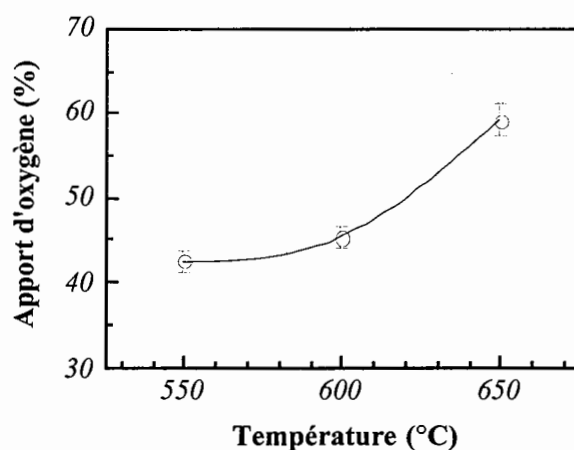


Figure 6-15: Profilage de l'oxygène 18 *apporté* pendant le recuit rapide (y).

Sur les figures 6-17 (a) et (b) sont présentées les courbes d'excitation expérimentales superposées avec les courbes calculées et les profils de concentration qui en sont déduits.

La première remarque qui s'impose est que l'oxygène incorporé pendant le recuit s'étale sur la totalité du film ( $\approx 850 \text{ \AA}$ ) et se répartit de façon assez uniforme dans le volume du PZT. Il semble donc que la migration de l'oxygène dans le film ne soit pas gérée par un phénomène de diffusion classique vérifiant l'équation de Fick. A cela s'ajoute le fait que l'oxydation thermique s'accompagne d'une modification des propriétés structurales du matériau. Il est donc très difficile de tirer des conclusions quant au type de mécanisme de transport emprunté par l'oxygène. Cependant nous pouvons penser que si des lacunes sont présentes dans le film avant le recuit, elles sont distribuées de façon assez homogène.

La figure 6-17 montre également que la quantité globale d'oxygène provenant du recuit est d'autant plus importante que la température du recuit est élevée (*voir figure 6-16*). Il est difficile de savoir si ce phénomène est relié au fait que, parallèlement, les pertes augmentent avec la température (*voir figure 6-14*). En d'autres termes, y-a-t-il un lien de cause à effet entre la perte et l'apport d'oxygène pendant le recuit ?



**Figure 6-16:** Mesure de la quantité globale d'oxygène apporté pendant le recuit en fonction de la température de recuit.

Au niveau de l'interface le profil de concentration montre un gradient qui peut s'expliquer par la rugosité du  $\text{RuO}_2$  sur lequel est déposé le PZT. Par ailleurs, nous constatons que de l'oxygène 18 est présent au-delà de l'interface PZT/ $\text{RuO}_2$ , ce qui peut résulter de la contribution de plusieurs facteurs. En tout premier lieu, nous pensons qu'il s'agit certainement d'un phénomène de **diffusion** de l'oxygène 18 vers l'électrode inférieure de  $\text{Ru}^{16}\text{O}_2$ . Ensuite, il peut s'agir d'un processus d'échange entre l'oxygène 18 du PZT et l'oxygène 16 du  $\text{RuO}_2$ .



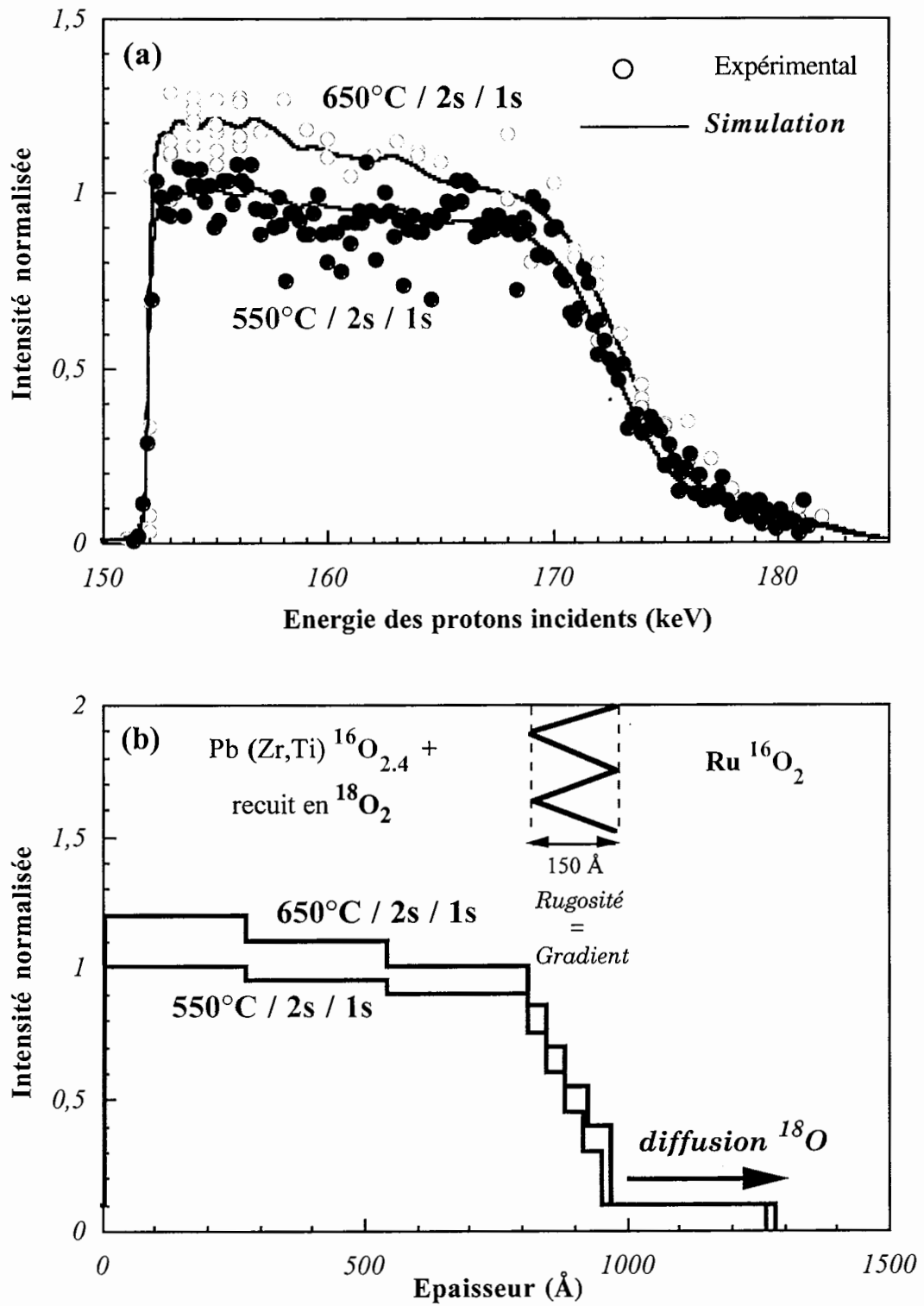
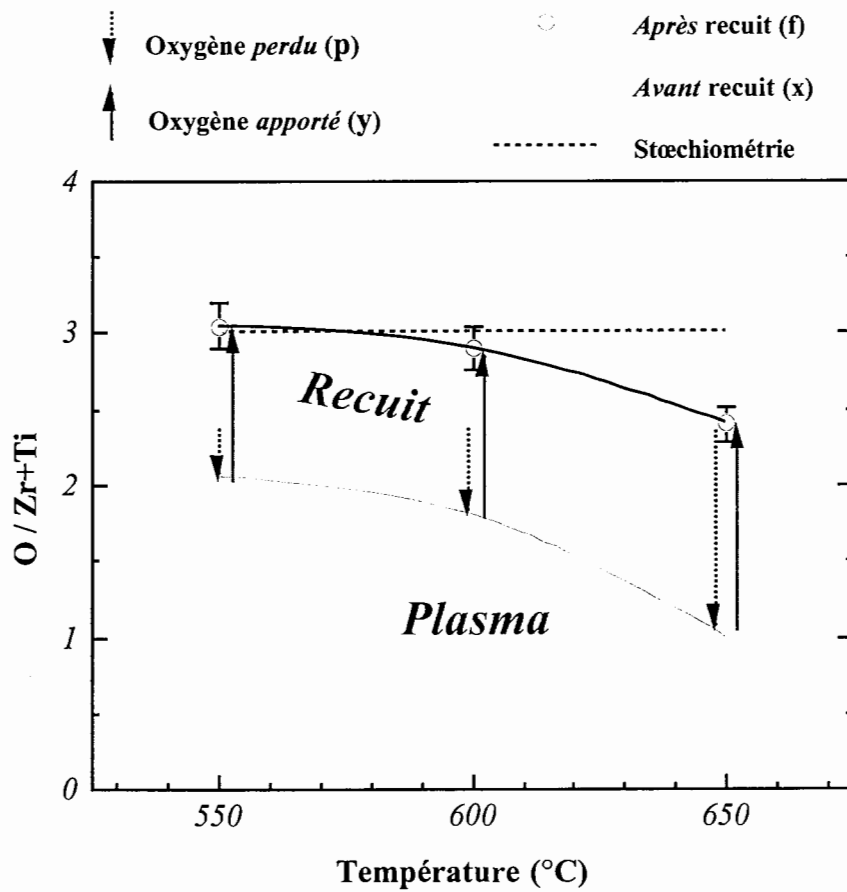


Figure 6-17: Courbes d'excitation mesurées expérimentalement et superposées avec les courbes calculées (a) à partir des profils de concentration en oxygène 18 (b) de films de  $\text{PZT}^{16}\text{O}_x$  recuits sous  $^{18}\text{O}_2$ .

### 6.4.5 Bilan et discussion

Afin de conclure ce sous-chapitre (6.4) nous proposons de récapituler les résultats précédents sur la figure 6-18. Cette figure présente les variations du rapport  $O/Zr+Ti$  dans le film de PZT en fonction de la température de recuit, la pente et le temps de plateau étant fixés.

Le film étant sous-stœchiométrique en oxygène après le dépôt dans le régime quasi-métallique, nous nous posons la question de savoir si cette **déficience en oxygène** était compensée pendant le recuit rapide par "oxydation thermique". De plus, les expériences en oxygène 18 nous permettent de distinguer la contribution de l'oxygène apporté par le **dépôt** et celui provenant du **recuit** sous oxygène.



**Figure 6-18:** Bilan entre l'oxygène perdu et l'oxygène apporté pendant le recuit rapide en fonction de la température de recuit. La pente et le temps de plateau sont respectivement de 300°C/sec et 1 sec.

La figure 6-18 montre clairement que la quantité finale d'oxygène dans le film dépend fortement de la température de recuit. Ainsi après le recuit à 550°C, le film est devenu parfaitement stœchiométrique (à 2% près): l'apport d'oxygène compense largement les pertes. Dans ce cas, les deux tiers de l'oxygène présent dans le film optimisé proviennent du dépôt par plasma. A 600°C, l'effet est à peu près identique, si ce n'est que le film est légèrement déficitaire en oxygène. A 650°C, les pertes en oxygène sont tout juste compensées par le gain en oxygène, ce qui engendre un film de PZT dont la stœchiométrie est identique à celle avant recuit. De plus, à cette température, quasiment 60 % de l'oxygène provient du four de recuit rapide.

Ces résultats sont à rapprocher des mesures électriques effectuées sur les films de PZT correspondants. Effectivement, au § 6.3.3.b, nous avons constaté qu'une petite variation de la température de recuit, de la pente ou du temps de plateau, modifiait considérablement la valeur du courant de fuite, de même que la forme des cycles d'hystérésis. Ces variations n'ont pu se justifier par des effets de structure ou de microstructure.

En revanche, les résultats de la figure 6-18 montrent clairement qu'il existe une corrélation avec les mesures électriques:

- ♦ le film dont les propriétés ferroélectriques sont optimales (recuit à 550°C/2s/1s sous O<sub>2</sub>) est parfaitement stœchiométrique à 2% près, c'est-à-dire que globalement sa composition est identique à celle de la structure pérovskite, à savoir  $Pb/Zr+Ti = 1$  et,  $O/Zr+Ti$  et  $O/Pb = 3$ . L'extrême brièveté du recuit rapide à une température relativement basse suffit donc à compenser la déficience en oxygène et à cristalliser le film selon la structure pérovskite, sans pour autant perdre trop de plomb.

- ♦ le film qui présente un courant de fuite élevé ( $\approx 10^{-5}$  A.cm<sup>-2</sup>), est largement sous-stœchiométrique en oxygène, même après recuit. Nous pouvons supposer que, dans ce cas, la présence de lacunes d'oxygène dans le film y est importante, ce qui contribue très certainement à augmenter le courant ionique créé par l'application d'un champ électrique continu.

#### **6.4.6 Perspectives sur l'utilisation de la technique de traçage à l'oxygène 18 pour l'étude des matériaux ferroélectriques**

A travers cette étude utilisant l'oxygène 18, nous nous sommes posé beaucoup de questions. Nous n'y avons pas répondu ou pas voulu y répondre car pour cela des études plus approfondies des mécanismes d'oxydation et du transport de l'oxygène doivent être menées, tel que cela a largement été fait pour l'oxyde de silicium par exemple. De même, il serait très

intéressant de comprendre les relations qui peuvent exister entre les processus d'oxydation thermique et la cristallisation du film de PZT, ou quel est le rôle des interfaces ? Dans l'étude qui précède nous n'avons abordé que le problème du recuit et de la cristallisation du film. Cependant, les expériences de traçage isotopique en oxygène 18 ouvrent également une voie pour une meilleure compréhension des propriétés électriques propres aux ferroélectriques. En effet, nous montrons dans le cadre de cette thèse que la composition en oxygène est fortement liée aux mécanismes de conduction électrique. Ces expériences ne font que confirmer les résultats de nombreux modèles qui prédisaient déjà le rôle joué par les lacunes d'oxygène. Cependant cette corrélation n'avait pas clairement été mise en valeur expérimentalement. Le travail entrepris dans cette thèse ne représente donc qu'un début, certes très prometteur, qui doit confirmer et vérifier d'autres modèles décrivant les mécanismes de transport dans les matériaux ferroélectriques. Effectivement, de nombreux mécanismes participant à la dégradation du matériau tels que la fatigue, le vieillissement, ou le claquage sont certainement dus à des effets de charge d'espace engendrés par les mêmes lacunes d'oxygène. Ainsi lorsque la structure MIM est soumise à un champ électrique, il serait très intéressant d'observer le comportement des atomes d'oxygène localisés grâce au traçage isotopique à l'oxygène 18.

## 6.5 Conclusion

Au chapitre 4, suite à une étude du plasma par OES, nous avons mis au point un film de PZT amorphe dont la composition en plomb était très proche de celle de la cible. Première mission accomplie: le transfert de la composition cationique de la cible vers le film mince est assuré. En revanche, le film optimisé est sous-stœchiométrique en oxygène. Malgré ce "petit défaut", un recuit approprié en oxygène permet d'optimiser un film ferroélectrique qui présente d'excellentes propriétés électriques. Il semble donc que le recuit ait une double fonction: cristalliser le film de façon à favoriser la formation de la phase pérovskite et compenser cette déficience de composition en oxygène.

Ainsi un recuit à 550°C / 2s / 1s sous O<sub>2</sub> (faible budget thermique) permet d'obtenir un film de PZT de 90 nm d'épaisseur déposé sur RuO<sub>2</sub>, qui présente de faibles courants de fuite ( $\approx 10^{-8}$  A.cm<sup>-2</sup> à 1 V). En revanche, lorsque la température devient trop importante, au-delà de 600°C, ces propriétés se dégradent fortement. Des analyses en diffraction X, ainsi qu'en TEM qui donnent respectivement des informations sur la structure et la microstructure, n'ont montré aucune différence significative: les variations observées sur les propriétés électriques ne peuvent pas être expliquées par un effet de la structure cristalline du matériau. La question est donc de savoir si le recuit intervient de façon marquante sur la composition du film de PZT. En ce qui concerne les espèces cationiques, nous ne constatons pas d'effet important:

seule la composition en plomb diminue légèrement. Concernant l'oxygène, il s'agit de savoir dans quelle mesure le recuit va compenser la déficience en oxygène et en quoi ceci permet d'expliquer les différences constatées au niveau électrique. Seulement, la mesure de la composition en oxygène du PZT est peu aisée avec des moyens d'analyse conventionnels (NRA ou RBS) car le film de PZT est directement déposé sur une électrode oxydée. Seule l'utilisation de la technique de traçage à l'oxygène 18 peut nous permettre de répondre à ce type de question.

L'utilisation de cette technique nous permet de montrer que le film de PZT dont les propriétés ferroélectriques sont optimales (recuit à 550°C) présente un rapport  $O/Zr+Ti = 3.05$ , c'est-à-dire très proche de 3: après la "double optimisation" (dépôt et recuit) le film est donc parfaitement stœchiométrique. En revanche lorsque la température de recuit augmente,  $O/Zr+Ti$  a tendance à s'écarter de la composition stœchiométrique. Ceci est dû au fait que l'apport d'oxygène compense tout juste les pertes engendrées par le recuit, ce qui suppose une présence, certes non négligeables, de lacunes d'oxygène.

Cette étude montre donc l'importance d'une bonne optimisation du film au niveau compositionnel. En outre, elle montre que les propriétés électriques du film de PZT sont beaucoup plus sensibles à des effets de composition qu'à des effets de structure.

# Conclusion



# Conclusion

Au cours des dernières décennies le nombre de recherches fondamentales ou appliquées concernant les **dépôts de films minces assistés par plasma** n'a cessé d'augmenter. Le travail de cette thèse s'inscrit dans cette volonté d'*essayer* de comprendre en quoi les propriétés physiques ou chimiques de la décharge - vecteur de ce dépôt - vont influencer le processus de croissance du film.

## *Etude du plasma*

La première étape de ce travail a donc consisté à analyser le plasma par spectroscopie optique d'émission. Cette étude nous a d'abord permis **d'identifier les différentes espèces** présentes dans le plasma puis d'en déduire les **mécanismes réactionnels** en fonction des paramètres expérimentaux que sont la pression, la densité de puissance RF ( $P_{RF}$ ), la distance interélectrodes et les débits d'argon et d'oxygène. Tel que nous l'avons souligné dans l'introduction, la spectroscopie optique d'émission est un outil de diagnostic *limité* dans le sens où il est **difficile d'obtenir des informations quantitatives** sur les espèces neutres participant directement aux mécanismes de dépôt. Pour tirer ce type d'informations il est courant d'utiliser la technique d'actinométrie qui, si certaines hypothèses sont vérifiées, permet de "remonter" à la densité de certaines espèces neutres présentes dans la décharge, notamment la densité d'atomes d'oxygène. Dans nos conditions particulières de dépôt, où l'oxygène est en faible proportion par rapport à l'argon, nous avons estimé que cette technique ne pouvait pas s'appliquer convenablement. Qu'à cela ne tienne, dans le cadre de ce travail, nous avons montré que l'exploitation qualitative des raies d'émission de l'oxygène et des espèces métalliques nous permettait d'utiliser la SOE dans le but précis de **contrôler, *in situ* et en temps réel, le dépôt de films minces de PZT**. De plus, nous montrons qu'il est possible, moyennant certaines hypothèses, de tirer des informations qualitatives sur le comportement de la **population électronique** qui, rappelons-le, joue un rôle important sinon essentiel dans les mécanismes réactionnels au sein de la décharge.

- ♦ En argon pur, nous confirmons expérimentalement le fait que les raies d'argon sont dépendantes de la densité électronique selon une loi linéaire alors que les raies métalliques évoluent selon une loi parabolique [Dony]. Effectivement l'excitation des espèces métalliques se fait selon un processus en deux étapes: (i) pulvérisation au niveau de la cible et (ii) excitation par impact électronique au sein du plasma. D'un point de vue pratique, il est d'usage d'utiliser les variations de la tension d'autopolarisation pour s'assurer, en temps réel, un



meilleur contrôle du procédé de dépôt. Or nous montrons que la grande sensibilité de la raie d'émission du plomb, peut être mis à profit de façon beaucoup plus efficace pour déterminer à chaque dépôt le temps nécessaire pour stabiliser le plasma. Nous montrons qu'il est possible de déterminer le comportement qualitatif de la **densité électronique** en fonction de la densité de puissance RF qui est de la forme  $n_e \propto P_{RF}^n$  avec  $0,2 < n < 0,5$  selon la valeur de la pression.

♦ En plasma Ar+O<sub>2</sub>, l'absence de toute forme de radical oxydé nous a amené à supposer que **la pulvérisation au niveau de la cible se fait exclusivement sous forme atomique**. La comparaison des raies d'émission O I 844,6 nm et O I 777,2 nm en fonction de la densité de puissance RF et de la pression a permis de mettre en évidence la présence d'atomes d'oxygène métastables au sein de la décharge. Ces deux raies peuvent être utilisées comme outil de diagnostic *in situ* pour suivre le comportement qualitatif de l'oxygène moléculaire dans le volume du plasma. Ainsi nous montrons qu'il existe une corrélation étroite entre l'évolution de l'intensité de la raie O I 777,2 nm et la densité surfacique d'atomes d'oxygène incorporés dans le film déposé (exprimée en at.cm<sup>-2</sup>) [Ayguavives]. Une étude approfondie de l'évolution des raies d'émission de l'argon et des raies caractéristiques des espèces métalliques pulvérisées de la cible (Pb, Zr et Ti) montre clairement qu'il est possible de différencier **plusieurs états d'oxydation de la surface de la cible**. Ainsi cette dernière bascule d'un état oxydé à un état métallique en plusieurs étapes qui correspondent chacune à une composition différente des films déposés. Aussi, l'obtention de films minces de PZT de composition proche de la stœchiométrie souhaitée Pb(Zr<sub>0,4</sub> Ti<sub>0,6</sub>)O<sub>3</sub> passe par **la maîtrise de la transition oxyde / métal**, ce qui est rendu possible en augmentant le débit total Ar+O<sub>2</sub>. La mise en évidence du régime quasi-métallique nous a permis de définir des conditions de décharge pour lesquelles il est possible de **transférer la composition cationique (Pb, Zr et Ti) de la cible vers le film mince**. En ce qui concerne l'oxygène, il semble que celui-ci soit incorporé pendant la croissance au niveau du substrat, les réactions au sein du plasma étant très peu probables. Toutefois, le film obtenu est sous-stœchiométrique en oxygène (O/Zr+Ti = 2,5 ± 5%), ce qui suppose une incorporation ultérieure en oxygène lors du traitement thermique post-dépôt. Finalement cette étude montre l'intérêt de l'utilisation de la spectroscopie optique d'émission qui, même si elle ne permet de "voir" qu'une partie du plasma, permet de "prévoir" la composition du film déposé. Dans le cadre de la réalisation de films minces ferroélectriques ou supraconducteurs cet outil de contrôle *in situ* est essentiel car les propriétés pour lesquelles nous cherchons à optimiser ces films sont très dépendantes de leur composition physico-chimique. Toutefois, malgré ce contrôle du plasma par SOE, nous constatons toujours une certaine **difficulté à satisfaire une parfaite reproductibilité des dépôts** (écart-type de 5% sur les rapports stœchiométriques Pb/Zr+Ti et O/Zr+Ti).

### *Etude des films minces de PZT*

Dans une volonté de réduction du budget thermique, nous avons choisi de déposer les films à basse température ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) puis de les cristalliser lors d'un recuit rapide post-dépôt. En outre, le contrôle du dépôt grâce à la SOE nous autorise à varier légèrement la composition du film avant le recuit rapide de sorte que le rapport Pb/Zr+Ti dans le film soit compris entre 0,95 et 1,1. Nous montrons alors que la texture (111) des films de PZT déposés sur Pt peut être favorisée lorsque ces derniers sont **légèrement excédentaires en plomb (+5-10%) avant le recuit**. Cet effet de texture contribue également à baisser le courant de fuite et à améliorer les propriétés diélectriques de la structure capacitive Pt/PZT/Pt. L'objectif de cette première étude est de montrer que les conditions de décharge définies grâce à l'étude du plasma par SOE permettent de réaliser des films de PZT ayant de bonnes propriétés électriques. Le point de fonctionnement est donc fixé de manière à obtenir des films ayant un rapport **Pb/Zr+Ti qui soit de l'ordre de 1,05**.

Les conditions de dépôt étant bien maîtrisées l'objectif suivant a été de réaliser des films de PZT de faible épaisseur ( $< 100$  nm) directement sur une électrode de  $\text{RuO}_2$ . Cette dernière étant peu texturée il est clair que les conditions de cristallisation du PZT sont nettement plus difficile à optimiser que sur Pt. D'autre part, la plupart des études réalisées avec des électrodes de  $\text{RuO}_2$  montrent que les films de PZT présentent des courants de fuite importants ( $> 10^{-6}$  A.cm<sup>-2</sup> sous 1 V) [Al-Shareef1]. Malgré ces difficultés nous sommes parvenus, dans le cadre de cette thèse, à **obtenir des structures capacitives  $\text{RuO}_2/\text{PZT}/\text{RuO}_2$  dont le courant de fuite a pu être fortement réduit** ( $\approx 10^{-8}$  A.cm<sup>-2</sup> sous 1 V) grâce à un recuit "flash" à  $550^\circ\text{C} / 2\text{s} / 1\text{s}$  sous  $\text{O}_2$ . Cette structure paraît néanmoins très fragile car il suffit de s'écarter de cette condition de recuit optimale en augmentant la température de recuit ou le temps de recuit pour que les conditions électriques se dégradent fortement. Ces variations importantes (plus de 2 ordres de grandeur) des propriétés électriques n'ont pas pu être expliquées par des considérations d'ordre structurale ou microstructurale. Généralement des différences de ce type sont interprétées en invoquant la présence de secondes phases tel que le ruthénate de plomb ( $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ ) au niveau de l'interface PZT/ $\text{RuO}_2$ . Or des mesures en microscopie électronique à transmission (TEM) n'ont montré aucune différence particulière entre des échantillons présentant de forts courants de fuite et d'autres ayant de faibles courants de fuite. Il en est de même en diffraction X où tous les films de PZT semblent cristalliser avec la même orientation préférentielle, à savoir (100) et plus faiblement (110). Des mesures de composition par rétrodiffusion coulombienne (RBS) montrent que l'augmentation de la température de recuit contribue à provoquer une **perte en plomb**; toutefois celle-ci ne semble pas assez importante pour justifier l'effet observé sur les mesures électriques.

En fait, cet effet a pu être expliqué grâce à l'utilisation de la méthode de traçage à l'oxygène 18. Ainsi, en jouant sur différentes combinaisons  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  pendant le dépôt et pendant le recuit, nous montrons que l'optimisation des conditions de recuit résulte d'un compromis entre la quantité d'oxygène perdu et la quantité d'oxygène incorporé. Ainsi, le **recuit rapide optimal (550°C / 2s / 1s), associé au faible courant de fuite, permet d'obtenir un film dont le rapport stœchiométrique O/Zr+Ti est très proche de 3**. De plus, nous constatons que les films de PZT présentent un courant de fuite d'autant plus important qu'ils sont sous-stœchiométriques en oxygène ce qui pourrait se justifier par la présence plus importante de **lacunes d'oxygène**. Par ailleurs, nous observons qu'une partie de l'oxygène 18 présent dans le film avant le recuit diffuse vers l'électrode de  $\text{RuO}_2$  pendant le traitement thermique, ce qui indique également une présence importante de lacunes d'oxygène dans le  $\text{RuO}_2$ . Ces résultats confirment les modèles théoriques [Yoo] et numériques [Baiatu] qui supposent que les lacunes d'oxygène piégées dans le film de PZT et/ou à l'interface électrode/ferroélectrique sont fortement impliquées dans la dégradation électrique de la structure MIM. Toutefois ces résultats originaux demandent à être confirmés et d'autres expériences doivent être effectuées afin de renforcer cette argumentation.

### *Perspectives*

Les perspectives de ce travail sont multiples.

- ♦ D'abord au niveau de **l'étude du plasma**, il est évident que le point de fonctionnement que nous avons déterminé dans le cadre de cette thèse n'est pas "unique". Il serait très intéressant de définir d'autres conditions de décharge pour lesquelles la composition du film est proche de la stœchiométrie de la structure pérovskite et de comparer les propriétés électriques, structurales et physico-chimiques des films déposés. Par exemple il est fort probable que l'augmentation de la pression affecte la microstructure (taille des grains, nanocristallites, interfaces, ...) du matériau ce qui aurait pour conséquence d'influencer les propriétés électriques du PZT. D'autre part, des mesures en spectrométrie de masse devraient permettre de compléter les résultats des observations en SOE et de confirmer (ou d'infirmer) le fait que la pulvérisation des espèces métalliques se fasse exclusivement sous forme atomique.

- ♦ Au niveau des **propriétés structurales** du film il serait intéressant d'effectuer des mesures de contraintes afin de déterminer leur influence éventuelle sur les propriétés électriques du film. Par ailleurs, des figures de pôle (diffraction X) de films de PZT déposés sur Pt ont montré que ces derniers cristallisaient avec une texture en fibre. Ces résultats doivent être approfondis et corrélés avec les conditions de dépôt et/ou de recuit.

♦ Ensuite au niveau des **propriétés électriques**, la structure RuO<sub>2</sub>/PZT(90nm)/RuO<sub>2</sub> doit être étudiée de façon plus approfondie, notamment en fonction de la température, afin de déterminer si les mécanismes de conduction sont contrôlés par l'interface (émission Schottky ou effet tunnel) ou par le volume du matériau (Frenkel-Poole ou SCLC).

♦ Enfin, les résultats de ce travail de thèse montrent que l'utilisation de la technique de **traçage isotopique à l'oxygène 18** est tout à fait adaptée à l'étude des films minces ferroélectriques et peut permettre "d'élucider" un grand nombre de problèmes liés aux conditions d'élaboration (dépôt et recuit) ainsi qu'aux propriétés électriques de ces films. Au niveau du recuit il est essentiel de mener d'autres études plus approfondies sur les mécanismes d'incorporation de l'oxygène pendant la phase de cristallisation, en jouant par exemple sur la pression de l'oxygène injecté dans la chambre de recuit. D'autre part, il serait très intéressant de vérifier expérimentalement certains modèles [Baiatu] qui prévoient que le profil de concentration en lacunes d'oxygène est affecté par l'application d'un champ continu aux bornes de la structure MIM.



# **Annexes**



# Annexe 1

## *Identification des raies*

Dans cette annexe nous nous proposons de répertorier les raies d'émission optique métalliques et d'argon identifiées dans un plasma d'argon pur sur une gamme de longueurs d'onde comprise entre 300 et 600 nm. Les raies d'émission d'argon et d'atomes métalliques utilisées dans la thèse pour différentes études sont représentées en **gras** sur les figures A1-1 et A1-2. Afin de différencier certaines raies qui émettent à des longueurs d'onde très proches nous avons utilisé la méthode décrite au chapitre 4 (*voir § 4.1.1. b*). Cependant il demeure toujours des doutes pour certaines d'entre elles; celles-ci sont alors représentées en *italique* dans le tableau A1-1.



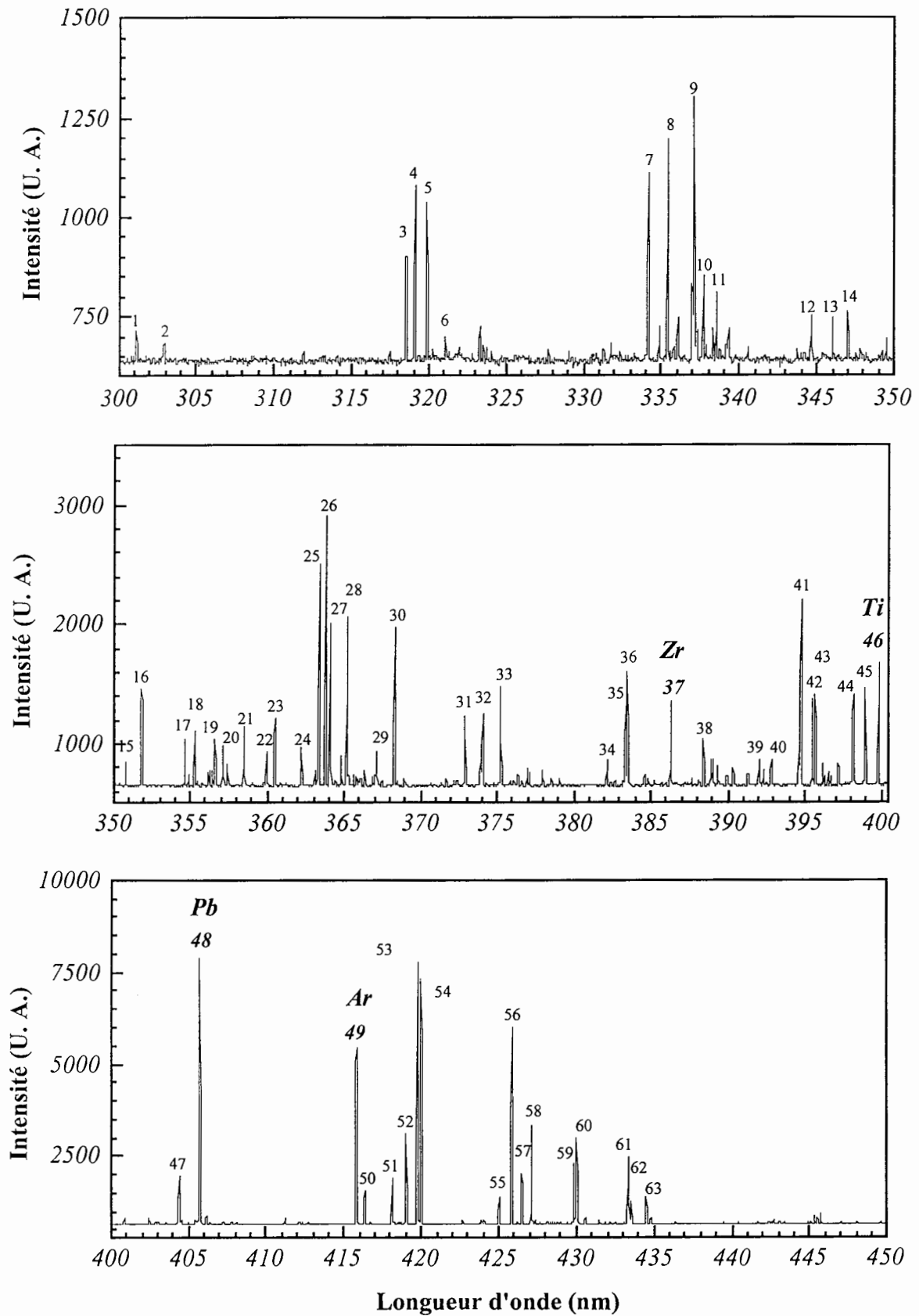


Figure A1-1: Spectres d'émission optique obtenu en plasma d'argon pur entre 300 et 600 nm.  
 Conditions plasma: 0,5 Pa - 1,65 W.cm<sup>-2</sup> - 5 cm - 20 sccm Ar.

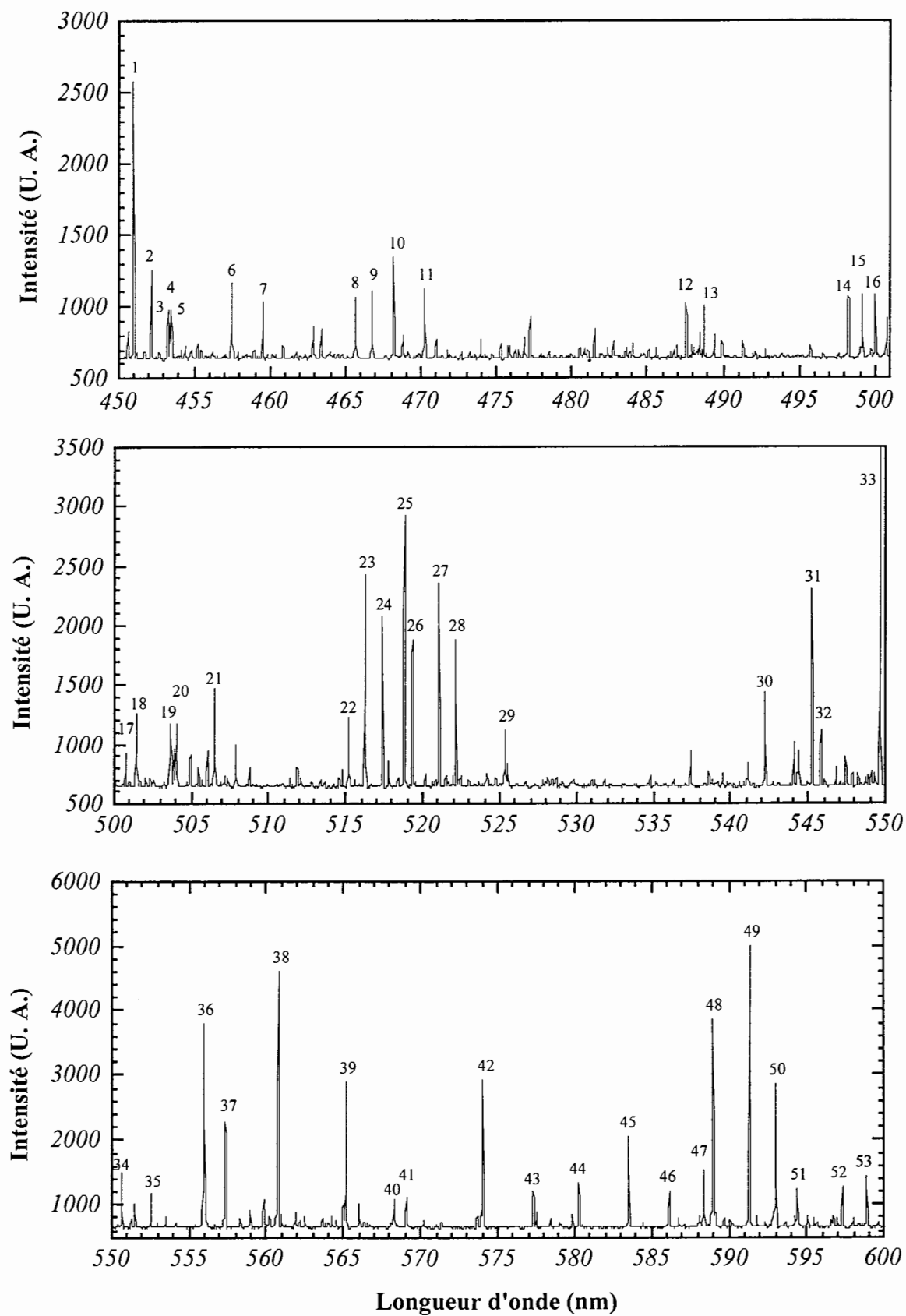


Figure A1-2: Spectres d'émission optique obtenu en plasma d'argon pur entre 450 et 600 nm.  
Conditions plasma: 0,5 Pa - 1,65 W.cm<sup>-2</sup> - 5 cm - 20 sccm Ar.

N°	$\lambda$ (nm)	Elément				Energie seuil (eV)
		Ar	Ti	Zr	Pb	
1	301,19					
2	302,99					
3	318,65		*			3,89
4	319,2		*			3,9
5	319,92		*			3,92
6	321,11					
7	334,19		*			3,71
8	335,46		*			3,72
9	337,14		*			3,72
10	337,76					
11	338,59		*			3,71
12	344,74			*		3,59
13	346,05					
14	347,12			*		3,57
15	350,93			*		3,60
16	351,96			*		3,52
17	354,77			*		3,56
18	355,33					
19	356,67					
20	357,27				*	6,12
21	358,63			*		3,45
22	360,12			*		3,59
23	360,65	*				15,06
24	362,39			*		3,49
25	363,55		*			3,41
26	363,93				*	4,38
27	364,27		*			3,42
28	365,35		*			3,44
29	367,16					
30	368,35				*	4,34
31	372,98		*			3,32
32	374,11		*			3,33
33	375,29		*			3,35
34	382,24			*		3,24
35	383,47	*				15,06
36	383,60			*		3,23
37	386,39			*		3,27
38	388,54			*		3,19
39	392,18			*		3,23
40	392,95			*		3,22
41	394,9	*				14,69
42	395,63		*			3,15
43	395,82		*			3,18
44	398,18		*			3,11
45	398,97		*			3,13
46	399,86		*			3,15
47	404,44	*				4,69
48	405,78				*	4,38
49	415,86	*				14,53
50	416,42	*				14,52
51	418,19	*				14,68
52	419,07	*				14,51
53	419,83	*				14,57
54	420,07	*				14,50
55	425,12	*				14,46
56	425,94	*				14,73
57	426,63	*				14,53
58	427,22	*				14,52
59	430,01	*				14,50
60	430,11		*			3,72
61	433,36	*				14,69
62	433,54	*				14,69
63	434,52	*				14,66

N°	$\lambda$ (nm)	Elément				Energie seuil (eV)
		Ar	Ti	Zr	Pb	
1	451,07	*				14,58
2	452,22					
3	453,32		*			3,58
4	453,48		*			3,57
5	453,56		*			3,56
6	457,55			*		2,71
7	459,59					
8	465,65		*			2,66
9	466,76		*			2,68
10	468,19		*			2,70
11	470,23	*				14,46
12	487,63	*				15,45
13	488,79	*				15,44
14	498,17		*			3,34
15	499,11		*			3,32
16	499,95		*			3,30
17	500,72		*			3,29
18	501,42		*			2,47
19	503,65		*			3,90
20	504,00		*			2,48
21	506,47		*			2,50
22	514,14	*				15,31
23	516,23	*				15,31
24	517,37		*			2,40
25	518,78	*				15,30
26	519,30		*			2,41
27	521,04		*			2,43
28	522,13	*				15,45
29	525,28	*				15,45
30	542,14	*				15,36
31	545,17	*				15,18
32	545,74	*				15,35
33	549,59	*				15,33
34	550,61	*				15,35
35	552,59					
36	555,87	*				15,14
37	557,25	*				15,32
38	560,67	*				15,12
39	565,07	*				15,10
40	568,19	*				15,35
41	568,96	*				15,35
42	573,95	*				15,31
43	577,21	*				15,32
44	580,21	*				15,31
45	583,43	*				15,30
46	586,03	*				15,30
47	588,26	*				15,01
48	588,86	*				15,18
49	591,21	*				15,00
50	592,88	*				15,18
51	594,27	*				15,18
52	597,34					
53	598,73	*				15,15

Tableau A1-1 (à gauche) et A1-2 (à droite): Identification des raies d'émission atomiques correspondantes respectivement aux figures A1-1 et A1-2.

## Annexe 2

### *Sections efficaces électroniques, fdee et diagrammes énergétiques*

#### *Sections efficaces électroniques*

Les méthodes de mesure de sections efficaces sont expliquées dans la littérature [Delcroix], [Ballou]. Avant de donner les sections efficaces d'excitation de quelques niveaux d'argon ainsi que la section efficace d'excitation directe et dissociative des raies O I 777,2 nm et 844,6 nm de l'oxygène, nous expliquons brièvement les trois différentes dénominations qui existent dans la littérature pour les sections efficaces.

♦ La **section efficace optique d'émission**  $\sigma_{ij}$  pour une transition  $i \rightarrow j$  (partant du niveau excité  $i$ ) est définie par:

$$\sigma_{ij} = F_{ij} \left( \frac{e}{INL} \right) \quad (\text{A2-1})$$

où  $e$  est la charge de l'électron,  $N$  est la densité du gaz et  $F_{ij}$  est le flux de photons par seconde associé à la transition  $i \rightarrow j$  produite par un faisceau d'électrons de courant  $I$  traversant le gaz à travers une longueur  $L$ .

♦ La **section efficace d'excitation apparente**  $\sigma^a$  du niveau  $i$  est obtenue en additionnant toutes les sections efficaces optiques des niveaux  $m$  inférieurs à  $i$ :

$$\sigma_{(i)}^a = \sum_{m < i} \sigma_{im} \quad (\text{A2-2})$$

Étant donné que les sections efficaces optiques sont proportionnelles aux probabilité de transition  $A$ , nous pouvons écrire la relation suivante:

$$\sigma_{(i)}^a = \sigma_{ij} \frac{\sum_{m < i} A_{im}}{A_{ij}} \quad (\text{A2-3})$$

♦ La **section efficace d'excitation de niveau**  $\sigma(i)$  est définie par la relation ci-dessous en tenant compte des cascades radiatives des niveaux supérieurs  $p$ .

$$\sigma_{(i)} = \sigma_{(i)}^a - \sum_{p > i} \sigma_{pi} \quad (\text{A2-4})$$

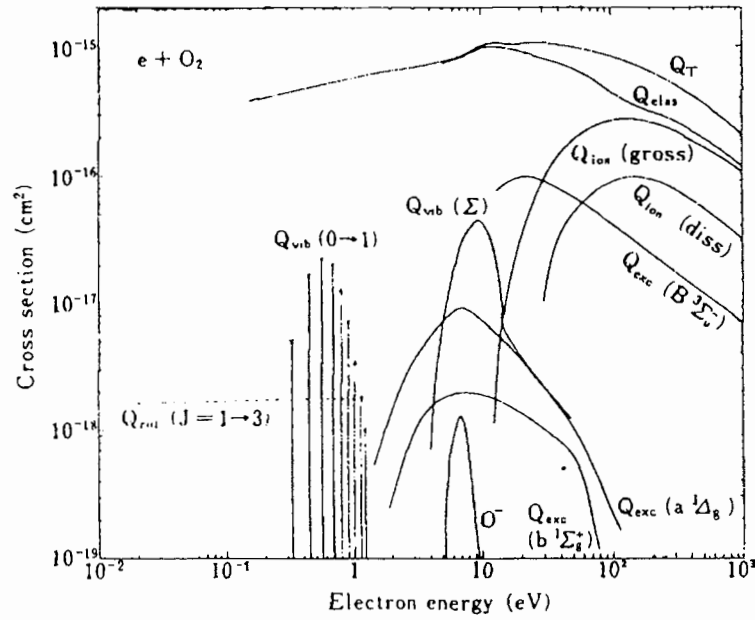


Figure A2-1: Sections efficaces optiques de collision électronique avec les molécules  $O_2$  [Itikawa].

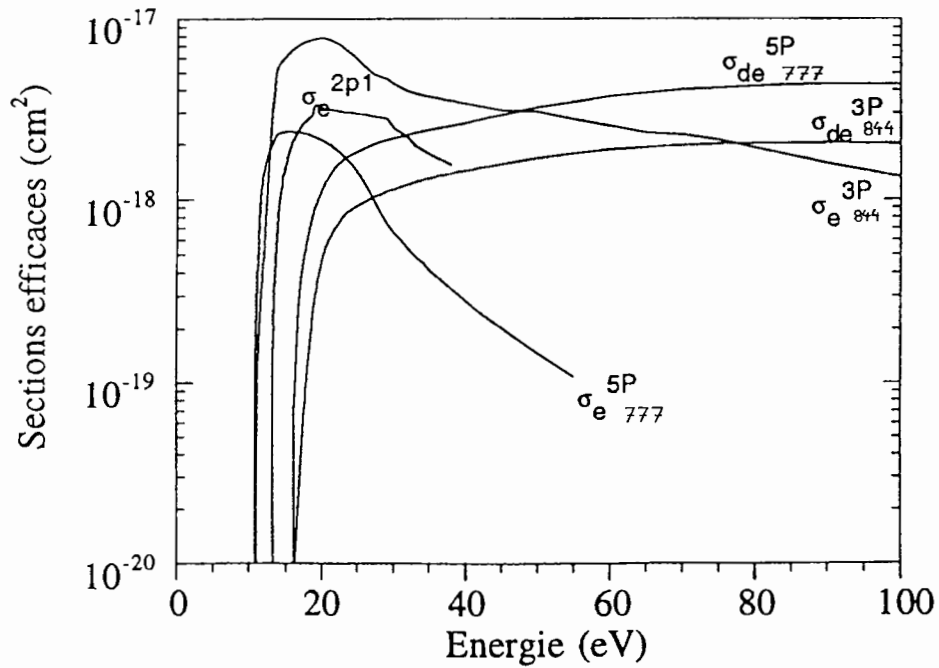
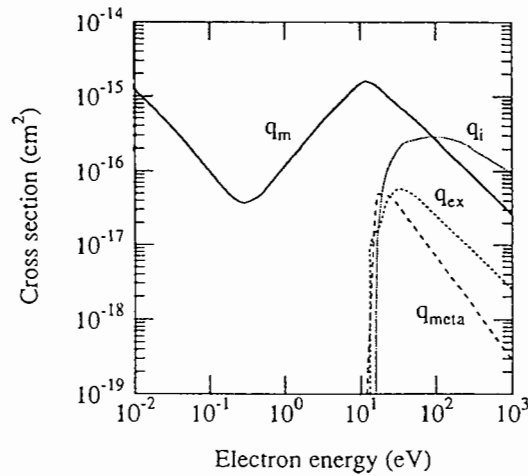


Figure A2-2: Sections efficaces optiques d'excitation électronique directe et dissociative pour les transitions 844,6 nm, 777,2 nm de l'oxygène et 750,4 nm de l'argon à partir du niveau fondamental [Pagnon].



**Figure A2-3:** Sections efficaces optiques de collision électronique pour l'argon;  $q_m$  correspond au transfert de quantité de mouvement,  $q_{meta}$  à l'excitation des métastables,  $q_{ex}$  à l'excitation et  $q_i$  à l'ionisation.

Sur la figure A2-1 sont représentés l'ensemble des sections efficaces optiques pour les collisions électron -  $O_2$ . La figure A2-2 montre clairement que les deux raies O I 777,2 nm et O I 844,6 nm sont associées à des sections efficaces dont la forme varie beaucoup selon qu'il s'agisse d'une excitation directe ou dissociative. De même la figure A2-3 montre que les seuils d'énergie associés aux collisions avec l'argon de ceux associés à l'oxygène. Aussi la distribution en énergie des électrons doit être prise en compte pour évaluer les contributions respectives de ces différents types d'excitation électroniques.

### *Fonction de distribution en énergie des électrons*

À l'heure actuelle peu de données expérimentales ou théoriques sont disponibles sur le comportement énergétique de la population électronique dans les décharges RF magnétron. Tout récemment a été développé, au LPGP (Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas) un modèle numérique permettant de tirer des informations relatives aux électrons et aux espèces pulvérisées dans une décharge de ce type [Minea]. Sur la figure A2-3 nous avons représenté les variations de la fonction de distribution en énergie de tous les électrons de la décharge à cinq instants du cycle RF. Cette figure montre clairement que les électrons sont très sensibles aux variations instantanées du champ électrique; ainsi l'effet de la polarisation négative (- 300 V) appliquée sur la cible est ressenti par les électrons sur environ un quart de période (courbes à  $0,4\pi$  et  $0,8\pi$ ). Par ailleurs, cet effet va certainement contribuer à favoriser l'excitation dissociative de l'oxygène moléculaire dont la section efficace devient largement supérieure à celle de l'excitation directe pour les énergies élevées.

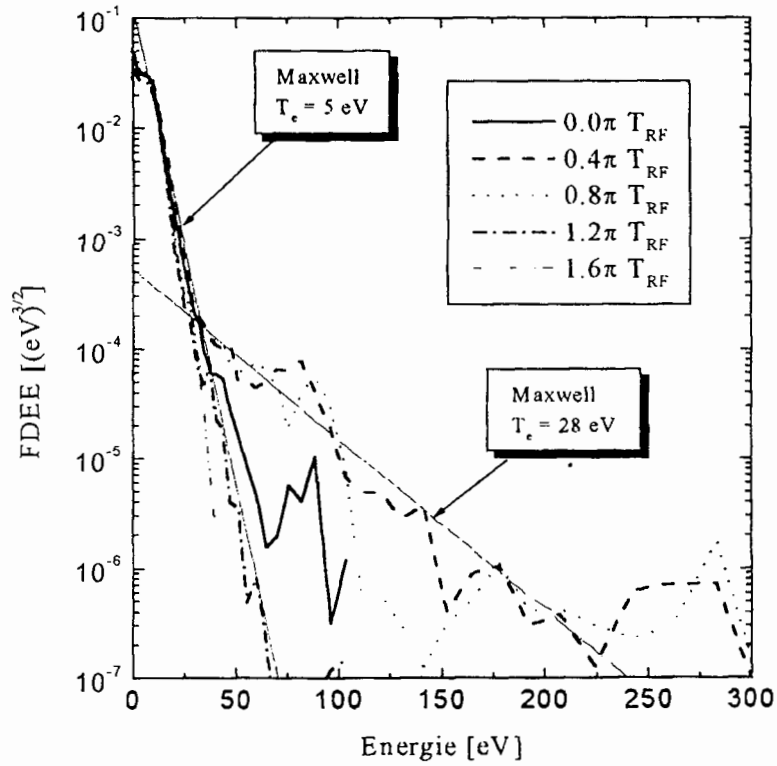


Figure A2-4: Fonction de distribution en énergie de l'ensemble des électrons du plasma à différents instants du cycle RF [Minea].

Diagrammes énergétiques

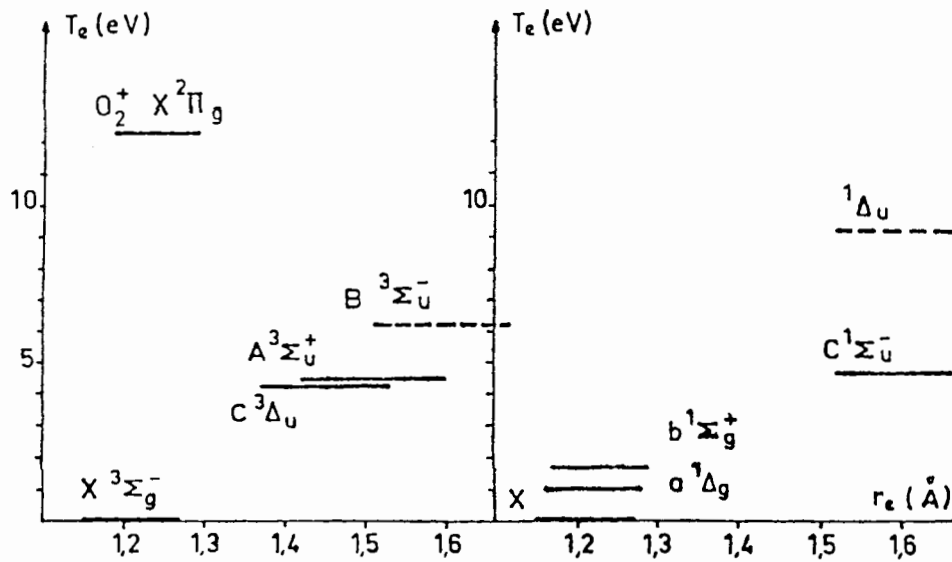


Figure A2-5: Diagramme énergétique de l'oxygène moléculaire [Etemadi].

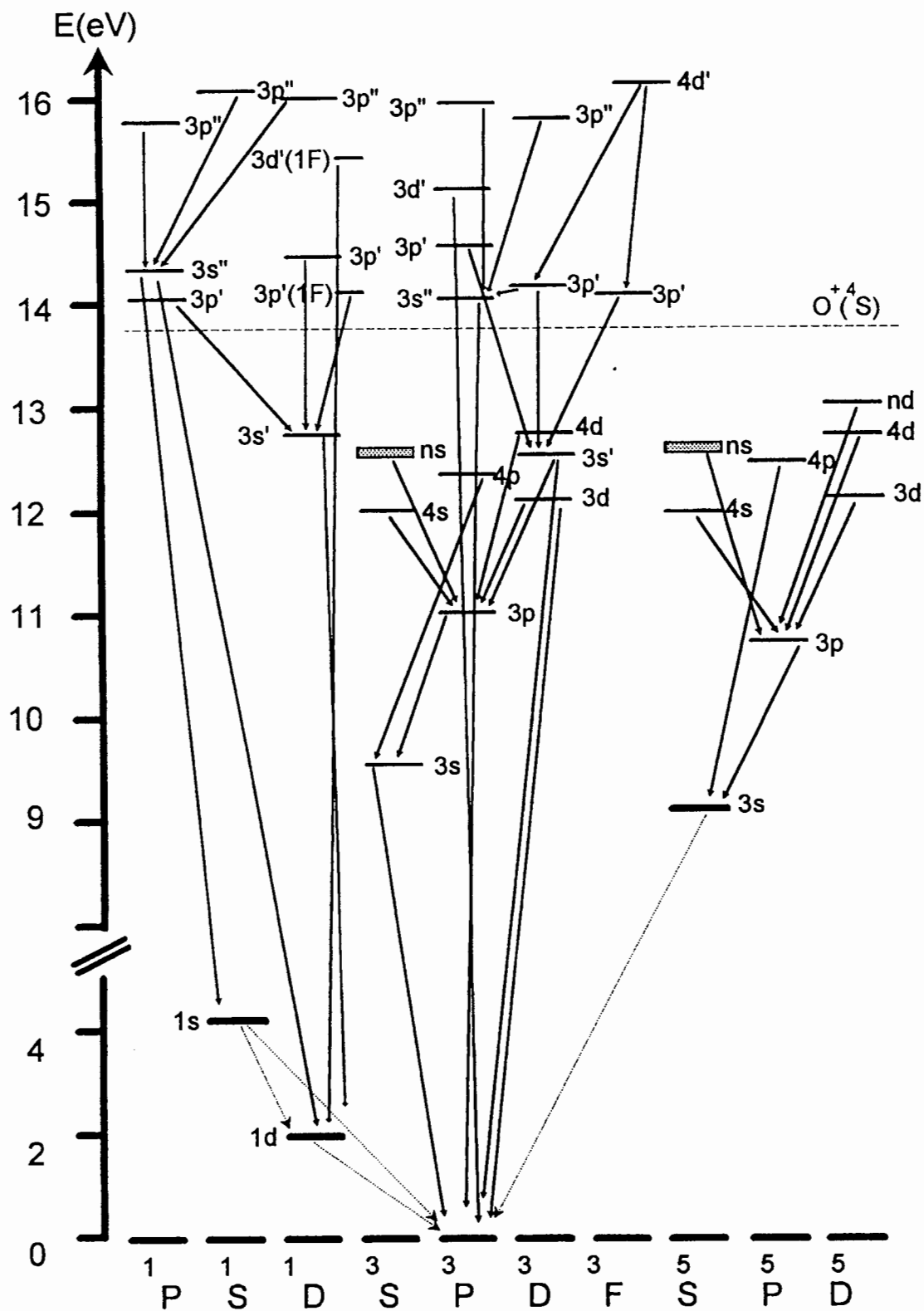


Figure A2-6: Diagramme d'énergie de l'atome d'oxygène. Les lignes verticales correspondent à des transitions radiatives; celles en pointillés représentent des transitions dont la probabilité de transition est faible [Trennepohl].





## Annexe 3

### *Diffusion vers les parois*

Lorsque la pression est relativement élevée ( $> 10$  Pa) les réactions en volume peuvent être importante, notamment dans le cas des dépôts par PECVD où les réactions en phase gazeuse peuvent jouer un rôle important dans la formation des précurseurs [Smith]. Dans le cas des basses pressions, les réactions en phase gazeuse deviennent négligeables devant les réactions de surface, c'est-à-dire devant la **diffusion vers les parois**.

L'équation de conservation de la densité s'écrit sous la forme suivante:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{D}{\Lambda^2} n + S - P \quad (\text{A3-1})$$

où  $D$  désigne le coefficient de diffusion simple,  $\Lambda$  la longueur caractéristique de diffusion qui dépend de la géométrie du réacteur et de la probabilité de perte aux parois et  $S$  et  $P$  les termes de création et de perte dans le plasma.

Pour diverses géométries, Chantry [Chantry] a montré que  $\Lambda$  pouvait s'exprimer avec une très bonne approximation par la relation semi-empirique suivante:

$$\Lambda^2 \approx \Lambda_0^2 + \lambda l_0 \quad (\text{A3-2})$$

où  $\Lambda_0$  est la longueur de diffusion "géométrique" qui impose une densité nulle sur la paroi, c'est-à-dire  $\Lambda_0 = R / 2,405$ , et  $l_0$  le rapport du volume  $V$  du réacteur sur sa surface de parois  $S$ . Quant à  $\lambda$ , il est défini par la condition d'égalité du flux diffusif et du flux moléculaire perdu à la paroi ( $r = R$ ), soit:

$$\left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{r=R} = -\frac{n(R)}{\lambda} \Leftrightarrow D \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{r=R} = -n(R) \frac{v_t}{4} \left( \frac{\beta}{1 - \beta/2} \right) \Leftrightarrow \lambda = \frac{4D}{v_t} \left( \frac{1 - \beta/2}{\beta} \right) \quad (\text{A3-3})$$

où  $v_t = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$  est la vitesse thermique et  $\beta$  la probabilité de perte aux parois.

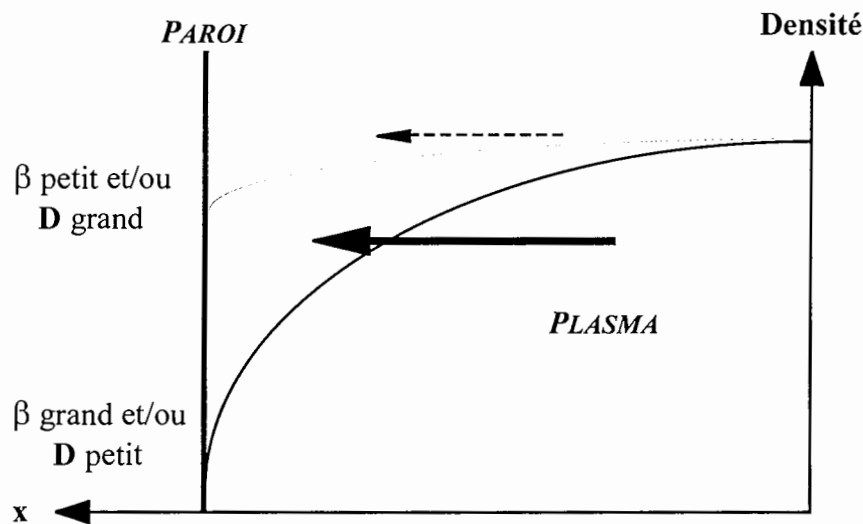
Par ce formalisme général la fréquence de diffusion  $K_p = D/\Lambda^2$  peut s'exprimer différemment selon les cas limites suivants:

♦ pression élevée, i.e.  $D \rightarrow 0$ , et/ou  $\beta \rightarrow 1$  alors  $\lambda l_0 \ll \Lambda_0^2$  de sorte que la densité radiale s'annule sur la paroi et:

$$K_p \approx \frac{D}{\Lambda_0^2} = 5,78 \frac{D}{R^2} \quad (\text{A3-4})$$

♦ pression faible, i.e.  $D \rightarrow \infty$ , et/ou  $\beta \rightarrow 0$  alors  $\lambda l_0 \gg \Lambda_0^2$  de sorte que la densité est pratiquement constante radialement et:

$$K_p \approx \frac{D}{\lambda l_0} = \frac{v_t}{2R} \left( \frac{\beta}{1 - \beta/2} \right) \quad (\text{A3-5})$$



**Figure A3-1:** Illustration du phénomène de diffusion vers les parois sur les espèces neutres et métastables présentes dans le plasma.

En ce qui concerne les atomes d'oxygène métastable il est généralement admis que  $\beta \approx 1$ . Cependant dans la gamme de pression considérée (0,5 Pa - 5 Pa) il est difficile de définir dans quel cas limite nous nous situons, de sorte qu'il est préférable de conserver l'expression générale de  $K_p$ . Or le coefficient de diffusion  $D$  étant généralement d'autant plus important que la pression diminue, nous pouvons considérer qu'il en est de même du coefficient  $K_p$ .

# **Bibliographie**



# Bibliographie "Etat de l'art" (PARTIE A)

## CHAPITRES 1 ET 2 INTRODUCTION - CONCLUSION - ANNEXES

- [Adachi] H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki and K. Wasa, *J. Appl. Phys.* **60**, 736 (1986).
- [Agius] B. Agius, M. Froment et al., *Surfaces, interfaces et films minces*, Bordas, Paris (1990).
- [Al-Shareef1] H. N. Al-Shareef, K. R. Bellur, A. I. Kingon and O. Auciello, *Appl. Phys. Lett.* **66** (2), 239 (1995).
- [Al-Shareef2] H. N. Al-Shareef and A. I. Kingon, *Ferroelectric Thin films*, eds. C. Paz de Araujo, J. F. Scott and G. W. Taylor (Gordon and Breach), Amsterdam, pp193-232 (1996).
- [Aoki] K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata and A. Nishimura, *Jap. J. Appl. Phys.* **34**, 192 (1995).
- [Araujo] C. A. Araujo, L. D. McMillan, B. M. Mellnick, J. D. Cuchiaro and J. F. Scott, *Ferroelectrics* **104**, 241 (1990).
- [Auciello1] O. Auciello, K. D. Gifford and A. I. Kingon, *Appl. Phys. Lett.* **64** (21), 2873 (1994).
- [Auciello2] O. Auciello, R. Dat, and R. Ramesh, *Ferroelectric Thin films*, eds. C. Paz de Araujo, J. F. Scott and G. W. Taylor (Gordon and Breach), Amsterdam, pp525-566 (1996).
- [Ayguaivives] F. Ayguavives, B. Ea-Kim, P. Aubert and B. Agius, *Appl. Phys. Lett.* **73** (8), 1023 (1998).
- [Baiatu] I. Baiatu, R. Waiser and K.-H. Härdtl, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (6), 1663 (1990).
- [Barrett] C. S. Barrett and T. B. Massalski, *Structure of metals*, R. Maxwell, pp204, Oxford (1980).
- [Blom] P. W. Blom, R. M. Wolf, J. F. M. Cillesen and M. P. C. M. Krijn, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2107 (1994).
- [Blossfeld] L. Blossfeld, W. L. Larson, L. Kammerdiner, B. T. Banko and C. E. Wickersham, *Vacuum* **41** (4), 1428 (1990).
- [Brody] P. S. Brody and B. J. Rod, *Integ. Ferroelec.* **2**, 1 (1992).
- [Burn] I. Burn, U. S. Pat. No. 4,120,677 (1978).
- [Cattan] E. Cattan, Thèse de doctorat
- [Cattan1] E. Cattan, B. Agius, H. Achard, J. P. Joly, J. C. Cheang Wong, C. Ortega and J. Siejka, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **243**, 173 (1992).
- [Chen(a)] M.-S. Chen, T.-B. Wu and J.-M. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **68** (10), 1430 (1996).
- [Chen(b)] S.-Y. Chen and I.-W. Chen, *J. Amer. Ceram. Soc.* **77** (9), 2332 (1994).

- [Chen(c1)] X. Chen, A. I. Kingon, K. R. Bellur, O. Auciello and H. Al-Shareef, The Proceedings of 5th International Symposium of Integrated Ferroelectrics (1993).
- [Chen(c2)] X. Chen, A. I. Kingon, H. Al-Shareef and K. R. Bellur, *Ferroelectrics* **151**, 133 (1994).
- [Cho] H.-J. Cho, C. S. Kang, C. S. Hwang, J.-W. Kim, H. Horri, B. T. Lee, S. I. Lee and M. Y. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 874 (1997).
- [Colla1] E. L. Colla, D. V. Taylor, A. K. Tagantsev and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **72** (19), 2478 (1998).
- [Colla2] E. L. Colla, S. Hong, D. V. Taylor, A. K. Tagantsev, N. Setter and K. No, *Appl. Phys. Lett.* **72** (21), 2763 (1998).
- [Dat] R. Dat, D. J. Lichtenwalner, O. Auciello and A. I. Kingon, *Appl. Phys. Lett.* **64** (20), 2673 (1994).
- [De Keijser] M. De Keijser, G. J. M. Dormans, P. J. Van Veldhoven, *Integ. Ferroelec.* **5**, 221 (1994).
- [Dony] M. F. Dony, F. Debal, M. Wautelet, J. P. Dauchot, M. Hecq, J. Bretagne, P. Leray and A. Ricard, *J. Phys. III France* **7**, 1869 (1997).
- [Etemadi] R. Etemadi, *Dépôt d'oxydes et e nitrures de silicium par double plasma microonde et radiofréquence: étude du plasma et des propriétés optiques et structurelles des couches déposées*, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique (1996).
- [Etzold] K. F. Etzold, R. A. Roy, K. L. Saenger and J. J. Cuomo, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **200**, 297 (1990).
- [Ferreira] C. M. Ferreira, J. Loureiro and A. Ricard, *J. Appl. Phys.* **57** (1), 82 (1984).
- [Foster(a)] N. F. Foster, *J. Appl. Phys.* **40**, 420 (1969).
- [Foster(b)] C. M. Foster, G.-R. Bai, A. Wang, J. Vetrone, Y. Huang and R. Jammy, *à paraître*.
- [Fox] G. R. Fox, S. B. Krupanidhi, K. L. More and L. F. Allard, *J. Mat. Res.* **7** (11), pp3039 (1992).
- [Fujii] E. Fujii *et al.*, *Internat. Alac. Dev., Meeting (IEDM)*, pp267 (1992).
- [Gao] Y. Gao, W. Dong and B. A. Tuttle, *Material Research Society Symposium Proceedings* **361**, 337, MRS, Pittsburg (1995).
- [Hanold] R. C. F. Hanold, U. S. Pat. No. 4,081,857 (1975).
- [Harmer] M. P. Harmer and R. J. Brook, *J. Br. Ceram. Soc.* **80**, 147 (1981).
- [Hase] T. Hase, T. Sakuma, K. Amanuma, T. Mori, A. Ochi and Y. Miyasaka, *Integrated Ferroelectrics* **8**, 89 (1995).
- [Honda] S. Honda, A. Tsujimoto, M. Watamori and K. Oura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 1386 (1995).
- [Howson] R. P. Howson, A. G. Spencer, K. Oka and R. W. Lewin, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7** (3), 1230 (1989).
- [Hren] P. D. Hren, S. H. Rou, H. N. A. Shareef, M. S. Ameen, O. Auciello and A. I. Kingon, *Integrate Ferroelectrics* **2**, 311 (1991).
- [Hu] H. Hu and S. B. Krupanidhi, *J. Mater. Res.* **9**, 1484 (1994).
- [Ishida1] M. Ishida, S. Tsuji, K. Kimura, H. Matsunami and T. Tanaka, *Journal of crystal growth* **45**, 393 (1978).
- [Ishida2] M. Ishida, H. Matsunami and T. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **48**, 951 (1977).

- [Itikawa] Y. Itikawa, A. Ichimura, K. Ouda, K. Sakimoto and K. Takayanagi, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 23 (1989).
- [Jaffe] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, *J. Appl. Phys.* **25**, 809 (1954).
- [Jeon] M.-S. Jeon and D.-K. Choi, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 15** (4), 928 (1997).
- [Jiang] B. Jiang, V. Balu., T.-S. Chen, S.-H. Kuah and J. C. Lee, *à paraître*.
- [Jones] R. E. Jones, P. D. Maniar, A. C. Campbell, R. Moazzani, and J. Mogab, *Integ. Ferroelec.* **5**, 235 (1994).
- [Joo] J.-H. Joo, J.-M. Seon, Y.-C. Jeon, K.-Y. Oh, J.-S. Roh and J.-J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **70** (22), 3053 (1997).
- [Kington] A. I. Kington, *MRS Proc. à paraître* (1998).
- [Koyama] K. Koyama *et al.*, *Intern. Elec. Dev., Meeting (IEDM)*, 823 (1991).
- [Krusin] L. Krusin-Elbaum and M. Whittmer, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2610 (1988).
- [Kumar1] C. V. R. Vasant Kumar, R. Pascual and M. Sayer, *J. Appl. Phys.* **71** (2), 864 (1992).
- [Kumar2] C. V. R. Vasant Kumar, M. Sayer, R. Pascual, D. T. Amm, Z. Wu and D. M. Swanston, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1162 (1991).
- [Kwok] C. K. Kwok, D. P. Vijay, S. B. Desu, N. R. Parikh and E. A. Hill, *Integrated ferroelectrics* **3**, 121 (1993).
- [Landin] S. M. Landin and W. A. Schulze, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 909 (1990).
- [Lee] J.-K. Lee, H.-J. Jung and C.-H. Kim, *MRS Proc.* **230**, 307 (1991).
- [Lichtenwalner] D. J. Lichtenwalner, R. Dat, O. Auciello and A. I. Kington, *Ferroelectrics* **152**, 97 (1994).
- [Maeder] T. Maeder, *Germination et croissance de films minces de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> sur silicium passivé et substrats métalliques*, Thèse de doctorat, EPFL en Suisse (1997).
- [Maher] G. H. Maher, U. S. Pat.No. 4,266,265 (1979).
- [Maiwa] H. Maiwa, N. Ichinose and K. Okasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5223 (1994).
- [Maniv1] S. Maniv and W. D. Westwood, *Surface Science* **100**, 108 (1980).
- [Maruno] S. Maruno, T. Kuroiwa, N. Mikami, K. Sato, S. Ohmura, M. Kaida, T. Yasue and T. Koshikawa, *Appl. Phys. Lett.* **73** (7), 954 (1998).
- [Maurel] B. Maurel, G. Amsel, J. P. Nadai, *Nucl.Instr. Meth.* **218**, 165 (1983).
- [Matsubara] S. Matsubara, T. Sakuma, S. Yamanishi, H. Yamaguchi, Y. Miyasaka, *MRS Proc.* **243**, 281 (1992).
- [Mihara1] T. Mihara, H. Watanabe and C. A. Paz de Araujo, *Jpn J. Appl. Phys., Part 1* **33** (9B), 5281 (1994).
- [Mihara2] T. Mihara and H. Watanabe, *Jpn J. Appl. Phys., Part 1* **34**, 5664 (1995).
- [Minea] T. M. Minea: *Simulation particulière d'une décharge magnétron radio-fréquence. Comparaison à l'expérience*. Thèse de doctorat, Université de Paris XI (1999).
- [Moazzami] R. Moazzami, C. Hu and W. H. Sheperd, *Proc. Int. Rel. Phys. Symp.*, 231 (1990).
- [Mohammadi] F. Mohammadi, *Solid State Technol.* **1**, 65 (1981).
- [Nakamura] T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa and H. Takasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5207 (1994).



- [Ohring] M. Ohring, *The material science of thin films*, pp 443, Academic Press, San Diego, USA (1992).
- [Okada] A. Okada, *J. Appl. Phys.* **48**, 2905 (1977).
- [Onishi] S. Onishi, M. Nagata, S. Mitarai, Y. Ito, J. Kudo, K. Sakiyama, S. B. Desu, H. D. Bhatt, D. P. Vijay and Y. Hwang, *J. Electroch. Soc.* **145**, 2563 (1998).
- [Pan] W. Pan and S. B. Desu, *Phys. St. Sol. (a)* **161**, 201 (1997).
- [Paz de Auraujo] C. A. Paz de Auraujo, L. D. Mc Millan and J. F. Scott, *MRS Proc.* **230**, 277 (1991).
- [Pennebaker] W. B. Pennebaker, *IBM J. Res. Dev.* **11**, 686 (1969).
- [Pratt] I. H. Pratt and S. Firestone, *J. Vac. Sci. Technol.* **8**, 256 (1971).
- [Ramesh1] R. Ramesh, H. Gilchrist, T. Sands, V. G. Keramidas, R. Haakenaasen and D. K. Fork, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3592 (1993).
- [Ramesh2] R. Ramesh, W. K. Chan, B. Wilkens, H. Gilchrist, T. Sands, J. M. Tarascon, V. G. Keramidas, D. K. Fork, J. Lee and A. Safari, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1537 (1992).
- [Roy] D. Roy, J. Peng and S. B. Krupanidhi, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2478 (1992).
- [Ryden] W. D. Ryden, A. W. Lawson and C. C. Sartain, *Phys. Rev. B* **1**, 1494 (1970).
- [Saito] S. Saito and K. Kuramasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 135 (1992).
- [Sakashita] Y. Sakashita, T. Ono, H. Segawa, K. Tominaga, M. Okada, *J. Appl. Phys.* **69**, 8352 (1991).
- [Schwartz] R. W. Swartz, Z. Xu, D. A. Payne, T. A. DeTemple and M. A. Bradley, *Ferroelectric Thin Films 200*, MRS Symposium Proceedings 1990, edited by E. R. Myers and A. I. Kingon (Materials Research Society, Pittsburg, PA, 1990), p.167.
- [Scott1] J. F. Scott, L. Kamerdiner, M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh and W. F. Oliver, *J. Appl. Phys.* **64**, 787 (1988).
- [Scott2] J. F. Scott, B. M. Melnick, J. D. Cuchiaro, R. Zuleeg, C. A. Araujo, L. D. McMillan and S. C. Scott, *Integr. Ferroelectr.* **4**, 85 (1994).
- [Scott3] J. F. Scott, C. A. Araujo, B. M. Melnick, L. D. McMillan and R. Zuleeg, *J. Appl. Phys.* **70**, 382 (1991).
- [Shintani] Y. Shintani, K. Sato, M. Sakamoto, H. Fukuda and O. Tada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17** (3), 573 (1978).
- [Singh] R. Singh, *J. Appl. Phys.* **63**, R59 (1988).
- [Slater] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **9**, 16 (1941).
- [Spierings] G. A. C. M. Spierings, J. V. Zon, M. Klee and P. K. Larsen, *Integrated Ferroelectrics* **4** (II), 283 (1992).
- [Sreenivas1] K. Sreenivas and M. Sayer, *J. Appl. Phys.* **64** (3), 1484 (1988).
- [Sreenivas2] K. Sreenivas, M. Sayer and P. Garret, *Thin Solid Films* **172**, 251 (1989).
- [Stirling] A. J. Stirling and W. D. Westwood, *J. Appl. Phys.* **41**, 742 (1970).
- [Stolichnov] I. Stolichnov, A. K. Tagantsev, E. L. Colla and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **73** (10), 1361 (1998).
- [Sudhama] C. Sudhama, A.C. Campbell, P. D. Maniar, R. E. Jones, R. Moazzami, C. J. Mogab and J. C. Lee, *J. Appl. Phys.* **75**, 1014 (1994).
- [Thornton] J. A. Thornton, *Proc. 3rd Inter. Confer. on Ion and Plasma Assisted Techniques*, Amsterdam, The Netherlands, June 30-July 2, (1981).

- [Tomkiewicz] M. Tomkiewicz, Y. S. Huang and F. H. Pollack, *J. Electrochem. Soc.* **45**, 1514 (1983).
- [Trennepohl] W. Trennepohl Jr, J. Bretagne, G. Gousset, D. Pagnon and M. Touzeau, *Plasma Sources Sci. Technol* **5**, 607 (1996).
- [Tu] Y. L. Tu and S. J. Milne, *J. Mater. Res.* **10** (12), 3222 (1995).
- [Turova] N. Ya. Turova and M. I. Yanoskaya, *Ferroelectric Thin films*, eds. C. Paz de Araujo, J. F. Scott and G. W. Taylor (Gordon and Breach), Amsterdam, pp233-328 (1996).
- [Vickridge] I. Vickridge and G. Amsel, *Nucl. Instr. and Meth.* **B45**, 6 (1990).
- [Vijay] D. P. Vijay and S. B. Desu, *J. Electrochem. Soc.* **140** (9), 2640 (1993).
- [Warren] W. L. Warren, D. Dimos, G. E. Pike, B. A. Tuttle and M. V. Raymond, R. Ramesh and J. T. Evans, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **67** (6), 866 (1995).
- [Waser] R. Waser, *Integr. Ferroelectr.* **15**, 39 (1997).
- [Wouters] D. J. Wouters, G. J. Willems and H. E. Maes, *Microelectron. Eng.* **29**, 249 (1995).
- [Wu] T. B. Wu, C. M. Wu and M. L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **69** (18), 2659 (1996).
- [Yoo] I. K. Yoo and S. B. Desu, *Mater. Sci. Eng.* **B13**, 319 (1992).

# Bibliographie Plasma (PARTIE B)

## CHAPITRES 3 ET 4

- [Andries] B. Andries, G. Ravel and L. Peccoud, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7** (4), 2774 (1989).
- [Aygavives] F. Ayguavives, B. Ea-Kim, P. Aubert, B. Agius and J. Bretagne, *Appl. Phys. Lett.* **73** (8), 1023 (1998).
- [Berg1] S. Berg, H-O. Blom, T. Larsson and C. Nender, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5** (2), 202 (1987).
- [Berg2] S. Berg, T. Larsson, C. Nender and H-O. Blom, *J. Appl. Phys.* **63** (3), 887 (1988).
- [Berg3] S. Berg, H-O. Blom, M. Moradi, C. Nender and T. Larsson, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7** (3), 202 (1989).
- [Blaise] G. Blaise, *Interactions plasmas froids-matériaux*, Les Editions de Physique, GRECO 57, Oléron (1987).
- [Böhm] C. Böhm: *Diagnostics et modélisation des décharges radiofréquences dans le silane et l'hélium*, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique (1992).
- [Caluyo] F. S. Caluyo: *Etude fondamentale et appliquée des mécanismes de transport en pulvérisation cathodique magnétron*, Nouvelle thèse, Université de Limoges (1990).
- [Carter] G. Carter and D.G. Armour, *Thin Solid Films* **80**, 13 (1981).
- [Cattan] E. Cattan, *Elaboration de couches minces ferroélectriques de type PZT par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron*, Thèse de doctorat, Université Paris XI (1993).
- [Chantry] P. J. Chantry, *J. Appl. Phys.* **62** (4), 1141 (1986).
- [Chapman] B. Chapman, *Glow discharge processes*,
- [Coburn1] J. W. Coburn, E. Taglauer and E. Kay, *Proc. 6th Intern. Vacuum Congr.* (1974).
- [Coburn2] J. W. Coburn and M. Chen, *J. Appl. Phys.* **51** (6), 3134 (1980).
- [Collart] E. J. H. Collart, J. A. G. Baggerman and R. J. Visser, *J. Appl. Phys.* **70** (10), 5278 (1991).
- [Danroc] J. Danroc, A. Aubert and R. Gillet, *Surf. and Coatings Tech.* **33**, 83 (1987).
- [Dony1] M. F. Dony, A. Ricard, J. P. Dauchot, M. Hecq and M. Wautelet, *Surface and Coatings Techn.* **74-75**, 479 (1995).
- [Dony2] M. F. Dony, F. Debal, M. Wautelet, J. P. Dauchot, M. Hecq, J. Bretagne, P. Leray and A. Ricard, *J. Phys. III France* **7**, 1869 (1997).
- [Ershov] A. Ershov and L. Pekker, *Thin Solid Films* **289**, 140 (1996).
- [Etemadi] R. Etemadi, *Dépôt d'oxydes et e nitrures de silicium par double plasma microonde et radiofréquence: étude du plasma et des propriétés optiques et structurelles des couches déposées*, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique (1996).

- [Frenkel] J. Frenkel, *Zeitschrift für Physik* **26**, 7 (1924).
- [Gorantchev] B. Gorantchev, V. Orlinov and V. Popova, *Thin Solid Films* **33**, 173 (1976).
- [Hagstrum] H. D. Hagstrum, *Phys. Rev. A* **139**, 526 (1965).
- [Heller] J. Heller, *Thin Solid Films* **17**, 163 (1973).
- [Henschke] E. B. Henschke, *Phys. Rev.* **121**, 1286 (1961).
- [Howson] R. P. Howson, A. G. Spencer, K. Oka and R. W. Lewin, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (3), 1230 (1989).
- [Jankowski] A. F. Jankowski and L. R. Schrawyer, *Surf. and Coat. Technol.* **54/55**, 349 (1992).
- [Jones1] F. Jones, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (6), 3088 (1988).
- [Jones2] F. Jones and J. Logan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (3), 3088 (1989).
- [Kadlec] S. Kadlec, J. Musil and J. Vyskosil, *Vacuum* **37**, 729 (1987).
- [Kae-Nune] P. Kae-Nune, *Caractérisation par spectrométrie de masse des radicaux des mécanismes de dépôt dans des décharges de silane, méthane et hydrogène*. Thèse de doctorat, Université Paris VI (1995).
- [Kushner] M. J. Kushner, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **PS-14**, 188 (1986).
- [Landberg] E. Landberg, *Phys. Rev.* **111**, 91 (1958).
- [Larsson] T. Larsson, H-O. Blom, C. Nender and S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (3), 1832 (1988).
- [Lieberman] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg and S. E. Savas, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 189 (1991).
- [Löwe] H-D Löwe, H. H. Goto and T. Ohmi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** (6), 3090 (1991).
- [Maissel] L. I. Maissel, *Handbook of thin films technology*, **Chap. 4**, McGraw-Hill, New York (1970).
- [Maniv1] S. Maniv and W. D. Westwood, *Surface Science* **100**, 108 (1980).
- [Maniv2] S. Maniv, *J. Appl. Phys.* **63** (4), 1022 (1988).
- [Meyer] K. Meyer, I. K. Schuller and C. M. Falco, *J. Appl. Phys.* **52** (9), 5803 (1981).
- [Minea] T. M. Minea: *Simulation particulière d'une décharge magnétron radio-fréquence. Comparaison à l'expérience*. Thèse de doctorat, Université de Paris XI (1999).
- [Mishra] S. K. Mishra, A. Sarkar, S. K. Ray, D. Bhattacharya, K. L. Chopra and S. R. Das, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (5), 2747 (1993).
- [Okamoto] A. Okamoto and T. Serikawa, *Thin Solid Films* **137**, 143 (1986).
- [Pedley] J. B. Pedley and Marshall, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12**, 967 (1984).
- [Petrov] I. Petrov, A. Myers, J. E. Greene and J. R. Abelson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (5), 2846 (1994).
- [Rossnagel] S. M. Rossnagel and H. R. Kaufman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (3), 1822 (1986).
- [Schiller] S. Schiller, U. Heisig and K. Goedicke, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 815 (1977).
- [Sigmund] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383 (1969).
- [Smith] F. W. Smith and G. Ghidini, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1330 (1982).
- [Sreenivas] K. Sreenivas and M. Sayer, *J. Appl. Phys.* **64** (3), 1484 (1988).
- [Stirling1] A. J. Stirling and W. D. Westwood, *J. Appl. Phys.* **41**, 742 (1970).
- [Stirling2] A. J. Stirling and W. D. Westwood, *Thin Solid Films* **7**, 1 (1971).

- [Stirling3] A. J. Stirling and W. D. Westwood, *Thin Solid Films* **8**, 199 (1971).
- [Thornton] J. A. Thornton, Proc. 3rd Inter. Confer. on Ion and Plasma Assisted Techniques, Amsterdam, The Netherlands, June 30-July 2, (1981).
- [Trennepohl] W. Trennepohl Jr, J. Bretagne, G. Gousset, D. Pagnon and M. Touzeau, *Plasma Sources Sci. Technol* **5**, 607 (1996).
- [Van Vorous] T. Van Vorous, *Solid State Technol.* **15**, 171 (1978).
- [Vossen] J. L. Vossen and W. Kern, *Thin Film Process*, Academic, New York (1978).
- [Walkup] R. E. Walkup, K. L. Saenger and G. S. Selwyn, *J. Chem. Phys.* **84** (5), 2268 (1986).
- [Webb] J. B. Webb, *J. Appl. Phys.* **53** (12), 9043 (1982).
- [Wehner] G. K. Wehner, C. E. Kenknight and D. Rosenberg, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 1257 (1963).
- [Westwood] W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1), 1 (1978).
- [Wiese] W. L. Wiese, M. W. Smith and B. M. Glennon: Atomic transition probabilities. National Standard Reference Data Series - National Bureau of Standard 4, Washington (1966).

# Bibliographie Matériaux (PARTIE C)

## CHAPITRES 5 ET 6

- [Al-Shareef1] H. N. Al-Shareef, K. D. Gifford, S. H. Rou, P. D. Hren, O. Auciello and A. I. Kingon, *Integrated Ferroelectrics* **3**, 321 (1993).
- [Al-Shareef2] H. N. Al-Shareef, K. R. Bellur, A. I. Kingon and O. Auciello, *Appl. Phys. Lett.* **66** (2), 239 (1995).
- [Al-Shareef3] H. N. Al-Shareef, K. D. Gifford, M. S. Ameen, S. H. Rou, P. D. Hren,, O. Auciello and A. I. Kingon, *Ceramic Transactions* **25**, 97 (1991).
- [Anderson] J. C. Anderson, *Dielectrics*, Chapman & Hall, London (1964).
- [Arlt] G. Arlt, *Ferroelectrics* **104**, 217 (1990).
- [Atkin] R. B. Atkins, *Ferroelectrics* **3**, 213 (1972).
- [Baiatu] I. Baiatu, R. Waiser and K.-H. Härdtl, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (6), 1663 (1990).
- [Battistig1] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare and I. Vickridge, *Nucl. Instr. and Meth.* **B61**, 369 (1991).
- [Battistig2] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare and I. Vickridge, *Nucl. Instr. and Meth.* **B66**, 1 (1992).
- [Cattan] E. Cattan, B. Agius, H. Achard, J. C. Cheang Wong, C. Ortega and J. Siejka, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (5), 2808 (1993).
- [Chapman] D. W. Chapman, *J. Appl. Phys.* **40**, 2381 (1969).
- [Chen] S.-Y. Chen and I.-W. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 4451 (1997).
- [Coelho] R. Coelho, *Physics of Dielectrics*, Elsevier, Amsterdam (1979).
- [Dat] R. Dat, D. J. Lichtenwalner, O. Auciello and A. I. Kingon, *Appl. Phys. Lett.* **64** (20), 2673 (1994).
- [Deal] B. E. Deal and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.* **36**, 3770 (1965).
- [Demczyk] B. G. Demczyk, A. G. Khachatryan and G. Thomas, *Scripta metallurgica* **21**, 967 (1987).
- [Du] X. Du and I.-W. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **72** (15), 1923 (1998).
- [Ea-Kim] B. Ea-Kim, P. Aubert, F. Ayguavives, R. Bisaro, F. Varnière, J. Olivier, M. Puech and B. Agius, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (5), 2876 (1998).
- [Härdtl] K. H. Härdtl and H. Rau, *Solid State Communications* **7** (41), 41 (1969).
- [Hippel] A. von Hippel, *Dielectrics and Waves*, Wiley, New York (1954).
- [Hren] P. D. Hren, S. H. Rou, H. N. A. Shareef, M. S. Ameen, O. Auciello and A. I. Kingon, *Integrate Ferroelectrics* **2**, 311 (1991).
- [Hu] H. Hu and S. B. Krupanidhi, *J. Appl. Phys.* **74** (5), 3373 (1993).
- [Joo] J.-H. Joo, J.-M. Seon, Y.-C. Jeon, K.-Y. Oh, J.-S. Roh and J.-J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **70** (22), 3053 (1997).
- [Kawano] T. Kawano, T. Sei, T. Tsuchiya, *Jap. J. Appl. Phys.* **30**, 2178 (1991).

- [Keeble] D. J. Keeble, A. Krishnan, T. Friessnegg, B. Nielsen, S. Madhukar, S. Aggarwal, R. Ramesh and E. H. Poindexter, *Appl. Phys. Lett.* **73** (4), 508 (1998).
- [Krupanidhi] S. B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer and K. El-Assal, *J. Appl. Phys.* **54** (11), 6601 (1983).
- [Krusin1] L. Krusin-Elbaum and M. Whittmer, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2610 (1988).
- [Krusin2] L. Krusin-Elbaum, M. Whittmer and D. S. Yee, *Appl. Phys. Lett.* **50** (26), 1879 (1987).
- [Kumar] C. V. R. Vasant Kumar, R. Pascual and M. Sayer, *J. Appl. Phys.* **71** (2), 864 (1992).
- [Kwok] C. K. Kwok, D. P. Vijay, S. B. Desu, N. R. Parikh and E. A. Hill, *Integrated ferroelectrics* **3**, 121 (1993).
- [Lichtenwalner] D. J. Lichtenwalner, R. Dat, O. Auciello and A. I. Kingon, *Ferroelectrics* **152**, 97 (1994).
- [Lines] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon, Oxford (1977).
- [Longo] J. M. Longo, P. M. Raccach and J. B. Goudeough, *Mat. Res. Bull.* **4**, 191 (1969).
- [Maeder] T. Maeder, *Germination et croissance de films minces de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> sur silicium passivé et substrats métalliques*, Thèse de doctorat, EPFL en Suisse (1997).
- [Mihara] T. Mihara, H. Watanabe and C. A. Paz de Araujo, *Jpn J. Appl. Phys., Part 1* **33** (9B), 5281 (1994).
- [Moazzami] R. Moazzami, C. Hu and W. H. Sheperd, *Proc. Int. Rel. Phys. Symp.*, 231 (1990).
- [Nakamura] T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa and H. Takasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5207 (1994).
- [Okada] A. Okada, *J. Appl. Phys* **48**, 2905 (1977).
- [Olowolafe] J. O. Olowolafe, R. E. Jones, A. C. Campbell, R. I. Hedge and C. J. Mogab, *J. Appl. Phys.* **73** (4), 1764 (1993).
- [Pan] W. Pan and C.-F. Yue, *The Proceedings of 3rd International Symposium of Integrated Ferroelectrics*, 335 (1991).
- [Rohrer] G. Rohrer, S. Narayan, L. McMillan and A. Kulkarni, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (3), 1756 (1988).
- [Sayer] M. Sayer, *Proceedings of the Sixth Symposium on Applied Ferroelectricity*, IEEE, 559, New York (1986).
- [Scott] J. F. Scott, C. A. Araujo, B. M. Melnick, L. D. McMillan and R. Zuleeg, *J. Appl. Phys.* **70**, 382 (1991).
- [Spierings1] G. A. C. M. Spierings, J. V. Zon, M. Klee and P. K. Larsen, *Integrated Ferroelectrics* **4** (II), 283 (1992).
- [Spierings2] G. A. C. M. Spierings, M. J. E. Ulenaers, G. L. M. Kampshoer, H. A. M. van Hal and P. K. Larsen, *J. Appl. Phys.* **70**, 2290 (1991).
- [Sreenivas] K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maeder, N. Setter, C. Jagadish and R. G. Elliman, *J. Appl. Phys.* **75** (1), 232 (1994).
- [Stolichnov] I. Stolichnov and A. Tagantsev, *J. Appl. Phys.* **84** (6), 3216 (1998).

- [Tuttle] B. A. Tuttle, J. A. Voigt, D. C. Goodnow, D. L. Lamppa, T. J. Headley, M. O. Eatough, G. Zender, R. D. Nasby and S. M. Rodgers, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 1537 (1993).
- [Vijay] D. P. Vijay and S. B. Desu, *J. Electrochem. Soc.* **140** (9), 2640 (1993).
- [Wu] Z. Wu and M. Sayer, *The Proceedings of 8th International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 244 (1992).
- [Yoo] I. K. Yoo and S. B. Desu, *Mater. Sci. Eng.* **B13**, 319 (1992).





# Spéciales Dédicaces

A Elodie, Sandrouille, Yvan, Olive, Kader, Beyonder, Rico'new family, Isaak, Chloé&Tomus, Alberto, Marianne&Saïd, Janice, Conchita hija&madré, Javier, Jeannot, Pierrot, Big Dad, Julie&Florent, Manu-one, Kiki, Fredo, Ark, Pépé Bradock, Vince, Livan, Doro, Essé&Manu, Pablito, Tuta, Màlaga'family, Régine&Xavier, Chouchou, Huguette&Paulo, Manolito, Ivan, Petit, Les films à 1 \$dollar, Séverine&Neilly, Caroline, Sandrine&Dany'O&Akéti, JJ, Seb&Gaspard, Sylvie, Sinsy&Ong'Family, Tayeb, Loley, Xav', Big Mac, Toff, Ludwig, Mad in Paris, Sandra Ouf, Gaëlle, David le ouf&Stéphane, Nourredine, Emilie, Anne-Swane, Hélène&Beus, Laure, Damiens, Roots&Culture, Fatima&Saba, Dévi, Alissa, Milena, Nono, Kaya, Sandrine, Joe Mannix, Cecile&Steph&Yoan, Anne&Woody, Joe, Ruan Lucas, Marie, Danièle, Noémie, Marion, Jane, Juliette&Lorenzo, Elsa, Nicolas, Olga, Malka Family, S<sup>t</sup> Paul Force, Carole "barça", Lisa, Agathe&Hervé, Anissa&Yannick, Eric, Phillippo, Dorothée&François, Thomas Biseau, Azoulay, Barbe, Kit, Candice&Nico, Maya&Hugo, Valérian, Jésus, Stephan, Boris, Tao'family, Alan, François, Carlos, Igor, Stéphane Renoi, Zazon&Samuel, Sansy, Tarik, Dadoun'family, Pepita&Rayo, Didier, Gilb-R, Aurélie&Simon, Olive DJ, Julie&Xavier, Emilie R., Kooce, Fabien DJ, Fred, Fox, Jérónimo, John NYC, Soledad, Lidvine, Marie-Paule, Lola, Nico DJ, Manu le suisse, Soheir, Martin Sincou, Julien, Jeannot, Math, Sandra N'Kaké&Xavier, Nath, Nico, Olivier le ouf, Piou, Guillaume, Franck, Alex, Rania&Poufi, Richard, Roger et tous les autres qui m'ont soutenu d'une façon ou d'une autre ...