

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DESSCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
MOLECULES, MATIERES ET MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE

Année 2012

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Etude des propriétés de couches minces d'oxyde de titane déposées par procédés plasmas (PECVD, pulvérisation magnétron réactive DC et HPPMS)

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences des matériaux
Spécialité : Plasmas et couches minces

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Karim MAKAOUI

Le 5 Avril 2012, devant le jury ci-dessous

Président Laurent Pichon, Professeur, IETR, Université de Rennes I
Rapporteurs Vincent Jousseau, Ingénieur, CEA LETI Grenoble
Philippe Supiot, Professeur, IEMN, Université de Lille
Examineurs Marie-Paule Besland, Chargée de Recherche CNRS, IMN, Université de Nantes
Antoine Goulet, Professeur, IMN, Polytech' Nantes
Agnès Granier, Directeur de Recherche CNRS, IMN, Université de Nantes
Laurent Pichon, Professeur, IETR, Université de Rennes I
Pierre-Yves Jouan, Professeur, IMN, Université de Valenciennes

*Directeur de thèse : Marie-Paule Besland
Coencadrants : Antoine Goulet, Agnès Granier*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les responsables qui m'ont accueilli à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel au sein de l'équipe Plasmas et Couches Minces. J'adresse mes sincères remerciements à Agnès Granier, directeur de recherche à l'IMN et chef d'équipe PCM ainsi qu'au professeur Antoine Goulet, de l'école polytechnique de Nantes, pour m'avoir encadré et transmis une partie de leur savoir-faire. Au-delà de la science et malgré un emploi du temps parfois surchargé, vous avez toujours su vous rendre disponible et être à l'écoute durant les phases les plus critiques que j'ai dû affronter. J'ai vraiment apprécié l'efficacité et les moments d'enthousiasme d'Antoine mais aussi les journées de travail à la SFV avec Agnès. Vos encouragements surtout après avoir quitté le laboratoire et lors de la phase finale de rédaction (Antoine, je te dois une bière pour le désagrément occasionné alors que tu étais en vacances) ont manifestement permis l'aboutissement de cette thèse, c'était loin d'être gagné ... Un grand merci à vous deux.

De même, l'aboutissement de ces travaux n'aurait pas été possible sans Pierre-Yves Jouan, professeur à l'université de **Nantes** ;), je te remercie pour avoir adhéré à ma démarche quant au souhait de réorienter le sujet de thèse. Tu as accepté sans appréhension de me prêter ton équipement, de m'accorder ta confiance et de suivre les travaux, ce qui m'a permis de découvrir la PVD et d'acquérir de nouvelles compétences, notamment lors de la mise en place de l'HiPIMS avec Mihai Ganciu-Petcu que je remercie également. Ton aide m'a été précieuse, merci pour ta sympathie, ton incroyable bonne humeur et ta disponibilité tant pour le travail que pour les pauses café sans oublier les weekend et jours fériés où tu venais pour que je puisse effectuer des manips dans les règles de sécurité.

Je remercie Vincent Jousseau, ingénieur au CEA LETI de Grenoble, et Philippe Supiot, professeur à l'IEMN de Lille pour avoir accepté de rapporter cette thèse de doctorat, ainsi que Laurent Pichon, professeur à l'IETR de Rennes pour avoir présidé le jury. Je leur témoigne de plus ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté le jour de la soutenance.

Je remercie Luc Brohan, chargé de recherche à l'IMN et ancien chef d'équipe CESES, pour sa contribution à travers le projet ANR OxTi-MIB et pour m'avoir inclus dans le projet

Solhypin. De plus, je tiens à te remercier, sans oublier P-Y. Jouan (encore une fois) et Anne Labouret de la société SOLEMS, pour votre soutien suite au licenciement économique.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à l'égard des personnes qui ont contribué à cette thèse et qui m'ont apporté leurs connaissances : Mireille Richard-Plouet pour ses connaissances sur le dioxyde de titane, le logiciel JANA et évidemment pour son enthousiasme à la vue des gâteaux (promis je t'en rapporterai), Michelle Carette qui m'avait formé sur l'AFM entre autres, Pierre-Yves Tessier et Abdou Jouadi (merci pour vos conseils, ça m'a beaucoup aidé à relativiser et à prendre du recul dans les moments de doute), Christophe Cardinaud, Nicole Langlois (Profilomètre), Franck Petitgas et Jacques Guillet qui m'ont aidé à plusieurs reprises dans le montage et la bidouille des manip, Vincent Fernandez que j'ai pu connaître au fil du temps et qui m'a fait partager ses connaissances en XPS, Laurent Lebrizoual, Jean-Yves Mevellec (spectroscopies FTIR et Raman), Alain Barreau et Nicolas Stéphan (MEB), Pierre Emmanuel Petit (DRX), Stéphane Cuenot (AFM), Lenka Zajickova, David Neca et Daniel Franta de l'université de Mazaryk (Brno), Anne Labouret, notamment pour nous avoir fourni des substrats TCO, Fatiha Barka-Bouaifel et Sabine Szunerits de l'IRI de Lille pour l'étude des propriétés photocatalytiques, Christian Bernede pour les tests en configuration cellule PV ...

J'adresse ma reconnaissance aux collègues de la société MHS Equipment : Jean-Louis Kindler, Michel Ancilotti, Jean-Philippe Fauvarque, Céline Agnus-Bres, Elodie Boury, David Esteve ...

Merci aux membres de l'équipe et collègues/amis de bureau : Ahmed Rhallabi (un grand fan de dattes), Benoit Angelraud, Marie-Claude Fernandez-Paignon, Christiane Leteinturier, Dr. Akram Soussou qui m'a accompagné des soirées entières à l'IMN, je te souhaite beaucoup de réussite, Abdelaziz El Mel mon collègue de bureau avec qui j'ai partagé des moments bien sympa, FarihNacer, Axel Ferrec incarnant force et discrétion, je te souhaite le meilleur pour la suite, Edouard Leonard, Maud Schwoerer, Sylvain Tricot, Julien Camus, Nicolas Bouts recruté en thèse suite à un stage "bien choisi !", merci de m'alimenter en publi après mon départ !J'espère que ton nouvel équipement te permettra de faire des choses originales et de publier à foison, Fatiha Challali, Siamak Salimy, Emeline Souchier, François Boulard, Aurélien Tailleur, Cyril Duquenne que j'ai connu en début de thèse mais c'est

largement suffisant ...Kaltouma Ait Aissa, Amine Achour, Romain Chanson, Simon Jacq, Amand Pateau ...

Je tiens à remercier les stagiaires, doctorants et post-doc avec qui j'ai pu travailler : Nicolas Rousseau, Axel Ferrec, Li Dayu, Nguyen Duc Tong, Timothée Chauvire, Arkadiusz Karpinski, Mamadou Dienj, Johan Aubatret, Thomas Beuvier, Charlotte.

Merci aux techniciens, ingénieurs, chercheurs, informaticiens et secrétaires que j'ai rencontrés durant cette thèse : Nicolas Dupré, Rémi Dessapt, Virgile Leroux, Luc Lajaunie, Laurent Cariou, Benoit Coraze, Sabrina Salmon, Julie Bonneton (merci pour ta disponibilité), Eric Gautron, Frederic Geschier, Nicolas Gautier, Isabelle Bardin, Mina, Annie Simon, Thérèse Hizembert, Mickael Breteau, Jonathan Hamon, Alain Chabat, Guylaine Nicolas, Jean Charles Ricquier (merci pour les bons moments sur la terrasse de l'IMN, en te souhaitant une bonne et longue retraite), Catherine Rochas, Chris Ewels, Catherine Guillot-Deudon, Emmanuel fritsch, Xavier Rocquefelte, Nicolas Barreau, Jean Luc Duvail (j'espère que la gravure des membranes vous a servi), Jean Le Bideau, Françoise Lari, Bernard Humbert, Linda Cattin ...

Au tour des nombreux collègues doctorants, post-doc et amis proches, sans vous les longues journées de travail et de fête auraient été sans doute moins joyeuses. La palme revient à Marco (Jean Marc Lorcy) qui a toujours été présent, merci "khouya" pour tout ce que nous avons partagé, Touf (Stéphane Guerrin) mon ami Nantais ;) ! Ex-aequo avec Marco pour éviter que tu nous fasses une crise, merci pour ta bonne humeur et tout le reste! Thomas Begou qui m'a initié à la technique PECVD, particulièrement capricieuse suite à son départ, je pense que c'est le seul à pouvoir la dompter car d'une "zénitude" inégalable. C'était également mon partenaire de coinche, combien de massacre à notre actif ? Notre ami Victor Le Nader et son partenaire doivent s'en rappeler. Victor est peut être la première personne que j'ai connue à l'IMN car sociable, intéressant et très généreux en humour, Fady Christophe El Haber, mon ami ténor, tu es celui qui m'a accompagné et soutenu du début à la fin, enfin presque tu as juste raté ma soutenance, Julien Tranchant, je suis content pour toi et merci d'être venu à ma soutenance malgré la fraîcheur de ton statut de papa, Florian Massuyeau, Philipp Wagner (le Riple toujours de bonne humeur, t'as bien fait de revenir pour une thèse à l'IMN sinon il va pleurer tout le temps ;)), Kalid Ahmed Seid, Boryana Todorova (No stress que du bonheur! Boobinka grâce à toi je maîtrise le bulgare, je viendrai à Sofia promis), Audrey Bouvree ma

"princesse", Elodie Creton (heureusement que les gens se renouvellent bien à l'IMN merci pour ton soutien), François Moser, Jean Baptiste Ducros, Samuel Noirault, Marika Letilly, Karsten Rasim, Irene Suarez Martinez et Veronica Rojas (que de bons souvenirs, il faut absolument que je vous rende visite en Australie et en Colombie), Maxi Marine Cuisinier, Nathalie Delpuech, Vincent Jouenne, Frédéric Reisdorffer, Gildas Guignard, Alex Garreau, Cédric Michelet, Lavigne, Messaoud Benamira, Miloud, Driss Mazouzi, Yacine Oumellal, Pierre Emanuelle Delannoy, Lénéïc Madec, Laure Delavernhe, Vincent Guiot, Benoit Chavillon (Cookie merci d'être venu avec Laure, c'était une bonne surprise), Ali Umrani Zulfiqar, Karim El Hadj, Angélique Jarry, Olivier Haas, Abu yaya Sulley, Tilak Das, Christophe Olivier...

Un grand merci à mes amis nantais et amis de longue date avec qui j'ai partagé des moments heureux: Salim Chkaimi, Nadège Guihard habibti et Halim Ghodbani le kamikaze je vous dis choukran pour tout, Amel et Djamil Bouabbane, Bifticka, Yacine Terki, Salah Maouassa, Imen Fasla, Julien Sarrazin, Claire, Jihane Kabouya, Zozo, Coco, Johnny, Okba Titah, Moncef Hamdad, Fekrouna, Rémi Courson, Salim Arroum, Cédric Lorcy, Natacha Alix (Energizer entre le boulot, le théâtre et le chant mais ça ne t'a pas empêchée de venir le 5 avril), Manue, Virginie Nouvel...

Je souhaiterais également remercier Souad Ammar, professeur au laboratoire ITODYS de Paris et responsable du master pro Surfaces, Couches Mincees, Nanomatériaux.

Enfin, j'adresse mes derniers remerciements à toute ma famille, tout d'abord à mes parents, pour tout ce qu'ils ont fait pour que je puisse en arriver là, ainsi que mes deux sœurs, ma tante Khato, et enfin ma cousine Chachoun, mon kouz sans oublier mon éternelle "petite" cousine Mazouka que j'adore.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur le dioxyde de titane et ses applications	7
Introduction	9
1 Variétés allotropiques du dioxyde de titane	9
2 Propriétés du TiO₂ massif	11
3 Méthodes de dépôt en couches minces du dioxyde de titane	12
4 Structure et propriétés optiques des couches minces de TiO₂	16
4.1 Applications aux guides d'onde	27
4.2 Applications aux revêtements anti-reflet sur cellules solaires	30
5 Propriétés photocatalytiques et photovoltaïques	32
5.1 Activité photocatalytique et super-hydrophilie	32
5.2 Applications photovoltaïques	36
5.2.1 Généralités et différentes classes des cellules solaires	37
5.2.2 Paramètres caractérisant les performances d'une cellule solaire	39
5.2.3 Description des cellules solaires à colorant	40
6 Propriétés électriques	48
Conclusion	52
Références bibliographiques	53
Chapitre II : Méthodes expérimentales et propriétés des plasmas	59
Introduction	61
1 Procédés plasmas – PECVD et pulvérisation magnétron	61
1.1 Généralités sur les plasmas	61
1.2 Procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)	64
1.3 Procédé de dépôt par pulvérisation magnétron DC réactive	65
1.4 Procédé de dépôt par HPPMS	67
2 Réacteurs utilisés pour le dépôt de couches minces de TiO₂	70
2.1 Réacteur PECVD	70
2.2 Réacteur PVD	75
3 Techniques d'analyse du plasma et des films	78
3.1 Spectroscopie d'émission optique	78
3.2 Diffraction des rayons X	79
3.3 Microscopie électronique à balayage	81
3.4 Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX)	81
3.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	82

3.6 Analyse de surface par spectroscopie de photo-électrons X XPS	82
3.7 Mesure de densité par gravimétrie	83
3.8 Analyses ellipsométriques	84
4 Conditions expérimentales de dépôt et caractéristiques du plasma	85
4.1 Procédé PECVD	85
4.2 Procédé de pulvérisation magnétron DC	91
4.3 Procédé HPPMS	97
Conclusion	110
Références bibliographiques	111

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques des films TiO₂ **115**

Introduction **117**

1 Propriétés structurales **118**

1.1 Couches organiques – PECVD	118
1.1.1 Effet de la tension d'autopolarisation (V_{polar})	120
1.1.2 Effet de la puissance RF appliquée à la source ICP (P_{RF})	125
1.2 Couches inorganiques – PVD	129
1.2.1 Synthèse par pulvérisation magnétron DC	129
1.2.1.a Effet de l'intensité du courant de décharge	130
1.2.1.b Effet de la pression	133
1.2.1.c Effet du débit d'oxygène	134
1.2.1.d Effet du débit d'argon	136
1.2.2 Synthèse par HPPMS	139
1.3 Synthèse	142

2 Composition et environnement chimique des couches **144**

2.1 Couches organiques – PECVD	144
2.1.1 Analyses XPS – $P_{\text{RF}}=300\text{W}$	144
2.1.2 Analyses XPS – $P_{\text{RF}}=400\text{W}$	148
2.2 Couches inorganiques - pulvérisation magnétron DC	152
2.3 Couches inorganiques - HPPMS	153
2.4 Synthèse	155

3 Morphologie et densité des films obtenus **156**

3.1 Films organiques – PECVD	156
3.1.1 Effet de la tension d'autopolarisation (V_{polar}) à $P_{\text{RF}}= 300\text{ W}$	157
3.1.2 Effet de la tension d'autopolarisation (V_{polar}) à $P_{\text{RF}}= 400\text{ W}$	160
3.2 Films inorganiques – PVD	161
3.2.1 Effet de l'intensité du courant de décharge	161
3.2.2 Effet de la pression	162
3.2.3 Effet du débit d'oxygène	163
3.2.4 Effet du débit d'argon	163
3.3 Synthèse	166

Conclusion **167**

Références bibliographiques **169**

Chapitre IV : Propriétés optiques et électriques des films TiO₂	173
Introduction	175
1 Eléments pour l'analyse des mesures ellipsométriques	175
2 Propriétés optiques des films déposés par PECVD	180
2.1 Effet de la tension de polarisation à P _{RF} = 300 W	180
2.1.1 Epaisseurs et morphologie des couches minces de dioxyde de titane	180
2.1.2 Indice de réfraction et gap optique	182
2.1.3 Effet de la remise à l'air	186
2.2 Effet de la tension de polarisation à P _{RF} = 400 W	188
2.2.1 Films fins	188
2.2.2 Films épais	190
3 Propriétés optiques des films déposés par PVD	194
3.1 Synthèse par pulvérisation magnétron DC	195
3.2 Synthèse par HPPMS	197
4 Propriétés électriques des films déposés par pulvérisation magnétron DC	198
4.1 Mesures I(V)	199
4.2 Mesures C(V)	200
5 Synthèse et conclusion	201
Références bibliographiques	205
Conclusion générale	207

Introduction générale

Depuis quelques décennies, les propriétés optiques et photo-induites du TiO_2 , font l'objet d'un grand engouement auprès de la communauté scientifique pour de nombreuses applications. Ses propriétés photocatalytiques permettent de l'utiliser pour la décomposition de produits organiques sous illumination UV. La super-hydrophilie est l'autre propriété photo-induite du TiO_2 . Associée l'activité photocatalytique, elle confère au TiO_2 des propriétés uniques en tant que surfaces autonettoyantes. Le TiO_2 a également montré ses potentialités dans les cellules photovoltaïques à colorant pour collecter les électrons photogénérés. Par ailleurs, le dioxyde de titane possède un indice de réfraction élevé, permettant d'envisager son utilisation comme couche anti-reflet, par exemple dans des cellules solaires en silicium, ou sous forme de guides d'onde dans des micro dispositifs. Enfin, sa constante diélectrique élevée ($k \sim 100$) permet d'envisager son utilisation dans des condensateurs intégrés à haute densité de stockage.

Pour la plupart des applications précédemment citées, le TiO_2 doit être déposé sous forme de couches minces. Ces dernières peuvent être obtenues par des méthodes physiques ou chimiques. L'équipe Plasma et Couches Minces de l'IMN possède un savoir-faire avéré en la matière tandis que l'équipe CESES étudie les cellules à colorants à base d'oxydes de titane. Concevoir ou choisir un système ou un réacteur de dépôt plasma en fonction de l'application visée est difficile. Ainsi, derrière le système, sa géométrie, les différentes méthodes d'excitation et de création des espèces actives dépendent directement des régimes de fonctionnement de la décharge en termes de pression, débit de gaz, puissance électrique et autres paramètres externes.

Ces degrés de liberté contrôlables par l'opérateur peuvent modifier de façon notable les propriétés du plasma et des couches minces déposées. L'optimisation d'un procédé de dépôt de ce type, complexe par nature, nécessite une phase d'analyse spécifique du plasma.

Cette étude se place dans le cadre général de l'évaluation des possibilités offertes par divers procédés plasma pour la synthèse de dioxyde de titane aux propriétés contrôlées, relativement à des applications optiques, photovoltaïques et électriques.

Cette thèse s'inscrit à la suite des travaux initiés au sein de l'équipe PCM durant la thèse de T. BEGOU sur la synthèse de couches minces de TiO_2 par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) dans le but d'obtenir des couches minces à fort

indice optique et intégrables dans des dispositifs performants tels que des microrésonateurs, des filtres anti-reflets ou des guides d'ondes. Nous avons élargi notre étude sur les propriétés des couches minces par PECVD à d'autres procédés de dépôt que sont la pulvérisation magnétron réactive DC et pulsée à haute puissance HPPMS (High Power Pulsed Magnetron Sputtering).

Les couches minces ont été déposées dans un premier temps par PECVD à couplage inductif, en mélange oxygène/tétraisopropoxyde de titane, O₂/TIPT. Par ailleurs, la pulvérisation magnétron réactive d'une cible de titane en modes DC (procédé "conventionnel") et pulsé à haute puissance, HPPMS a été employée dans le but de comparer les trois procédés, PECVD, magnétron DC et HPPMS, et évaluer les propriétés des couches minces selon l'application visée.

Ce travail de thèse est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les propriétés générales du dioxyde de titane, les différentes méthodes de dépôt en couches minces, les propriétés et applications ciblées pour les domaines de l'optique, du photovoltaïque et de la photocatalyse ainsi que de la microélectronique. Ce chapitre permet de souligner l'influence de la structure et la morphologie des couches minces de TiO₂ sur leurs propriétés et performances par rapport aux différentes applications citées précédemment.

Les procédés de dépôt PECVD et pulvérisation magnétron utilisés sont décrits dans le chapitre II, avec une présentation détaillée des paramètres importants pour le contrôle des propriétés des films, notamment ceux relatifs au nouveau système d'alimentation haute puissance utilisé pour le procédé HPPMS, qui était utilisé pour la première fois au sein de l'équipe PCM. Ensuite, les principes des techniques expérimentales employées pour la caractérisation du plasma et des couches minces sont présentés. Enfin, les résultats relatifs à l'analyse des plasmas PECVD, magnétron DC et HPPMS par spectroscopie d'émission optique couplée aux propriétés électriques de la décharge seront présentés et discutés dans la dernière partie de ce chapitre.

Le chapitre III est dédié aux propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques des couches minces de TiO₂ déposées par les différents procédés de dépôt. Dans le cas du procédé PECVD en mélange de O₂/TIPT, l'effet de la tension de polarisation

appliquée au porte substrat est tout particulièrement étudié. L'effet de la puissance appliquée à la source plasma PECVD a également été abordé. Pour le dépôt magnétron DC réactif, les effets de la pression, du courant de décharge et de la proportion d'oxygène dans le mélange Ar/O₂ sur la structure des films de TiO₂ obtenus sont étudiés et discutés. Enfin, pour le dépôt de couches minces de TiO₂ par HPPMS, qui n'a fait à ce jour l'objet que de très peu de travaux au niveau international et d'aucun connu au niveau national, notre étude porte sur la recherche de conditions de décharge permettant le dépôt de TiO₂ puis sur l'effet des paramètres tels que la pression, la durée et fréquence d'impulsion. Pour ces trois procédés, les résultats seront présentés et comparés avec ceux de la littérature. Nous avons cherché aussi à mettre en évidence des domaines d'applications privilégiés pour ces trois types de décharge.

Enfin, les propriétés optiques des films de TiO₂ déposés par PECVD, pulvérisation magnétron DC et HPPMS seront présentées dans le chapitre IV. Elles sont déterminées par ellipsométrie spectroscopique UV-visible. Le cœur du chapitre porte sur l'étude des propriétés optiques, à travers les valeurs d'indice de réfraction, de gap optique et de coefficient d'absorption. Les informations obtenues complètent aussi l'étude des propriétés structurales et morphologiques des couches minces de TiO₂. Les résultats des trois techniques de dépôt seront comparés.

Des résultats par mesures C(V) et I(V) sur les propriétés électriques de films déposés par pulvérisation magnétron sont également présentés, en fin de chapitre.

Chapitre I

Généralités sur le dioxyde de titane et ses applications

Introduction

Le dioxyde de titane (TiO_2) suscite un grand intérêt en raison de ses multiples propriétés associées à sa stabilité chimique et sa non toxicité. Il est traditionnellement utilisé comme pigment dans les peintures, papiers, plastiques et cosmétiques. Comme le dioxyde de titane est le semi-conducteur (de type n) présentant la plus forte activité photocatalytique, il est utilisé pour des applications basées sur ses propriétés photo-induites telles que les surfaces autonettoyantes et anti buée ou la dépollution des composés organiques. Ces dernières années, l'oxyde de titane a fait l'objet de nombreuses études en raison de ses différentes applications potentielles principalement sous forme de couches minces. Celles-ci peuvent être de nature amorphe ou sous différentes formes allotropiques telles que l'anatase et le rutil dont dépendent multiples propriétés. De par son indice de réfraction élevé (jusqu'à à 2,8 dans le visible), le TiO_2 est utilisé pour des revêtements anti-reflet dans des cellules solaires en silicium et potentiellement intéressant pour une utilisation dans des guides d'onde optiques. Par ailleurs, sa constante diélectrique élevée (~100) permet d'envisager son utilisation dans des condensateurs à haute densité de stockage. Comme le dioxyde de titane est sensible à l'adsorption de gaz et que sa constante diélectrique dépend de la concentration en gaz, il est également utilisé comme matériau sensible dans des détecteurs de gaz (GPL, acétone, éthanol, méthane, NH_3). Enfin, ses propriétés semi-conductrices permettent de l'utiliser en tant que collecteur d'électrons dans les cellules à colorant.

Dans ce chapitre, nous décrivons en premier lieu les propriétés générales du dioxyde de titane. Ensuite, nous aborderons les différentes techniques de dépôt qui peuvent être utilisées pour leur synthèse sous forme de couches minces. Enfin, les résultats de la littérature obtenus dans le cadre des différentes applications seront présentés, en cherchant à faire le lien entre :

- la méthode et les conditions de synthèse utilisées,
- les caractéristiques du matériau (structure, microstructure, composition),
- les performances obtenues relativement à l'application.

1 Variétés allotropiques du dioxyde de titane

Plusieurs phases cristallines de TiO_2 existent parmi lesquelles, l'anatase, la brookite, le rutil qui sont stables. Dans ces différentes phases, le titane a une coordinence octaédrique avec les atomes d'oxygène. Ces variétés cristallines de TiO_2 ne diffèrent que par le mode

d'association des octaèdres TiO_6 qui peuvent être reliés entre eux par les sommets et/ou les arêtes. Les paramètres de maille, le groupe d'espace et le système cristalllographique de ces derniers sont regroupés dans le tableau I-1.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Système cristalllographique	Groupe d'espace
TiO₂-rutile	4,584	-	2,953	quadratique	P4 ₂ /mnm
TiO₂-anatase	3,733	-	9,37	quadratique	I4 ₁ /amd
TiO₂-brookite	5,436	9,166	5,135	orthorhombique	Pbca

tableau I-1: Paramètres de maille des variétés cristallines de TiO₂ rutile, anatase, brookite [1, 2].

Les arrangements tridimensionnels de ces trois variétés sont détaillés ci-après * :

TiO₂ rutile

La structure du rutile (cf. figure I-1) résulte d'un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène. Chaque octaèdre partage deux arêtes opposées avec deux octaèdres adjacents pour former des chaînes selon l'axe c. Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommets.

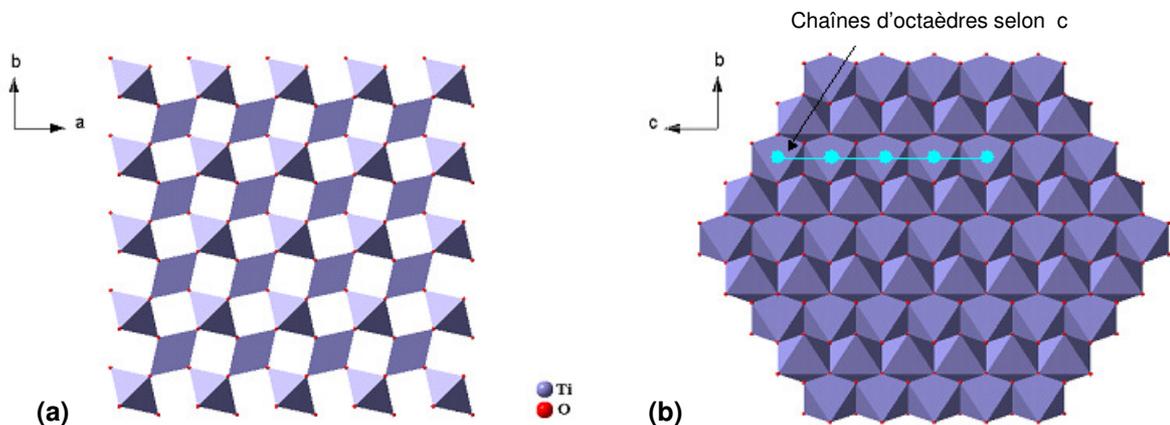


figure I-1 : projection (a) selon [001] et (b) selon [100] de la structure rutile.

TiO₂ anatase

Dans la phase anatase, les octaèdres sont reliés par des arêtes pour former des chaînes en zigzag selon l'axe a (figure I-2). Les chaînes s'associent entre elles en mettant en commun

* Rouet, A., De la polycondensation des oxydes de titane à la génération d'une photobatterie. 2005, IMN, Université de Nantes.

des sommets selon l'axe b, constituant ainsi des feuillets selon le plan (001). Enfin, les couches s'associent selon l'axe c par mise en commun d'arêtes.

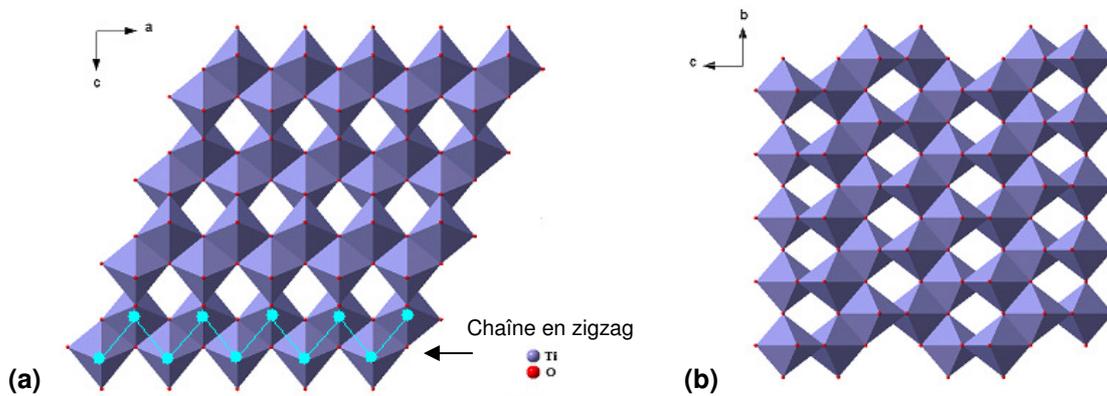


figure I-2 : projection (a) selon [010] et (b) selon [100] de la structure anatase.

TiO₂ brookite

Les octaèdres forment, par mise en commun d'arêtes, une chaîne d'octaèdres en zigzag selon l'axe c (cf. figure I-3b). Ces chaînes, partageant des arêtes selon b, constituent une couche de doubles chaînes dans le plan (100). Ces couches s'associent selon l'axe a par mise en commun de sommets.

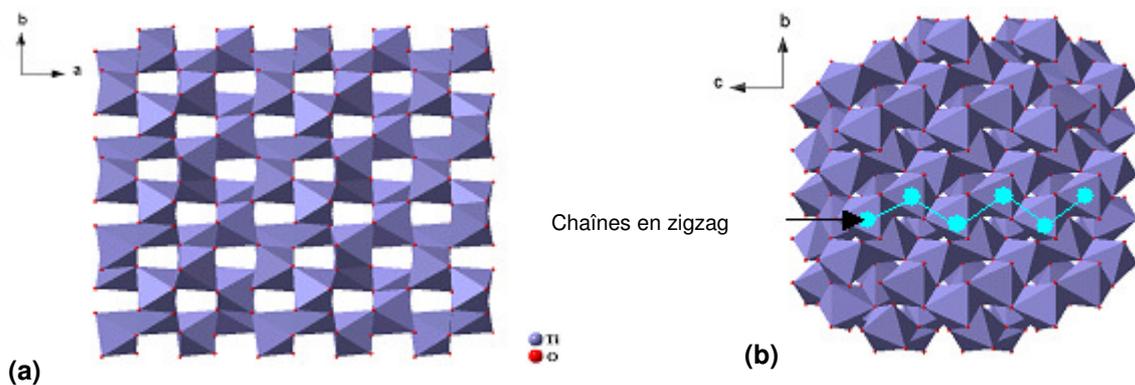


figure I-3 : projection (a) selon [001] et (b) selon [100] de la structure brookite.

2 Propriétés du TiO₂ massif

Le Tableau I-2 donne les valeurs de densités, gap optique, indices de réfraction des différentes variétés allotropiques du dioxyde de titane. Les valeurs de mobilité électronique dans les phases anatase et rutile y sont également reportées.

	Rutile	Anatase	Brookite
Densité	4,24	3,83	4,17
E_g (eV) [3]	3,2 (indirect)	3,0 (indirect)	-
Mobilité électronique μ (cm²/V.s) [3]	~1	~10	-
Indice de réfraction			
n_g (grand)	2,908	2,488	2,7004
n_m (intermédiaire)	-	-	2,5843
n_p (petit)	2,621	2,561	2,5831

Tableau I-2 : Propriétés du TiO₂ massif [1, 2].

Dans le cas des systèmes uniaxes, en l'occurrence l'anatase et le rutile (structure quadratique), le rayon lumineux qui chemine le long de l'axe obéit à l'indice n_g ou n_p alors que dans les systèmes biaxes (brookite – structure orthorhombique), le rayon lumineux qui chemine le long d'un des axes optiques obéit à un indice intermédiaire n_m.

Les propriétés diélectriques des composés anatase et rutile sont résumées dans le tableau I-3.

	Fréquence (Hz)	T (K)	Constante diélectrique
Rutile, perpendiculairement à l'axe c	10 ⁸	290-295	86
Rutile, parallèlement à l'axe c	-	290-295	170
Rutile, perpendiculairement à l'axe c	10 ⁴	298	160
Rutile, parallèlement à l'axe c	10 ⁷	303	100
Anatase, moyenne	10 ⁴	298	55

tableau I-3 : Propriétés diélectriques des variétés anatase et rutile [1, 4].

3 Méthodes de dépôt en couches minces du dioxyde de titane

Il existe plusieurs techniques de dépôt en couches minces du dioxyde de titane telles que le dépôt chimique en solution ou procédé sol-gel, le dépôt par voie chimique en phase vapeur (CVD) ou le dépôt par voie physique en phase vapeur (PVD). Nous présentons une brève description de leurs principes de fonctionnement puis nous détaillerons les procédés de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et de pulvérisation magnétron qui ont été utilisés dans cette étude.

Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est la méthode d'élaboration de couches minces la plus simple à mettre en œuvre. Elle ne nécessite pas d'équipement lourd et permet l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques.

Le matériau solide par voie sol-gel est obtenu à partir d'une solution liquide (sol) contenant des précurseurs inorganiques tels que TiCl_4 ou organométalliques tels que le TIPT (tetra isopropoxyde de titane, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$). La solution subit ensuite une polymérisation, engendrant la formation d'un gel, qui formera le film après un séchage dont les conditions détermineront les propriétés finales du film. Généralement, le film est amorphe ou partiellement cristallisé. Un recuit est nécessaire pour obtenir la phase finale. A titre d'exemple, Mechiakh et al [22] obtiennent la phase anatase à une température comprise entre 400 et 800°C, un mélange des deux phases anatase/rutile entre 800 et 1000°C et la phase rutile seule au-delà de 1000°C. Les épaisseurs obtenues avec ce procédé varient de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres.

On distingue deux techniques différentes : le dip-coating qui consiste à immerger le substrat dans une solution et à le retirer dans des conditions contrôlées, et le spin-coating qui consiste à étaler le dépôt par la force centrifuge.

Méthode CVD

La méthode CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste à faire réagir dans une enceinte des vapeurs de précurseurs organométalliques et des gaz réactifs dans des conditions de pression et de température bien définies. Les espèces peuvent être activées de différentes manières : thermiquement (TACVD), par photon UV (PACVD) ou par une flamme (FACVD). Elles sont ensuite transportées dans l'enceinte vers un substrat chauffé pour réagir et former la couche mince. On distingue généralement les procédés CVD à basse pression (LPCVD) des procédés à pression atmosphérique (APCVD). Pour la synthèse de TiO_2 , le précurseur utilisé est généralement une molécule organométallique, le plus souvent l'isopropoxyde de titane, et on parle alors de MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). La structure des films obtenus dépend des pression et température de dépôt, mais il est le plus souvent rapporté dans la littérature l'obtention d'une couche colonnaire cristallisée (anatase) pour des températures de l'ordre de 330-350 °C, la coexistence de phases anatase et rutile à température plus élevée (350-500°C) et l'obtention de couches de rutile à plus haute température [5-8]. Notons enfin que C.M. Foster et al [9] ont obtenu à 800°C la croissance épitaxiale d'une couche monocristalline de TiO_2 rutile sur du saphir.

Une variante répandue de la méthode CVD est le procédé chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) présenté ci-après.

Méthode PECVD

La PECVD permet de produire des dépôts à des températures plus basses qu'en CVD. Le plasma dissocie les gaz sources pour faciliter leur réaction au niveau de la surface d'un substrat. La technique PECVD est largement utilisée pour obtenir des dépôts de diélectriques (oxydes, nitrures), de semi-conducteurs, de silicium amorphe hydrogéné, de carbone amorphe hydrogéné "DLC". Comme pour le procédé sol-gel, le $TiCl_4$ et le TIPT sont les précurseurs les plus couramment utilisés en PECVD pour la préparation de couches minces de dioxyde de titane. Différents types de plasmas ont été étudiés, à pression atmosphérique [10] et à basse pression générés par différents types de décharges : microonde, radiofréquence à couplage capacitif ou inductif.

Méthodes PVD

Les procédés PVD (Physical Vapour Deposition) regroupent les techniques d'évaporation et de pulvérisation ionique d'un matériau massif. La couche mince est obtenue à partir du transfert de matière du matériau massif en distinguant les étapes suivantes :

- création des espèces à déposer sous formes d'atomes par évaporation,
- transport des espèces pulvérisées en phase vapeur vers le substrat,
- croissance de la couche sur le substrat.

Les méthodes PVD diffèrent entre elles par le mode de création des atomes à partir du matériau massif (cible) : par évaporation ou pulvérisation ionique.

Dépôt par évaporation

Dans le cas de l'évaporation sous vide, les espèces sont obtenues par effet thermique et l'on classe les sources d'évaporation selon le mode de chauffage :

- par résistance (filaments, nacelles ou creusets),
- par induction (inducteur haute fréquence) [11],
- par faisceau d'électrons [12, 13].

L'évaporation s'effectue dans une enceinte sous vide ($< 10^{-3}$ Pa) afin de permettre aux espèces pulvérisées d'atteindre le substrat en évitant les collisions avec les atomes ou molécules du gaz qui sont responsables d'une importante perte d'énergie au cours du transport. Ceci permet d'optimiser la vitesse de dépôt ainsi que la pureté du film. Le dépôt de couches minces de TiO_2 par évaporation s'effectue le plus souvent à partir d'une poudre de TiO_2 évaporée par un faisceau d'électrons en atmosphère neutre [14] ou réactive, en ajoutant de l'oxygène (en très faible quantité) afin de maîtriser la stœchiométrie des films [12, 15-17]. La réaction d'oxydation se produit en général au niveau du substrat. La température du substrat joue un rôle important dans le mécanisme de dépôt, notamment pour l'amélioration de la densité (indice optique) et l'adhésion des couches ($T > 300^\circ\text{C}$). Le dépôt par évaporation peut aussi être assisté par bombardement ionique [14, 17]

Dépôt par pulvérisation magnétron cathodique

Dans le cas de la pulvérisation cathodique (sputtering), la cible à pulvériser est immergée dans un plasma de gaz rare (Argon le plus souvent) et polarisée de façon à accélérer les ions la bombardant. Les espèces atomiques ou moléculaires sont obtenues grâce aux collisions élastiques entre les ions énergétiques de gaz rare créés dans le plasma et la surface du matériau massif. Il s'en suit un transfert d'énergie cinétique dont la plus grande partie est dissipée sous forme d'un échauffement du matériau cible, mais qui provoque aussi l'expulsion d'atomes hors de la surface. Ce processus conduit à la formation d'une vapeur constituée des atomes éjectés, qui peut se condenser sur la surface d'un substrat pour former une couche mince. Pour augmenter le flux d'atomes pulvérisés on peut appliquer un champ magnétique au voisinage de la cathode afin de piéger les électrons et ainsi augmenter leur densité au voisinage de la cible. Les films de TiO_2 peuvent être obtenus par pulvérisation d'une cible de titane dans un mélange réactif Ar/O_2 en utilisant un générateur DC, ou à partir d'une cible composée (TiO_x) en utilisant une polarisation radiofréquence pour éviter l'accumulation de charges sur la surface de cible isolante. Plus récemment, s'est développée une nouvelle technique consistant à appliquer des puissances très élevées à la cible de manière pulsée HPPMS (High Power Pulsed Magnetron Sputtering).

Nous allons présenter une synthèse des résultats obtenus dans la littérature faisant apparaître les liens existant entre les procédés de dépôt, les caractéristiques générales du matériau et les performances relatives à l'application visée. Cette étape est en effet nécessaire pour l'optimisation du procédé de dépôt dans le cadre d'une étude générale telle que la notre

dont l'objectif ultime est d'établir des liens entre les performances et le procédé de dépôt, en passant par une étape intermédiaire qui met en évidence les liens avec les propriétés structurales, physico-chimiques et morphologiques des couches minces.

4 Structure et propriétés optiques des couches minces de TiO₂

Le dioxyde de titane est potentiellement intéressant pour des applications dans le domaine de l'optique car il possède un indice de réfraction élevé ainsi qu'une plage de transparence importante dans le visible (gap optique de 3,0 à 3,2 eV). L'indice de réfraction complexe d'un matériau est une grandeur essentielle pour caractériser le matériau en fonction de la longueur d'onde et pour concevoir des dispositifs optiques tels que les guides d'ondes, les filtres interférentiels et les systèmes antireflet. L'indice de réfraction complexe est lié à la constante diélectrique et se définit par la relation suivante :

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda) = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{\varepsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\varepsilon_r(\lambda)}$$

où :

c est la vitesse de la lumière dans le vide,

v : la vitesse de la lumière dans le matériau considéré,

$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$: permittivité diélectrique du matériau,

$\mu = \mu_r \mu_0$: perméabilité magnétique du matériau ($\mu_r = 1$ dans le cas de matériaux non magnétiques).

L'indice de réfraction complexe \tilde{n} est composé d'une partie réelle n et d'une partie imaginaire k appelée coefficient d'extinction, qui dépendent de la longueur d'onde. La dispersion de la partie réelle de l'indice de réfraction du rutile pour des longueurs d'onde allant de 430 à 1500 nm est présentée sur la figure I-4. Comme le milieu est biréfringent, la lumière se propage de façon anisotrope et l'indice de réfraction dans le milieu dépend des directions de propagation et de polarisation de la lumière. Le matériau a donc deux indices de réfraction principaux : indice ordinaire n_o et indice extraordinaire n_e .

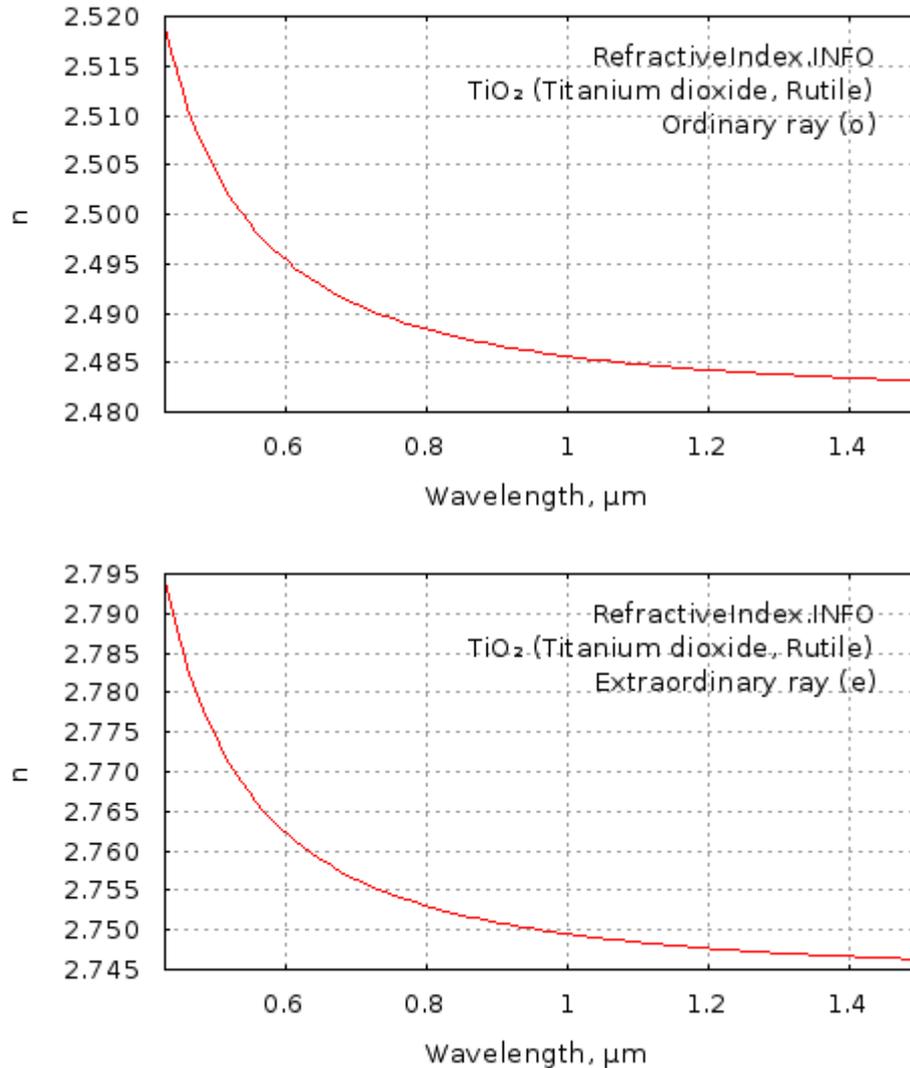


figure I-4 : Dispersion de la partie réelle de l'indice de réfraction du dioxyde de titane rutile [18].

Le coefficient d'extinction k est lié au coefficient d'absorption du matériau α par la relation $\alpha = 4\pi k / \lambda$ et sa détermination fait ainsi apparaître les zones de transparence et d'atténuation du rayonnement, caractéristiques du matériau.

Les valeurs d'indice de réfraction dépendent de la nature du matériau mais également de la méthode d'élaboration. Le tableau I-4 (extrait d'un article de revue de L. Martinu et al [19]) donne les valeurs d'indice de réfraction (@ 550 nm) de divers matériaux en couches minces déposés par PECVD et par PVD et utilisés pour des applications optiques.

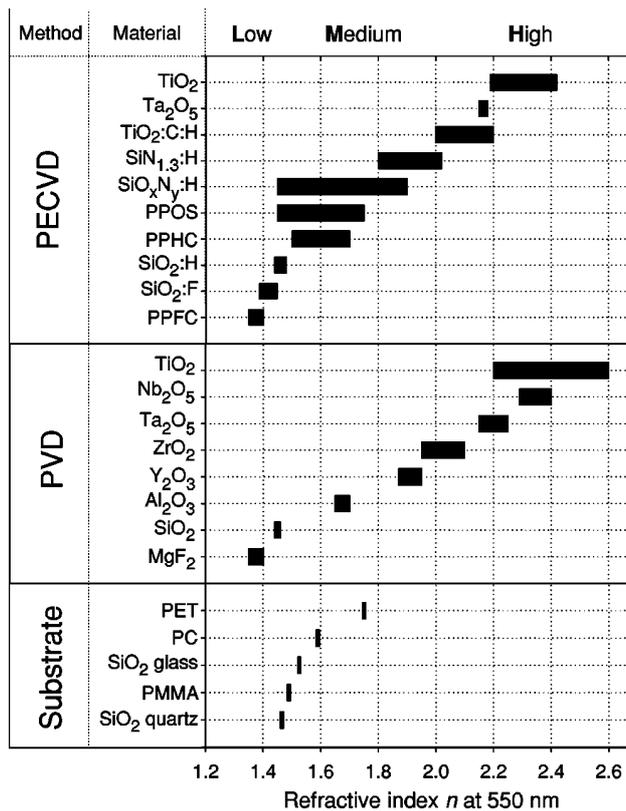


tableau I-4 : Indice de réfraction (n @ 550nm) de différents matériaux pour l'optique synthétisés par PECVD et PVD [19].

Ce tableau montre que le dioxyde de titane est un matériau à haut potentiel avec un indice de réfraction particulièrement élevé. Il apparaît de plus que les films de TiO₂ déposés par PVD ont un indice de réfraction (compris entre 2,2 et 2,6) plus élevé que les films déposés par PECVD (indice compris entre 2,2 et 2,4). Cependant, le dépôt par PECVD permet également d'obtenir des films de TiOCH, d'indice compris entre 2,0 et 2,2 ce qui permet en jouant sur le procédé de dépôt et les conditions de dépôt d'obtenir des films de TiO₂ sur une large plage d'indice (entre 2,0 et 2,6). Le procédé PECVD est un procédé plus complexe qui présente un très large panel de conditions de dépôt possibles, ce qui permet a priori d'obtenir des matériaux de composition, structure, morphologie très variées, soit in fine des matériaux avec un très large éventail de propriétés.

Nous présentons par la suite, les valeurs d'indice de réfraction des films de TiO₂ déposés par procédés sol-gel, PECVD et PVD. Dans chaque cas, nous rappelons les conditions de synthèse et les propriétés remarquables des films déposés. Les valeurs du coefficient d'extinction, lorsque déterminées, sont indiquées dans la colonne "indice de réfraction". Il est

à noter que les valeurs d'indice de réfraction sont données à des longueurs d'ondes différentes selon les auteurs. Cependant, comme ces longueurs d'ondes sont comprises entre 460 et 633 nm (550 ou 633 nm, le plus souvent) plage sur laquelle la variation d'indice (n) est typiquement limitée à 0,04, ces données sont donc dans l'ensemble comparables.

Films de TiO₂ déposés par voie sol-gel

Le tableau I-5 récapitule quelques résultats issus de la littérature relatifs aux films de TiO₂ préparés par la méthode sol-gel.

méthode de dépôt	Conditions de dépôt	Propriétés générales	indice de réfraction	Réf
sol-gel - TIPT (spin-coating)	recuit : 250, 400 et 500°C	amorphe (250°C) anatase (400 et 500°C)	n (@ 546,1 nm) T ↗ (250°C → 500°C) : n ↗ 1,85 → 1,89 (densification/cristallisation) k=0,009	Verma et al [20]
sol-gel - TIPT (dip-coating)	recuit : 300 → 1100°C	amorphe (300°C) anatase (400-900°C) anatase+rutile (1000°C) rutile (1100°C) T ↗ : Φcristallites ↗ porosité ↘	n (@ 550 nm) T ↗ (400 → 900°C) : n ↗ (2 → 2,35)	Kim et al [21]
sol-gel - (C ₄ H ₉ O) ₄ Ti (dip-coating)	recuit : 300 → 450°C	anatase/brookite/rutile (selon T et nombre de couches)	n (@ 632,8 nm) 1,82 → 2,44 (selon T et nombre de couches)	Meckiakh et al [22]
sol-gel - TIPT (dip-coating)	recuit : 500°C implantation Xe ⁺ + recuit à 200°C s/O ₂	anatase	n (@ 632,8 nm) 2,17-2,19 avant implantation : 2,3-2,31 après implantation : 2,38 (implantation + recuit à 200°C)	Chassagnon et al [23]

tableau I-5 : Indices de réfraction des films obtenus par voie sol-gel.

Les films synthétisés par voie sol-gel nécessitent des traitements thermiques post-dépôt (recuit), à une température de l'ordre de 400°C pour obtenir la phase anatase et de l'ordre de 1000°C pour obtenir la phase rutile. Les valeurs d'indice de réfraction des couches minces déposées par voie sol-gel, après recuit, varient entre 1,82 et 2,44.

Films déposés par CVD et PECVD

Le tableau I-6 rassemble les valeurs d'indice de réfraction des films de TiO₂ déposés par les techniques CVD et PECVD publiées dans la littérature.

Méthode de dépôt et mélange gazeux	Conditions de dépôt	Propriétés générales	Indice de réfraction	Réf
PECVD (MW-ECR) TIPT/O ₂	P : 75 W p : 1 mTorr T _S : 100°C	O/Ti > 2	n @ 500 nm 2,38 → 2,1 (p _{TIPT} ↗ de 0,1 à 0,25 mTorr)	Martinet et al [24]
PECVD (MW) TIPT+He/O ₂ +H ₂	P : 500 W p : 100 mTorr T _S : 100 → 300°C	impuretés : OH T _S ↗ : ⇒ [OH] ↘ FWHM (Ti-O @ 450 cm ⁻¹) ↘ C (%at) : 4-5	n (@ 632,8 nm n : 1,9-2,35 (T _S : 100 → 300°C)	Nakamura et al [25]
PECVD (MW) O ₂ +TIPT/O ₂	P : 400 W p : 4 mTorr T _S : 25 → 250°C	amorphe (T _S < 230°C) anatase (T _S : 250°C) structure colonnaire (de 25 à 250 °C) (T _S ↗ ⇒ colonnes serrées)	n @ 550 nm 2,1 → 2,2 (T _S : 25 → 250°C)	Borras et al [26]
PECVD (MW) Ar+O ₂ (10 et 20 % O ₂) +TIPT/O ₂	P : 400 W p : 4 mTorr T _S : 25 → 250°C	25°C : amorphe, homogène 200°C : amorphe, globular type 230°C : amorphe, rock type 250°C : anatase, colonnaire T _S ↗ ⇒ RMS ↗	n @ 550 nm 1,9/2,0 → 2,3/2,4 (T _S : 25 → 250°C)	Borras et al [26]
PECVD (MW - ECR) O ₂ +TIPT/O ₂	P : 400 W P _{ECR} : 0,4 mTorr T _S : 25 → 250°C	morphologie : 25°C : amorphe, homogène 130°C : amorphe colonnaire 250°C : anatase, colonnaire T _S ↗ ⇒ RMS ↗	n @ 550 nm 2,1 → 2,35 (T _S : 25 → 250°C)	Borras et al [26]
RF PECVD (multi jets) TIPT+He/O ₂ +Ar	P : 1000 W p : 150 mTorr T _S : 70°C Recuit : 30 min à 400 ou 800°C sous O ₂ +N ₂	impuretés : OH T _{recuit} ↗ : [OH] ↘ et O/Ti ↘ (2,26 → 2,06) amorphe (sans recuit) anatase (recuit à 400 et 800°C)	n @ 460 nm 1,79 (sans recuit) 1,83 (400°C) 1,91 (800°C)	Nakamura et al [27]
PECVD RF-CCP TIPT + Ar ou N ₂ / N ₂ , O ₂ ou Ar	P : 100-500 W p : 450 mTorr T _S : 120 → 250°C	amorphe	n 1,8-2,1	Battiston et al [28]
PECVD RF-ICP TIPT/O ₂ +Ar	-	amorphe	n (@ 550 nm) 1,77 → 2,047 en diluant le TIPT k < 1.10 ⁻³	Song et al [29]
RF PECVD et LPCVD TIPT (+N ₂) / O ₂	T _S : 160 → 420°C LPCVD : TTIP/O ₂ (1 Torr)	amorphe (PECVD-200°C)	n (@ 632,8 nm) effet épaisseur à 350°C :	Ahn et al [5]

	PECVD : TIPT+N ₂ /O ₂ P : 20 W	anatase (PECVD et LPCVD-280 et 350°C)	LPCVD (100-550 nm) 2,1-2,6 PECVD (170-570 nm) 2,2-2,47	
PECVD RF-CCP TIPT+He/O ₂ ou Ar	He : 3 sccm Ar : 5sccm O ₂ : variable TIPT : 2 -2 5 mTorr V _{polarisation} : -200 V → +200 V	↘ C (en plasma O ₂) amorphe	n (@ 550 nm) plasma O ₂ : 1,56-1,74 plasma Ar : 1,58-1,84 (Pas d'évolution claire définie en fonction de V _{polarisation})	Da Cruz et al [30]
PECVD RF-CCP TiCl ₄ /O ₂	p : 20 mTorr T _s : 75°C V _{polarisation} :- 450 V	amorphe	n (@ 550 nm) 2,3	Amassian et al [31]
PECVD RF-CCP TiCl ₄ +Ar/O ₂	P : 20 → 300W p : ~ 0,6 Torr	-	n (@ 550 nm) P _{RF} ↗ : 1,71 → 2,34 k atteint 6,99.10 ⁻⁵	Szymanowski et al [32]
PECVD RF-CCP TiCl ₄ +Ar/O ₂	P : 100 → 300W O ₂ :Ar=20 :1	P ↗ : O/Ti ↗ (1,3 → 2,05) amorphe RMS ↗ (4,6 → 11,6 nm)	n (@ 550 nm) P _{RF} ↗ : 2,09 → 2,39 (k ↘ de 3,82.10 ⁻⁵ à 1,99.10 ⁻⁶)	Sobczyk-Guzenda et al [33]
PECVD (MW-ECR) TiCl ₄ /O ₂	P : 400 W T _s <65°C p : 10 mTorr potentiel du substrat : a / flottant b/ -41 V recuit : 600°C sous N ₂ / 30 min	a/ amorphe, d=3.2 b/ anatase après recuit : a/ amorphe+anatase d=3.62 b/ anatase+rutile d=3.85	n (@ 632,8 nm) a/ 2,25 b/ 2,3 après recuit : a/ 2,3 b/ 2,48	Busani et al [34]

P : puissance, p: pression, T_s : température du substrat, RF-CCP: décharge RF à couplage capacitif, RF-ICP: décharge RF à couplage inductif, MW: micro-onde, ECR: Résonance cyclotronique électronique

tableau I-6 : Indices de réfraction des films obtenus par PECVD.

Les valeurs d'indice de réfraction n (460 - 633 nm) varient sur une large plage, de 1,56 à 2,48 (plage plus large que celle rapportée par L. Martinu et présentée dans le tableau I-4 : article qui repose sur des travaux antérieurs à l'an 2000) selon la technique et les paramètres de dépôt tels que : la pression, la composition du mélange gazeux, la puissance appliquée, la température et la tension de polarisation du substrat. Elles dépendent également le plus souvent du traitement post-dépôt par recuit.

En se référant au tableau I-6, nous pouvons dégager certaines tendances liées directement aux paramètres du procédé. On peut augmenter la valeur de l'indice de réfraction:

- en augmentant la température du substrat (T_S) durant le dépôt [25, 26],
- en augmentant la température du recuit (T_{recuit}) post-dépôt [27, 34].
- en diluant le précurseur dans le mélange gazeux [24, 29],
- en augmentant la puissance appliquée au plasma (P_{RF}) [32, 33, 35],
- en augmentant l'énergie des ions, i.e la tension de polarisation du porte substrat (V_{polar}) [34].

L'augmentation de l'indice de réfraction est généralement associée à une densification de la couche mince. Les variations d'indice (contrôlées par les paramètres du procédé) sont directement liées aux propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques des couches minces.

- L'augmentation de la température du substrat (T_S) [25, 26] permet tout d'abord, de réduire le taux d'impuretés OH incorporées dans la couche mince. Elle favorise aussi une cristallisation partielle de l'oxyde dans la phase anatase ; cette dernière ayant une densité et un indice de réfraction plus élevés que ceux de la phase amorphe, cela se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction global de la couche mince. La morphologie des couches minces est également liée à la température du substrat. Borrás et al [26] ont par exemple montré que les structures colonnaires étaient plus denses (colonnes plus serrées observées par MEB) en augmentant T_S .
- Comme pour la température du substrat lors du dépôt, l'augmentation de la température de recuit post-dépôt permet de réduire le taux d'impuretés présentes dans les couches et favorise une cristallisation dans la phase anatase et/ou rutile [27, 34].

- L'augmentation de la puissance fournie au plasma conduit également à une augmentation de l'indice de réfraction des films "amorphes". Dans ce cas, même si les propriétés des films (notamment leur densité) ne sont pas présentés dans les études précédemment citées [32, 33, 35], les auteurs associent cette augmentation d'indice à une simple densification des couches minces, d'un point de vue morphologique, vu leur caractère amorphe révélé par les études structurales. Il est cependant possible que le nombre de cristallites d'anatase qui se forment dans cette matrice amorphe augmente pour des puissances plus élevées, ce qui pourrait participer à l'augmentation de l'indice.
- Le contrôle de la dilution du précurseur TIPT [24, 29] dans le mélange gazeux permet de contrôler la valeur de l'indice de réfraction, probablement suite à la modification de la composition chimique des films. En effet, il est probable que le taux de carbone dans les films diminue lorsque la proportion de TIPT dans le mélange O₂/TIPT est réduite. De plus, la fragmentation des molécules de TIPT pourrait s'effectuer de façon plus efficace.
- Il existe très peu d'études sur l'effet de la tension de polarisation appliquée au porte substrat pour la synthèse du dioxyde de titane. L'étude de Busani et al [34] effectuée en plasma de O₂/TiCl₄ présentée dans le tableau I-6 montre qu'il est possible d'obtenir la phase anatase par un bombardement ionique durant la croissance du film, sans chauffage du substrat (T<65°C).

Enfin, Ahn et al [5] ont comparé les films déposés à 350°C par LPCVD et par Remote PECVD (dépôt en post-décharge, noté RPECVD). Ils ont montré que ces films présentaient tous deux un diagramme DRX caractéristique de l'anatase et que la vitesse de dépôt par RPECVD était 3 fois supérieure à celle obtenue en LPCVD. Cependant, les valeurs d'indice de réfraction des films déposés par LPCVD (jusqu'à 2,6) sont supérieures à celles des films déposés par RPECVD (jusqu'à 2,46) indiquant une densité supérieure et une meilleure cristallinité par la technique LPCVD [5]. Ceci pourrait s'expliquer par l'énergie relativement faible des espèces bombardant le film lors de sa croissance en RPECVD.

Films déposés par PVD

Un résumé similaire est présenté sur le tableau I-7 pour des films obtenus par voie physique.

Méthode de dépôt	Conditions de dépôt	Propriétés générales	Indice de réfraction	Réf
EVAPORATION				
cible TiO ₂ (bombardement électronique) assistance par bombardement ionique du substrat	p : 0,1 mTorr (90% O ₂ et 10% Ar) E _C (ions) : 150 et 300 eV différents substrats à 150 et 250 °C	amorphe+anatase amorphe+rutile densité : 3,45-4,15	n (@ 450 nm) entre 2,36 et 2,8 ↗ avec bombardement ionique	Leprince- Wang et al [15]
cible TiO ₂ (bombardement électronique)	p O ₂ : 0,05 mTorr T _S : 200°C Recuit à 600°C sous air/1h α (inclinaison du substrat) : 0 → 75°	anatase α ↗ : anatase ↘ rugosité ↗ (0,55 → 0,98) porosité ↗	n (@ 550 nm) α ↗ ⇔ n ↘ (2,31 → 1,51)	Pyun et al [12]
PULVERISATION MAGNETRON				
magnétron RF cible TiO ₂	P : 160 W p Ar (de 0,75 à 7,5 mTorr) O ₂ (0,1 à 0,7 sccm) T _S : T _{amb} → 600°C	anatase épitaxié/polycristallin (sur SrTiO ₃ /Si) (Ar : 1,87 mTorr, 0,1 sccm O ₂ à 325 °C) rutile épitaxié/polycristallin (sur saphir/Si) (Ar : 0,75 mTorr à 600 °C) anatase+rutile (Ar : 0,75 mTorr à 325°C)	n (@ 500 nm) p ↘ et T _S ↗ ⇔ n ↗ anatase (1,87 mTorr / 325°C) n(epi) : 2,637 / n(poly) : 2,657 rutile (0,75 mTorr / 600°C) n(epi) : 2,843 / n(poly) : 2,849	Tanemura, Miao et al [36, 37]
magnétron DC réactive cible Ti	p Ar+O ₂ : 1,5 → 15 mTorr	anatase (p < 8,25 mTorr) amorphe (p = 15 mTorr) p ↗ ⇔ rugosité ↘ (5,99 → 2,14 nm)	n (@ 550 nm) p ↘ ⇔ n ↗ p = 1,5 mTorr n = 2,5 et k = 0,004 p = 15 mTorr n = 2,1 et k = 0,001	Meng et al [38]
magnétron DC réactive cible Ti	P : 240W (12,2 W.cm ⁻²) p : 7 mTorr T _S : 330°C	anatase (20, 48 et 112 nm)	n _{moyen} (entre 500 et 2500 nm) épaisseur ↗ (20 → 130 nm) : n ↗ (2,08 → 2,27) porosité ↘ (16 → 7%) calculée à partir de n	Waita et al [39]
magnétron RF réactive cible Ti	P = 1000W (3,1 W.cm ⁻²) p : 10 mTorr Ar (30 sccm) O ₂ (5sccm)	P _{polarisation} : 0 – 600 W V _{polar} : 0 → - 150V	n (@ 550 nm) P _{polarisation} : 0 – 600 W n ↗ (2,36 → 2,48)	Martin et al [40]

magnétron DC réactive cible Ti (+ dopage au Cr et Al)	p Ar+O ₂ : 4,5 mTorr T _s : 200°C	Anatase	n (@ 500 nm) 2,5-2,6	Viseu et al [41]
magnétron réactive pulsée cible Ti (modes : Unipolar, Bipolar et packet *)	P : 10 kW (18,2 W.cm ⁻²) p : 2,25 mTorr	amorphe (unipolar) rutile (bipolar et packet)	n (@ 550 nm) 2,5 (unipolar) 2,67 (packet) 2,75 (bipolar)	Frach et al [42]
magnétron réactive pulsée à haute puissance (HPPMS) cible Ti	p Ar+O ₂ : 3,75 → 22,5 mTorr substrat parallèle à la cible t _{on} = 50 μs, f = 0,5 kHz	Anatase + rutile p ∇ : proportion d'anatase ∇ densité ↗ (3,95 → 4,2) rugosité ∇ (3,9 → 1,4 nm)	n (@ 550 nm) p ∇ ⇒ n ↗ (2,39 → 2,73) k < 0,01 (E _{photon} < 3,1 eV)	Alami et al [43]

* unipolar : impulsions de même polarité, bipolar : impulsions de polarités inverses, packet : bipolar avec plusieurs impulsions de même polarité.

tableau I-7 : Indices de réfraction des films obtenus par PVD.

Comme précédemment mentionné, les films de dioxyde de titane peuvent être obtenus à partir d'une cible métallique de titane ou d'une cible de TiO_2 . Les films déposés par PVD peuvent être cristallisés ou amorphes selon les conditions de dépôt [38, 42]. Comme pour les films élaborés par PECVD, les films obtenus par PVD montrent une forte dépendance de la valeur d'indice de réfraction (1,51-2,849) avec les conditions de synthèse et les propriétés des films [12].

De l'analyse de la littérature, les paramètres principaux du procédé de pulvérisation permettant de contrôler la valeur d'indice de réfraction sont la température du substrat, la pression et la distance cible-substrat ou l'inclinaison du substrat. La valeur d'indice augmente en augmentant la température du substrat et/ou en diminuant la pression durant la synthèse. En diminuant la pression dans l'enceinte de dépôt ou la distance cible-substrat, la structure des films obtenus a tendance à évoluer dans le sens : amorphe \rightarrow anatase \rightarrow rutile, avec $n_{\text{rutile}} > n_{\text{anatase}} > n_{\text{amorphe}}$. D'un point de vue morphologique, les dépôts à basse pression (ou à faible distance cible-substrat) sont plus denses car les espèces pulvérisées subissent peu de collisions durant leur transport et arrivent sur le substrat avec une énergie plus élevée. Au contraire, on peut augmenter la porosité du dépôt en augmentant la pression et la distance cible-substrat et en inclinant le substrat.

Sur la base de ces travaux, il apparaît que les paramètres du procédé de pulvérisation permettant de contrôler la valeur d'indice de réfraction sont moins nombreux que dans le cas du procédé PECVD présenté précédemment. Cependant, il est possible de modifier la composition du mélange gazeux, la puissance appliquée à la cible ainsi que l'énergie des ions en appliquant une tension de polarisation au porte substrat.

Dans le cas de la synthèse par évaporation par faisceau d'électrons assistée par bombardement ionique du substrat, l'énergie des ions est un paramètre clé pour le contrôle des propriétés des films [15]. La valeur de l'indice de réfraction à 450 nm varie entre 2,36 et 2,8 selon l'énergie et le flux des ions, le type et la température du substrat employés. E_d est l'énergie moyenne fournie par molécule incidente, elle est définie comme suit : $E_d = E_c (\phi_i / \phi_{at})$ avec E_c l'énergie cinétique de l'ion, ϕ_i le flux d'ions incidents, ϕ_{at} le flux d'atomes ou molécules [44]. La structure et la densité peuvent être contrôlées aisément par l'énergie cinétique et le flux des ions mais lorsque l'énergie fournie au film durant la croissance atteint des valeurs élevées (380 eV), le film devient inhomogène présentant un gradient d'indice.

Rico et al ont étudié et comparé les propriétés photo-actives des films de dioxyde de titane déposés par évaporation par faisceau d'électrons (assistée ou non par bombardement ionique) et par PECVD [17]. Les propriétés optiques des films sont étroitement liées à leur structure et leur morphologie. L'indice de réfraction le plus élevé est obtenu pour le film déposé par évaporation avec assistance ionique. Par ailleurs, la valeur d'indice de réfraction décroît fortement lorsque le substrat est disposé de manière oblique par rapport à la source d'évaporation ; les films obtenus présentent alors des porosités élevées [12, 17].

4.1 Applications aux guides d'onde

Les couches minces utilisées pour des dispositifs optiques, tels que des guides d'onde ou des filtres optiques, doivent répondre à un certain nombre de critères. L'indice de réfraction et la plage de transparence sont les paramètres clés pour la réalisation de telles structures.

Dans un article de revue sur les dépôts de couches minces par procédés plasma pour l'optique, Martinu et al [19] citent des critères qu'il faut respecter lors de la sélection de matériaux pour l'optique et de leur mise en forme :

- la technique doit permettre un bon contrôle et une bonne reproductibilité de l'indice. La précision sur la partie réelle de l'indice de réfraction doit être de 10^{-2} pour les filtres et 10^{-3} pour les guides d'onde. Dans le cas des filtres transparents, les valeurs de k requises sont inférieures ou égales à 10^{-4} et les pertes optiques dans les guides d'onde doivent être inférieures à 1 dB/cm,
- il est généralement préférable que les matériaux soient isotropes et non biréfringents pour réduire les pertes de diffusion,
- les matériaux doivent présenter une bonne adhérence, une bonne résistance aux rayures et à la corrosion. Les contraintes au niveau des couches minces ne doivent pas excéder 500 MPa (en compression),
- les dépôts doivent être reproductibles avec une bonne uniformité en épaisseur (<1% pour les applications "haute précision"). Les vitesses de dépôt doivent être raisonnables (~1 nm/s).

Nous présentons ci-après quelques études relatives à la réalisation de guides d'onde optiques en TiO_2 obtenus par voie sol-gel (la plus couramment utilisée) et par procédé plasma.

Les guides d'onde doivent confiner l'onde optique dans le cœur de la structure guidée avec un minimum de pertes. La propagation du signal lumineux est assurée par un contraste d'indices (la partie réelle de \tilde{n}) au sein du guide. Pour assurer le confinement de la lumière, le cœur du guide doit être constitué d'un matériau avec un indice optique plus élevé que celui de la gaine.

Les pertes d'un guide d'onde par unité de longueur sont caractérisées par α , tel que :

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \text{ (loi de Beer-Lambert)}$$

I_0 est l'intensité du signal incident et I l'intensité du signal transmis après avoir parcouru une distance L dans le matériau.

Le coefficient d'extinction k (la partie imaginaire de \tilde{n}) doit être faible, il est relié à la perte de propagation α par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

$$\text{et } \alpha = \frac{23}{L} \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \text{ (dB/cm) avec } L(\text{cm})$$

Les structures guidées passives réalisées avec un cœur en TiO_2 ont été assez peu étudiées jusqu'à maintenant. Nous décrivons ci-après les quelques études publiées dans la littérature.

Au début des années 90, Foster et al [9] ont étudié les propriétés de guidage optique de couches minces de TiO_2 de structure rutile épitaxiées sur du saphir par la technique MOCVD à 800°C (Metal Organic Chemical Vapour Deposition). Ils mesurent des indices ordinaire et extraordinaire de 2,57 et 2,934, valeurs très proches de celles de monocristaux de rutile. Chassagnon et al [23] ont réalisé des guides d'onde plan par voie sol-gel : les films de TiO_2 déposés sur pyrex sont de structure anatase, la taille des cristaux est d'environ 300 nm, soit la moitié de la longueur d'onde du laser He-Ne et les structures testées ne propagent pas la lumière. Après irradiation par des ions Xe^+ (implantation), les films sont plus denses, la valeur de l'indice de réfraction atteint 2,3 (à 632,8 nm) et la taille des cristaux d'anatase est de 10 nm, nettement inférieure à la longueur d'onde du laser. Après un traitement thermique à 200°C (sous flux d'oxygène durant 90 min), l'indice de réfraction atteint 2,38 et la propagation de la lumière est obtenue avec un coefficient d'atténuation de 6 dB/cm (à 632,8 nm).

Nous pouvons également citer une étude récente de Mechiakh et al [22] sur des guides plans de TiO_2/ITO (indium doped tin oxyde) obtenus par voie sol-gel et présentant des pertes de propagation de 2 dB/cm (@ 632,8 nm), l'indice de réfraction des films TiO_2 vaut 2,06.

Enfin, A. Bahtat et al ont préparé des guides d'onde plan en TiO₂ dopé à l'erbium sur pyrex, également par sol-gel. Les couches de TiO₂ sont un mélange de phases amorphe et anatase avec un indice de réfraction de 2,12 ; les pertes de propagation sont dans ce cas inférieures à 1 dB/cm [45].

A notre connaissance, il existe très peu d'études relatives à la réalisation de guide d'onde par procédé plasma. On note une seule étude très récente [46] dédiée à la réalisation de guide d'onde ruban avec une couche de TiO₂ obtenue par pulvérisation magnétron et qui présente des pertes de 9,7 dB/cm. A notre connaissance, il n'existe pas d'études sur les films de dioxyde de titane par procédés PECVD pour l'optique guidée. Ceci pourrait s'expliquer par la croissance colonnaire typique des films minces de TiO₂. En effet, ce type de morphologie qui conduit à une diffusion de la lumière constitue un frein pour la réalisation de guides d'onde. Cependant, l'étude de Borrás et al [26] sur les propriétés de couches minces de dioxyde de titane déposées par PECVD en plasma microonde créé à la résonance cyclotronique électronique (ECR) montre qu'en modifiant la composition du mélange gazeux et les paramètres de fonctionnement du plasma ECR, il est possible d'obtenir un matériau homogène (non colonnaire). Les conditions correspondantes sont présentées dans le tableau I-8. Il semble donc possible de faire croître par PECVD des couches minces de dioxyde de titane homogènes en maîtrisant les paramètres du procédé.

Type de dépôt/mélange gazeux	Pression (mTorr) (P : 400 W T _s : 25 → 250°C)	Propriétés générales	Morphologie	n (@ 550 nm)
PECVD (MW) O ₂ +TIPT/O ₂	p : 4 mTorr		croissance colonnaire (T _s ↗ ⇒ colonnes serrées) T _s ↗ ⇒ RMS ↗	T _s ↗ : 2,1, → 2,2
PECVD (MW) O ₂ +TIPT/Ar+O ₂ (10 et 20 % O ₂)	p : 4 mTorr	C (%at) : 4-5 amorphe (T _s < 230°C) anatase (T _s : 250°C)	25°C : homogène 200°C : globular type 230°C : rock type 250°C : colonnaire T _s ↗ ⇒ RMS ↗	T _s ↗ : 1,9/2,0 → 2,3/2,4
PECVD (MW, ECR) O ₂ +TIPT/O ₂	p : 0,4 mTorr		T _s ↗ ⇒ apparition de colonnes T _s ↗ ⇒ RMS ↗	T _s ↗ : 2,1 → 2,35

La rugosité moyenne, RMS, à température ambiante, augmente en passant des plasmas de (Ar+O₂) à O₂ (ECR) et O₂.

tableau I-8 : Contrôle de la morphologie des couches minces de TiO₂ déposées par PECVD [26].

4.2 Applications aux revêtements anti-reflet sur cellules solaires

Les couches minces de TiO_2 sont largement utilisées en tant que couche anti-reflet pour affichage, cellules solaires, verres optiques.

Les performances des cellules solaires à base de silicium sont en effet améliorées par l'ajout d'un revêtement anti-reflet car le silicium possède un indice de réfraction élevé (3,95 à 600 nm) et réfléchit une partie de la lumière incidente au niveau de l'interface avec l'air. Une couche mince de TiO_2 (d'indice n et d'épaisseur e) peut être utilisée pour assurer cette propriété pour une longueur d'onde λ donnée en choisissant une épaisseur telle que $n \cdot e = \lambda/4$. Toutefois, dans le but d'étendre cette propriété sur la plage du rayonnement solaire, il est préférable d'utiliser un empilement de deux couches d'indice n_1 et n_2 satisfaisant les équations [47] :

$$n_1^3 = n_0^2 \cdot n_s \quad \text{et} \quad n_2^3 = n_0 \cdot n_s^2$$

où n_0 est l'indice de réfraction de l'air ambiant et n_s l'indice de réfraction du substrat.

De plus, l'épaisseur de chaque film doit satisfaire la relation suivante $n \cdot e = \lambda/4$ pour limiter la réflexion de la lumière pénétrant dans le dispositif par rapport à un échantillon de silicium n'ayant pas subi de traitement. Les indices de réfraction ainsi calculés pour une longueur d'onde de 600 nm sont $n_1=1,58$ et $n_2=2,5$. Ils peuvent être obtenus avec des matériaux tels que SiO_2 et TiO_2 . La figure I-5 montre l'importante réduction de la réflectance obtenue en revêtant le silicium par une couche anti-reflet $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ obtenue par PECVD avec un plasma microonde ECR et des précurseurs de TIPT et TEOS [24]. Les épaisseurs des couches minces de TiO_2 et SiO_2 sont respectivement de 72 et 107 nm pour minimiser la réflectance autour de 700 nm.

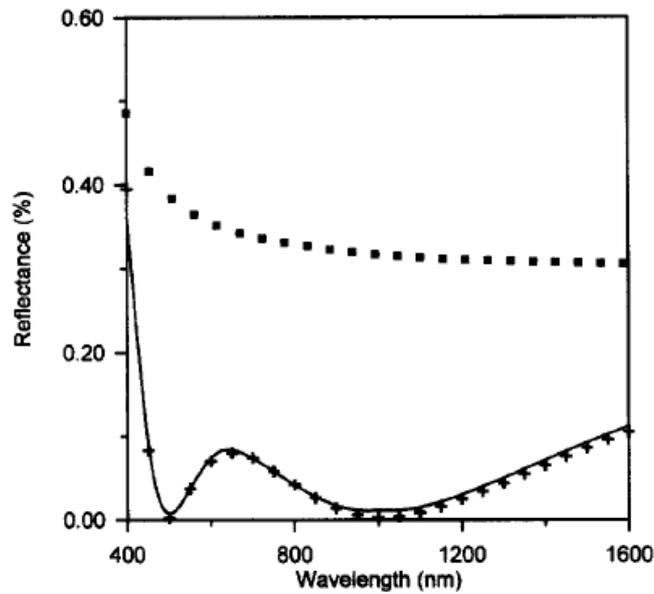


figure I-5 : Evolution de la réflectance en fonction de la longueur d'onde pour un substrat de silicium nu (carré) et un revêtement anti-reflet TiO₂/SiO₂ (croix) [24].

Dans un autre type de cellules solaires verre/SnO₂:F/a-Si(p-i-n)/Al [48], l'emploi d'une couche mince de TiO₂ entre SnO₂ et Si permet de réduire la réflexion au niveau de l'interface SnO₂/Si. De plus, elle permet d'éviter que la couche de SnO₂ soit exposée au plasma de H₂/SiH₄ durant la synthèse du silicium amorphe. L'évolution de la réflectance en fonction de la longueur d'onde pour des dispositifs avec et sans couche de TiO₂ est présentée sur la figure I-6.

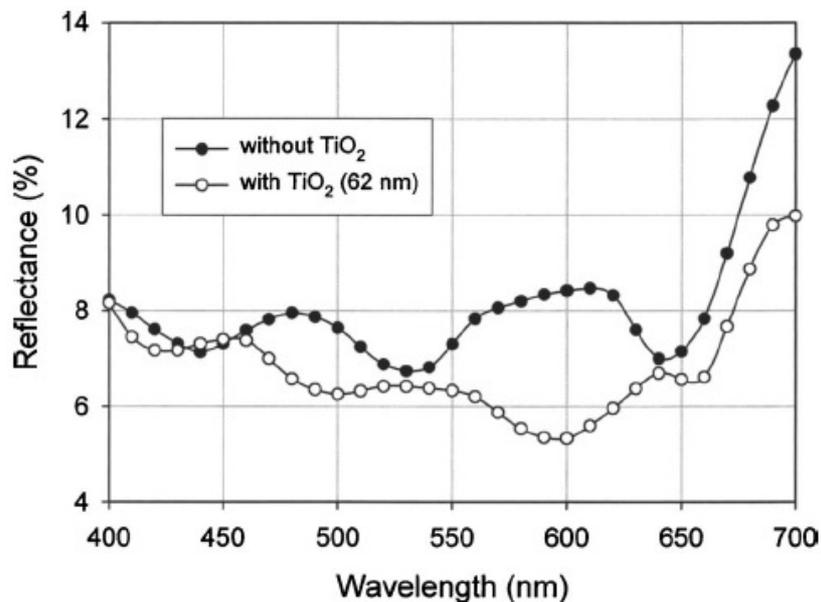


figure I-6 : Mesures de réflectance sur des cellules solaires verre/SnO₂/TiO₂:Nb/a-Si(p-i-n)/Al et verre/SnO₂/ a-Si(p-i-n)/Al [48].

Nous observons sur la figure I-6 que la cellule solaire qui comprend une couche de TiO_2 (déposée par pulvérisation cathodique) de 62 nm d'épaisseur permet de réduire la réflexion de la lumière sur la face avant de la couche active de a-Si ; la valeur d'indice de réfraction du TiO_2 (2,3-2,55) est comprise entre celle du SnO_2 (1,8) et celle du silicium amorphe (3,5). Dans cette étude, le dioxyde de titane est dopé Nb afin de limiter la résistivité à $2.10^4 \Omega.\text{cm}$ et éviter une résistance série élevée de la cellule. Une attention particulière doit en revanche être accordée au dopage et à l'épaisseur du film car des couches trop conductrices deviennent absorbantes et il faut donc déterminer un dopage optimal permettant d'allier une conductivité satisfaisante à une transparence élevée du film de TiO_2 .

Il existe un autre système anti-reflet à trois couches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2$ obtenu grâce à la méthode sol-gel [49], la composition de la couche intermédiaire de l'empilement pourrait être contrôlée par la technique PECVD.

5 Propriétés photocatalytiques et photovoltaïques

Hormis les propriétés optiques du dioxyde de titane, ce dernier a été étudié en tant que semiconducteur (type n) depuis la découverte par Fujishima et al de la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène sous irradiation UV [50]. La réaction intervient lorsque les photons ont une énergie supérieure ou égale au gap du TiO_2 qui est de 3 eV (413 nm) sous sa forme rutile et de 3,2 eV (387 nm) sous sa forme anatase [3]. Les électrons de la bande de valence sont ainsi excités et passent vers la bande de conduction. Il en résulte la création de porteurs de charge sous forme de photoélectrons (e^-) au niveau de la bande de conduction et de trous (h^+) dans la bande de valence. Dans le TiO_2 , les niveaux d'énergie du haut de la bande de valence sont principalement constitués des orbitales 2p des atomes d'oxygène, le bas de la bande de conduction est formé d'orbitales 3d des atomes de titane.

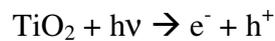
Les propriétés photo-induites du dioxyde de titane sont ainsi étudiées pour de multiples applications dont les principales sont détaillées ci-après.

5.1 Activité photocatalytique et super-hydrophilie

Le TiO_2 n'est pas le seul oxyde métallique à présenter des propriétés photocatalytiques. Les oxydes CuO , ZnO , ZrO_2 en présentent également [51, 52]. Mais c'est certainement TiO_2 qui a fait l'objet du plus grand nombre de travaux du fait de l'ensemble de

propriétés intéressantes qu'il possède. Il présente notamment les avantages d'être biologiquement inerte, de résister à la corrosion, d'avoir un gap suffisamment élevé pour absorber l'UV. Son gap peut être augmenté (3,3-3,4 eV), afin qu'une partie du spectre solaire soit aussi absorbée, dans le cas des films de TiO₂ faiblement cristallisés ou nanostructurés [53, 54] ou encore en le dopant à l'azote [55-58]. L'oxyde de zinc (ZnO) a un gap proche de celui du TiO₂ et semble tout aussi intéressant, mais il a l'inconvénient de ne pas résister aux solutions acides. D'autres semiconducteurs ont été testés tel que le sulfure de cadmium CdS, qui a l'avantage d'absorber sur une plage plus importante du spectre solaire mais il a l'inconvénient de contenir du cadmium qui est toxique.

L'irradiation avec une énergie supérieure ou égale à la bande interdite du semi-conducteur permet de créer des paires électron-trou selon la réaction :



Dans des matériaux conducteurs, ces porteurs de charge se recombineraient très rapidement alors que dans les semi-conducteurs, une partie des charges produites est utilisée pour le processus de photocatalyse schématisé sur la figure I-7. Les autres charges se recombinent en libérant l'énergie sous forme de chaleur ou de lumière, ou restent piégées dans le semiconducteur.

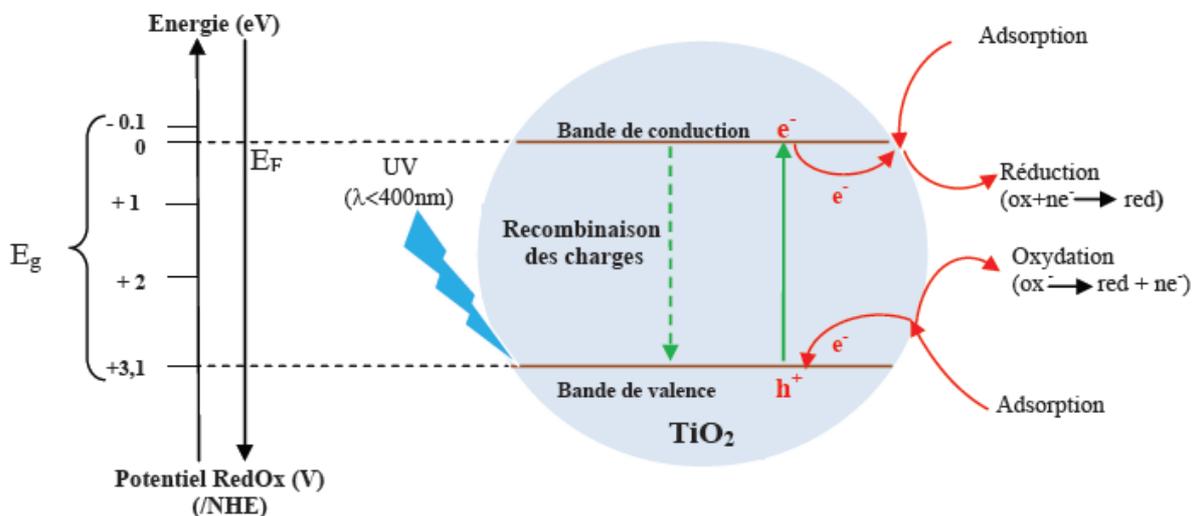


figure I-7 : Schéma du processus photocatalytique sur une particule de TiO₂ [59].

Les paires électron-trou excitées diffusent vers la surface de la particule photocatalytique et réagissent avec les accepteurs ou donneurs d'électrons adsorbés en surface. Les trous ont un fort pouvoir oxydant et peuvent réagir avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles très réactifs qui peuvent ainsi décomposer des produits organiques adsorbés à la surface du catalyseur.

L'utilisation de poudres de TiO₂ en photocatalyse présente certains inconvénients, tels que la nécessité d'une étape de filtrage post-réactionnel. Son utilisation sous forme de couche mince permet d'éviter ce problème mais en contre partie la surface de contact est moindre.

Le dioxyde de titane présente également une super-hydrophilie photo-induite qui signifie un très bon mouillage, i.e. un très faible angle de contact de l'eau sous irradiation UV. Cette propriété permet d'éviter que l'eau ne se fixe sous forme de gouttes sur une surface solide et favorise donc l'étalement de la goutte [60]. Cette propriété a largement été étudiée depuis les premiers travaux de Wang et al [61]. Elle est liée à des modifications structurales en surface; les trous photogénérés réagissent avec les anions O²⁻ du réseau pour créer des lacunes d'oxygène. Ensuite, ces lacunes dissocient les molécules d'eau en produisant des groupements OH et la surface devient ainsi fonctionnalisée grâce aux groupements OH avides de l'oxygène de l'eau adsorbée. Quant aux électrons, ils ont tendance à réduire les cations Ti⁴⁺ en Ti³⁺ (figure I-8). Cette propriété a été étudiée pour des applications à des surfaces anti-buée [62].

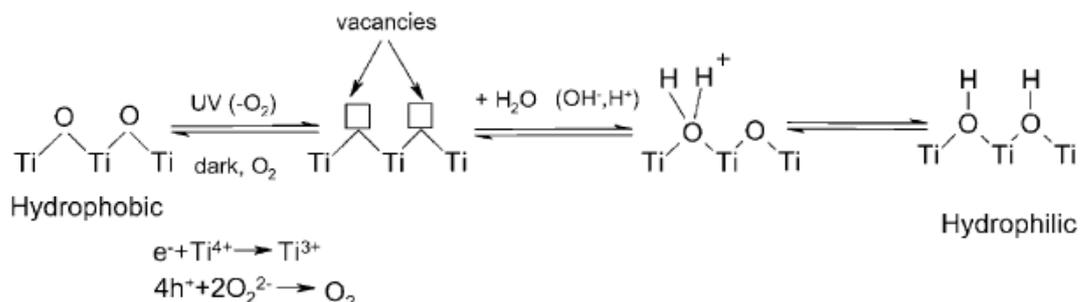


figure I-8 : Mécanisme de super-hydrophilie photo-induite [4].

Les propriétés photocatalytiques du TiO₂ sont utilisées dans une large variété de produits pour la purification d'effluents. La combinaison des propriétés de photocatalyse et de super-hydrophilicité du TiO₂ mène à des applications dites auto-nettoyantes. Les dispositifs autonettoyants ont été commercialisés dans plusieurs pays [4] et pour plusieurs catégories. Ils peuvent être installés en atmosphère extérieure ou intérieure car les rayons UV sont émis par de nombreux dispositifs d'éclairage.

Les couches TiO₂ déposées par méthode sol-gel ont largement été étudiées pour des applications photocatalytiques. Le tableau I-9 donne quelques exemples d'étude sur les propriétés photo-induites de couches minces de TiO₂ obtenues par PECVD et pulvérisation magnétron.

Méthode de dépôt	Conditions de dépôt	Propriétés générales	Propriétés de super-hydrophilie et dégradation photocatalytique	Réf
PECVD RF-CCP TIPT+O ₂ +Ar	P : 50-100 W p : 1 Torr T _S : 250-375°C Recuit : 600-900°C sous O ₂ /1h	anatase/ Φ_{grains} : 140 nm (sans recuit et 600°C) rutile/ Φ_{grains} : 350 nm (900°C)	angle de contact : θ 600°C < θ sans recuit < θ 900°C dégradation photocatalytique : à 600°C > sans recuit > 900°C	Maeda et al [63]
PECVD RF-CCP TiCl ₄ +Ar/O ₂	P : 20 → 300W p : 0,6 Torr	n (@ 550 nm) P _{RF} ↗ : 1,71 → 2,34	P _{RF} ↗ (n↗) ⇒ décomposition bactériologique ↗ (50 → 90%) hypothèse : P _{RF} ↗ ⇒ TiO ₂ stœchiométrique	Szymanowski et al [32]
PECVD RF-CCP TiCl ₄ +Ar/O ₂	P : 100 → 300W O ₂ : Ar = 20 : 1	amorphe P _{RF} ↗ : O/Ti ↗ (1,3 → 2,05) RMS ↗ (4,6 → 11,6 nm) n (@ 550 nm) ↗ (2,09 → 2,39) k ↘ (3,82.10 ⁻⁵ à 1,99.10 ⁻⁶)	P _{RF} ↗ ⇒ angle de contact ↘ (TiO ₂ stœchiométrique)	Sobczyk- Guzenda et al [33]
Pulvérisation magnétron RF d'une cible de TiO ₂	P : 200 W p : 10 mTorr %O ₂ : 0 → 70% T _S : 450°C	anatase + amorphe	%O ₂ ↗ : angle de contact ↘ dégradation photocatalytique ↗	Lin et al [64]
1/PECVD MW (O ₂ +TIPT) 2/Evaporation 3/ e-beam évaporation	1/ p : 3,8 mTorr T _S : T _{amb} , 250°C recuit : 1150°C/3h 2/ p : 0,75 mTorr T _S : T _{amb} -400°C inclinaison du substrat 3/ p : 0,75 mTorr T _S : 400°C	1/ amorphe ou anatase selon T _S et rutile (après recuit) 2/ amorphe ou anatase selon T _S , porosité augmentée en inclinant le substrat par rapport à la source d'évaporation 3/ anatase	super-hydrophilie équivalente pour les films amorphes et anatase. dégradation photocatalytique favorisée par une structure anatase et une morphologie poreuse (substrat incliné) ; celle du rutile est meilleure que celle de l'amorphe.	Rico et al [17]
PECVD ECR et sol-gel	recuit à 450°C pour les films sol-gel	sol-gel : petites cristallites d'anatase - porosité entre 10-70 % PECVD : amorphe+anatase - porosité 30%	dégradation photocatalytique meilleure pour les films sol-gel (moins de phase amorphe ou plus de groupements OH). meilleure activité pour les petites particules et pour l'orientation A(004).	Guillard et al [65]

tableau I-9 : Exemples d'études sur les propriétés photo-induites de couches minces de TiO₂ déposées par procédé plasma.

Comme pour les propriétés optiques, les propriétés photo-induites des films de TiO_2 sont contrôlées par les paramètres de synthèse tels que T_s , T_{recuit} , puissance plasma et composition du mélange gazeux. Même si nombre d'études ne relient pas les performances obtenues à la structure des films, il ressort néanmoins de la littérature que les performances en termes de décomposition photocatalytique des produits organiques et de super-hydrophilie photo-induite sont meilleures pour des films TiO_2 stœchiométriques de structure anatase et ayant une morphologie poreuse. Les films déposés par sol-gel présentent généralement des porosités plus élevées que ceux déposés par PECVD.

Maeda et al ont étudié l'influence de la morphologie et structure des films de TiO_2 obtenus par PECVD (« as deposited » avec $T_{\text{substrat}} = 350^\circ\text{C}$ et après un recuit à 600°C et 900°C) sur leurs propriétés de décomposition photocatalytique de produits organiques et de super-hydrophilie photo-induite. Les images AFM (cf. figure I-9) des surfaces des films « as deposited » et après recuit à 600°C montrent une haute densité de grains de petites tailles (140 nm), la structure est de type anatase avec une meilleure cristallinité pour le film recuit. Le film recuit à 900°C est de type rutile et présente des grains allongés de plus grande taille (350 nm) [63].

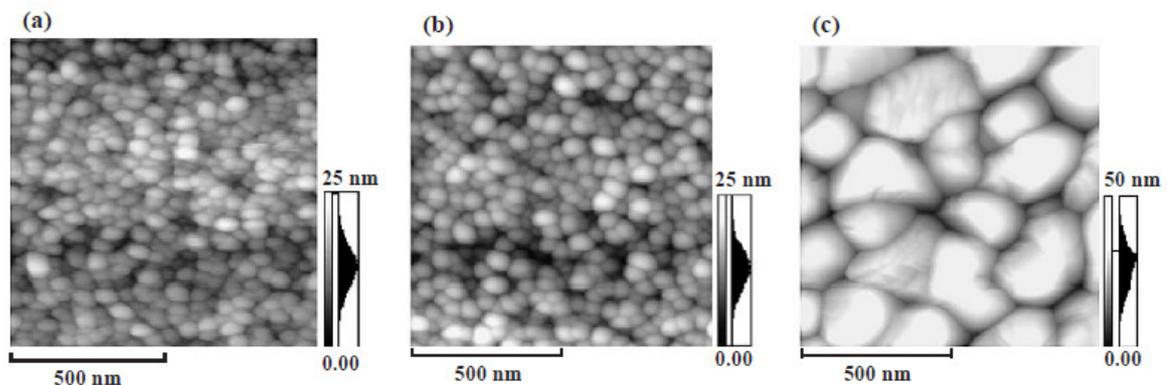


figure I-9 : Images AFM des films de TiO_2 (a) sans recuit (anatase), (b) 600°C (anatase), (c) 900°C (rutile).

Maeda et al ont montré que le film recuit à 600°C présente les meilleures propriétés photoinduites, ce qui confirme la plus grande activité photo-induite de la structure anatase [63].

5.2 Applications photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques ont pour fonction de convertir l'énergie solaire en énergie électrique. Le point commun entre les différents types de cellules est la génération de paires électron-trou sous éclaircissement. L'étape qui suit cette production de charges au sein du

matériau est leur séparation avant recombinaison, ainsi les charges peuvent être collectées via un circuit externe. Après un rapide historique sur les différentes technologies de cellules solaires et la place occupée actuellement par le photovoltaïque, nous aborderons plus en détail les potentiels des couches minces semi-conductrices de TiO_2 pour les cellules solaires (rappelons que l'utilisation des couches minces de TiO_2 en tant que couches anti-reflet dans des cellules solaires a été présentée au paragraphe 4.2).

5.2.1 Généralités et différentes classes des cellules solaires

La première cellule solaire a été conçue dans les laboratoires Bell en 1954 [66]. À base de silicium cristallin, elle avait un rendement de 6%. Depuis, le rendement des cellules solaires a nettement augmenté, puisque les meilleurs rendements sont actuellement de 25% pour une cellule et 22% pour un module commercial en silicium monocristallin [67]. Actuellement, les cellules à base de silicium monocristallin ou polycristallin représentent 85% du marché des cellules solaires. Leur principe de fonctionnement est simple, la génération des électrons et des trous se fait au niveau du silicium (semi-conducteur monogap), la zone active est formée par une jonction p-n, la séparation de charges est assurée par le champ électrique au niveau de la jonction p-n.

La technologie approche la limite de conversion d'énergie théorique de Queisser-Schockley de 32% [68] pour un semi-conducteur mono-gap sous illumination directe du soleil et en l'absence de concentrateur. Pour augmenter les rendements de collection de l'énergie solaire et diminuer les coûts de production, il faut donc imaginer de nouvelles technologies.

La seconde génération de technologie photovoltaïque est représentée par les cellules solaires "couches minces". Elle présente l'avantage d'un coût de production moindre que la première génération car elle consomme moins de matériau semi-conducteur. De plus, certaines technologies permettent la fabrication de cellules solaires sur des substrats souples, ce qui ouvre de nouveaux domaines d'utilisation. On distingue dans cette génération trois matériaux principaux : le silicium amorphe avec des rendements maximum de 12% en cellule et 10% en module commercial [67], le CdTe avec des rendements maximum de 17% en cellule et 12% en module commercial [67] et les systèmes CIGS (Cu(In,Ga)Se_2) qui atteignent des rendements de plus de 20% en cellule et de 14% en module commercial [67].

Nous présentons sur la figure I-10 [69] les meilleurs rendements obtenus en cellules et modules commerciaux, d'après les données publiées par Green et al en 2010.

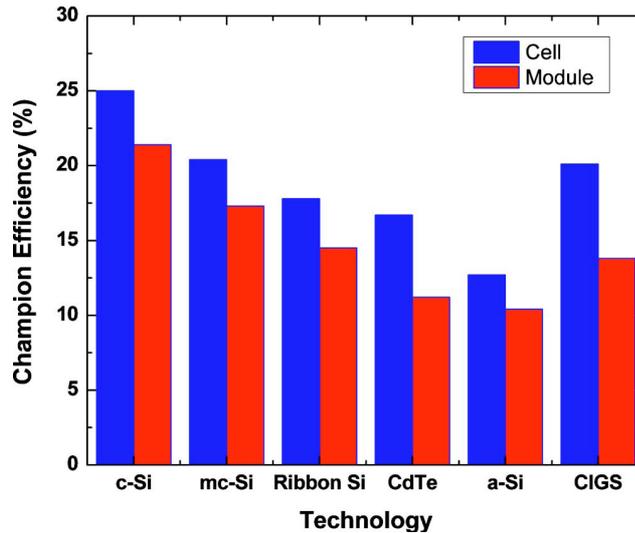


figure I-10 : Rendements “records” pour des cellules et modules commerciaux rapportés par les industries du photovoltaïque [69].

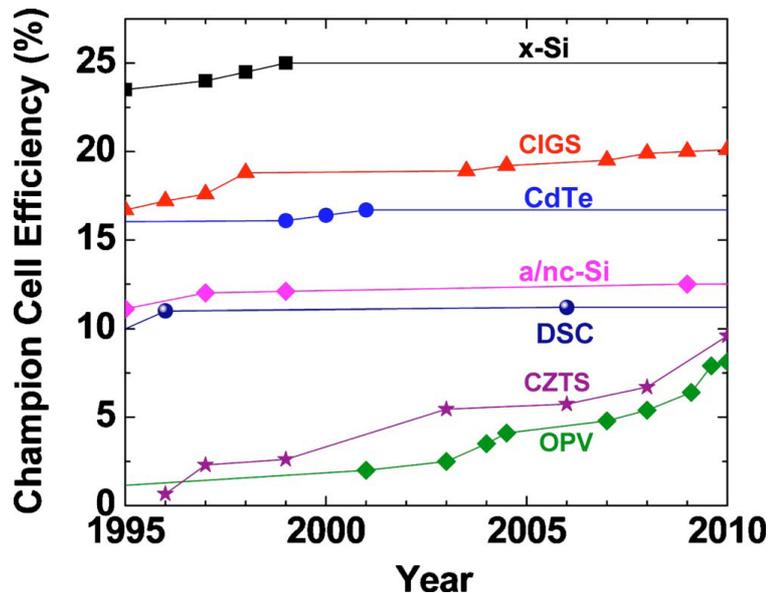


figure I-11 : Evolution des rendements des cellules solaires « record » depuis 1995 pour différentes technologies PV [69].

La troisième génération de cellules solaires regroupe différentes technologies apparues dans les années 90 : les cellules "multi-jonctions", les cellules à bandes intermédiaires métalliques (MIB), les cellules à colorant (DSC, Dye Solar Cells) et les cellules organiques (OPV, organic photovoltaic). Ces différentes cellules solaires de troisième génération sont toujours au stade de la recherche et développement.

Les cellules solaires "multi-jonctions" consistent en un assemblage de matériaux semiconducteurs ayant des gaps différents, tels que GaInP/GaAs/Ge [70] ou GaInP/GaAs/GaInAs [71]. Elles peuvent atteindre des rendements supérieurs à 40% mais sont très chères ; elles sont de ce fait exclusivement destinées aux applications spatiales.

Les cellules à bandes intermédiaires métalliques (MIB) comprennent un semi-conducteur à grand gap associé à un matériau présentant un niveau intermédiaire [72]. Cela permet d'absorber la lumière à différentes longueurs d'onde, classiquement entre la bande de valence et la bande de conduction ainsi qu'entre la bande de valence ou la bande de conduction et la bande intermédiaire pour les photons de plus faible énergie. Les premiers matériaux à bande intermédiaire ont été obtenus en insérant dans un semiconducteur à large bande (GaAs) des quantum dots d'un matériau avec un gap plus réduit (InAs) [73].

Les cellules à colorant (DSC, Dye Solar Cells) sont composées d'un semi-conducteur à grand gap sensibilisé par un colorant. Les cellules organiques (OPV, organic photovoltaic) contiennent au moins une couche active organique qui peut être moléculaire, en polymère ou hybride. Les cellules à colorant et organiques présentent des perspectives intéressantes en termes de coût de fabrication [74]. Les meilleurs rendements atteints par les cellules à colorant sont actuellement (et depuis plusieurs années) de 11% en laboratoire [75]. Ceux des cellules organiques composées de polymères conducteurs et photosensibles sont de 6 % environ [76]. Les principales difficultés rencontrées pour le développement de ces cellules concernent leur stabilité sous éclairage ou variation de température.

Nous présenterons dans le paragraphe suivant les paramètres permettant de caractériser la performance d'une cellule puis décrirons plus en détail dans le paragraphe 5.2 les cellules à colorant, et tout particulièrement celles à base de TiO₂.

5.2.2 Paramètres caractérisant les performances d'une cellule solaire

Les performances d'une cellule solaire sont déterminées à partir des caractéristiques courant-tension I-V de la cellule. La figure I-12 présente la caractéristique I-V « typique » d'une cellule solaire en silicium.

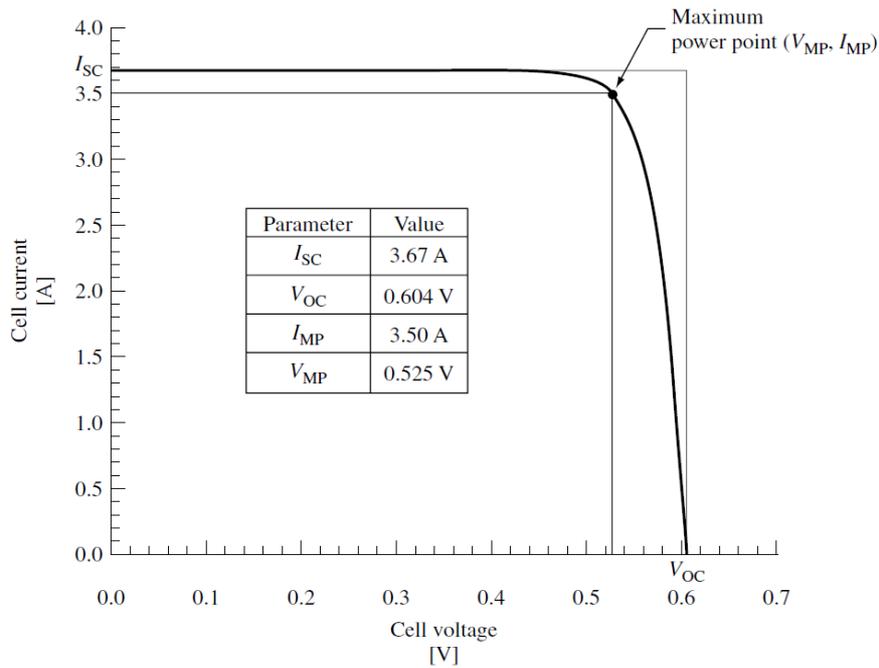


figure I-12 : Exemple de caractéristique I-V d'une cellule solaire.

On définit usuellement les paramètres suivants :

- V_{OC} : tension de circuit ouvert,
- I_{SC} (I_{CC}) : courant de court circuit,
- V_{MP} et I_{MP} : tension et courant correspondant à la puissance maximale,
- FF : facteur de forme, égal à $P_{MP}/V_{OC} \cdot I_{CC}$; FF=1 pour une cellule idéale.

En notant P_{in} la puissance lumineuse reçue par la cellule solaire, son rendement s'exprime de la façon suivante :

$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot I_{CC}}{P_{in}}$$

5.2.3 Description des cellules solaires à colorant

Les cellules à colorant (DSC, dye solar cells) ont été développées par M. Grätzel en 1991 [77] (cf. figure I-13). Elles sont composées d'un semi-conducteur à grand gap (tel que TiO_2 ou ZnO) sensibilisé par un colorant (molécule organométallique, le plus souvent à base de ruthénium) et d'un électrolyte (couple I/I_3^-). L'ensemble est encapsulé entre deux verres recouverts d'oxyde conducteur transparent (TCO : Transparent Conducting Oxide) qui est le plus souvent de l'oxyde d'étain dopé à l'Indium (ITO : Indium doped tin oxide) ou au fluor (FTO : Fluorine doped Tin Oxide) [78].

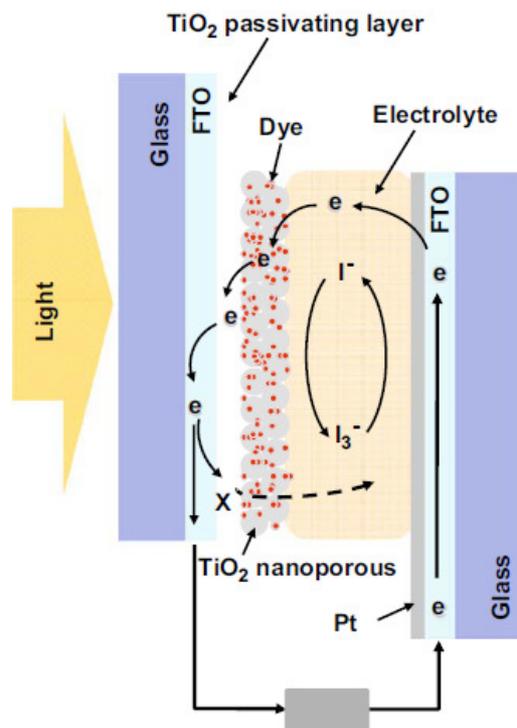


figure I-13 : Représentation schématique d'une cellule solaire à colorant.

Le principe de fonctionnement est présenté sur la figure I-14 : les photons ayant une énergie suffisante sont absorbés par le colorant (aussi appelé absorbeur) qui passe d'un état stable D vers un état transitoire D^* . Un transfert d'électron de la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) peut avoir lieu et le colorant se retrouve dans état oxydé D^+ , ce qui est analogue au passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction d'un semi-conducteur inorganique. Le niveau de LUMO se situe au dessus de la bande de conduction du semi-conducteur de type n (TiO_2), ce qui permet un transfert de l'électron jusqu'au verre conducteur si les porteurs ne se recombinent pas. Les électrons viennent ensuite sur l'électrode opposée via le circuit externe pour réduire l'électrolyte incluant un couple redox I_3^-/I^- . Le réducteur I^- se trouvant dans l'environnement du colorant permet un retour à l'état stable D . Il est à noter que l'injection de l'électron du colorant vers le TiO_2 est extrêmement rapide, à l'échelle de la femtoseconde, alors que les vitesses de recombinaison sont lentes. De ce fait, un champ électrique dû à une jonction p-n n'est pas nécessaire dans ce cas pour la séparation des charges [4].

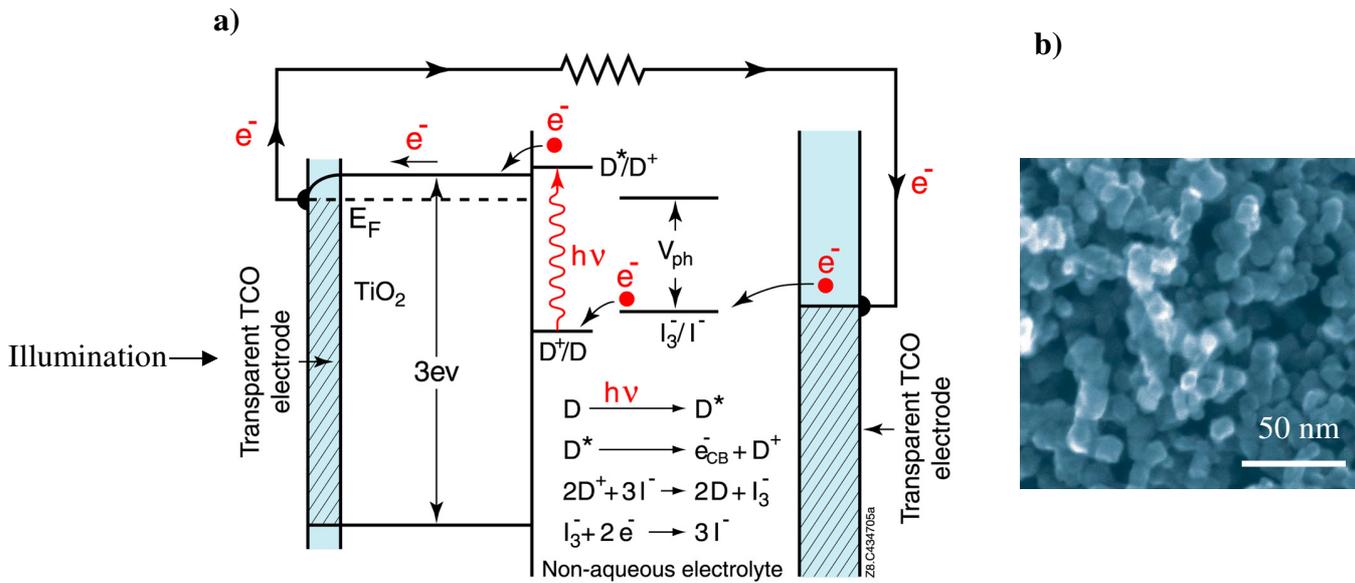


figure I-14 : (a) schéma de principe de la cellule à colorant et (b) image MEB d'une couche mince de TiO₂ anatase nanostructurée pour la collecte des électrons [78, 79].

Les semi-conducteurs généralement utilisés sont le TiO₂ (cf. figure I-14b) et le ZnO. Ils doivent être poreux pour augmenter la surface d'échange avec le colorant. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure I-15 la structure schématique de la cellule solaire de troisième génération développée à l'IMN dans l'équipe CESES.

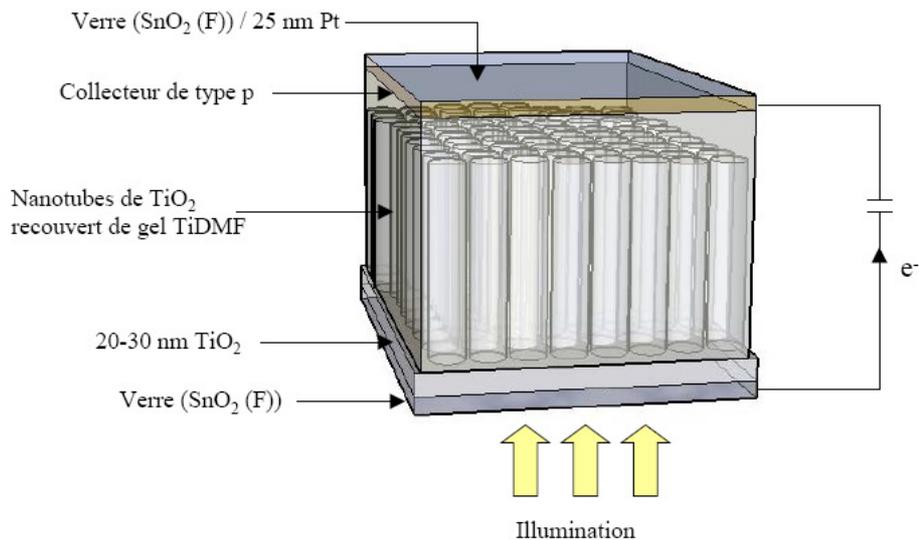


figure I-15 : Structure schématique de la cellule solaire III^{ème} génération de l'IMN.

La cellule comprend un verre recouvert d'ITO (Indium doped Tin Oxide, désigné par SnO₂(F) sur la figure I-15), une électrode de TiO₂ comme semiconducteur de type n (SC-n),

un gel photosensible (gel TiDMF) à base d'oxyde de titane (qui sert à la fois d'électrolyte et de colorant), un semiconducteur de type p (SC-p) et un contact arrière métallique. Le gel TiDMF a la particularité de présenter une bande intermédiaire métallique (MIB) dans le gap [79], permettant, sous irradiation UV, l'absorption d'une large partie du spectre solaire. Le SC-n a pour premier rôle d'empêcher la recombinaison des paires électron-trou photogénérées. Il doit être constitué, d'une part, d'une couche support dense (et peu flexible) afin d'éviter le contact avec l'absorbeur et donc des courts-circuits (en favorisant le passage des électrons photogénérés et en empêchant la diffusion des trous dans le contact avant), et d'autre part, d'une couche poreuse (représentée par des nanotubes sur la figure I-15) au niveau du contact avec l'absorbeur pour assurer une pénétration optimale de ce dernier et offrir ainsi de larges surfaces spécifiques. L'ensemble doit être nanostructuré pour augmenter la densité de sites actifs, où auront lieu les transferts électroniques. Cette couche devra posséder de bonnes propriétés mécaniques (dureté), optiques (transparence) et électriques (transport des charges). Dans le cadre de la thèse de T. Cottineau (IMN, 2007) [79], certaines des cellules solaires (réalisées sans couche barrière au niveau de l'anode) ne présentaient pas de différence de potentiel sous irradiation. Ceci a été attribué à des phénomènes de court circuit au niveau de l'anode : le sol diffuse à travers la couche poreuse de TiO_2 jusqu'à l'établissement d'un contact avec le verre conducteur. Le potentiel du verre conducteur est ainsi en équilibre avec celui du gel. Il semble donc important d'inclure une couche dense « barrière » entre l'anode et la couche poreuse de TiO_2 .

La littérature relative à la synthèse de couches minces de TiO_2 pour la réalisation de cellules à colorant est très riche. Nous présentons ici quelques publications représentatives de l'état de l'art, en privilégiant les publications traitant de dépôt de TiO_2 par pulvérisation magnétron. Ces publications concernent la synthèse de deux types de couches de TiO_2 : des couches poreuses épaisses (support de l'absorbeur) et des couches plus minces et denses de passivation ou couches barrières.

La couche poreuse de TiO_2 en contact avec l'absorbeur est le plus souvent synthétisée par la méthode sol-gel qui permet d'obtenir des porosités élevées et donc une bonne infiltration de l'absorbeur. Des couches colonnaires avec de grands espaces intercolonnaires peuvent aussi être obtenues par pulvérisation plasma (à haute pression et en inclinant le substrat). Le tableau I-10 présente des études relatives à des cellules DSC comprenant des couches poreuses épaisses (entre 1,4 et 10 μm). Nous précisons les meilleures performances obtenues afin d'établir des liens entre les propriétés des films et les conditions de synthèse.

Méthode de dépôt	Conditions de dépôt	Propriétés générales	η (%)	Réf
PULVERISATION				
magnétron RF - cible TiO ₂ ($\phi = 50$ mm)	P : 100 W p : 13 mTorr T _s : T _{amb} → 350 °C recuit : 400°C / 20 min	e = 1,4 μ m anatase $\Phi_{\text{grains}} : 53$ nm (T _{amb}) rutile $\Phi_{\text{grains}} : 14$ nm (350°C) et plus rugueux	1,78 % (anatase) 2,4% (rutile) : meilleure adsorption de colorant	Kang et al [80]
magnétron DC réactive cible Ti	I=0,99 A p : 12,8 mTorr O ₂ /Ar = 0,055 T _s : 250°C	e = 3 → 9,7 μ m	4 % (9,7 μ m)	Gomez et al [81]
magnétron DC cible Ti ($\phi = 50$ mm)	P : 385 W p : 12 mTorr recuit : 450°C / 4h	e = 3 → 10 μ m anatase (recuit)	2,1 % (10 μ m)	Waita et al [82]
magnétron DC réactive cible Ti ($\phi = 60$ mm)	P : 235 W p : 15 mTorr 12,5 % d'O ₂ cible-substrat : 5 → 9cm	e = 1,8 μ m diamètre des colonnes, rugosité, S _{spécifique} variables	4,78 % (d _{c-s} : 8 cm) colonnes denses et étroites mais moins agrégées qu'à 9 cm	Meng et al [83]
magnétron DC FTS cible Ti ($\phi = 100$ mm)	P : 500 W p : 9 → 15 mTorr (Ar:O ₂ : 7:3)	e = 2-2,1 μ m anatase + rutile p $\nearrow \Rightarrow \Phi_{\text{grains}} \searrow$ (20 → 14 nm), taille des clusters \searrow , rugosité et porosité \nearrow	0,52 % (15 mTorr)	Hossain et al [84]
magnétron DC FTS cible Ti ($\phi = 100$ mm)	P : 500 W p : 12 mTorr (Ar:O ₂ : 7:3) dépôt à T ambiante recuit 400°C sous vide (10 min)	e=480 nm anatase	cellule avec bicouche TiO ₂ / CdS 0,45 % (éclairée face avant) 1,04 (éclairée face arrière)	Biswas et al [85]
SOL-GEL				
1/ sol-gel TIPT 2/ Oxyde Dugussa P25	Frittage 450°C / 30 min	1/ 8±1 μ m 2/ 9±2 μ m particules plus agrégées pour l'oxyde commercial (130 ± 20 contre 80±10 nm)	1/ 3% 2/ 4,1%	Patrocínio et al [86]
Sol-gel	-	e = 1,9-2 μ m anatase Lien avec les propriétés de la couche barrière	2,85% dépend des propriétés de la couche barrière	Hossain et al [87]

tableau I-10 : Performances des cellules solaires à colorant utilisant des couches poreuses épaisses de TiO₂ (support de l'absorbeur).

Le tableau I-10 montre que les rendements obtenus sans couche barrière varient de 0,45 à 4,78 %. Les performances des cellules sont a priori étroitement liées et à la structure des films de TiO₂ (anatase ou rutile) et à leur morphologie (taille des grains, porosité...) mais, faute d'études systématiques, il est difficile de conclure quant à la structure et morphologie « idéales » permettant d'obtenir le meilleur rendement.

Les phases anatase et/ou rutile ont été obtenues dans les études présentées dans le tableau I-10. Seuls Kang et al [80], ont comparé leurs performances et obtenu une meilleure performance de la phase rutile (2,4 % contre 1,78% pour l'anatase). Cependant, comme les films présentent aussi des morphologies différentes (les grains sont plus petits et la rugosité est plus importante pour le rutile), il est difficile de séparer l'effet de la structure de celui de la taille des grains sur la performance finale de la cellule. Hossain et al [84] ont également montré que la meilleure performance est obtenue pour les couches (de mélange anatase et rutile) dont les grains présentent les diamètres les plus faibles et pour lesquels la porosité et la rugosité sont les plus élevées. Meng et al ont constaté que la performance des cellules est liée à la morphologie des colonnes de TiO₂, le meilleur rendement est obtenu pour une densité élevée de colonnes étroites mais moins agrégées. Enfin, Gomez et al et Waita et al ont montré que le rendement augmente avec l'épaisseur de la couche de TiO₂, entre 3 et 10 µm [79,80] ce qui suggère une infiltration du colorant en plus grande quantité dans la profondeur de la matrice poreuse de TiO₂.

Nous abordons maintenant les propriétés des couches minces de TiO₂ de passivation. Le tableau I-11 rassemble un certain nombre d'études, en indiquant les techniques et conditions de dépôt utilisées, les rendements obtenus et les liens avec la structure des couches minces.

Méthode de dépôt	Conditions de dépôt	Propriétés générales	η (%)	Réf
PULVERISATION				
magnétron RF cible TiO ₂	P : 300 W p : 7,5 → 22,5 mTorr T _s : 100 → 480°C	e = 200 nm 22,5 mTorr : amorphe (100°C) anatase (300°C) rutile (480°C) 7,5, 15 mTorr et 480°C : anatase + rutile	5,25% (pour une structure rutile Φ_{grains} : 60 nm)	Hattori et al [88]
magnétron RF cible TiO ₂	P : 100 W p : 3 mTorr	e = 10 → 100 nm amorphe	4,42% (e = 50nm)	Jeong et al [89]
DC FTS cible Ti	P : 500 W p : 0,755 → 15 mTorr (Ar :O ₂ :7 :3)	e =150-200 nm proportions d'anatase/rutile, taille des grains, rugosité variables avec la pression	2,85%	Hossain et al [87]
magnétron DC réactive cible Ti	P : 240 W p : 7 mTorr O ₂ /Ar = 0,07 T _s : 330°C	anatase (e = 20, 48 et 112 nm) anatase+rutile (e = 212 nm)	meilleur rendement pour une épaisseur de 20 nm correspondant au FF le plus faible e ↗ ⇒ FF ↘	Waita et al [39]
EVAPORATION				
e-beam évaporation de TiO ₂	recuit à 520°C	e = 205 → 200 nm anatase	7,01% (e=120 nm)	Manca et al [16]

tableau I-11 : Performances des cellules solaires à colorant utilisant des couches barrières de TiO₂.

Hattori et al [88] ont déposé par pulvérisation magnétron et testé en configuration cellule des couches barrières de TiO₂ d'une épaisseur de 200 nm. Ils montrent que cette couche barrière permet d'obtenir de meilleures performances (figure I-16) : la tension de circuit ouvert (V_{OC}) est plus élevée en raison d'une meilleure protection contre la pénétration de l'électrolyte. Les auteurs attribuent l'augmentation de la V_{OC} avec la température à une meilleure cristallisation du film. Le film présentant les meilleures performances ($\eta = 5,25\%$) a été obtenu à la plus haute pression (22,5 mTorr) sur un substrat chauffé à 480°C et est de type rutile colonnaire. L'augmentation de la pression permet de réduire la taille des grains de 250 à 60 nm, ce qui confère au film un meilleur effet de blocage de l'électrolyte. Le courant de court circuit J_{SC} augmente aussi avec la température du substrat durant la synthèse, ceci est attribué à l'amélioration des caractéristiques de transport électronique à travers la couche barrière, donc une meilleure conductivité et un abaissement du taux de recombinaison des porteurs. Les mesures I-V dans l'obscurité montrent que la couche barrière permet de réduire

considérablement le courant de fuite qui est minimum pour la température de synthèse la plus élevée (480°C).

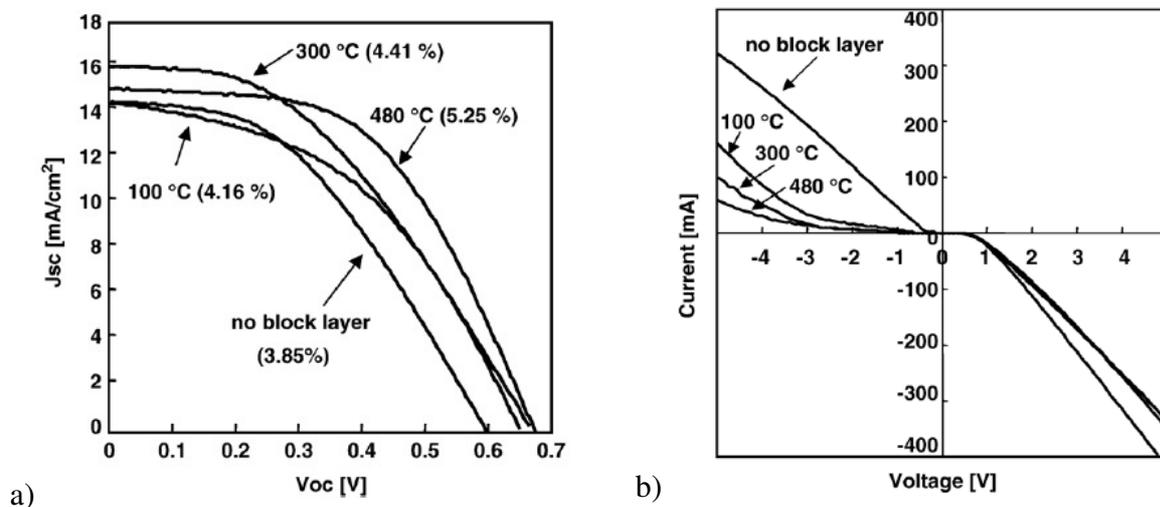


figure I-16 : Effet de la température du substrat lors du dépôt de la couche barrière (22,5 mTorr) sur les caractéristiques a) photo-courant - tension et b) courant d'obscurité - tension des cellules [88].

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de l'épaisseur de la couche barrière sur les performances photovoltaïques de la couche barrière [16, 39, 89]. Jeong et al ont fait varier son épaisseur de 20 à 100 nm et ont obtenu le meilleur rendement (4,42%) pour une épaisseur de 50 nm, épaisseur permettant de recouvrir la totalité de la surface du substrat FTO (Fluorine doped Tin Oxide) [89].

Hossain et al [87] (cf tableau I-11), ont étudié l'influence des propriétés de la couche barrière déposée par pulvérisation DC (de 150 à 200 nm d'épaisseur) sur celles de la couche nanoporeuse de TiO₂ (épaisse de 1,9-2 μm) synthétisée par la méthode sol-gel (recuit à 500°C/1h). Les meilleurs résultats PV sont obtenus pour la couche de passivation la moins rugueuse (obtenue à basse pression 0,75 mTorr et constituée d'anatase et de rutile) qui permet d'obtenir une couche nanoporeuse (anatase) de rugosité et de porosité plus élevées, qui permet la meilleure infiltration du colorant. Hossain et al montrent ainsi que, outre son rôle de barrière, la couche de passivation contrôle la morphologie du TiO₂ nanoporeux. Le rendement maximal atteint est de 2,85 %, contre 0,79% pour la cellule sans couche de passivation. Le courant de court circuit J_{sc} est supérieur en présence d'une couche de passivation, du fait d' :

- une morphologie de la couche supérieure optimale pour l'absorption de colorant,
- un meilleur effet de blocage des trous,

- une injection des électrons plus facile du TiO₂ nanoporeux (anatase) vers la couche de passivation qui est un mélange des deux phases anatase et rutile.

Les rendements des cellules avec couche barrière varient de 2,85 à 7,01 % alors que ceux des cellules sans couche de passivation (tableau I-10) varient de 0,45 à 4,78%. Même s'il n'est pas possible de comparer directement les rendements issus de la littérature car les cellules testées sont différentes en termes de surface, de composition, d'intensité lumineuse appliquée, nous pouvons conclure que la présence d'une couche barrière permet dans tous les cas d'améliorer de façon significative le rendement de la cellule.

Cette étude bibliographique montre l'importance de la morphologie des couches de passivation et couches poreuses de TiO₂ utilisées dans les cellules à colorants. C'est en effet la morphologie qui gouverne l'imprégnation de l'absorbeur (colorant) et les propriétés de passivation. La technique PVD paraît intéressante, même si les rendements restent encore inférieurs à 10%, car elle permet d'obtenir des couches poreuses ou denses, sous forme anatase ou rutile, selon les conditions de dépôt et permet, comme tous les procédés plasmas de déposer industriellement de façon homogène sur de grandes surfaces.

6 Propriétés électriques

La miniaturisation des dispositifs en microélectronique demande de nouveaux matériaux et de nouvelles géométries pour atteindre des objectifs en termes de performance et de miniaturisation toujours plus exigeants. Dans ce contexte de nombreuses études ont porté sur les matériaux high- κ en couches minces, pour différentes applications. De nombreuses recherches ont été motivées ces dernières années par la nécessité de réduire l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium traditionnellement utilisée comme oxyde de grille dans les transistors MOS. La réduction de l'épaisseur du diélectrique induit des instabilités en tension et en température du composant, et augmente les courants de fuite de la capacité à cause de l'effet tunnel à travers la faible épaisseur de l'oxyde. La densité de courant de fuite pour des épaisseurs de SiO₂ inférieures à 1,6 nm est très élevée, supérieure à 1 A/cm² à cause de cet effet [90]. Le remplacement du dioxyde de silicium par un matériau high- κ permet d'utiliser une épaisseur plus importante pour obtenir des propriétés diélectriques équivalentes [91]. Par ailleurs, un second domaine de recherche concerne les matériaux high- κ destinés à augmenter la capacité des condensateurs. Dans ce cas, la réalisation de ces dispositifs demande de

prendre en compte les autres aspects liés à leur utilisation comme le champ de claquage et les courants de fuite. Le TiO₂ a une constante diélectrique élevée, le matériau massif dans sa forme rutil possède une permittivité de 170 dans le plan parallèle à c et 89 perpendiculairement. Les valeurs reportées dans la littérature pour le TiO₂ en couche mince varient selon la méthode et les conditions de dépôt, l'épaisseur et les conditions de traitement thermique (propriétés physico-chimiques et structurales). Le tableau I-12 donne les performances des couches diélectriques de TiO₂ en fonction de leurs propriétés pour différentes techniques de synthèse.

Méthode de dépôt	Conditions de dépôt	Propriétés générales	Propriétés électriques	Réf
		structure / n (à 632,8 nm)		
PECVD (ECR) TiCl ₄ /O ₂	P : 400 W p : 10 mTorr substrat : a /flottant b/-41 V recuit : 600°C sous N ₂ / 30 min	a/ amorphe / 2,25 b/ anatase / 2,3 après recuit : a/ amorphe+anatase / 2,3 b/ anatase+rutile / 2,48 densités et rugosités variables	a/ ε = 33 - Après recuit : a/ ε = 74-78 b/ ε = 105-117	[34]
ECR 1/ évaporation de Ti sur Si puis oxydation évaporé 2/ PECVD TiCl ₄ /He/ O ₂	T _S : 400°C et 1/ 5 mTorr d'O ₂ à 500 W V _{polarisation} : -100 V 2/ 2,5 mTorr à 400W + recuit : 700°C	1/ présence d'anatase 2/ anatase + rutile	1/ ε = 20 Courant de fuite : > 10 ⁻⁶ A/cm ² (sans SiO ₂) < 10 ⁻⁸ A/cm ² (3 nm SiO ₂) 2/ ε = 60 (1,3 nm SiO ₂) I < 10 ⁻¹⁰ A/cm ² (SiO ₂ plus épais))	[92]
PECVD RF-CCP TIPT+Ar / O ₂	p : 350 mTorr T _S : 150-450°C	amorphe jusqu'à 350°C anatase à 450°C	amorphe : / ε = 82±10 (SiO ₂ : 3±1 nm)	[93]
PECVD RF-CCP TIPT+Ar / O ₂	T _S : 200-350°C recuit : 500-800°C sous air / 30 min	amorphe (sans recuit) anatase faiblement cristallisée (500-700°C) anatase+rutile (800°C)	Valeur max : 168±30 (600°C)	[94]
Pulvérisation magnétron DC cible Ti	P : 1,25 W/cm ² p : 2 mTorr %O ₂ : 25% T _S : 300°C Recuit : 500°C	amorphe anatase (500°C)	études des films amorphes - à 1 kHz en fonction de E : ε _r = 60 (tan δ < 0,3) - f > 150 kHz ε _r = 50, tan δ < 0,3 (e=600 nm) ε _r = 70, tan δ < 0,5 (e=300 nm) - à 1 kHz en fonction de T pour un film de 1,44 μm : T < 273 K : C=12-18 pF, ε _r = 10-12 (incorporation d'eau ?) T > 273 K : C=70 pF et ε _r = 60	[95]
PECVD RF-CCP TIPT+Ar ou N ₂ / N ₂ , O ₂ ou Ar	P : 100→500 W p : 450 mTorr T _S : 393 et 523 K recuit : 673 K / 3h 773 K / 6h	amorphe transformation après recuit 773 K / 6h	ρ > 10 ⁻³ ohm.cm (films transparents) ρ diminue en augmentant T _S	[28]

tableau I-12 : propriétés électriques des couches minces de TiO₂ obtenues par procédé plasma.

Ces différentes publications montrent des valeurs de constante diélectrique variables allant de 20 à 168 selon les auteurs, et de façon générale des courants de fuite non négligeables. Pour cette raison, différentes études ont porté sur la réalisation de bicouches SiO₂/TiO₂ afin de profiter des faibles courants de fuite du SiO₂ et des valeurs élevées de constante diélectrique de TiO₂.

Hoon Lee et al (cf. tableau I-12), ont ainsi étudié l'effet d'une couche interfaciale de SiO₂ sur les propriétés diélectrique de TiO₂ et ont montré que les courants de fuite étaient plus élevés en l'absence de couche barrière de SiO₂. Les instabilités thermiques au niveau de l'interface Si/Ti sont à l'origine d'importantes fuites de courant, l'utilisation d'une couche barrière empêche la diffusion du titane et la formation de TiSi_x au niveau de l'interface Si/TiO₂.

Yang et al [94] ont étudié l'effet du traitement thermique sur les performances diélectriques de couches minces de TiO₂ déposées par PECVD. La synthèse est effectuée en chauffant le substrat entre 200 et 350°C, les films obtenus sont amorphes, le recuit sous air pendant 30 min entre 500 et 700°C permet d'obtenir des films faiblement cristallisés dans la phase anatase, à 800°C, les films présentent un mélange anatase/rutile. Les meilleures performances en termes de constante diélectrique effective κ et de courants de fuite ont été obtenues pour le film recuit à 600°C. La figure I-17 illustre l'évolution des performances en fonction de la température de recuit.

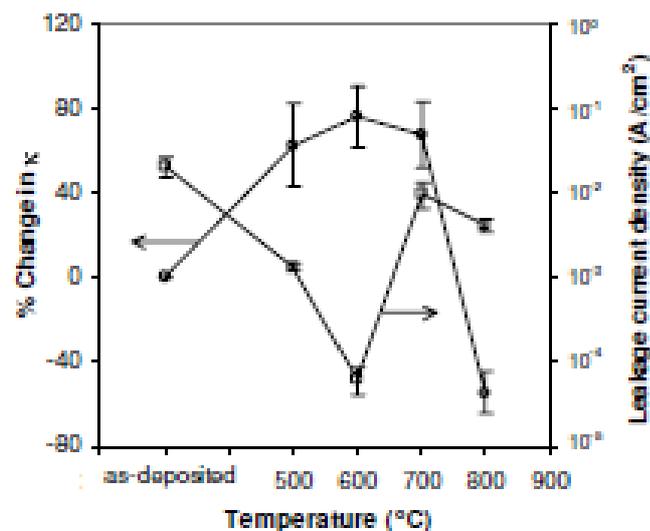


figure I-17 : Constante diélectrique effective et densité de courant de fuite (à 1,5 V) en fonction de la température de recuit.

L'augmentation de la constante diélectrique avec la température de recuit jusqu'à 600°C est attribuée à la présence de cristaux d'anatase et de la densification du film. Au delà de 600°C, la valeur de la constante diélectrique diminue à cause de la couche interfaciale de SiO₂ qui devient trop épaisse en augmentant la température de recuit comme nous pouvons l'observer sur les spectres FTIR présentés sur la figure I-18.

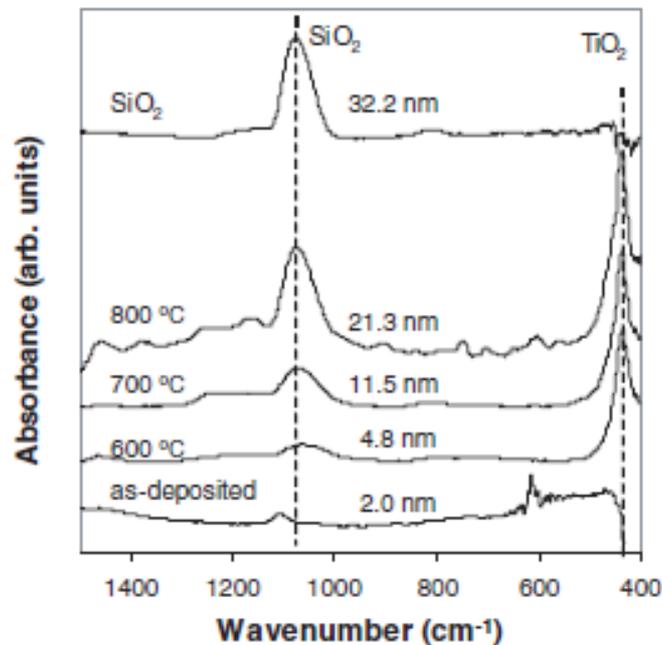


figure I-18 : Spectres FTIR des films en fonction de la température de recuit.

Le TiO₂ présente certaines contraintes pour ce type d'application. Il est potentiellement intéressant en raison de ses propriétés diélectriques à condition de l'associer à un autre matériau permettant de réduire les courants de fuite.

Conclusion

A travers cette étude bibliographique, nous avons mis en évidence les liens forts existant entre les propriétés des films TiO₂ et leurs performances dans un large panel d'applications liées à leur propriétés optiques, semiconductrices, diélectriques ou photo-induites. Nous nous sommes donc intéressés aux différentes techniques de synthèse aussi variées que la méthode sol-gel, les procédés chimiques en phase vapeur (assistés ou non par plasma), ou les procédés physiques (évaporation, pulvérisation magnétron). Nous avons évalué leur impact et leurs limitations pour le contrôle de la structure, la microstructure et la

composition des couches minces. En effet, selon la technique de dépôt et les conditions expérimentales employées, les films peuvent être amorphes ou cristallisés sous la forme anatase et/ou rutile, toutes aussi intéressantes selon l'application visée.

D'un point de vue microstructural, les films présentent le plus souvent une morphologie colonnaire. Cet aspect est favorable à l'amélioration des performances dans les cellules à colorant pour une infiltration optimale de ce dernier. En revanche, il constitue un frein dans la réalisation de structures optiques passives ou condensateurs à haute densité de stockage, et rares sont les études permettant d'obtenir des couches denses et homogènes. Dans l'optique d'une maîtrise des caractéristiques physico-chimiques et structurales des couches minces TiO_2 , nous détaillons dans le second chapitre les procédés de pulvérisation magnétron réactive (DC et HPPMS) et PECVD utilisés dans le cadre de la thèse et nous présentons les caractérisations réalisées sur la phase plasma.

Références bibliographiques

1. Diebold, U., *The surface science of titanium dioxide*. Surface Science Reports, 2003. **48**(5-8): p. 53-229.
2. Samsonov, G.V., *The oxyde handbook*, ed. I.P. Press. 1982, New York.
3. Kavan, L., et al., *Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase*. Journal of the American Chemical Society, 1996. **118**(28): p. 6716-6723.
4. Carp, O., C.L. Huisman, and A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Progress in Solid State Chemistry, 2004. **32**(1-2): p. 33-177.
5. Ahn, K.-H., Y.-B. Park, and D.-W. Park, *Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP*. Surface and Coatings Technology, 2002. **171**(1-3): p. 198-204.
6. Mathur, S. and P. Kuhn, *CVD of titanium oxide coatings: Comparative evaluation of thermal and plasma assisted processes*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(3-4): p. 807-814.
7. Choy, K.L., *Chemical vapour deposition of coatings*. Progress in Materials Science, 2003. **48**(2): p. 57-170.
8. Duminica, F.D., F. Maury, and F. Senocq, *Atmospheric pressure MOCVD of TiO₂ thin films using various reactive gas mixtures*. Surface and Coatings Technology, 2004. **188-189**(0): p. 255-259.
9. Foster, C.M., et al., *Electromagnetic modes and prism-film coupling in anisotropic planar waveguides of epitaxial (101) rutile thin films*. Journal of Applied Physics, 1993. **73**(11): p. 7823-7830.
10. Hiroyuki, Y. and S. Taku, *Preparation of TiO₂ thin films on the inner surface of a quartz tube using atmospheric-pressure microplasma*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2008. **26**(3): p. 338-343.
11. Wu, J.-M., et al., *Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO₂ nanowires*. Journal of Crystal Growth, 2005. **281**(2-4): p. 384-390.
12. Pyun, M.W., et al., *Oblique angle deposition of TiO₂ thin films prepared by electron-beam evaporation*. Applied Surface Science, 2010. **257**(4): p. 1149-1153.
13. Lee, W.K., E.J. Kim, and S.H. Hahn, *Structural and photocatalytic properties of TiO₂/SiO_x/TiO_x multi-layer prepared by electron-beam evaporation method*. Vacuum, 2010. **85**(1): p. 30-33.
14. Lin, S.-S., Y.-H. Hung, and S.-C. Chen, *Optical properties of TiO₂ thin films deposited on polycarbonate by ion beam assisted evaporation*. Thin Solid Films, 2009. **517**(16): p. 4621-4625.
15. Leprince-Wang, Y., et al., *Relations between the optical properties and the microstructure of TiO₂ thin films prepared by ion-assisted deposition*. Thin Solid Films, 2000. **359**(2): p. 171-176.
16. Manca, M., et al., *Charge recombination reduction in dye-sensitized solar cells by means of an electron beam-deposited TiO₂ buffer layer between conductive glass and photoelectrode*. Thin Solid Films, 2010. **518**(23): p. 7147-7151.
17. Rico, V., et al., *Wetting angles and photocatalytic activities of illuminated TiO₂ thin films*. Catalysis Today, 2009. **143**(3-4): p. 347-354.
18. McGraw-Hill, *Handbook of Optics*. 3rd edition ed. Vol. 4. 2009.

19. Martinu, L. and D. Poitras, *Plasma deposition of optical films and coatings: A review*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2000. **18**(6): p. 2619-2645.
20. Verma, A., et al., *Structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived TiO₂ films: Annealing effects*. Solid State Ionics, 2005. **176**(29-30): p. 2285-2295.
21. Kim, D.J., et al., *Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating*. Materials Letters, 2002. **57**(2): p. 355-360.
22. Mechiakh, R., et al., *TiO₂ thin films prepared by sol-gel method for waveguiding applications: Correlation between the structural and optical properties*. Optical Materials, 2007. **30**(4): p. 645-651.
23. Chassagnon, R., et al., *Modification of sol-gel TiO₂ planar waveguides by Xe⁺ irradiation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997. **122**(3): p. 550-552.
24. Martinet, C., et al., *Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **216**: p. 77-82.
25. Nakamura, M., et al., *Formation mechanism for TiO_x thin film obtained by remote plasma enhanced chemical vapor deposition in H₂-O₂ mixture gas plasma*. Thin Solid Films, 2001. **401**(1-2): p. 138-144.
26. Borrás, A., J. Cotrino, and A.R. Gonzalez-Elipse, *Type of Plasmas and Microstructures of TiO₂ Thin Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(12): p. P152-P157.
27. Nakamura, M., et al., *Characterization of TiO_x film prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition using a multi-jet hollow cathode plasma source*. Applied Surface Science, 2001. **175-176**: p. 697-702.
28. Battiston, G.A., et al., *PECVD of amorphous TiO₂ thin films: effect of growth temperature and plasma gas composition*. Thin Solid Films, 2000. **371**(1-2): p. 126-131.
29. Song, Y., et al., *Syntheses and optical properties of low-temperature SiO_x and TiO_x thin films prepared by plasma enhanced CVD*. Vacuum, 1998. **51**(4): p. 525-530.
30. da Cruz, N.C., et al., *Properties of titanium oxide films obtained by PECVD*. Surface and Coatings Technology, 2000. **126**(2-3): p. 123-130.
31. Amassian, A., P. Desjardins, and L. Martinu, *Study of TiO₂ film growth mechanisms in low-pressure plasma by in situ real-time spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films, 2004. **447-448**: p. 40-45.
32. Szymanowski, H., et al., *Photo-induced properties of thin TiO₂ films deposited using the radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition method*. Thin Solid Films, 2007. **515**(13): p. 5275-5281.
33. Sobczyk-Guzenda, A., et al., *Characterization of thin TiO₂ films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition for optical and photocatalytic applications*. Thin Solid Films, 2009. **517**(18): p. 5409-5414.
34. Busani, T. and R.A.B. Devine, *Dielectric and infrared properties of TiO₂ films containing anatase and rutile*. Semiconductor Science and Technology, 2005. **20**(8): p. 870.
35. Huang, S.S. and J.S. Chen, *Comparison of the characteristics of TiO₂ films prepared by low-pressure and plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2002. **13**(2): p. 77-81.

36. Tanemura, S., et al., *Optical properties of polycrystalline and epitaxial anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering*. Applied Surface Science, 2003. **212-213**: p. 654-660.
37. Miao, L., et al., *Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering*. Applied Surface Science, 2003. **212-213**: p. 255-263.
38. Meng, L.-J., et al., *A study of the optical properties of titanium oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering*. Applied Surface Science, 2006. **252(22)**: p. 7970-7974.
39. Waita, S.M., et al., *Electrochemical characterization of TiO₂ blocking layers prepared by reactive DC magnetron sputtering*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009. **637(1-2)**: p. 79-83.
40. Martin, N., et al., *The effect of bias power on some properties of titanium and titanium oxide films prepared by r.f. magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 1998. **107(2-3)**: p. 172-182.
41. Viseu, T.M.R., et al., *Optical characterisation of anatase: a comparative study of the bulk crystal and the polycrystalline thin film*. Thin Solid Films, 2001. **401(1-2)**: p. 216-224.
42. Frach, P., et al., *High rate deposition of insulating TiO₂ and conducting ITO films for optical and display applications*. Thin Solid Films, 2003. **445(2)**: p. 251-258.
43. Alami, J., et al., *On the phase formation of titanium oxide films grown by reactive high power pulsed magnetron sputtering*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42(11)**: p. 115204.
44. Petrov, I., et al., *Average energy deposited per atom: A universal parameter for describing ion-assisted film growth*. Applied Physics Letters, 1993. **63(1)**: p. 36-38.
45. Bahtat, A., et al., *Structural characterisation of Er³⁺ doped sol-gel TiO₂ planar optical waveguides*. Thin Solid Films, 1998. **323(1-2)**: p. 59-62.
46. Furuhashi, M., et al., *Development of microfabricated TiO₂ channel waveguides*. AIP Advances. **1(3)**: p. 032102-5.
47. Macleod, H.A., *Thin-Film Optical Filters*. Third ed. 1986, New York: Institute of physics publishing Bristol and Philadelphia.
48. Guo, S.Y., W.N. Shafarman, and A.E. Delahoy. *TiN and TiO₂:Nb thin film preparation using hollow cathode sputtering with application to solar cells*. 2006. USA: AIP for American Vacuum Soc.
49. Lien, S.-Y., et al., *Tri-layer antireflection coatings (SiO₂/SiO₂-TiO₂/TiO₂) for silicon solar cells using a sol-gel technique*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. **90(16)**: p. 2710-2719.
50. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature, 1972. **238(5358)**: p. 37-38.
51. Emeline, A.V., V.K. Ryabchuk, and N. Serpone, *Photoreactions occurring on metal-oxide surfaces are not all photocatalytic: Description of criteria and conditions for processes to be photocatalytic*. Catalysis Today, 2007. **122(1-2)**: p. 91-100.
52. Zheng, X.-J., et al., *Photocatalytic H₂ production from acetic acid solution over CuO/SnO₂ nanocomposites under UV irradiation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35(21)**: p. 11709-11718.
53. Madhusudan Reddy, K., C.V. Gopal Reddy, and S.V. Manorama, *Preparation, Characterization, and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase TiO₂*. Journal of Solid State Chemistry, 2001. **158(2)**: p. 180-186.

54. Madhusudan Reddy, K., S.V. Manorama, and A. Ramachandra Reddy, *Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **78**(1): p. 239-245.
55. Martin, N., et al., *Reactive sputtering of TiOxNy coatings by the reactive gas pulsing process: Part II: The role of the duty cycle*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(18): p. 7727-7732.
56. Martin, N., et al., *Reactive sputtering of TiOxNy coatings by the reactive gas pulsing process. Part I: Pattern and period of pulses*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(18): p. 7720-7726.
57. Martin, N., et al., *Reactive sputtering of TiOxNy coatings by the reactive gas pulsing process: Part III: The particular case of exponential pulses*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(18): p. 7733-7738.
58. Maeda, M. and T. Watanabe, *Visible light photocatalysis of nitrogen-doped titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(3): p. C186-C189.
59. Herrmann, J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis Today, 1999. **53**(1): p. 115-129.
60. Yu, J., et al., *Preparation and characterization of super-hydrophilic porous TiO₂ coating films*. Materials Chemistry and Physics, 2001. **68**(1-3): p. 253-259.
61. Wang, R., et al., *Light-induced amphiphilic surfaces*. Nature, 1997. **388**(6641): p. 431-432.
62. <http://www.reycleaner-photocal.com/>.
63. Maeda, M. and T. Watanabe, *Evaluation of photocatalytic properties of titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 2005. **489**(1-2): p. 320-324.
64. Lin, W.S., et al., *Photocatalytic TiO₂ films deposited by rf magnetron sputtering at different oxygen partial pressure*. Current Applied Physics. **10**(6): p. 1461-1466.
65. Guillard, C., et al., *Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO₂ films prepared by PECVD and sol-gel methods*. Materials Research Bulletin, 2004. **39**(10): p. 1445-1458.
66. Chapin, D.M., C.S. Fuller, and G.L. Pearson, *A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*. Journal of Applied Physics, 1954. **25**(5): p. 676-677.
67. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (version 37)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2010. **19**(1): p. 84-92.
68. Shockley, W. and H.J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(3): p. 510-519.
69. Wolden, C.A., et al., *Photovoltaic manufacturing: Present status, future prospects, and research needs*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2011. **29**(3): p. 030801-16.
70. King, R.R., et al., *40% efficient metamorphic GaInP</GaInAs/Ge multijunction solar cells*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(18): p. 183516-183516-3.
71. Geisz, J.F., et al., *40.8% efficient inverted triple-junction solar cell with two independently metamorphic junctions*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(12): p. 123505-3.
72. Tablero, C., et al., *Properties of intermediate band materials*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005. **87**(1-4): p. 323-331.

73. Luque, A., et al., *General equivalent circuit for intermediate band devices: Potentials, currents and electroluminescence*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(1): p. 903-909.
74. Alami, J., et al., *Ion-assisted physical vapor deposition for enhanced film properties on nonflat surfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2005. **23**(2): p. 278-280.
75. Ito, S., et al., *Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%*. Thin Solid Films, 2008. **516**(14): p. 4613-4619.
76. Park, S.H., et al., *Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%*. Nat Photon, 2009. **3**(5): p. 297-302.
77. O'Regan, B. and M. Gratzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 1991. **353**(6346): p. 737-740.
78. Hagfeldt, A. and M. Graetzel, *Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems*. Chemical Reviews, 1995. **95**(1): p. 49-68.
79. Cottineau, T., *Sols et gels photosensibles à base d'oxyde de titane pour applications photovoltaïques*, in Institut des matériaux de Nantes. 2007, Univeristé de Nantes.
80. Kang, S.H., et al., *Columnar rutile TiO₂ based dye-sensitized solar cells by radio-frequency magnetron sputtering*. Journal of Power Sources, 2008. **184**(1): p. 331-335.
81. Gómez, M., et al., *Nanocrystalline Ti-oxide-based solar cells made by sputter deposition and dye sensitization: Efficiency versus film thickness*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000. **62**(3): p. 259-263.
82. Waita, S.M., et al., *Electron transport and recombination in dye sensitized solar cells fabricated from obliquely sputter deposited and thermally annealed TiO₂ films*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007. **605**(2): p. 151-156.
83. Meng, L., T. Ren, and C. Li, *The control of the diameter of the nanorods prepared by dc reactive magnetron sputtering and the applications for DSSC*. Applied Surface Science. **256**(11): p. 3676-3682.
84. Hossain, M.F., et al., *Investigation of sputter-deposited TiO₂ thin film for the fabrication of dye-sensitized solar cells*. Thin Solid Films, 2008. **516**(20): p. 7149-7154.
85. Biswas, S., M.F. Hossain, and T. Takahashi, *Fabrication of Grätzel solar cell with TiO₂/CdS bilayered photoelectrode*. Thin Solid Films, 2008. **517**(3): p. 1284-1288.
86. Patrocínio, A.O.T., et al., *XPS characterization of sensitized n-TiO₂ thin films for dye-sensitized solar cell applications*. Applied Surface Science, 2008. **254**(6): p. 1874-1879.
87. Hossain, M.F., S. Biswas, and T. Takahashi, *The effect of sputter-deposited TiO₂ passivating layer on the performance of dye-sensitized solar cells based on sol-gel derived photoelectrode*. Thin Solid Films, 2008. **517**(3): p. 1294-1300.
88. Hattori, R. and H. Goto, *Carrier leakage blocking effect of high temperature sputtered TiO₂ film on dye-sensitized mesoporous photoelectrode*. Thin Solid Films, 2007. **515**(20-21): p. 8045-8049.
89. Jeong, J.-A. and H.-K. Kim, *Thickness effect of RF sputtered TiO₂ passivating layer on the performance of dye-sensitized solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells. **95**(1): p. 344-348.
90. Yang, W., et al. *Optimizing the dielectric performance of TiO₂ thin films through control of plasma-enhanced chemical vapor deposition process conditions*. 2007: AVS.

91. Wilk, G.D., R.M. Wallace, and J.M. Anthony, *High-kappa gate dielectrics: Current status and materials properties considerations*. Journal of Applied Physics, 2001. **89**(10): p. 5243-5275.
92. Hoon Lee, Y., *A role of energetic ions in RF-biased PECVD of TiO₂*. Vacuum, 1998. **51**(4): p. 503-509.
93. Yang, W. and C.A. Wolden, *Plasma-enhanced chemical vapor deposition of TiO₂ thin films for dielectric applications*. Thin Solid Films, 2006. **515**(4): p. 1708-1713.
94. Yang, W. and et al., *An investigation of annealing on the dielectric performance of TiO₂ thin films*. Semiconductor Science and Technology, 2006. **21**(12): p. 1573.
95. Stamate, M.D., *Dielectric properties of TiO₂ thin films deposited by a DC magnetron sputtering system*. Thin Solid Films, 2000. **372**(1-2): p. 246-249.

Chapitre II

Méthodes expérimentales et propriétés des plasmas

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux utilisés lors de cette thèse pour le dépôt, par procédé plasma basse pression, et la caractérisation des couches minces de dioxyde de titane. Après une présentation de généralités sur les plasmas et les procédés plasmas de dépôt de couches minces, nous présenterons de façon détaillée les trois techniques utilisées pour le dépôt de couches minces d'oxyde de titane : la PECVD, la pulvérisation réactive magnétron DC et pulsée à haute puissance (HPPMS). Outre les conditions de dépôt utilisées, nous présenterons quelques résultats relatifs aux caractérisations électriques et optiques (spectres d'émission du plasma) de ces différents plasmas.

1 Procédés plasmas – PECVD et pulvérisation magnétron

1.1 Généralités sur les plasmas

Un plasma est, par définition, un gaz partiellement ou totalement ionisé composé d'électrons, d'ions chargés positivement et négativement, d'atomes et molécules neutres. Le degré d'ionisation du milieu est défini comme suit :

$$\alpha_i = \frac{n_i}{N + n_i}$$

Où N est la densité des molécules (atomes) électriquement neutres et n_i désigne la densité des ions. Un plasma est un milieu macroscopiquement neutre. Un plasma est principalement caractérisé par la densité électronique n_e et sa température. On distingue deux types de système :

Le système en équilibre thermodynamique, dans lequel toutes les espèces (atomes, molécules neutres et ionisées et électrons) sont à une même température, ce qui est atteint si le milieu est assez dense pour que le nombre de collisions entre ces différentes espèces soit suffisant pour atteindre l'équilibre. Les plasmas d'arc créés à haute pression ($p > p_{\text{atm}}$) sont proches de l'équilibre thermodynamique avec $T_e \sim T_i \sim T_g \sim 5000$ K.

Le système hors équilibre thermodynamique, lorsque le milieu est moins dense, le transfert collisionnel entre les électrons et les particules lourdes, du fait de leur différence de masse, n'est plus suffisant pour que les électrons et les molécules (neutres et ions) aient la même énergie moyenne. Une situation fréquemment observée est alors celle où la température électronique T_e est très supérieure à celles des ions T_i et des neutres T_g (ou température du gaz) qui sont proches. Ce sont précisément les électrons accélérés par le champ électrique qui

apportent de l'énergie au système [1]. Les plasmas créés à basse pression ($p \ll p_{\text{atm}}$) sont hors équilibre thermodynamique avec des valeurs de T_e de quelques eV (1-10 eV) alors que la température des ions et neutres est typiquement comprise entre 300 et 1000 K.

Un plasma peut être généré en soumettant un gaz à un champ électrique. En laboratoire, on peut distinguer trois techniques principales, génériques, permettant de créer un plasma :

La décharge en courant continu ou alternatif de basse fréquence : Dans ce cas, les électrodes entre lesquelles s'établit le champ électrique sont en contact avec le plasma. Ce dernier se forme, dans une étape transitoire, par un processus de multiplication d'électrons dit d'avalanche lorsqu'on applique la différence de potentiel ; les quelques électrons libres initialement présents sont accélérés par le champ électrique et ionisent par collisions les atomes (molécules) du gaz, augmentant ainsi le nombre d'électrons pour atteindre l'état stationnaire au bout de quelques microsecondes.

Les décharges radio-fréquence (RF) : Elles sont créées à une fréquence comprise entre 1 MHz et 300 MHz, la fréquence la plus utilisée est la fréquence de 13,56 MHz (longueur d'onde dans le vide de 22m) autorisée industriellement et pour laquelle des générateurs de puissance (jusqu'à 2 kW) de cout modéré sont disponibles. Les électrodes peuvent se trouver à l'intérieur du plasma (cas de la décharge radiofréquence « diode » à plaques parallèles et à couplage capacitif, CCP) ou à l'extérieur de l'enceinte (cas des décharges à couplage inductif, ICP). Dans cette gamme de fréquence d'excitation, les ions positifs peuvent être considérés comme « immobiles » et seuls les électrons répondent aux variations temporelles du champ électromagnétique appliqué. Les décharges radiofréquences sont le plus souvent créées à des pressions comprises entre quelques mTorr (décharges ICP) à quelques Torrs (décharges CCP).

Les décharges microondes : La plage de fréquence micro-onde s'étend de 300 MHz à 300 GHz, mais la fréquence la plus couramment utilisée est 2,45 GHz (soit une longueur d'onde dans le vide de 12 cm) qui est la fréquence autorisée internationalement. La puissance microonde peut être couplée au gaz de différentes façons : cavité résonnante, couplage d'une onde de surface ou d'une onde à la résonance cyclotronique électronique, notée ECR. A 2,45 GHz, la résonance cyclotronique électronique est obtenue pour un champ magnétique de 878 Gauss. Elle permet de créer des plasmas de forte densité électronique à basse pression (<

quelques mTorr). Les décharges ECR ont largement été utilisées pour le dépôt de matériaux en couches minces.

Nous allons maintenant introduire quelques grandeurs utilisées pour décrire les plasmas ainsi que la zone située à l'interface plasma/substrat.

Longueur de Debye

Nous avons indiqué précédemment que le plasma est considéré comme un milieu macroscopiquement neutre. Cette propriété n'est plus valable à petite échelle, la neutralité électrostatique n'est effective qu'au delà d'une distance minimale appelée longueur de Debye, λ_{De} définie par la relation :

$$\lambda_{De} = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et e la charge de l'électron.

Pour une densité électronique de $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ et une température électronique de 4 eV (valeurs caractéristiques des plasmas étudiés dans le cadre de cette thèse) λ_{De} vaut 200 μm .

Potentiel plasma (V_p), potentiel flottant (V_f) et gaine ionique

La partie luminescente du plasma acquiert un potentiel électrostatique quasiment constant appelé potentiel plasma (V_p). Les électrons sont très légers, leur mobilité est très supérieure à celle des ions si bien qu'à l'allumage du plasma, la vitesse de perte des électrons vers les parois est plus importante que celle des ions. Ceci résulte en un plasma chargé positivement, caractérisé par un potentiel plasma (V_p) supérieur au potentiel des parois du réacteur qui sert à réduire la vitesse de perte des électrons pour qu'elle soit comparable à la vitesse de perte des ions.

Le potentiel flottant est le potentiel auquel se porte une surface électriquement isolée (diélectrique ou conductrice) en contact avec le plasma. Il correspond à l'égalité des courants ionique et électronique collectés sur une surface. En effet, si la surface devait recevoir plus de charges d'un signe que d'un autre, son potentiel augmenterait indéfiniment. En régime permanent, celui-ci va donc s'ajuster de manière à collecter autant de charges positives que négatives. Le potentiel flottant V_f s'ajuste à une valeur suffisamment négative par rapport au potentiel plasma V_p pour repousser le nombre adéquat d'électrons et équilibrer les courants

ionique et électronique. Ainsi, une barrière de potentiel se forme, et seuls les électrons énergétiques peuvent la franchir. Par conséquent, la densité électronique au voisinage d'un élément (substrat, paroi) perturbant le plasma est faible du fait de leur répulsion et il y a donc très peu de luminescence (processus d'excitation par impact électronique inhibé), l'élément est entouré d'un espace sombre appelé gaine (cf. figure II-1). La différence de potentiel $V_p - V_f$ accélère les ions positifs qui bombardent la surface portée au potentiel flottant, et la neutralité électrique dans cette région située entre le plasma et la surface n'est plus respectée ($n_i > n_e$). L'épaisseur de cette gaine ionique est de l'ordre de 3 fois la longueur de Debye, soit typiquement de l'ordre de plusieurs centaines de μm .

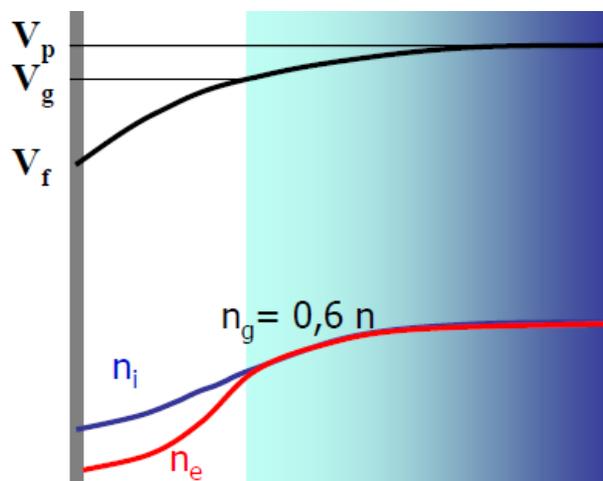


figure II-1 : structure d'une gaine.

1.2 Procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Dans les plasmas de PECVD basse pression, hors équilibre thermodynamique, la température du gaz demeure voisine de la température ambiante et la décomposition des précurseurs gazeux est obtenue, non pas par chauffage comme en CVD, mais par collisions avec les électrons énergétiques et les espèces radicalaires réactives (telles que O dans un plasma de O_2/TIPT) du plasma. Le milieu est ainsi réactif grâce aux électrons et espèces radicalaires créées. Plusieurs phénomènes interviennent dans la formation des dépôts en phase gazeuse et/ou à la surface du substrat :

- dissociation par impact électronique et production d'espèces réactives (radicaux)
- adsorption des radicaux à la surface par physisorption

- création de sites radicalaires en surface
- chimisorption de radicaux sur sites actifs
- diffusion des espèces adsorbées en surface (à température suffisante)
- bombardement en surface par des ions (création de sites réactifs)
- désorption

La compétition entre les différents phénomènes peut être contrôlée par les paramètres expérimentaux, ce qui permet de "maîtriser" le type de croissance et les propriétés générales des films. Le procédé PECVD permet d'obtenir des films avec une large variété de composition chimique et donc de propriétés. De plus, les faibles températures de dépôt permettent l'utilisation de surfaces thermiquement sensibles contrairement aux procédés CVD traditionnels, à pression atmosphérique PACVD ou basse pression LPCVD, où toute l'énergie de dissociation du précurseur est fournie par chauffage (du substrat et du gaz). En contrepartie, la cristallisation des films est plus difficile. Le procédé PECVD est donc plus favorable à la formation de films amorphes. Cependant, il est possible d'obtenir des films nanostructurés, composés d'une phase amorphe dans laquelle sont dispersés des nanocristaux. L'énergie fournie au film pendant la phase de croissance peut être contrôlée par le bombardement ionique, en appliquant une polarisation radiofréquence au porte substrat. En effet, cette énergie supplémentaire apportée par les ions peut induire des changements de structure et de densité.

1.3 Procédé de dépôt par pulvérisation magnétron DC réactive

Comme son nom l'indique, le dépôt par pulvérisation se fait par éjection d'atomes de la surface d'un matériau solide (cible), suite à des collisions élastiques avec des particules énergétiques du plasma la bombardant. Le matériau à déposer impose la composition de la cible à pulvériser et le mélange gazeux utilisés. Dans notre cas, pour déposer une couche mince de TiO₂, nous utilisons une cible de titane en mélange Ar/O₂. Le plasma est créé entre deux électrodes, la cathode accueillant la cible est alimentée en courant continu (DC) et est polarisée négativement. Les ions (tels que Ar⁺) sont donc accélérés sous l'effet du champ électrique provoquant l'émission d'électrons secondaires et l'éjection d'atomes de la surface bombardée. La vapeur constituée de ces atomes pulvérisés peut ainsi se condenser sur un substrat positionné face à la cible pour former une couche mince. Le substrat peut être relié à

la masse ou laissé au potentiel flottant. Les électrons secondaires jouent un rôle primordial dans le maintien de la décharge électrique en ionisant les atomes du gaz.

L'effet magnétron est assuré en disposant des aimants permanents de polarité inverse derrière la cathode. L'intensité du champ magnétique est de quelques centaines de Gauss [2].

Les électrons sont ainsi soumis à la force de Lorentz $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$ et confinés au voisinage immédiat de la cible, où la chute de tension est élevée sur une courte distance (gaine cathodique sur la figure II-2, ce qui permet d'augmenter le taux d'ionisation du gaz et par conséquent la vitesse de pulvérisation.

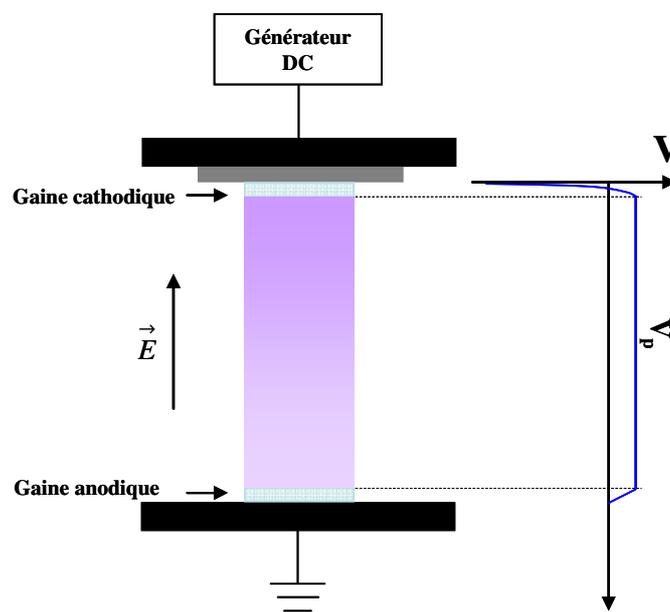


figure II-2 : Schéma illustrant la variation du potentiel entre la cible et le substrat.

La formation des films par pulvérisation magnétron s'effectue principalement par collage des atomes pulvérisés. La densité électronique n'excède pas 10^{10} cm^{-3} [3], le taux d'ionisation de la vapeur étant très faible [4], le courant ionique au niveau du substrat provient principalement des ions argon et la contribution des ions métalliques au dépôt n'est que de quelques % [5]. Dans ce type de décharge, l'énergie et la trajectoire des espèces neutres pulvérisées ne sont pas contrôlées. Les procédés IPVD (Ionized Physical Vapour Deposition), qui visent à ioniser les atomes métalliques pulvérisés de la cible, ont ainsi été développés pour mieux contrôler la trajectoire et l'énergie des atomes pulvérisés au niveau du substrat (une fois ionisés les atomes peuvent être dirigés et accélérés par le champ électrique dans la gaine).

1.4 Procédé de dépôt par HPPMS

Les plasmas haute densité, dans lesquels le taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée est élevé, ont suscité un grand intérêt dans le domaine de la microélectronique pour la réalisation de couches minces métalliques et barrières de diffusion à l'intérieur de tranchées à fort rapport d'aspect [4]. Par ailleurs, le fort flux d'ions ainsi créé permet d'augmenter la densité des couches et de modifier leur structure et morphologie (type de croissance, rugosité de surface) [6, 7].

La première méthode permettant d'ioniser les espèces pulvérisées est donc l'IPVD. Elle consiste à utiliser un plasma secondaire entre la cible et le substrat, créé le plus souvent par couplage inductif à l'aide d'une spire alimentée en RF (13,56 MHz) [8-11]. La seconde méthode permettant d'accroître la densité du plasma consiste à augmenter la puissance appliquée à la cible. En pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle, l'augmentation de la puissance est limitée par l'augmentation de la température au niveau de la cible. Afin de pallier cette limitation, Kouznetsov et al [12, 13] ont proposé, à la fin des années 90 d'appliquer la puissance sur la cible de manière pulsée pour atteindre des densités de puissance instantanées de quelques kW.cm^{-2} tout en maintenant des densités de puissance moyennes de quelques W.cm^{-2} . Cela permet d'éviter des températures très élevées au niveau de la cible et d'endommager le magnétron. Kouznetsov et al [12, 13] obtiennent des puissances instantanées jusqu'à $2,8 \text{ kW.cm}^{-2}$ en pulsant la tension appliquée à une cible de cuivre. Le taux d'ionisation de la vapeur avoisine alors 70 % et Kouznetsov et al ont ainsi obtenu un meilleur remplissage des vias. Un taux d'ionisation de 90 % a été obtenu par HPPMS à partir d'une cible de titane [14]. A l'inverse de la première méthode IPVD, le procédé HPPMS (High Power Pulsed Magnetron Sputtering) permet de s'affranchir d'une excitation additionnelle et les valeurs de densité électronique obtenues varient de 10^{10} à 10^{14} cm^{-3} [3]. La densité de courant au niveau de la cible peut atteindre quelques A.cm^{-2} , soit une valeur jusqu'à trois ordres de grandeur plus élevée qu'en pulvérisation magnétron DC [4]. De plus, les caractéristiques I-V durant les impulsions sont différentes (cf. figure II-3).

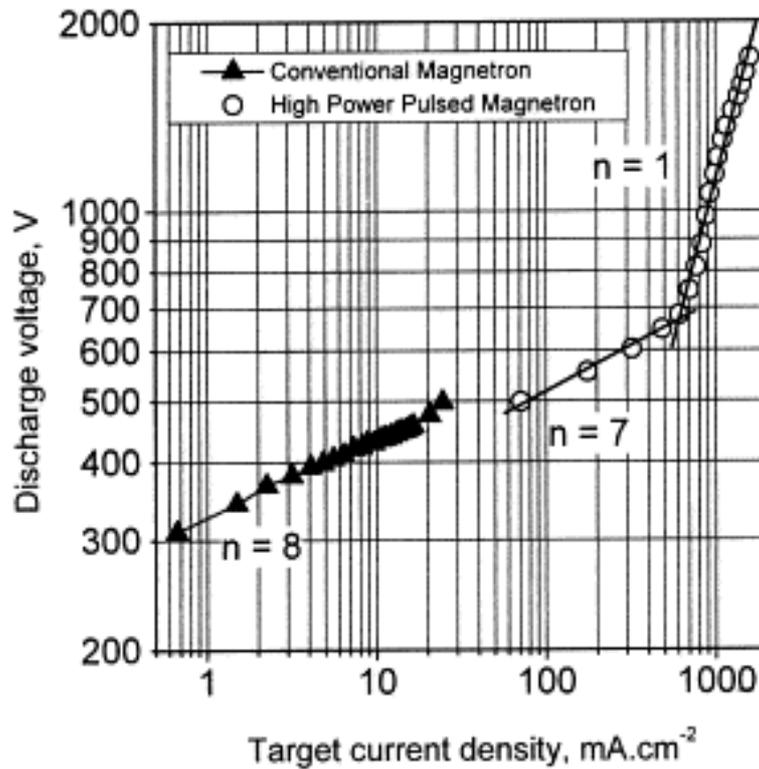


figure II-3 : Caractéristiques I-V en pulvérisation magnétron DC et HPPMS [15].

En pulvérisation magnétron conventionnelle, le courant et la tension de la décharge sont liés par la relation $I = k.V^n$, où n caractérise l'indice de performance du confinement électronique par les aimants au voisinage de la cible. Ce dernier est compris entre 5 et 15 [16, 17] et a tendance à diminuer à très basse pression ou lors de l'application d'un champ magnétique faible. Dans le cas du procédé HPPMS, l'indice n a des valeurs comparables à celles des procédés magnétron DC seulement aux faibles tensions ; il se rapproche de 1 pour les tensions élevées, ceci est observé par le changement de la pente sur la figure II-3. Cela peut être attribué à la perte du confinement des électrons secondaires. Ces derniers sont accélérés par la différence de potentiel au niveau de la gaine et ne peuvent plus être piégés par les lignes de champ, la probabilité d'ionisation par collision électronique est diminuée [15, 18]. En contre partie, la densité des ions devrait augmenter en s'éloignant de la cible.

La durée de pulsation (t_{ON}) ou (τ) varie typiquement de 5 à 5000 μs et la fréquence de répétition (f) de 10 Hz à 10 kHz. Les évolutions temporelles du courant et de la tension avec le système développé par Kouznetsov et al sont présentées sur la figure II-4.

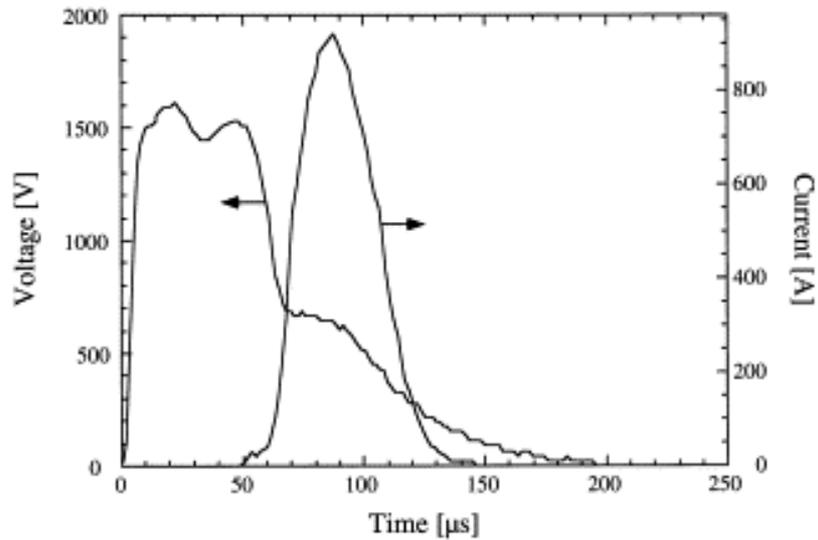


figure II-4 : Evolutions temporelles I(t) et V(t) en pulvérisation HPPMS d'une cible de Cu à 0,5 mTorr (argon) [13].

La haute tension appliquée n'est pas constante durant l'impulsion. Nous remarquons que l'amorçage du courant a lieu lorsque la tension commence à chuter, avec un retard de 50 μs environ. Cela est probablement lié au temps nécessaire à l'ionisation du gaz.

Un autre type de générateur a été développé pour produire des pulses de tension rectangulaires, impliquant une tension constante durant toute la durée de l'impulsion [18-20]. Les évolutions temporelles du courant et de la tension avec le système développé par MELEC GmbH sont présentées sur la figure II-5.

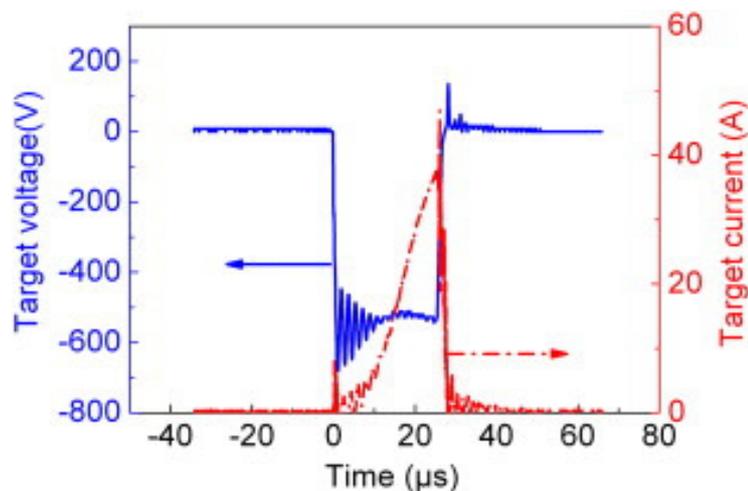


figure II-5 : Evolutions temporelles I(t) et V(t) en pulvérisation Ar-Al HPPMS [3].

2 Réacteurs utilisés pour le dépôt de couches minces de TiO₂

Nous présentons, ici, les deux réacteurs de dépôt utilisés pour la synthèse de couches minces de TiO₂ : un réacteur de PECVD et un réacteur de pulvérisation magnétron réactive, ce dernier ayant été utilisé en modes DC et HPPMS.

2.1 Réacteur PECVD

Le réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) utilisé est un réacteur plasma radiofréquence, basse pression (de 1 à 25 mTorr), capable de générer de fortes densités électroniques (jusqu'à 10^{12} cm^{-3} en plasma d'argon dans la source). L'antenne externe, de type hélicon, développée par l'équipe de R.W. Boswell [21] à Canberra "Australian National University", est ici utilisée pour assurer un couplage inductif. Le plasma créé dans la source diffuse dans la chambre de diffusion. Ce plasma est moins dense ($10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). L'avantage d'une telle source HDP (high density plasma source) avec un plasma de diffusion de grand volume, est de pouvoir contrôler l'énergie des ions en polarisant le porte substrat, indépendamment des conditions de fonctionnement de la source qui conditionne le flux d'ions.

Le réacteur hélicon, présenté sur la figure II-6 et la figure II-7, est donc principalement composé de deux parties, la source et la chambre de diffusion, dans laquelle diffuse le plasma créé dans la source et où le dépôt est réalisé.

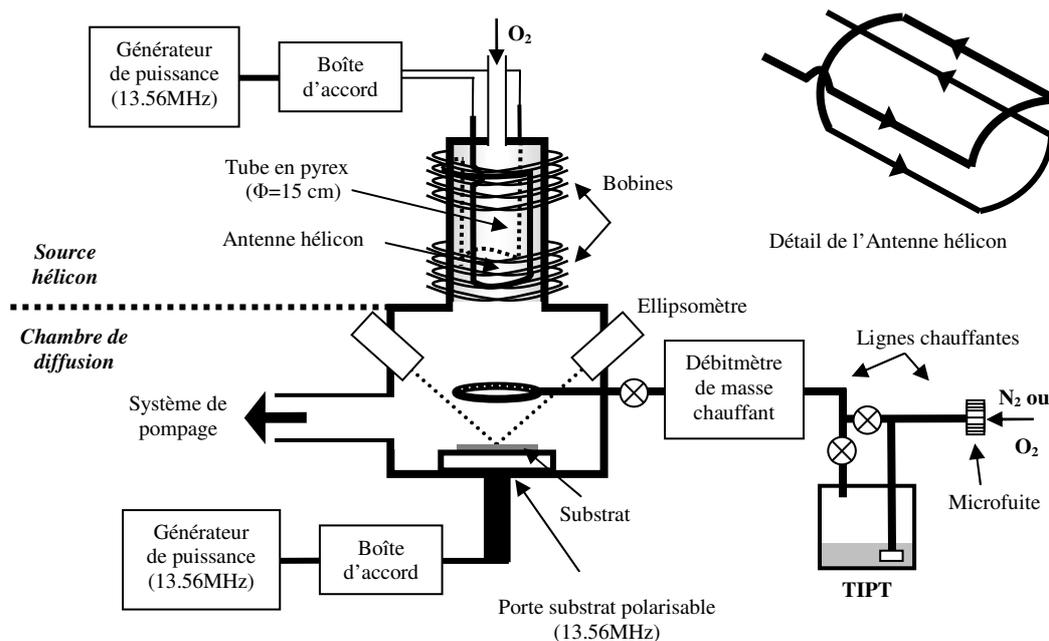


figure II-6 : Représentation schématique du réacteur hélicon.

Source hélicon

La source est constituée d'un tube en pyrex (de dimensions : 14 cm de diamètre intérieur, 28,5 cm de hauteur et 0,5 cm d'épaisseur) entouré de l'antenne hélicon dont la structure est schématisée sur la figure II-6. Elle forme deux boucles de courant en vis-à-vis. Le courant RF circulant dans l'antenne crée, à l'intérieur du tube, un champ électromagnétique induit qui entraîne la génération d'un plasma. L'utilisation d'une antenne externe au plasma permet de s'affranchir de la pollution métallique issue de la pulvérisation des électrodes. Cette antenne est alimentée par un générateur de puissance RF (13,56 MHz) CESAR 1320 400V d'Advanced Energy pouvant délivrer une puissance comprise entre 0 et 2000 W, avec possibilité de travailler en mode continu ou pulsé. La puissance réfléchie par l'antenne est contrôlée par une boîte d'accord formée par deux capacités sous vide variables sur les gammes 12-500 pF et 20-2000 pF. Elle est nulle lorsque l'impédance du système "plasma + boîte d'accord" est ramenée à celle du générateur (50Ω).

Un champ magnétique statique est appliqué au niveau de la source afin de confiner les électrons et densifier le plasma. Pour homogénéiser au mieux ce champ magnétique, la configuration a évolué d'une seule bobine à un système de type Helmholtz, constitué de deux bobines séparées de 20 cm par un écarteur (cf. figure II-7b). Le support est composé d'un alliage d'aluminium, amagnétique et bon conducteur électrique assurant l'écrantage électromagnétique de la puissance fournie par l'antenne. La valeur du champ magnétique, au centre du tube, est fixée à 50 Gauss [22] obtenu pour une intensité parcourant les bobines de 1 A [23] (cf. figure II-8).

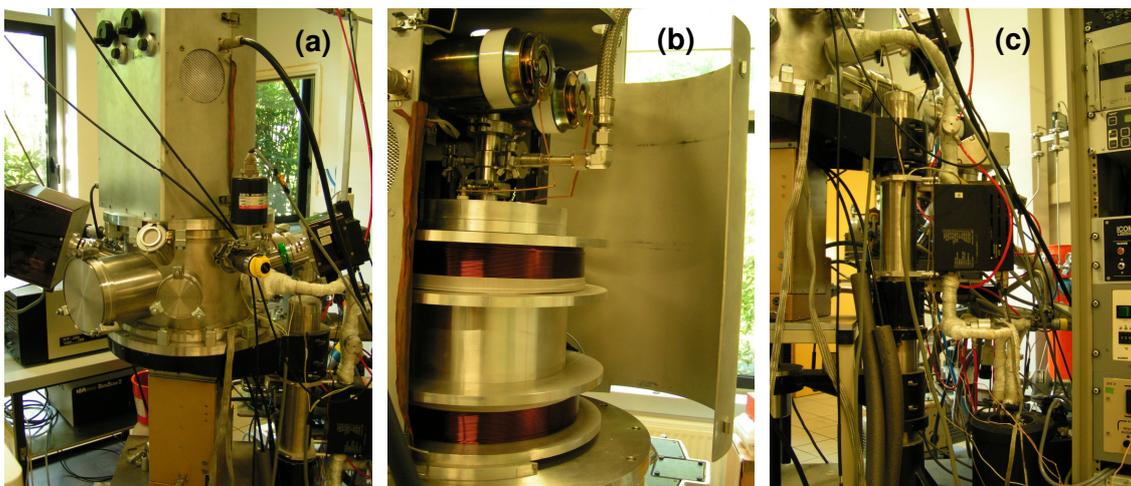


figure II-7 : Photographies du réacteur hélicon – Vue d'ensemble (a), détails de la source (b) et du système d'injection des précurseurs (c).

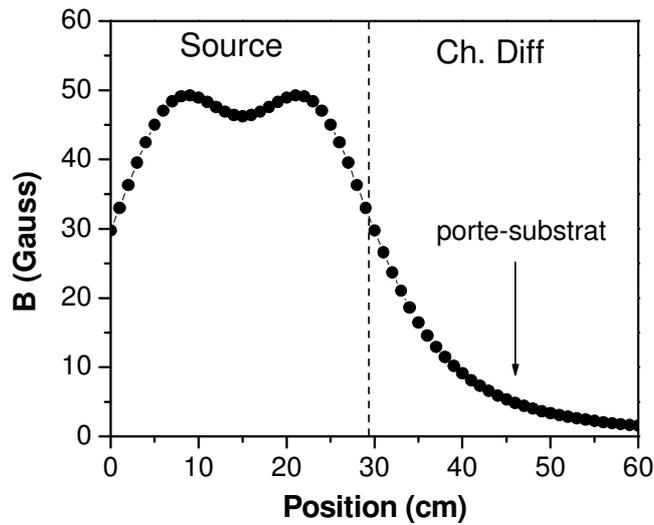


figure II-8 : Profil du champ magnétique sur l'axe du réacteur pour un courant de 1 A dans les bobines [21]

Chambre de diffusion

La chambre de diffusion est constituée d'un cylindre en acier inoxydable de 31,5 cm de diamètre et de 29 cm de hauteur, comprenant des hublots et des ouvertures pour assurer la connexion avec le système de pompage et les outils de caractérisations du film et du plasma tels que l'ellipsomètre ou la fibre optique pour la spectroscopie d'émission optique (OES).

Le porte échantillon est un disque de 14 cm dont la hauteur est réglée pour l'analyse *in situ* des échantillons par ellipsométrie spectroscopique. Il est relié à un générateur radiofréquence (13,56 MHz) Kenwood TS-440S par l'intermédiaire d'une boîte d'accord ATX 60 (en début d'étude puis un générateur RF Cesar 300 W d'Advanced Energy). Cette configuration est utilisée pour faire varier l'énergie des ions. Enfin, dans le cas où aucune polarisation n'est appliquée, le porte substrat est au potentiel flottant.

Le pompage de l'ensemble du réacteur est assuré par une pompe turbo moléculaire Balzers TPU 330, dont le débit est de $330 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, associée à une pompe primaire à palettes double étage $25 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ Leybold D25BCS PFPE. Cet ensemble permet d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^{-6} Torr mesuré par une jauge à cathode froide Pfeiffer vacuum PKR 251. Lors de la remise à l'air, une vanne VAT isole la pompe turbo moléculaire du réacteur. La remise sous vide primaire, se fait ensuite par le biais d'une pompe primaire à palettes double étage $8 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ EDWARDS 8. En plasma de dépôt, la pression est mesurée dans la chambre de diffusion par une jauge à capacitance 1 Torr MKS Baratron 127 A.

La fibre optique de silice (multifibre), utilisée pour l'analyse de la lumière émise par le plasma, est placée au niveau de la chambre de diffusion derrière un hublot de quartz. Elle collecte la lumière émise par le plasma situé entre l'anneau d'injection du précurseur et le substrat.

Injection des gaz

Le précurseur employé dans cette étude pour la synthèse des films TiO_x est le tetra isopropoxyde de titane (TIPT), de formule chimique $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (pureté 97% en début d'étude, remplacé ensuite par du TIPT de pureté 99,999%). Il présente l'avantage d'être le plus volatil des organométalliques à base de titane. L'autre précurseur couramment utilisé pour ce type de dépôt de TiO_2 est un précurseur inorganique, $TiCl_4$. Cependant, $TiCl_4$ occasionne des problèmes de pollution et de corrosion des parois du réacteur et du système de pompage du fait des espèces chlorées, d'où la préférence pour le TIPT. Le TIPT est injecté dans la chambre de diffusion via un anneau de 15 cm de diamètre situé à 8 cm au dessus du porte substrat et percé de 19 trous de 1 mm de diamètre (cf. figure II-6). Un débitmètre massique MKS 1150C thermostaté (jusqu'à 100°C) est utilisé pour contrôler la quantité de précurseur dans une gamme de débit de 0 à 20 sccm.

Certaines précautions sont indispensables à l'injection du TIPT compte tenu de ses propriétés, et notamment sa grande réactivité à l'humidité ambiante. Sa température d'ébullition est de 232°C [24] et sa pression de vapeur saturante de 352 mTorr (47 Pa) à 37°C [25]. Ce précurseur est donc un composé peu volatil qui s'hydrolyse au contact de la vapeur d'eau, conduisant à la formation spontanée de poudre blanche de TiO_2 hydratée. Le précurseur liquide est donc introduit dans une ampoule métallique de 500 cm³ sous atmosphère inerte. Cette ampoule ainsi que les lignes d'injection sont chauffées respectivement à 55 et 58 °C [26, 27]. Un gaz porteur (N_2 ou O_2) bulle dans le réservoir de TIPT, conduisant le mélange gaz porteur et vapeur de TIPT dans le réacteur. Le débitmètre massique, chauffé à 70°C, est en position d'ouverture maximale, la quantité de précurseur est régulée par le débit de gaz porteur, lui-même contrôlé par une microfuite.

De l'oxygène est injecté au sommet de la source, et son débit est contrôlé par un débitmètre massique Tylan FC280.

Il est à noter que la vapeur de TIPT étant mélangée à un gaz porteur avant d'être injectée, la quantité de précurseur TIPT introduite dans le mélange est difficilement mesurable. De ce fait, seule la pression partielle du mélange « gaz porteur + vapeur de TIPT », notée $P(TIPT + \text{Gaz Porteur})$ est mesurée (en l'absence d'injection d'oxygène au

sommet de la source). Par la suite, la dilution du précurseur en mélange TIPT+gaz porteur/O₂, est définie par le rapport R :

$$R = \frac{P(\text{TIPT} + \text{Gaz Porteur})}{P(\text{TIPT} + \text{Gaz Porteur}) + P(\text{O}_2)}$$

où P(O₂) est la pression d'oxygène introduite par le sommet de la source ICP. Pour les fortes dilutions de précurseur, elle est très proche de la pression totale (P_{tot}) dans la chambre.

Les différents modes de couplage du plasma source

L'antenne hélicon permet le couplage de la puissance RF selon trois modes différents : capacitif, inductif et hélicon, décrits en détail par l'équipe de R.W. Boswell [28, 29].

Mode capacitif

Ce mode, obtenu pour de faibles puissances RF appliquées à l'antenne (≤ 100 W), est caractérisé par un plasma peu lumineux. Le taux d'ionisation reste faible avec des densités électroniques de 10^8 - 10^9 cm⁻³ mesurées au niveau du plasma de diffusion en plasma d'argon basse pression.

Mode inductif

Lorsqu'on augmente la puissance RF, au-delà de 200 W, on observe un saut de l'intensité lumineuse correspondant au passage en mode inductif. Dans cette configuration, l'antenne hélicon joue le rôle d'une inductance. L'énergie est transmise aux électrons par l'intermédiaire du champ électromagnétique induit par le courant alternatif circulant dans l'antenne. Dans ce mode, le taux d'ionisation est plus élevé et les densités typiquement mesurées en plasma d'oxygène et d'argon basse pression sont de l'ordre de 10^9 - 10^{10} cm⁻³ dans la chambre de diffusion et de l'ordre de 10^{11} cm⁻³ dans la source [30]. Il est à noter que la valeur de la puissance à laquelle s'effectue le saut dépend de la nature du gaz, de la pression et du champ magnétique appliqué.

Mode hélicon

Ce mode est obtenu pour des puissances RF importantes ($>1,5$ kW) [21] et est marqué par la création d'un plasma très dense. L'antenne hélicon a été conçue pour coupler une onde hélicon au plasma dans l'optique d'atteindre une densité électronique plus élevée qu'en mode inductif. Ce mode est cependant difficile à obtenir puisqu'il nécessite de coupler une forte

puissance RF au plasma et de disposer d'un système de refroidissement efficace au niveau de la source. Dans le cadre de cette thèse, nous avons toujours travaillé en mode inductif.

Polarisation du porte substrat

Comme indiqué précédemment, il est possible de polariser en RF le porte substrat afin d'accélérer les ions bombardant la surface du film en croissance et d'étudier l'influence de l'énergie des ions sur la structure, la morphologie, la composition chimique et les propriétés optiques des films déposés. Lorsqu'une puissance RF est appliquée au porte substrat, ce dernier se porte à une tension d'autopolarisation continue négative, notée V_{polar} , telle que les flux d'ions et d'électrons au niveau du porte substrat s'équilibrent. Les ions sont accélérés dans la gaine, qu'ils traversent sans subir de collision (du fait de la faible pression) et acquièrent une énergie égale à $e(V_p - V_{\text{polar}})$.

Les dépôts ont été réalisés en appliquant au porte substrat une tension RF variant entre -5 et -100 V, obtenue en appliquant au porte substrat une puissance RF qui n'excède pas 25 W. En plasma d'oxygène pur (3 mTorr), que nous pouvons considérer comme assez proche du plasma $O_2 + \text{TIPT}/O_2$ très fortement dilué, le potentiel plasma est de l'ordre de 15 à 20 V. On peut raisonnablement considérer que l'énergie des ions égale, à $V_p - V_{\text{polar}}$, varie de 20 à 120 eV. La polarisation du porte substrat ne devrait donc pas modifier les propriétés du plasma, qui est créé à une puissance bien supérieure, de 300 et 400 W. Les valeurs de tensions de polarisation en fonction de la puissance rf appliquée sont présentées sur la figure II-9.

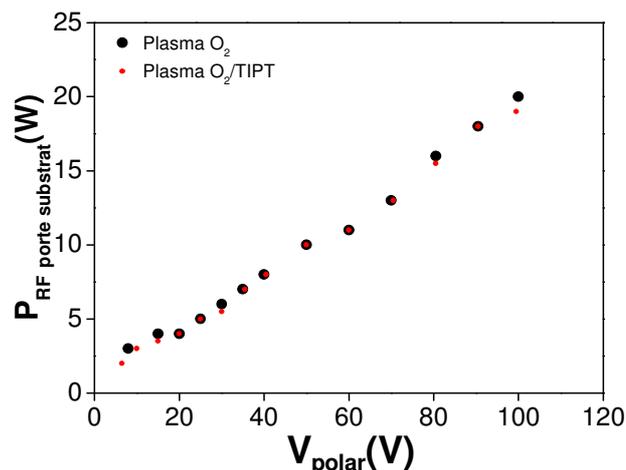


figure II-9 : Evolution de $|V_{\text{polar}}|$ en fonction de la puissance couplée au porte substrat.

2.2 Réacteur PVD

Les couches minces de TiO_x ont été déposées par pulvérisation magnétron réactive DC et pulsée à haute puissance, HPPMS (High Power Pulsed Magnetron Sputtering) en utilisant

le même réacteur. La chambre de dépôt est une enceinte cylindrique où est disposée une cible de titane (cf. figure II-10) de 1,30" de diamètre et 0.125" d'épaisseur, de pureté 99,995 %. La distance entre la cible et le substrat est de 3 cm, distance qui permet, a priori, d'obtenir les dépôts les plus homogènes en épaisseur. Le réacteur de dépôt est équipé d'un sas d'introduction permettant de ne pas casser le vide dans l'enceinte entre chaque dépôt.

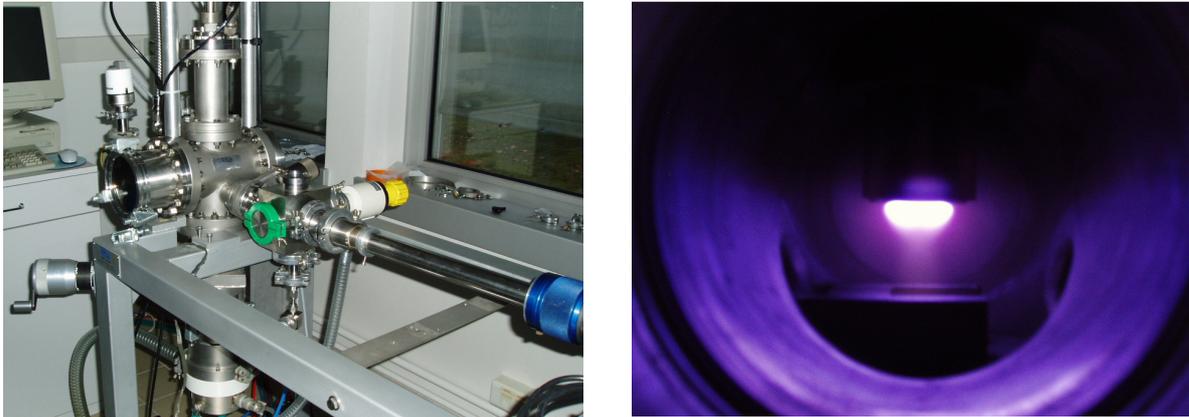


figure II-10 : Photographies du réacteur utilisé pour la pulvérisation magnétron.

Le magnétron utilisé est un magnétron équilibré, les mesures des deux composantes du champ magnétique B_x et B_z en fonction de la position z sont présentées sur la figure II-11.

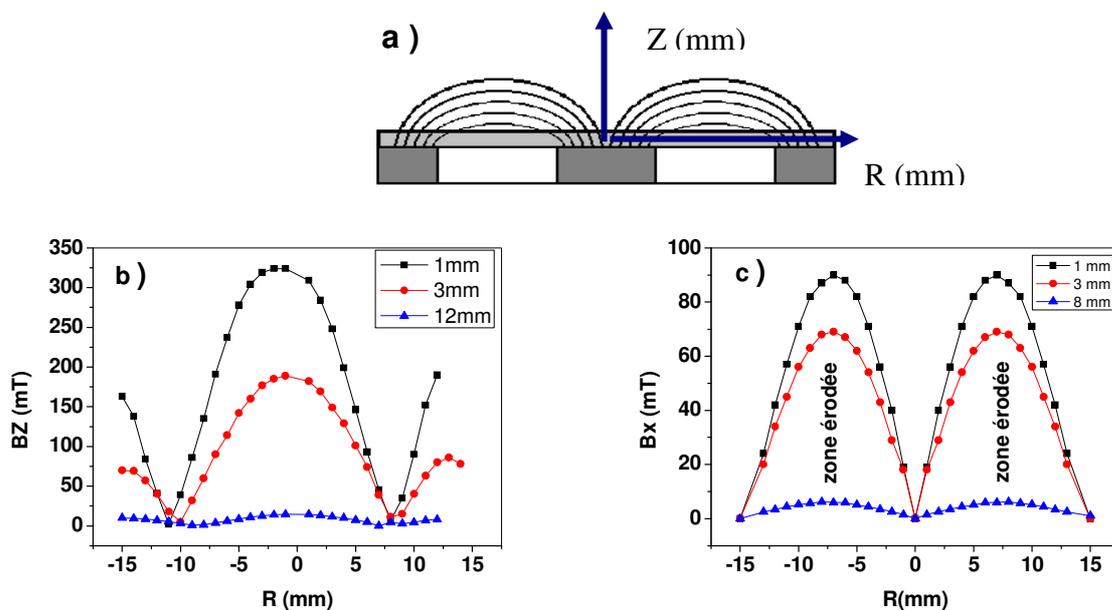


figure II-11 : (a) Plan de coupe de la cible et les lignes de champ, (b) mesures de l'intensité des lignes de champ magnétique axial B_z et (c) radial B_x en fonction de la position radiale pour différentes valeurs de Z .

Le substrat peut être relié à la masse ou laissé au potentiel flottant. La cathode (Minimak) est reliée, soit à un générateur DC (FUG MCN 700-1250) de puissance maximale 600 W (limité en courant à 500 mA) qui peut être régulé en courant, soit au système d'alimentation « Fast HiPIMS » développé par M. Giancu et al [31]. Le système « Fast HiPIMS » (limité en courant à 51 mA et en puissance à 50 W) est composé d'un générateur DC haute tension (Technix, 1 kV) et d'un générateur de pulses couplés à un module de préionisation (cf.figure II-12). Les évolutions temporelles de la tension et du courant du magnétron peuvent être visualisées et enregistrées sur un oscilloscope.



figure II-12 : Photographie du système HPPMS.

Les dépôts sont effectués dans un mélange Ar/O₂ à basse pression. Le système de pompage est assuré par une pompe à palettes et une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide résiduel de 2.10^{-7} Torr. La jauge de pression est un ensemble piranionisation autorisant la mesure des vides primaires et secondaires. L'introduction des gaz (argon et oxygène) se fait par un débitmètre de masse et une interface informatique. Les débits maximum sont de 100 sccm pour l'Argon et de 20 sccm pour l'oxygène.

Les dépôts ont été effectués sur plusieurs types de substrats ($> 2 \times 2 \text{ cm}^2$) : Si(100), verre, FTO (fluor doped tin oxide) et ITO (indium doped tin oxide) commerciaux. Une fois le substrat introduit dans la chambre de dépôt, la première étape consiste à nettoyer la cible afin

d'éliminer les contaminations de surface de la cible. Pendant ce temps (une dizaine de minutes) on place un cache évitant ainsi tout dépôt sur le substrat. Ensuite on injecte le gaz réactif (oxygène) et on oxyde la cible pendant une dizaine de minutes, toujours en présence du cache.

La fibre optique pour les analyses par spectroscopie d'émission optique est placée sur le hublot face à la partie luminescente du plasma.

3 Techniques d'analyse du plasma et des films

Cette partie décrit brièvement les techniques expérimentales d'analyse du plasma et des films utilisées dans cette étude, à savoir la spectroscopie d'émission optique (OES), l'ellipsométrie, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie de photoélectrons (XPS) ainsi que les méthodes d'imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) couplées à l'analyse élémentaire par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX), et la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) pour une sélection d'échantillons.

3.1 Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie optique d'émission (OES) consiste à analyser en longueur d'onde la lumière émise par le plasma. Elle permet d'identifier les espèces présentes dans le plasma, sans le perturber. Certains états excités des atomes et molécules créés dans le plasma par collision électronique sont radiatifs et les énergies des photons émis sont caractéristiques de l'élément émetteur. Ceci permet donc de déterminer les ions et neutres présents dans la phase plasma.

Cette technique a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, les radiations émises par le plasma sont recueillies au travers d'un hublot par une fibre optique qui assure le transport jusqu'au monochromateur qui a pour fonction de disperser spatialement le signal lumineux incident.

Pour l'étude des plasmas de PECVD, nous avons utilisé un monochromateur Jobin Yvon HR 460 d'une longueur focale de 0,46 m. Il est équipé de deux réseaux, l'un de 1200 traits/mm dans le visible (300-850 nm) et l'autre de 2400 traits/mm dans l'UV-visible (180-500 nm) montés dos à dos sur une tourelle permettant ainsi l'analyse sur la gamme 180-850 nm. Le détecteur est un photomultiplicateur Hamamatsu R928 dont la réponse spectrale

s'étend de 180 à 850 nm. Les fentes d'entrée et de sortie F_1 et F_2 sont réglables afin d'effectuer le bon compromis entre l'intensité lumineuse du signal et la résolution spectrale (cf. figure II-13). L'intensité lumineuse est maximale pour une grande ouverture alors que la résolution spectrale est optimale pour une faible ouverture. Les spectres sont acquis avec une résolution de 0,35 nm (fentes de 400 μm avec le réseau UV-visible et de 200 μm avec le réseau visible). La réponse spectrale de ce monochromateur a été mesurée (en valeur relative) à partir de différentes sources de lumière étalon lors de travaux antérieurs [30].

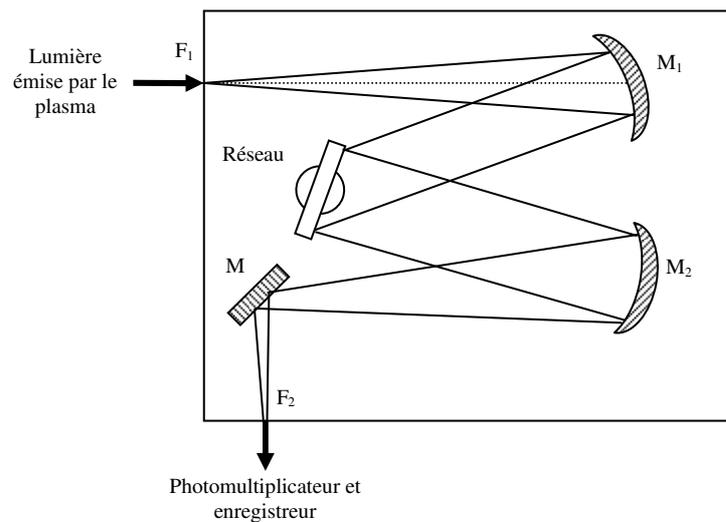


figure II-13 : Dispositif expérimental utilisé pour la spectroscopie optique d'émission.

Pour l'étude des plasmas de PVD, nous avons utilisé un spectromètre Ocean Optics HR4000 de résolution similaire. Ce spectromètre de 10 cm de focale est équipé d'un réseau de 600 traits/mm et de fentes de largeur fixe (5 μm). Il permet d'analyser la plage spectrale 335-770 nm avec un détecteur CCD (Charge Coupled Display) linéaire (3048 pixels).

3.2 Diffraction des rayons X

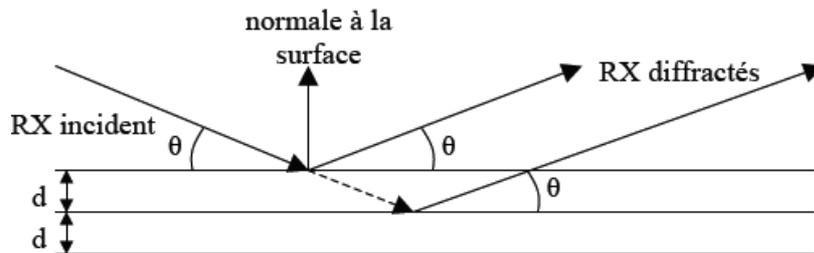
Les couches minces de TiO_x ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) afin d'identifier les différentes phases cristallines présentes.

Un matériau polycristallin est constitué de plusieurs domaines cristallisés considérés comme des monocristaux. Ces derniers sont constitués d'un empilement de plans parallèles et équidistants. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille élémentaire, et par leur distance inter-réticulaire d_{hkl} . Quand un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ est émis par une source vers la surface de

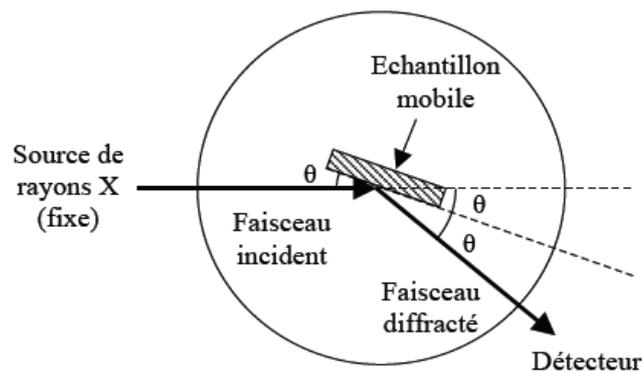
l'échantillon à analyser, il est diffracté dans une direction donnée par les plans réticulaires du matériau vers un détecteur (cf. figure II-14a). L'angle θ entre cette direction et la surface de l'échantillon est relié avec les distances inter-réticulaires du cristal selon la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

où n est l'ordre de la réflexion.



(a)



(b)

figure II-14 : (a) Principe de la diffraction des rayons X et (b) Schéma du montage $\theta/2\theta$.

Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme.

Le diffractomètre couramment utilisé dans cette étude est le VANTEC, fonctionnant en configuration Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) (cf. figure II-14b) et utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde 0,154 nm. Le pas de mesure était de 0,03°. Dans certains cas (pour les films de monoxyde de titane), nous avons utilisé un autre appareil Siemens D5000 en mode Rocking curve (θ/θ) pour sonder la répartition des cristallites autour d'une position 2θ et mettre en évidence une éventuelle orientation préférentielle dans le film.

Le traitement des résultats consiste à identifier les phases présentes et indexer les plans à partir d'une base de données JCPDS. La mesure de la largeur à mi-hauteur du pic permet également de déterminer la taille moyenne des cristallites, d'après la formule de Scherrer.

3.3 Microscopie électronique à balayage

Les photographies des surfaces et sections des films déposés ont été effectuées avec un microscope électronique à balayage JEOL-6400 F à émission de champ, permettant d'obtenir des grossissements jusqu'à 200000 x. Nous nous sommes contentés d'un grossissement de 100000 x. La tension d'accélération des électrons que nous avons utilisée est de 7 kV.

Les échantillons sont préalablement collés sur des plots métalliques à l'aide de laque d'argent, et métallisés par un film de platine de faible épaisseur, déposé par évaporation ; cela évite l'accumulation de charge durant le balayage par le faisceau d'électrons, compte tenu du caractère isolant des couches de TiO₂.

Nous avons effectué, pour certains films, des analyses complémentaires par microscopie à force atomique (AFM) pour observer la morphologie de surface et déterminer la rugosité. Ces analyses ont été réalisées avec un microscope AFM-Veeco Nanoscope IIIa. en mode contact. L'imagerie par microscopie électronique à transmission (MET) ainsi que la diffraction électronique à sélection d'aire (SAED) ont été réalisées avec un microscope HITACHI HNAR9000 et ont permis de mettre en évidence des cristallites de TiO₂.

3.4 Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

Les films déposés ont été analysés par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX) sur un autre microscope électronique à balayage : JEOL-5400 avec une sonde PGT IMIX-PTS. Cette technique, qui consiste à analyser en énergie les photons X émis par l'échantillon soumis à un faisceau d'électrons, permet d'obtenir la composition chimique d'un échantillon en volume. Pour analyser une couche mince de 1 µm d'épaisseur (voire moins), la tension d'accélération des électrons est fixée à 7 kV pour éviter de sonder le substrat. Les photons X présentent un spectre de raies caractéristique des éléments excités. La proportion de chaque élément présent dans la couche est obtenue grâce à un étalonnage réalisé sur des standards.

3.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique de caractérisation permet d'identifier la nature des liaisons chimiques présentes dans la couche analysée. Son principe repose sur la mesure de l'absorption d'un rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon (couche mince + substrat) en fonction du nombre d'onde du signal incident. En effet, le champ électrique infrarouge interagit avec les atomes d'un groupement moléculaire provoquant la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption d'une partie de l'énergie lumineuse. Selon la nature des atomes ainsi que leur environnement, la fréquence de vibration et la forme du pic d'absorption sont caractéristiques d'un groupement moléculaire donné. La sensibilité de la technique FTIR pour la détection d'une espèce active dans le volume est d'environ 1% mais les analyses quantitatives sont délicates. Néanmoins, l'aire d'une bande d'absorption est proportionnelle à la densité du groupement d'atomes associé.

Le spectromètre utilisé est un Bruker de type Vertex 70 fonctionnant dans la plage 400-4000 cm^{-1} . Nous avons enregistré les spectres infrarouges en mode transmittance, en incidence normale avec une résolution de 4 cm^{-1} . Pour s'affranchir de l'absorption du substrat de silicium (peu dopé) et obtenir la transmission au travers de la couche mince d'oxyde de titane déposée, la transmittance du substrat est mesurée et soustraite à l'absorbance du substrat + couche mince. La ligne de base des spectres obtenus présente des oscillations dues aux franges d'interférences qui résultent de l'empilement "substrat - couche mince". Cet effet peut être corrigé en traitant les spectres avec un programme qui permet de simuler et soustraire leur effet. Pour comparer les spectres de films d'épaisseurs différentes, les spectres sont présentés en absorbance normalisée à l'épaisseur.

3.6 Analyse de surface par spectroscopie de photo-électrons X XPS

Nous avons réalisé des analyses de surface par spectroscopie de photo-électrons X XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) dans le but de quantifier les éléments présents dans nos couches minces et d'analyser leur environnement chimique. Cette technique consiste à analyser les électrons émis par la surface d'un échantillon soumis à un faisceau de rayons X. Le spectromètre utilisé est de type Axis Ultra commercialisé par Kratos. Les mesures ont été réalisées avec la source Al $K\alpha$ monochromatisée à 1486,6 eV. La séparation en énergie des électrons s'effectue au moyen d'un analyseur hémisphérique à une énergie de passage E_p fixée à 40 eV. Afin de compenser l'effet de charge sur la surface de l'échantillon en raison de son caractère isolant, il est possible d'utiliser un neutraliseur. L'acquisition des spectres a été

réalisée dans des conditions permettant une résolution en énergie d'environ 0,47 eV. Les spectres sont calibrés en position par rapport au carbone de pollution situé à 284,7 eV. La pression dans la chambre d'analyse est aux alentours de 1.10^{-8} torr. La taille de la zone analysée est de $700 \times 300 \mu\text{m}^2$.

L'épaisseur analysée par XPS est d'environ 10 nm. Afin d'analyser les films en profondeur, des séquences d'érosion peuvent être réalisées par bombardement de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions argon accélérés avec une énergie de 5 keV.

3.7 Mesure de densité par gravimétrie

Nous avons mesuré la densité des films synthétisés par gravimétrie, en pesant l'échantillon avant et après dépôt au moyen d'une balance Mettler AT20 dont la précision est de 10 μg , et en déterminant l'épaisseur de la couche déposée à partir des profils obtenus au MEB.

La relation utilisée est la suivante : $\rho_{\text{TiOx}} = \rho_{\text{C-Si}} \frac{e_{\text{C-Si}}}{e_{\text{TiOx}}} \left(\frac{m_{\text{tot}}}{m_{\text{C-Si}}} - 1 \right)$

Avec :

ρ_{TiOx} , e_{TiOx} : masse volumique et épaisseur du film déposé.

$\rho_{\text{C-Si}}$, $e_{\text{C-Si}}$: masse volumique et épaisseur du substrat.

m_{tot} : masse totale du film et du substrat.

$m_{\text{C-Si}}$: masse du substrat.

Compte tenu d'incertitudes liées aux mesures de masse et d'épaisseurs du substrat et du film, l'erreur sur le calcul de la masse volumique est estimée à 0,1 g/cm^3 .

3.8 Analyses ellipsométriques

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique qui permet de déterminer les constantes optiques ainsi que les propriétés morphologiques des films. Elle repose sur le changement de la polarisation de la lumière après réflexion sur une surface (cf. figure II-15). Les composantes parallèles et perpendiculaires du champ électrique sont notées par "p" et "s" respectivement.

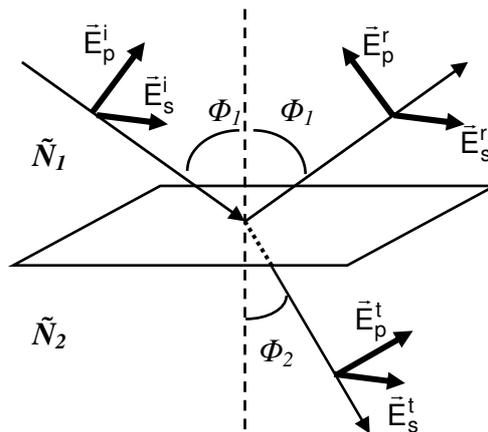


figure II-15 :Représentation schématique de la réflexion d'une onde électromagnétique sur une surface

Expérimentalement, l'ellipsométrie mesure le rapport ρ :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) e^{j\Delta}$$

ψ et Δ appelés angles ellipsométriques sont les deux données obtenues après une mesure, elles sont respectivement liées au rapport des amplitudes et au déphasage entre les composantes parallèles et perpendiculaires du champ électrique. Les coefficients r_p et r_s sont les coefficients de Fresnel liés aux constantes optiques du milieu par :

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = |r_p| e^{j\delta_p} = \frac{\tilde{N}_2 \cos \Phi_1 - \tilde{N}_1 \cos \Phi_2}{\tilde{N}_2 \cos \Phi_1 + \tilde{N}_1 \cos \Phi_2} .$$

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = |r_s| e^{j\delta_s} = \frac{\tilde{N}_1 \cos \Phi_1 - \tilde{N}_2 \cos \Phi_2}{\tilde{N}_1 \cos \Phi_1 + \tilde{N}_2 \cos \Phi_2} .$$

\tilde{N}_1 et \tilde{N}_2 sont respectivement les indices de réfraction complexes du milieu ambiant et de l'échantillon analysé ($\tilde{N}=n-j.k$), Φ_1 et Φ_2 sont les angles d'incidence et de réfraction du signal optique, ils sont liés entre eux par la relation de Snell-Descartes : $\tilde{N}_1 \sin \Phi_1 = \tilde{N}_2 \sin \Phi_2$.

Ensuite, selon la nature de l'échantillon analysé, il existe plusieurs méthodes pour déterminer les caractéristiques à partir des angles ellipsométriques. Les mesures ont été réalisées avec un ellipsomètre à modulation de phase UVISEL développé par la société Horiba Jobin Yvon.

Les modèles utilisés pour l'ajustement des mesures ellipsométriques seront détaillés dans le chapitre IV.

4 Conditions expérimentales de dépôt et caractéristiques du plasma

Dans cette partie, nous présentons les conditions expérimentales employées ainsi que les caractéristiques de la phase plasma pour les différentes techniques de dépôt utilisées, à savoir, la PECVD, la pulvérisation magnétron DC réactive et la pulvérisation pulsée à haute puissance (HPPMS)

4.1 Procédé PECVD

Les couches minces de TiO_x sont déposées par PECVD, en plasma radiofréquence (RF) à couplage inductif en appliquant une puissance de 300 ou 400 W, à basse pression (3 mTorr) en mélange O_2 / tétraisopropoxyde de titane (TIPT). Les conditions expérimentales sont résumées sur le tableau II-1 :

Précurseur (O_2 + TIPT)			O_2 plasma (5% d'Ar)		P_{tot} (mTorr)
Gaz vecteur	Débit (sccm)	P (mTorr)	Débit (sccm)	P (mTorr)	
O_2	$0,9 \pm 0,2$	0,2	$15,9 \pm 0,5$	2,8	3

tableau II-1 : Paramètres de dépôt par PECVD dans les conditions standard.

Nous rappelons que le mélange O_2 +TIPT est introduit dans la chambre de diffusion par l'anneau d'introduction alors que l'oxygène est injecté au sommet de la source ICP comme nous l'avons indiqué précédemment. Toutes les mesures du plasma sont effectuées dans le plasma de diffusion.

Les conditions de dépôt standard utilisées dans le cadre de notre étude sont les suivantes : $P = 3$ mTorr, $R = 7\%$ et $P_{RF} = 300$ W. Les mesures de densité (N_e) et température (T_e) électroniques par sonde de Langmuir dans un plasma de dépôt O_2 /TIPT sont difficiles à effectuer. Comme nous nous intéressons à des plasmas O_2 /TIPT très fortement dilués, nous pouvons nous appuyer sur les mesures effectuées en plasma d'oxygène pur. Les plasmas d'oxygène ont précédemment fait l'objet de plusieurs études, notamment par sonde de Langmuir et actinométrie dans le cadre des thèses de F. Nicolazo [30] et A. Bousquet [21]. Les valeurs de N_e , T_e , du taux d'ionisation ainsi que la différence de potentiel entre la phase plasma et le substrat ($V_p - V_f$) mesurées à 3 et 5 mTorr pour des puissances appliquées de 300 et 400W sont données dans le tableau II-2.

	T_e (eV)	$V_p - V_f$ (V)	N_e (cm^{-3})	Taux d'ionisation
300 W / 3 mTorr	~ 4	~17	$4,9 \cdot 10^9$	~ $6,7 \cdot 10^{-5}$
300 W / 5 mTorr	~3,5	~13	~ $3,5 \cdot 10^9$	~ $2,9 \cdot 10^{-5}$
400 W / 5 mTorr	~3,8	~14,1	~ $4,1 \cdot 10^9$	~ $3,4 \cdot 10^{-5}$

tableau II-2 : $V_p - V_f$, taux d'ionisation, température et densité électroniques dans un plasma d'oxygène créé à 3 et 5 mTorr pour des puissances de 300 et 400 W.

A 300 W, la température électronique diminue en augmentant la pression, ce qui entraîne une diminution du taux d'ionisation et on observe une diminution de la densité électronique. La valeur de $V_p - V_f$, qui représente l'énergie des ions positifs, diminue également en augmentant la pression de 3 à 5 mTorr.

Pour une pression de 5 mTorr, T_e , N_e et $V_p - V_f$ augmentent légèrement quand la puissance passe de 300 à 400 W [23, 32].

Les spectres d'émission des plasmas dans l'UV-visible ont été analysés par spectroscopie optique d'émission. Les spectres enregistrés sur différentes plages spectrales sont présentés sur la figure II-16, pour des plasmas créés à 3 mTorr avec des rapports de dilution R de 0 (plasma de O_2 (avec 5% d'argon) et 7 %.

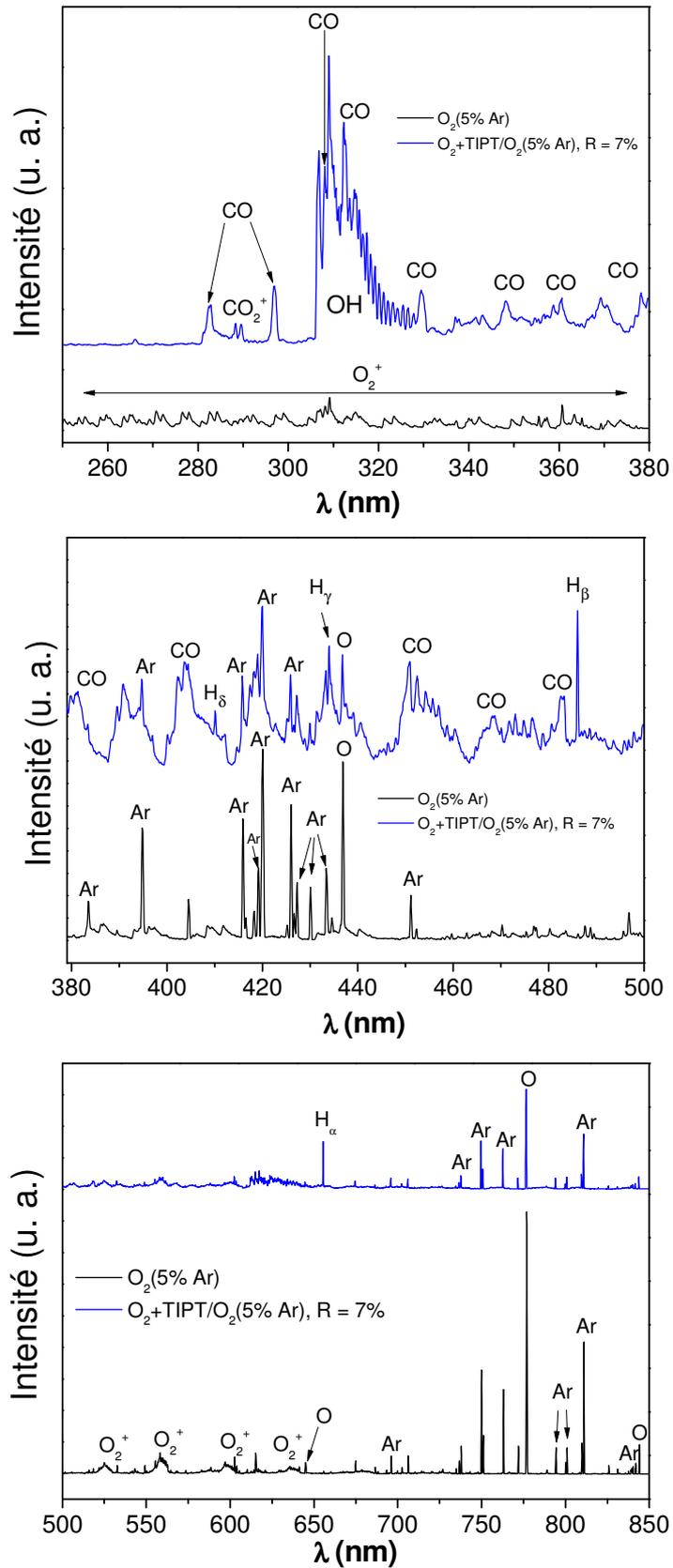


figure II-16 : Spectres d'émission optique de plasmas de $O_2(5\% \text{ Ar})$ et $O_2(5\% \text{ Ar})/O_2 +$ **TIPT** avec $R=7\%$.

On identifie sur le spectre du plasma de O₂ (5%Ar) les émissions caractéristiques de O, O₂⁺ et Ar. Notons que l'on n'observe aucune émission des ions O⁺ et Ar⁺. En plasma de O₂/TIPT on observe, en plus des émissions de O, O₂⁺ et Ar, les émissions caractéristiques de CO, OH, H, et CO₂⁺. Les émissions des ions O₂⁺ sont bien plus faibles en plasma de O₂/TIPT qu'en plasma d'oxygène. Les principales raies et systèmes d'émission observés en plasma de O₂/TIPT sont donnés dans le tableau II-3.

Espèces radiatives	Symboles utilisés	Nom du système	Longueur d'onde (raie) ou gamme spectrale (système) (nm)
OH	OH	système 3064 Å	281-309
O	O		394,7 436,8 - 777,4 – 844,6
H	H _α , H _β , H _γ , H _δ	raies de Balmer	655,6 - 486,1 - 434,0 - 410,0
CO	CO	bandes 5B	266-383
	CO	3 ^{ème} système positif	283-370
	CO	bandes triplet	401-647
	CO	système Angström	451-608
CO ₂ ⁺	CO ₂ ⁺		289,6

tableau II-3 : Espèces radiatives identifiées en plasma O₂ (5% Ar) et O₂ (5% Ar) + TIPT.

Les spectres des plasmas de O₂/TIPT très riches en oxygène sont similaires à ceux effectués sur des plasmas de O₂/HMSO ou O₂/TEOS riches en oxygène [33]. Les principales raies d'émission de Ti, attendues entre 319 et 522 nm, et bandes moléculaires de TiO entre 705 et 716 nm (système rouge) ne sont pas détectées, comme nous pouvons l'observer sur la figure II-17. Pour obtenir TiO ou Ti, il est nécessaire de dissocier trois ou quatre liaisons Ti-O de la molécule de TIPT, ce qui demande trois ou quatre réactions de dissociation successives. Ceci est similaire au fait que les émissions de Si et SiO étaient absentes des plasmas de O₂/HMSO ou O₂/TEOS [33].

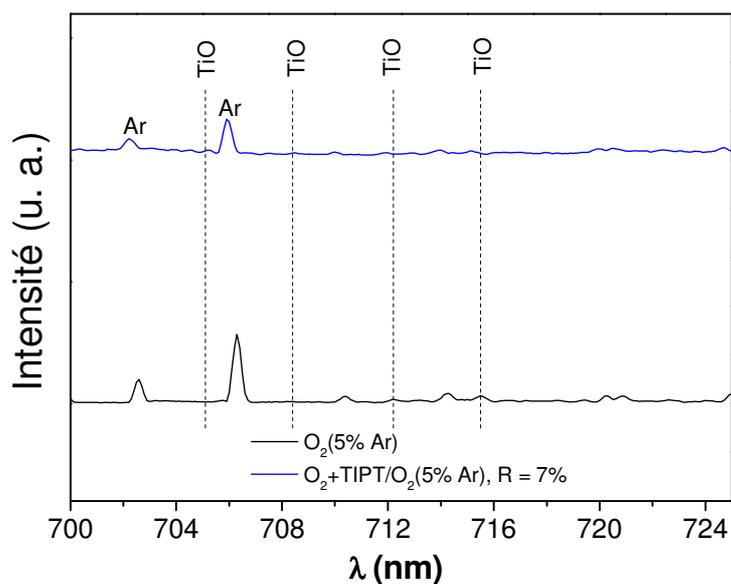


figure II-17 : Spectres d'émission optique des plasmas de O_2 et O_2 /TIPT (R=7 %) dans les conditions standard entre 700 et 725 nm.

Les spectres OES enregistrés en O_2 /TIPT (R=7 %) pour des puissances RF de 300 et 400 W (présentés sur la figure II-18) sont similaires avec cependant une augmentation d'intensité lorsque l'on passe de 300 à 400 W.

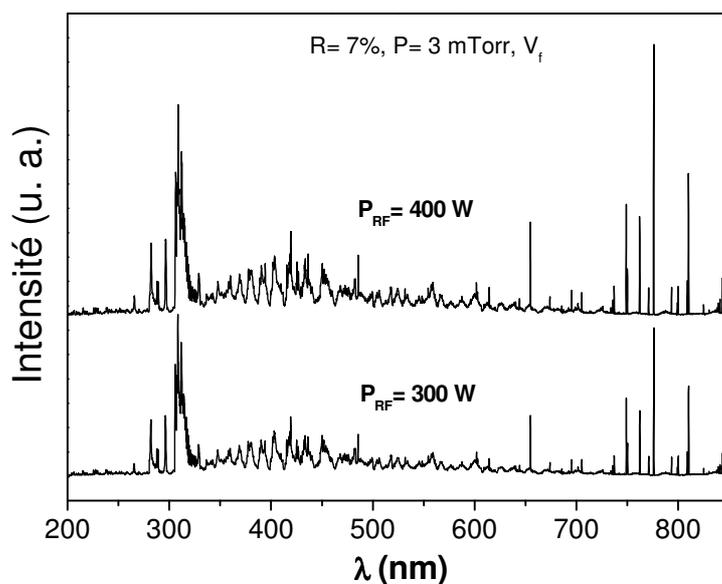
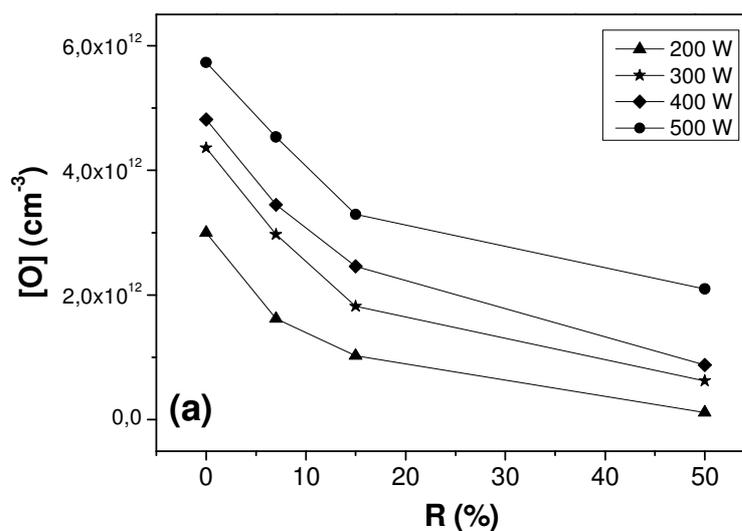


figure II-18 : Comparaison des spectres d'émission optique des plasmas de O_2 /TIPT (3 mTorr, R=7%) créés à 300 et 400 W.

En plasma d'O₂, les atomes d'oxygène sont créés par collision électronique ($O_2 + e^- \rightarrow 2O + e^-$) et perdus par recombinaison à la paroi. La mesure de la densité d'atomes d'oxygène en plasmas de O₂, O₂/HMDSO et O₂/TEOS dans ce réacteur de PECVD a été étudiée en détail, notamment dans le cadre des thèses de F. Nicolazo [32] et A. Bousquet [23] qui ont montré qu'il était possible de déterminer la concentration d'atomes d'oxygène à partir du rapport des intensités des raies de O (à 844 nm) et Ar (à 750,4 nm) à condition de prendre en compte la création d'états excités de O par excitation dissociative ($O_2 + e^- \rightarrow O^* + O + e^-$), ce qui demande de connaître la température électronique. En étudiant par spectroscopie d'émission optique résolue en temps les plasmas de O₂ et O₂/HMDSO créés en mode pulsé, A. Bousquet a ainsi déterminé la concentration d'atomes d'oxygène et mesuré leur probabilité de perte à la paroi [23, 34].

Nous nous sommes appuyés sur ce travail pour déterminer la concentration d'atomes d'oxygène en plasma de O₂/TIPT, en prenant une température électronique égale à 3,5 eV.

Les densités ont été estimées à partir de mesures d'actinométrie, en oxygène pur et en mélange O₂+TIPT, pour différentes dilutions du précurseur TIPT (R = 7, 15 et 50 %) et différentes puissances appliquées au plasma (P_{RF} = 200, 300, 400 et 500 W). La densité de O a été déterminée en supposant que la température électronique varie peu avec ces conditions expérimentales et vaut 3,5 eV. Les résultats sont présentés sur la figure II-19.



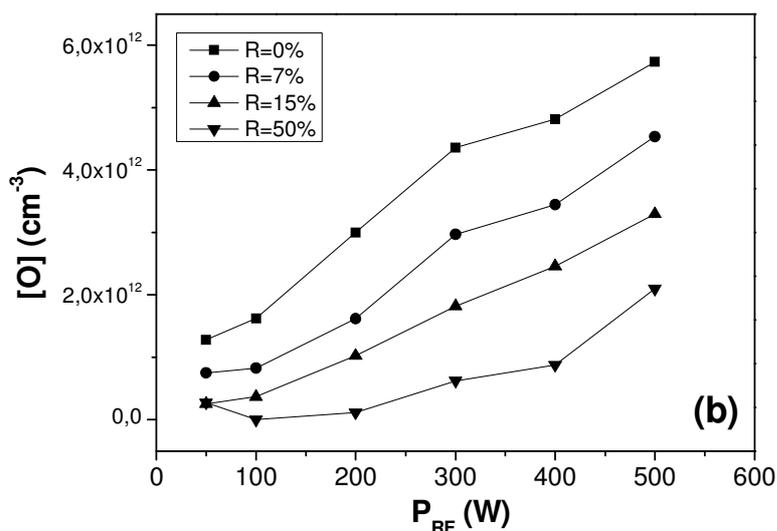


figure II-19 : Densités d’atomes d’oxygène en plasmas O₂/TIPT pour différents rapports de dilution R (a) et puissances RF (b).

Sur ces figures, nous observons une diminution de la densité d’atomes d’oxygène en augmentant la quantité de précurseur dans le mélange gazeux et une augmentation de celle-ci en augmentant la puissance en raison d’une meilleure dissociation. On note une densité de [O] de $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ pour les conditions standard de dépôt (3 mTorr, R=7%, 300 W), ce qui correspond à environ 4 % d’atomes d’oxygène au centre de la chambre de diffusion. On peut noter de plus un comportement de [O] avec l’ajout de TIPT différent de celui observé en plasma de O₂/HMDSO ou O₂/TEOS. En effet, dans le cas du TIPT, [O] diminue dès que du TIPT est introduit dans l’oxygène, alors que [O] augmente fortement lors de l’ajout de HMDSO ou TEOS dans l’oxygène [23]. Cette différence a été étudiée lors du stage de Johann Abautret en 2011 (par mesures d’OES résolues en temps sur des décharges pulsées) et est attribuée à une probabilité de recombinaison de O sur les parois du réacteur recouverte de TiO₂ supérieure à celle de O sur les parois d’un réacteur recouvert de SiO₂.

4.2 Procédé de pulvérisation magnétron DC

Les dépôts de couches minces de TiO_x par pulvérisation magnétron DC réactive d’une cible de titane dans un mélange Ar/O₂ ont été effectués lors de la mise en service du réacteur. Nous avons donc balayé une large gamme de paramètres de dépôt (courant de décharge, pression et proportions des gaz) afin de trouver les conditions permettant d’obtenir des films de dioxyde de titane. Elles sont résumées dans le tableau II-4.

P (mTorr)	2,5 - 4,5
Débit Argon (sccm)	6 - 12
Débit oxygène (sccm)	0,4 - 4
% O₂	4,8 - 40
I (mA)	100 - 230

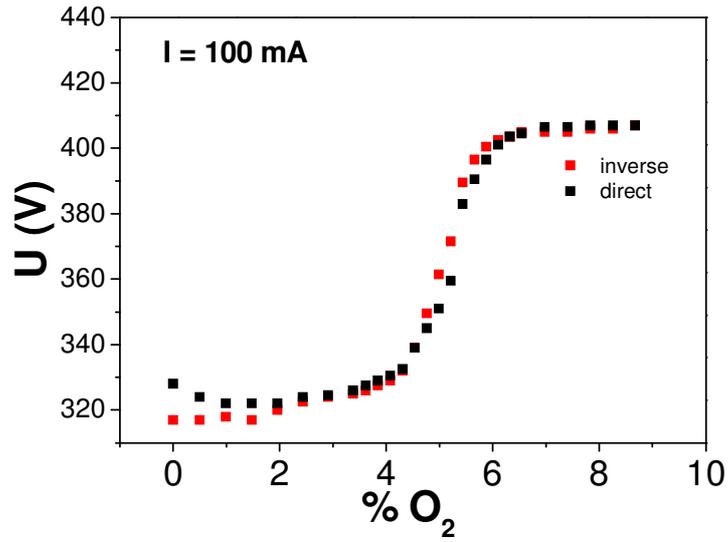
tableau II-4 : Paramètres de dépôt par pulvérisation magnétron DC réactive.

Transitions entre modes métallique et oxyde et vitesses de dépôt

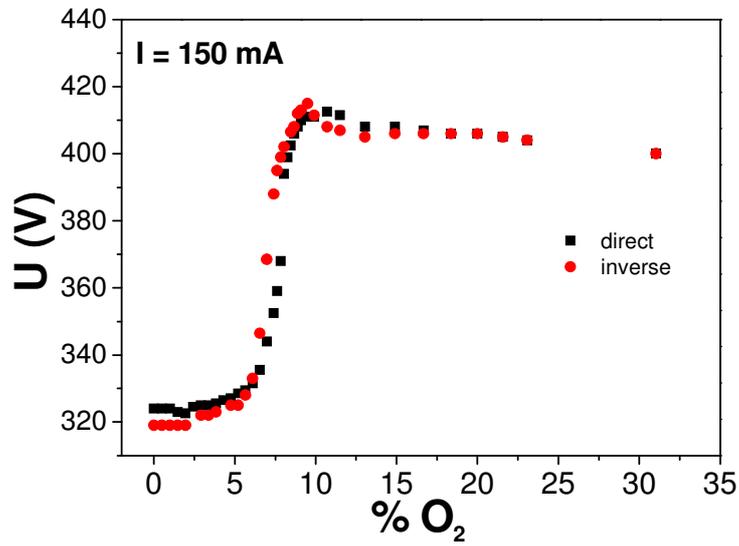
Lorsqu'un gaz moléculaire, l'oxygène dans notre cas, est introduit dans l'enceinte de dépôt, nous observons une transition entre le régime de pulvérisation de la cible métallique et celui de la cible empoisonnée (cible recouverte d'oxyde de titane). La transition est observée à partir d'un certain pourcentage d'oxygène qui dépend de la pression, du matériau pulvérisé et du courant de décharge. Pour un courant de décharge et un débit d'argon donnés, la transition entre ces deux modes se traduit par une augmentation de la tension d'autopolarisation (en valeur absolue) de la cible avec le pourcentage d'oxygène introduit. En s'oxydant la cible devient isolante, ce qui entraîne une augmentation de la tension pour maintenir le courant de décharge constant. Ces courbes de transition ont été établies pour différents courants de décharge : 100, 150 et 200 mA, le débit d'argon étant fixé à 8 sccm, ce qui correspond à une pression d'environ 3 mTorr dans l'enceinte. Il est à noter que la quantité d'argon n'est pas ajustée pour maintenir une pression constante au fur et à mesure que l'oxygène est introduit. Toutefois ces quantités d'oxygène sont relativement faibles. Le pourcentage d'oxygène, porté en abscisses des courbes de transitions (cf. figure II-20), est le rapport du débit d'oxygène sur le débit total (oxygène + argon).

$$\%O_2 = \frac{Débit(O_2)}{Débit(O_2) + Débit(Ar)}$$

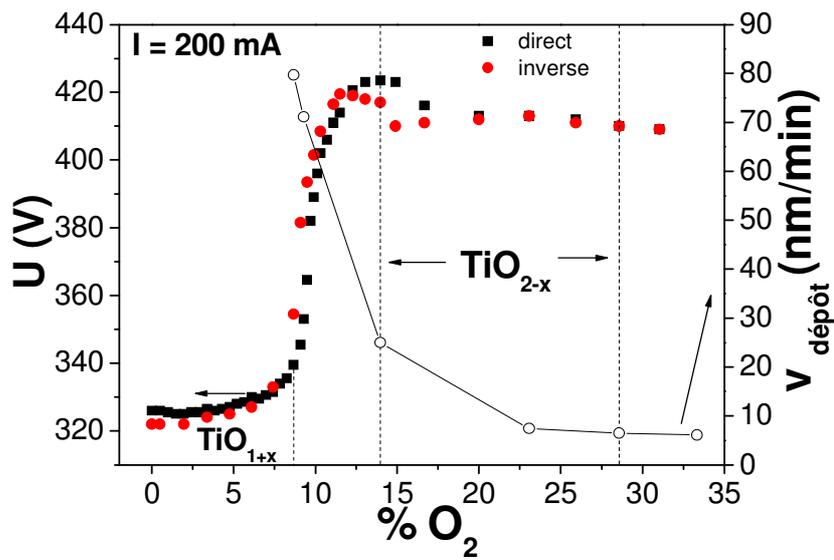
Les graphes de la figure II-20 présentent la tension d'auto-polarisation de la cible avec l'augmentation (sens direct, en noir) ou la diminution (sens inverse, en rouge) de la quantité d'oxygène injectée.



(a)



(b)



(c)

figure II-20: Evolutions de la tension d'autopolarisation de la cible en fonction du pourcentage d'oxygène pour I=100 mA (a), 150 mA (b) et 200 mA (c).

En comparant les trois courbes de la figure II-20 obtenues à 100, 150 et 200 mA, la transition entre les modes métallique et oxyde apparait à un plus fort débit d'oxygène (pourcentage) à courant de décharge élevé (~7,5 % à 200 mA contre ~ 4% 100 mA). Les écarts entre le sens direct et le sens inverse sont faibles. Dans la littérature [35], certains résultats montrent que les transitions inverses s'effectuent à plus faible pourcentage en raison d'une cible oxydée qui requiert plus de temps pour libérer l'oxygène et revenir à un état métallique (cf. figure II-21). L'utilisation d'une petite cible (1,3" dans notre étude) permet a priori de pulvériser l'oxygène plus rapidement, l'effet d'hystérésis n'est pas observé sur nos courbes.

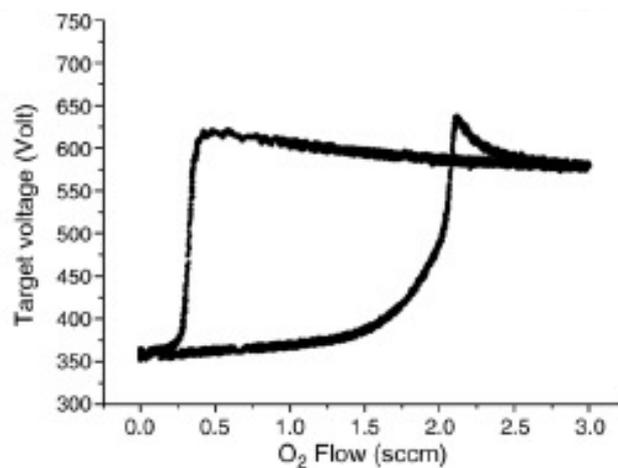


figure II-21 : Evolution de la tension d'autopolarisation d'une cible de Ti (3'') en fonction du débit d'oxygène à une pression de 30 mTorr (10 sccm d'argon) et une puissance de 300 W au départ [35].

A titre indicatif, sur la dernière courbe de transition de la figure II-20, pour le courant de décharge de 200 mA, nous présentons aussi l'évolution de la vitesse de dépôt, qui chute lors de l'ajout d'oxygène en raison d'un rendement de pulvérisation moindre pour l'oxyde de titane que pour le titane. Lorsque la cible est dans un état oxydé, le rendement de pulvérisation par un ion d'argon ayant une énergie de 300 eV est de 0,015 alors qu'il vaut 0,3 pour le titane [36-38]. La vitesse maximale de dépôt que nous avons obtenue par pulvérisation magnétron DC réactive est de 10 nm/min.

Les couches minces de TiO_x avec x proche de 2 sont obtenues pour des régimes de pulvérisation mixte et oxyde. L'analyse des films déposés par DRX a montré qu'il était également possible d'obtenir, pour certaines conditions expérimentales, du monoxyde de

titane. Ceci nous a amené à approfondir l'étude dans le but d'optimiser et d'évaluer les potentialités de ces couches minces de TiO pour un autre type d'application faisant appel à sa faible résistivité. Il nous est apparu intéressant d'envisager son utilisation en tant que TCO (oxyde conducteur transparent) dans le cadre du projet ANR OxTiMIB*. Les couches minces de TiO sont obtenues pour des régimes de pulvérisation mixtes (transition entre les modes métallique et oxyde) avec des vitesses de dépôt plus élevées, supérieures à 50 nm/min. Leur résistivité est de l'ordre de 10^{-6} ohm.m. Cependant, même pour de très faibles épaisseurs, le TiO stœchiométrique n'est pas suffisamment transparent pour une utilisation en tant que contact avant dans une cellule solaire.

Le spectre d'émission du plasma magnétron DC dans l'UV-visible a été analysé par spectroscopie d'émission optique pour plusieurs conditions expérimentales. Nous présentons sur la figure II-22, les spectres enregistrés sur différentes plages spectrales, pour un courant de décharge de 212 mA, une pression d'environ 3 mTorr, avec 40 % d'O₂ dans le mélange O₂/Ar.

On identifie les émissions caractéristiques de Ar, Ar⁺ et O₂⁺ ainsi que la raie à 777,3 nm de O (seule raie de O identifiée). Les raies d'émission des ions Ar⁺ se trouvent entre 410 et 530 nm, (dans cette plage, toutes les raies sont caractéristiques de Ar⁺ sauf celles notées Ar). Entre 530 et 670 nm, apparaissent de nombreuses raies d'émission de Ar et quelques raies d'émission de Ar⁺ notées Ar⁺ sur la figure. Les principales raies d'émission de Ti et Ti⁺, entre 319 et 522 nm, ne sont pas détectées. Ceci est étonnant mais est vraisemblablement dû au fait que le hublot était recouvert d'une couche épaisse de TiO₂, absorbante en dessous de 410 nm et que les raies les plus intenses de Ti se situent en dessous de 410 nm. De plus, en régime oxyde, l'observation des raies de Ti devient critique, Chen et al [39] ont enregistré l'évolution des intensités des raies de Ti et O en fonction du pourcentage d'oxygène dans la décharge, les résultats montrent qu'au-delà de 20 % d'O₂ les raies de titane ne sont plus observées (cf. figure II-23).

* OxTi – Photovoltaïque IIIème génération (MiBs) et Photo-batterie / Luc BROHAN / 2006-2009.

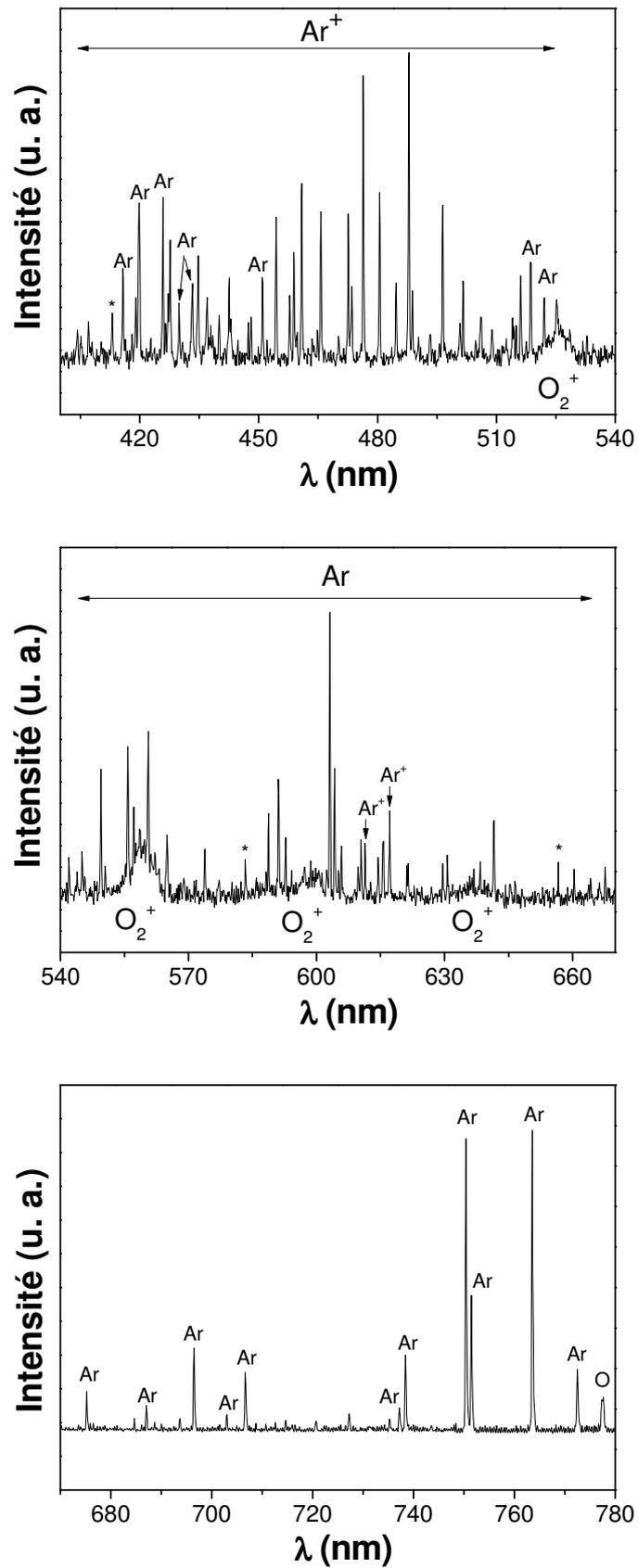


figure II-22 : Spectres d'émission optique du plasma DC magnétron pour $I=212$ mA, $P=3$ mTorr et $\% \text{O}_2=40\%$. (* raies non identifiées)

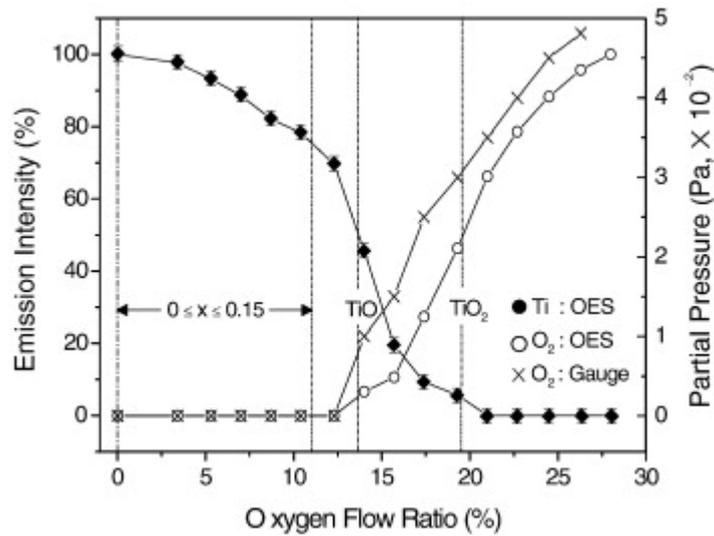


figure II-23 : Evolution des intensités des raies d'émission de Ti (365 nm) et O (777 nm) en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux [39].

4.3 Procédé HPPMS

Avec ce nouveau type d'alimentation pulsée à haute puissance, les dépôts ont été effectués dans un mélange Ar/O₂ comme pour la pulvérisation magnétron DC réactive mais à des pressions plus élevées (> 3mTorr) en raison d'instabilités du plasma à 3 mTorr. Les puissances appliquées à la cible en HPPMS sont nettement supérieures à celles appliquées en magnétron DC mais elles le sont de manière pulsée. La puissance moyenne appliquée en HPPMS ($P_{\max} \leq 50$ W) est quant à elle inférieure à celle appliquée en DC (de l'ordre de 80 W).

Les différents paramètres relatifs à l'alimentation HPPMS (cf. figure II-24) sont les suivants :

- t_{ON} (ou τ) : la durée du pulse
- f : la fréquence du pulse
- T : la période qui est la durée de l'impulsion + la durée de la post-décharge ($t_{ON} + t_{OFF}$).

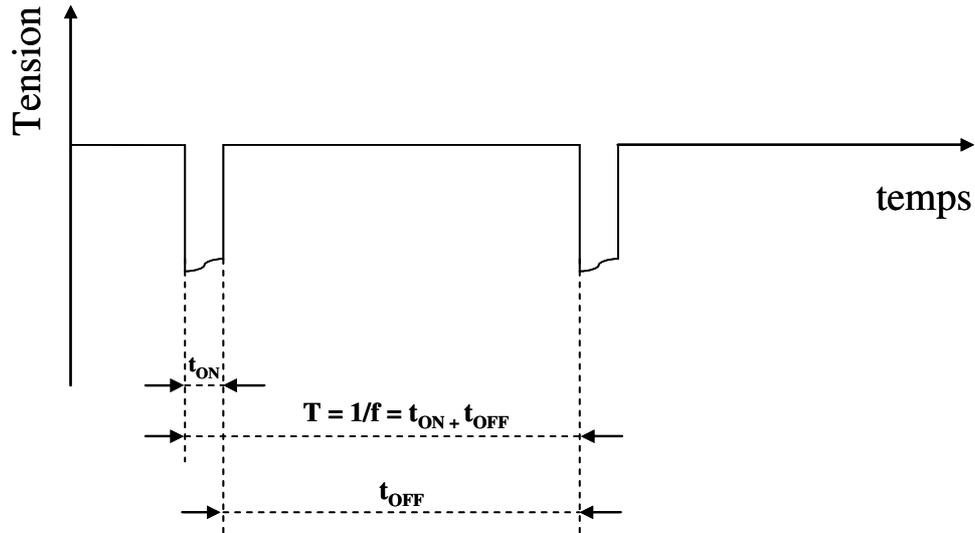


figure II-24 : Paramètres du système HPPMS.

La durée de l'impulsion étant très courte ($\leq 14 \mu\text{s}$), nous pouvons considérer que la période est égale à la durée de la post-décharge. Toutes nos expériences ont été effectuées à courant moyen fixé (51 mA). La gamme des paramètres de dépôt utilisée est donnée dans le tableau II-5.

P (mTorr)	6 - 14
débit Argon (sccm)	8
débit oxygène (sccm)	2 - 3,2
t_{ON} (μs)	5 - 14
f (kHz)	0,5 - 3
valeurs max durant t_{ON}	
P_{max} (kW)	10 - 45
I_{max} (A)	7 - 90
U_{max} (V)	500 - 1000

tableau II-5 : Paramètres de dépôt par HPPMS.

Il est à noter que les valeurs maximales du courant (I_{max}) et de la tension (U_{max}) enregistrées sur les évolutions temporelles durant l'impulsion (t_{ON}) ne sont pas contrôlées. Elles s'adaptent aux conditions de dépôt : pression, quantité d'oxygène, durée et fréquence d'impulsion. Nous présentons sur la figure II-25 les évolutions temporelles du courant et de la tension enregistrées sur la cible, avec les conditions expérimentales correspondantes. .

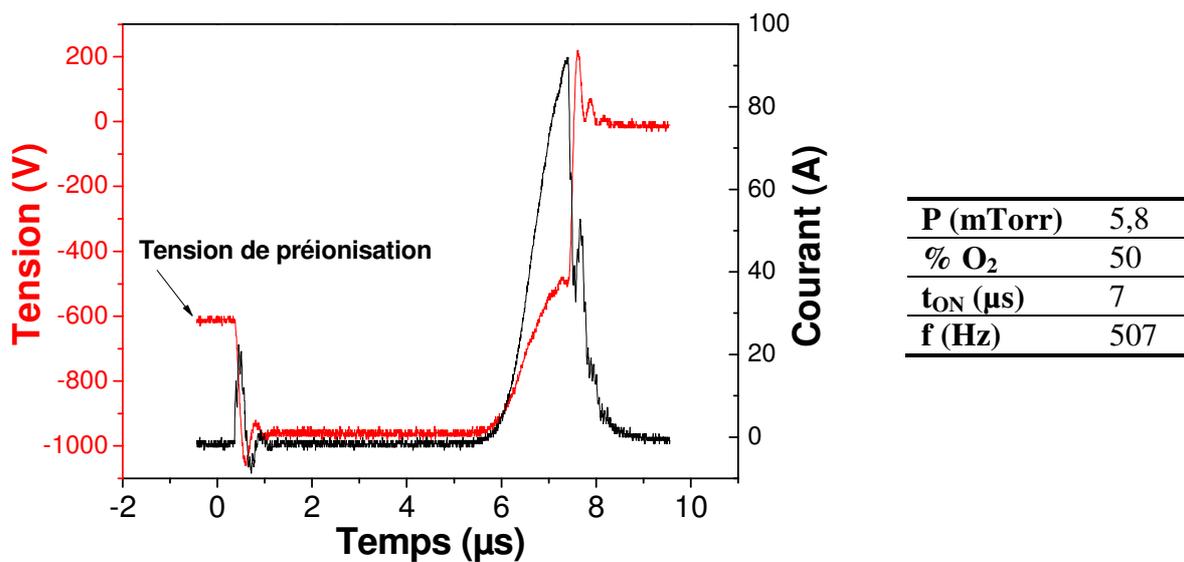


figure II-25 : Evolutions temporelles du courant et de la tension magnétron pour un film déposé par HPPMS.

Sur la figure II-25, nous observons une tension non nulle avant l'application de la haute tension. Celle-ci correspond à la tension de préionisation qui permet de maintenir une valeur minimum de courant avant chaque impulsion (plasma résiduel). Sa valeur n'est pas fixée et dépend des conditions de dépôt. Lorsque la haute tension est appliquée, le courant de décharge commence à augmenter avec un retard de 6 μs . Ensuite, il diminue et la tension chute à 0 à la fin de l'impulsion avant de rétablir la tension de préionisation après une durée variable, liée aux conditions expérimentales.

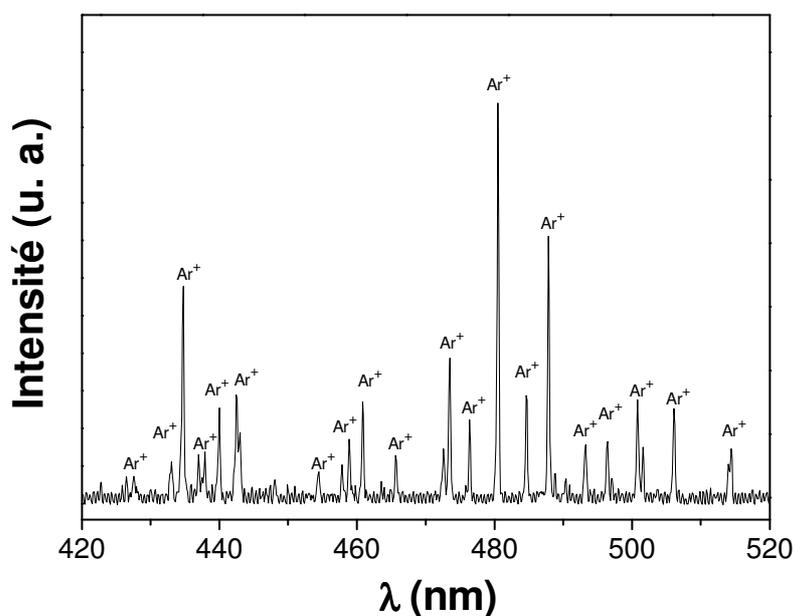
Dans les conditions mentionnées précédemment et en diminuant le pourcentage d'oxygène dans le mélange (20%), on n'observe pas de dépôt sur le substrat de silicium, ce qui est attribué à une compétition entre le dépôt et la pulvérisation au niveau du substrat. Dans le cas des dépôts en mode pulsé et à haute puissance, le taux d'ionisation de la vapeur est bien plus élevé que dans le cas de la pulvérisation magnétron DC classique [13, 14]. Lorsque la tension au niveau de la cible est élevée, les ions sont attirés et cela a une influence directe sur le taux de pulvérisation de la cible et donc sur la vitesse de dépôt. Il arrive même parfois qu'un phénomène d'auto-pulvérisation se produise, les ions métalliques chassent l'argon (vent de pulvérisation) et la décharge est uniquement entretenue par les ions métalliques [40]. D'autre part, la distance entre la cible et le substrat dans le cadre de notre étude est de 3 cm, il est donc possible qu'à basse pression (6 mTorr), les espèces neutres pulvérisées arrivent au

niveau du substrat avec une énergie élevée. Dans les conditions étudiées citées précédemment, le courant est supérieur à 80 A et la tension est de 1000 V, ce qui constitue une puissance maximale de $5,4 \text{ kW.cm}^{-2}$ durant l'impulsion (sur une cible de 1,3"). Dans ces conditions de dépôt, nous pouvons remarquer que la tension de préionisation atteint 600 V (en raison d'une basse fréquence et donc une longue période t_{OFF}).

Nous présentons sur la figure II-26 le spectre d'émission dans l'UV-visible d'un plasma obtenu par HPPMS dans les conditions expérimentales résumées dans le tableau ci-après.

Pression (mTorr)	6,15
% O₂	28,5
t_{ON} (μs)	8,1
f (Hz)	1

Nous pouvons identifier, comme dans le cas de la pulvérisation DC magnétron réactive, les émissions caractéristiques de l'ion Ar^+ (situées entre 420 et 520 nm), celles de Ar (entre 670 et 780 nm) ainsi que la raie de O située à 777,3 nm. En revanche les émissions caractéristiques de l'ion O_2^+ et les raies de Ar situées entre 400 et 660 nm, observées en pulvérisation magnétron DC, sont absentes en HPPMS.



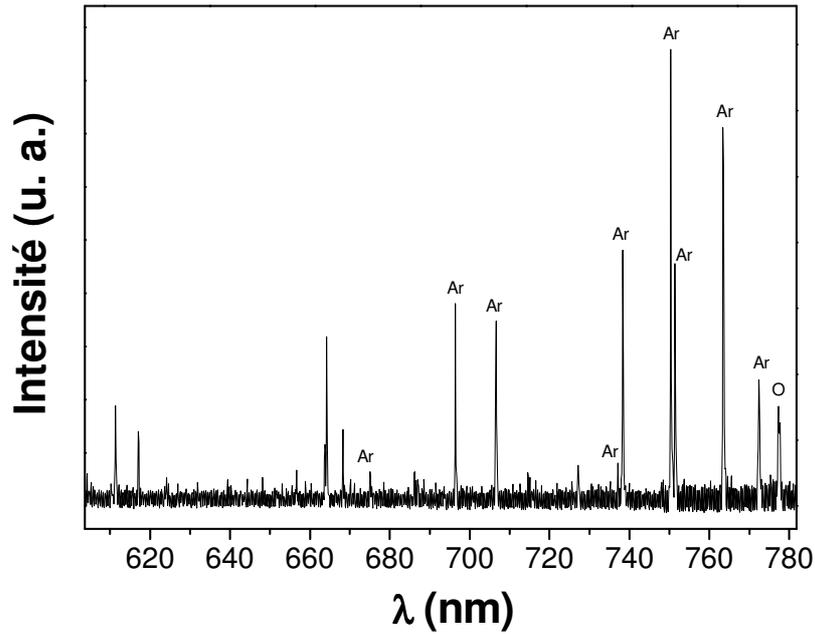


figure II-26 : Spectre d'émission d'un plasma obtenu par HPPMS.

A titre comparatif, nous présentons sur la figure II-27 le dernier spectre (HPPMS) de la figure II-26 et celui présenté précédemment pour un plasma créé par pulvérisation magnétron DC réactive (cf. figure II-22).

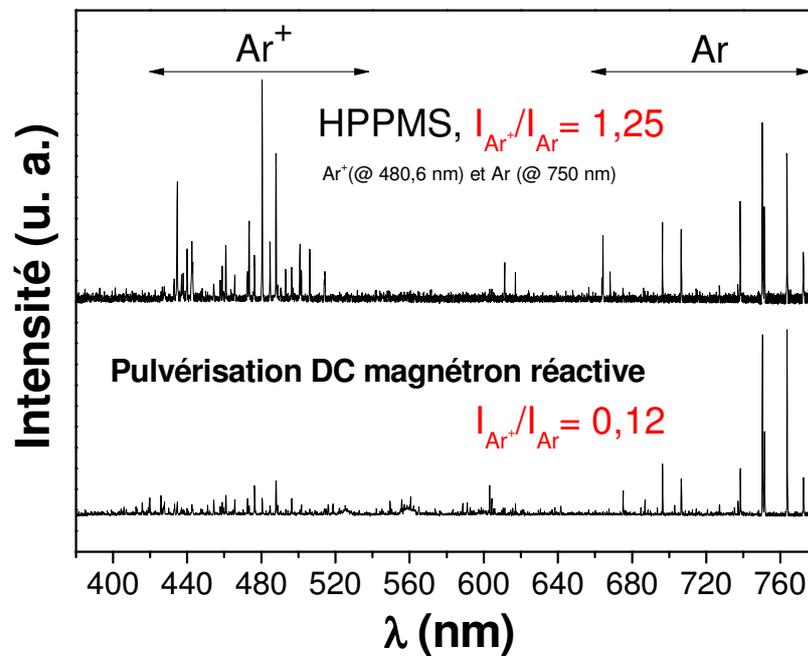


figure II-27 : Comparaison des spectres d'émission des plasmas créés par pulvérisation magnétron HPPMS et DC réactive.

Les raies d'émission sont plus intenses pour le plasma produit par HPPMS. De plus, les raies d'émission correspondant à l'ion Ar^+ sont beaucoup plus intenses en HPPMS qu'en pulvérisation magnétron DC réactive (par rapport aux raies d'émission de Ar), ce qui atteste du haut degré d'ionisation en HPPMS. Le rapport des intensités des raies d'émission de Ar^+ à 480,6 nm et de Ar à 750 nm est indiqué sur les figures II-28. Il est 10 fois plus élevé en HPPMS qu'en pulvérisation magnétron DC dans l'exemple cité (cf. figure II-27).

Nous allons présenter l'effet de la quantité d'oxygène, de la pression et des paramètres d'impulsion (durée et fréquence de répétition) sur les propriétés électriques de la décharge et son spectre d'émission. Cette étude a été réalisée à courant moyen constant, fixé à 51 mA.

Effet de la quantité d'oxygène

Les caractéristiques courant – tension du magnétron pour les conditions résumées dans le tableau ci-dessous, et pour différents pourcentages d'oxygène dans le mélange, sont présentées sur la figure II-28.

Pression (mTorr)	6,1	6,15
% O₂	20	28,5
t_{ON} (μs)	8,2	8,12
f (Hz)	745	738

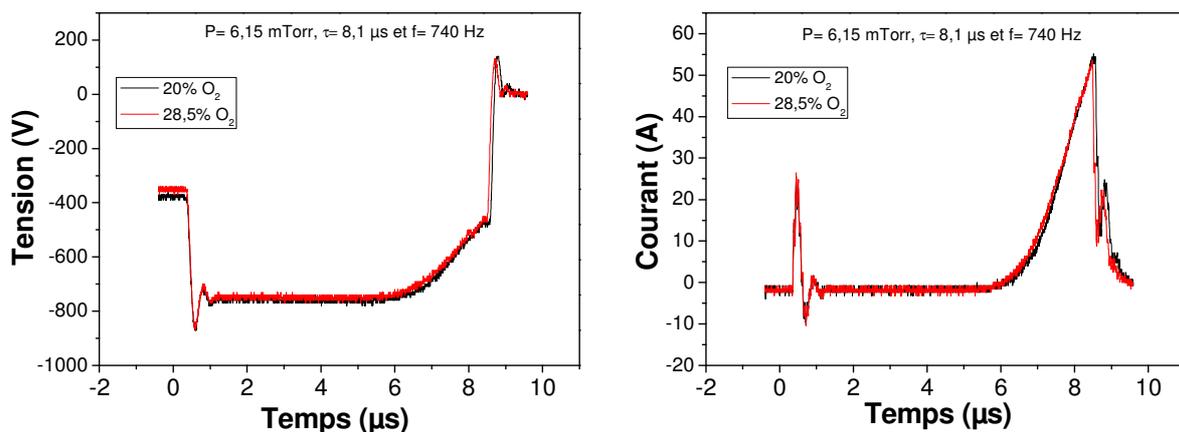


figure II-28 : Evolution temporelle du courant et de la tension magnétron (effet % O₂).

L'augmentation de la quantité d'oxygène de 20 à 28,5 % a très peu d'influence sur les caractéristiques électriques de la cible. Nous remarquons que la tension de préionisation est légèrement inférieure à plus haut débit d'oxygène. Dans ces conditions et par comparaison avec nos premiers tests, la croissance des films est possible mais avec de très faibles vitesses de dépôt. La puissance appliquée au niveau de la cible est moindre (courant, tension), et la tension de préionisation est également moins élevée (en raison d'une fréquence plus élevée).

Lors d'une étude des propriétés électriques de la décharge pour la synthèse d'oxyde de ruthénium [9], il a été observé que les valeurs de tension de préionisation étaient très voisines en augmentant le débit d'oxygène quelle que soit la valeur de la pression. D'autre part, en augmentant le débit d'oxygène, la tension de préionisation démarre plus tôt. Ceci peut être expliqué par une perte d'électrons suite à des réactions d'attachement dissociatif pendant la période t_{OFF} . En effet, durant cette période, la faible énergie des électrons favorise l'attachement dissociatif aux molécules d'oxygène et la création d'ions négatifs. Par conséquent, la densité électronique est réduite et le courant produit par le plasma résiduel atteint plus rapidement une valeur qui nécessite l'établissement d'une tension de préionisation (en post-décharge, le plasma résiduel a une durée de vie plus longue à faible densité d'O₂).

Effet de la pression

L'évolution temporelle du courant et de la tension du magnétron pour 2 valeurs de pression dans les conditions expérimentales citées dans le tableau ci-dessous, est présentée sur figure II-29.

Pression (mTorr)	6,15	12,2
% O₂	28,5	
t pulse (μs)	8,1	
f (Hz)	1000	

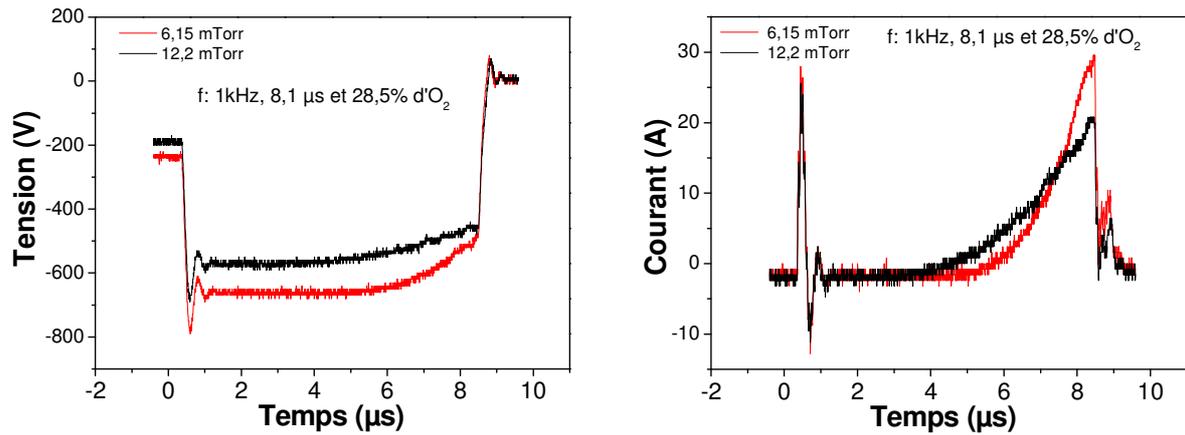


figure II-29 : Evolution temporelle du courant et de la tension magnétron (effet P).

En augmentant la pression de 6,15 à 12,2 mTorr, nous observons un amorçage du courant un peu plus rapide ($< 1\mu\text{s}$) pour une même fréquence de répétition de 1 kHz. Nous remarquons que la tension de préionisation est légèrement inférieure, peut être en raison d'un courant plus élevé durant la post-décharge (plasma résiduel) permettant un amorçage à tension réduite pour l'impulsion suivante.

A partir des évolutions temporelles du courant et de la tension présentées sur figure II-29, il apparaît que la puissance maximale appliquée à la cible (durant la période t_{ON}) diminue en augmentant la pression de 6,15 à 12,2 mTorr. Les spectres OES des plasmas aux deux pressions sont présentés sur la figure II-30.

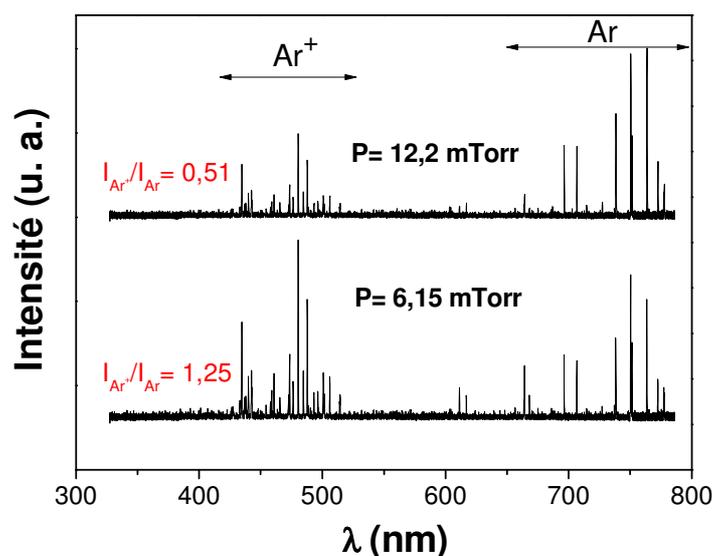


figure II-30 : Spectres OES des plasmas HPPMS à des pressions de 6,15 et 12,2 mTorr.

A plus faible pression (6,15 mTorr), les raies d'émission correspondant à l'ion Ar^+ sont plus intenses. Le rapport $I_{\text{Ar}^+}/I_{\text{Ar}}$ diminue de 1,25 à 0.51 en passant de 6,15 à 12,2 mTorr, ce qui est vraisemblablement lié à la diminution de la température électronique.

Ainsi, l'augmentation de la pression pour un courant moyen fixé se traduit par des pics de puissance moins intenses durant l'impulsion, due à une diminution du taux d'ionisation. Dans l'exemple traité, nous constatons une augmentation de la vitesse de dépôt de 0,5 à 0,7 nm/min en augmentant la pression.

Effet de la fréquence de répétition et de la durée d'impulsion sur la décharge HPPMS

Nous présentons l'influence de la fréquence de répétition (f) et de la durée d'impulsion (t_{ON}) pour une pression de 9,7 mTorr avec 26 % d' O_2 dans le mélange. Nous avons varié la fréquence entre 628 et 1000 Hz, la durée d'impulsion est fixée à 8,6 μs . Les évolutions temporelles de la tension et du courant du magnétron sont présentées sur la figure II-31.

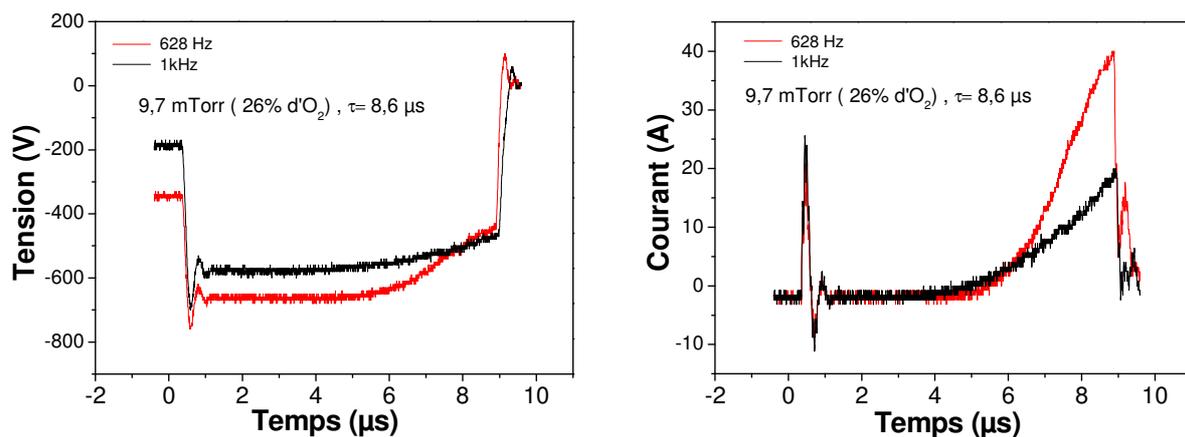


figure II-31 : Evolutions temporelles du courant et de la tension magnétron pour des fréquences de 628 et 1000 Hz.

Le démarrage du courant se fait quasiment en même temps (avec un retard important de 5 μs environ) que ce soit à 628 ou 1000 Hz. Nous remarquons que l'augmentation de la fréquence de 628 à 1000 Hz permet de réduire la tension appliquée à la cible ainsi que la puissance, la valeur maximale de courant diminue de 40 à 20 A. La tension de préionisation est également inférieure car la durée de la post-décharge (t_{OFF}) est plus courte et le courant du plasma résiduel demeure plus important qu'à plus basse fréquence. Sarakinos et al (résultats non publiés) ont observé une augmentation de la tension et du pic de courant en augmentant la

durée t_{OFF} (en diminuant la fréquence) à courant moyen constant, comme dans le cadre de notre étude (cf. figure II-32).

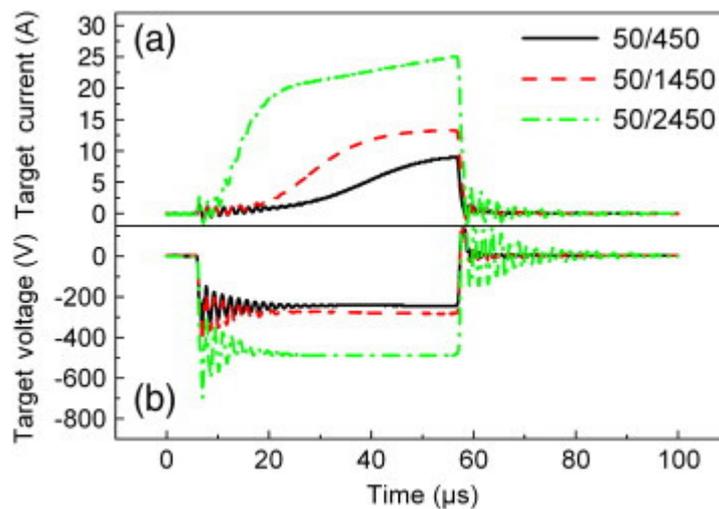


figure II-32 : Evolution temporelle du courant et de la tension magnétron selon [3].

Des effets différents avaient été constatés pour la pulvérisation d'une cible de ruthénium [9] ; à basse pression (0,5 Pa), le délai d'amorçage de la décharge (courant) était plus long à basse fréquence, attribué à un délai plus long entre l'extinction du plasma résiduel et l'amorçage de la décharge, donc un amorçage moins soutenu par la densité du plasma résiduel. Cet effet n'était plus observé à plus haute pression 5 Pa grâce à un plasma résiduel qui dure plus longtemps et qui contribue à l'amorçage suivant (le système de préionisation n'est pas efficace à basse pression en raison d'une diffusion plus importante des électrons). Concernant le courant, ce dernier augmentait avec la fréquence. Notons que lors de l'étude de l'oxyde de ruthénium, la tension appliquée à la cible est maintenue à 1 kV alors qu'avec le système utilisé dans notre étude, la valeur de la tension s'adapte aux conditions expérimentales.

Les films synthétisés dans les conditions précédemment citées ont montré une augmentation de la vitesse de dépôt de 0,4 à 0,75 nm/min en augmentant la fréquence de 628 à 1000 Hz.

Ensuite, nous avons varié la durée d'impulsion de 8,6 à 5,6 μ s pour une fréquence de répétition fixée à 1 kHz. Les évolutions du courant et de la tension magnétron sont présentées sur la figure II-33.

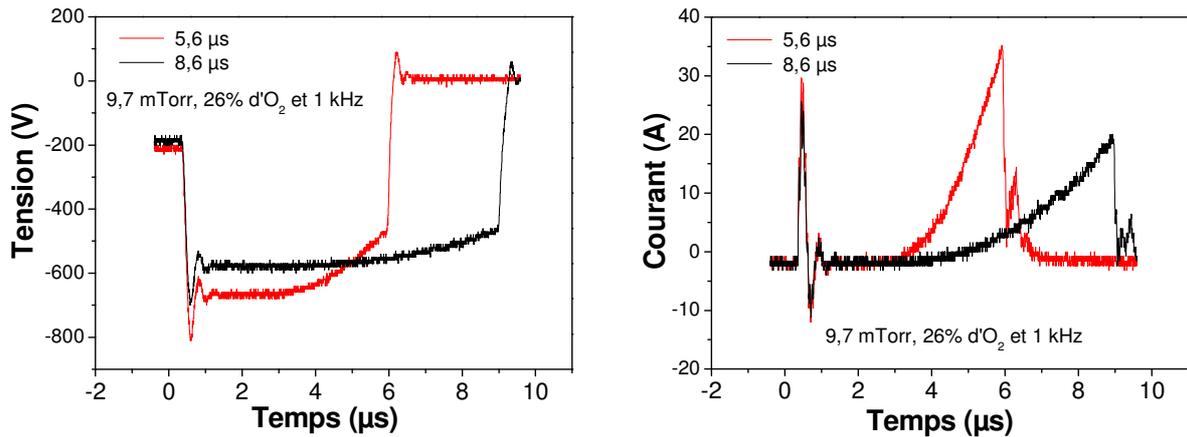


figure II-33 : Evolutions temporelles du courant et de la tension magnétron pour des durées d'impulsion de 5,6 et 8,6 μs (fréquence de 1 kHz).

En augmentant la durée d'impulsion de 5,6 à 8,6 μs , nous constatons une très faible diminution de la tension de préionisation ; comme la durée d'impulsion est plus élevée, les charges devraient avoir une durée de vie plus importante durant la post-décharge. Nous remarquons que le courant maximum (pic de courant) diminue. La vitesse de dépôt obtenue augmente de 0,5 à 0,75 nm/min en passant de 5,6 à 8,6 μs .

Nous présentons sur la figure II-34 l'effet de la fréquence et de la durée d'impulsion sur les spectres d'émission du plasma.

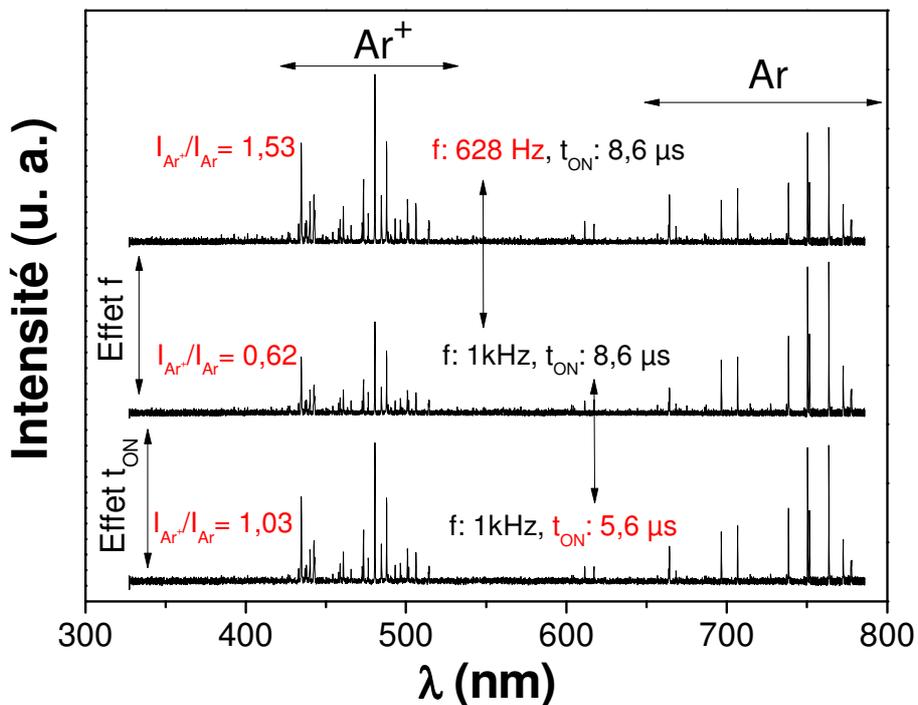


figure II-34 : Effet de la de (f) et (t_{ON}) sur les spectres OES des plasmas.

A partir des spectres OES, nous remarquons que la diminution de la fréquence de répétition ou de la durée d'impulsion conduit à une plus importante ionisation du gaz, et une diminution des vitesses de dépôt.

A courant moyen fixé, les paramètres de dépôt : pression, durée d'impulsion et fréquence de répétition ont donc une influence sur les caractéristiques électriques de la décharge (évolutions temporelles du courant et de la tension). Ainsi, la diminution de la pression, de la fréquence de répétition ou de la durée d'impulsion permettent d'appliquer des puissances plus élevées durant l'impulsion, ce qui augmente le taux d'ionisation du gaz lors du pulse. Cependant les vitesses de dépôt sont affectées. Dans toutes les conditions HPPMS la vitesse de dépôt est faible par rapport à la vitesse de dépôt obtenue en pulvérisation magnétron DC (jusqu'à $10 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$), même en tenant compte du fait que la puissance moyenne appliquée en HPPMS ($< 50 \text{ W}$) est inférieure à celle appliquée en DC (80 W). Ceci résulte probablement d'une compétition entre le dépôt et la pulvérisation, dans des conditions de puissances instantanées élevées. La vitesse de dépôt maximale obtenue, égale à $1,4 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ a été obtenue pour une fréquence de 2 kHz et une pression de 14 mTorr , soit une puissance instantanée appliquée à la cible et une intensité d'émission des raies de Ar^+ beaucoup plus faibles.

Cette étude de l'influence des différents paramètres de la décharge HPPMS a conduit à un ensemble de résultats cohérents, à savoir une diminution de la vitesse de dépôt (voir une absence de dépôt) avec l'augmentation de la tension et du pic de courant. Ces variations sont à ce jour difficiles à expliquer, et d'autant plus difficiles qu'elles sont assez éloignées des résultats publiés par Sarakinos et al [41] qui ont obtenu par HPPMS des vitesses de dépôt jusqu'à 40% plus élevées qu'en pulvérisation magnétron DC, en utilisant une cible céramique ($\text{TiO}_{1,8}$). Ces résultats constituent donc une première étape dans l'étude des décharges HPPMS réactives de dépôt de TiO_2 avec des impulsions courtes.

Dans cette partie, nous avons présenté les spectres d'émission des plasmas créés par HPPMS et nous les avons comparés à ceux obtenus en plasma de pulvérisation magnétron DC. Le taux d'ionisation ($I_{\text{Ar}^+}/I_{\text{Ar}}$) obtenu lors du pulse en HPPMS est plus élevé que le taux moyen obtenu en DC. L'étude de l'influence des différents paramètres de dépôt sur les caractéristiques électriques de la décharge et du plasma mériterait des caractérisations plus

complètes, les spectres d'émission optique présentent les raies d'émission de Ar^+ , Ar et O seulement. Par ailleurs, la spectroscopie d'émission optique résolue en temps devrait être mieux adaptée pour ce type de procédé.

Conclusion

Après une description des procédés de synthèse et techniques expérimentales d'analyse de couches minces, nous avons présenté les caractérisations des différents plasmas utilisés pour le dépôt de dioxyde de titane. Nous avons d'abord identifié, par spectroscopie d'émission optique, les ions et neutres présents.

En PECVD, la dissociation du précurseur TIPT permet d'observer les émissions caractéristiques de CO, OH, H et CO₂⁺ en plus des émissions de O, O₂⁺ et Ar identifiées sur le spectre du plasma O₂ (5%Ar). En revanche, les principales raies d'émission de Ti et bandes moléculaires de TiO ne sont pas détectées. Elles nécessitent la dissociation de trois ou quatre liaisons Ti-O de la molécule de TIPT, ce qui demande trois ou quatre réactions de dissociation successives. La densité d'atomes d'oxygène (de l'ordre de 3.10¹² cm⁻³ dans les conditions standard) augmente en diluant le précurseur TIPT dans le mélange gazeux et en augmentant la puissance RF appliquée à la source ICP.

En PVD, les émissions caractéristiques de Ar, Ar⁺ et O₂⁺ sont identifiées. Cette analyse n'a pu être effectuée pour l'identification des principales raies d'émission de Ti et Ti⁺, et la comparaison du taux d'ionisation des espèces pulvérisées par les deux techniques (pulvérisation magnétron DC et pulsée à haute puissance). Cependant, l'augmentation du rapport des intensités des raies d'émission de Ar⁺ et de Ar en HPPMS atteste du haut degré d'ionisation par rapport à la pulvérisation magnétron classique.

En pulvérisation magnétron DC, la transition entre le régime de pulvérisation de la cible métallique et celui de la cible oxydée est identifié à travers l'évolution de la tension en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux, nous verrons dans le chapitre III que les films TiO₂ sont obtenus pour des régimes oxydes.

L'étude de la technique HPPMS a permis de mettre en évidence des liens entre les paramètres de dépôt, les variations des caractéristiques électriques (courant et tension instantanés) et le taux d'ionisation. Ainsi, l'abaissement de la pression dans l'enceinte, la diminution de la fréquence de répétition ou de la durée d'impulsion, à courant moyen fixé, conduisent à une augmentation du taux d'ionisation du gaz en raison d'une augmentation de la puissance instantanée. Toutes ces variations sont accompagnées d'une diminution de la vitesse de dépôt.

Références bibliographiques

1. Moisan, J. and Pelletier J., *physique des plasmas collisionnels application aux décharges hautes fréquences*. 2006.
2. Bogaerts, A., et al., *Gas discharge plasmas and their applications*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002. **57**(4): p. 609-658.
3. Sarakinos, K., J. Alami, and S. Konstantinidis, *High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art*. Surface and Coatings Technology, 2009. **204**(11): p. 1661-1684.
4. Helmersson, U., et al., *Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications*. Thin Solid Films, 2006. **513**(1-2): p. 1-24.
5. Petrov, I., et al., *Mass and energy resolved detection of ions and neutral sputtered species incident at the substrate during reactive magnetron sputtering of Ti in mixed Ar+N₂ mixtures*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1994. **12**(5): p. 2846-2854.
6. Liu, F. and et al., *Microstructure, Hardness and Corrosion Resistance of ZrN Films Prepared by Inductively Coupled Plasma Enhanced RF Magnetron Sputtering*. Plasma Science and Technology, 2008. **10**(2): p. 170.
7. Alami, J., et al., *Ion-assisted physical vapor deposition for enhanced film properties on nonflat surfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2005. **23**(2): p. 278-280.
8. de Poucques, L., et al., *Comparison of the ionisation efficiency in a microwave and a radio-frequency assisted magnetron discharge*. Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(1-4): p. 800-803.
9. Benzeggouta, D., *Etude de procédés de dépôts de films minces par décharge magnétron fortement ionisée*. 2008, Université Paris-Sud.
10. Tranchant, J., *Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contraintes - Cas du MoCr et de nano-canaux de carbone*, Institut des matériaux de Nantes. 2007, Université de Nantes.
11. Konstantinidis, S., et al., *RF amplified magnetron source for efficient titanium nitride deposition*. Surface and Coatings Technology, 2003. **174-175**: p. 100-106.
12. Kouznetsov, V., *Patent N° 6 296 742 BI*. 2001: USA.
13. Kouznetsov, V., et al., *A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities*. Surface and Coatings Technology, 1999. **122**(2-3): p. 290-293.
14. Bohlmark, J., et al., *Ionization of sputtered metals in high power pulsed magnetron sputtering*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2005. **23**(1): p. 18-22.
15. Ehiasarian, A.P., et al., *Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas*. Vacuum, 2002. **65**(2): p. 147-154.
16. Rossnagel, S.M. and H.R. Kaufman, *Current--voltage relations in magnetrons*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1988. **6**(2): p. 223-229.
17. Thornton, J.A., *Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1978. **15**(2): p. 171-177.
18. Alami, J., et al., *On the deposition rate in a high power pulsed magnetron sputtering discharge*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(15): p. 154104-3.
19. Anders, A., J. Andersson, and A. Ehiasarian, *High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(11): p. 113303-11.

20. VICek, J., et al., *High-power pulsed sputtering using a magnetron with enhanced plasma confinement*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2007. **25**(1): p. 42-47.
21. Boswell, R.W. and F.F. Chen, *Helicon - The early years*. IEEE Transactions on Plasma Science, 1997. **25**(6): p. 1229.
22. Borvon, *Elaboration par plasma d'heaméthylidisiloxane de couches minces à faible constante diélectrique pour application aux inteconnexions en CMOS*, in Institut des Matériaux de Nantes. 2003, Université de Nantes.
23. Bousquet, A., *Dépôt de couches minces par plasma pulsé radiofréquence et basse pression en mélange hexaméthylidisiloxane / oxygène*, in Institut des matériaux de Nantes. 2005, Université de Nantes.
24. Aldrich.
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/205273>.
25. Vellaikal, M. and A.I. Kingon, *Electrical and microstructural characterization of lead titanate thin films deposited by metal-organic chemical vapor deposition onto platinum and magnesium oxide*. Thin Solid Films, 1996. **287**(1-2): p. 139-145.
26. Nishida, K., et al., *In-situ monitoring of PE-CVD growth of TiO₂ films with laser Raman spectroscopy*. Applied Surface Science, 2000. **159-160**: p. 143-148.
27. Sonnenfeld, A., P. von Sonnenfeld, and R. Hauert, *UV Absorptance of Titanium Dioxide Thin Films by Plasma Enhanced Deposition from Mixtures of Oxygen and Titanium-Tetrakis-Isopropoxide*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006. **26**(3): p. 319-334.
28. Degeling, A.W., et al., *Plasma production from helicon waves*. Physics of Plasmas, 1996. **3**(7): p. 2788-2796.
29. Ellingboe, A.R. and R.W. Boswell, *Capacitive, inductive and helicon-wave modes of operation of a helicon plasma source*. Physics of Plasmas, 1996. **3**(7): p. 2797-2804.
30. Granier, A., et al., *Mechanisms Involved in the Conversion of ppHMDSO Films into SiO₂-Like by Oxygen Plasma Treatment*. Plasma Processes and Polymers, 2006. **3**(4-5): p. 365-373.
31. M. Ganciu-Petcu, et al., "Deposition by magnetron cathodic pulverization in a pulsed modewith preionization" Eur. Patent Appl.,4447072.2, WO 2005/090632, Mar. 22, 2004.
32. Nicolazo, F., *Etude du procédé de dépôt de couches minces d'oxyde de silicium en plasma hélicon O₂/TEOS*, in Institut des matériaux de Nantes. 1997, Université de Nantes.
33. Granier, A., et al., *Optical emission spectra of TEOS and HMDSO derived plasmas used for thin film deposition*. Plasma Sources Science and Technology, 2003. **12**(1): p. 89.
34. Bousquet, A., G. Cartry, and A. Granier, *Investigation of O-atom kinetics in O₂, CO₂, H₂O and O₂/HMDSO low pressure radiofrequency pulsed plasmas by time-resolved optical emission spectroscopy*. Plasma Sources Science and Technology, 2007. **16**(3): p. 597.
35. Han, Y.H., S.J. Jung, and J.J. Lee, *Deposition of TiO₂ Films by reactive Inductively Coupled Plasma assisted DC magnetron sputtering for high crystallinity and high deposition rate*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(9-11): p. 5387-5391.
36. Martin, N., et al., *The effect of bias power on some properties of titanium and titanium oxide films prepared by r.f. magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 1998. **107**(2-3): p. 172-182.
37. Sigmund, P., *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*. Physical Review, 1969. **184**(2): p. 383.

38. Nils, L. and G.K. Wehner, *Sputtering Yields of Metals for Ar⁺ and Ne⁺ Ions with Energies from 50 to 600 ev*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(3): p. 365-369.
39. Chen, G.S., et al., *Sputter deposition of titanium monoxide and dioxide thin films with controlled properties using optical emission spectroscopy*. Thin Solid Films, 2008. **516**(23): p. 8473-8478.
40. Jing, F.J., et al., *Film characterization of titanium oxide films prepared by high-power impulse magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2011. **In Press, Corrected Proof**.
41. Sarakinos, K., et al., *Process characteristics and film properties upon growth of TiO_x films by high power pulsed magnetron sputtering*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(7): p. 2108.

Chapitre III

Propriétés physico-chimiques,
structurales et morphologiques des
films TiO₂

Introduction

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude des propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques des couches minces de TiO_2 obtenues par dépôt PECVD d'une part et PVD réactive d'autre part afin de mesurer les potentialités de ces techniques.

Au début de l'étude des couches minces d'oxyde de titane déposées par PECVD, il a fallu trouver les conditions expérimentales permettant d'obtenir du dioxyde de titane à partir du mélange d'isopropoxyde de titane (TIPT) et d'oxygène. La première étape consistait à étudier l'effet de la dilution du précurseur (TIPT/gaz porteur) dans le gaz afin d'optimiser les propriétés optiques et la composition chimique des films déposés au potentiel flottant. Ensuite, l'influence de la pression et la nature du gaz porteur (N_2 ou O_2) a été étudiée. Les études préliminaires effectuées à une puissance (P_{RF}) de 300 W ont montré que les couches minces de TiO_x déposées par PECVD en plasma ICP de mélange $\text{O}_2/\text{N}_2+\text{TIPT}$, à une pression de 3 et 5 mTorr et au potentiel flottant présentent une phase amorphe et une structure colonnaire. La composition des dépôts est liée à la dilution du précurseur TIPT dans le mélange gazeux. A forte dilution les films organiques synthétisés contiennent peu de résidus de carbone alors que pour de faibles dilutions, les films sont fortement organiques.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons approfondi l'étude du procédé de dépôt PECVD, une attention particulière a été accordée à la polarisation du porte substrat, qui permet de modifier l'énergie des ions impliqués dans le processus de croissance du film. Ces travaux ont été réalisés pour différentes puissances appliquées à la source ICP afin d'en mesurer l'effet sur la structure, la morphologie et la composition des couches minces déposées.

L'étude sur les couches minces élaborées par PVD réactive a également nécessité l'exploration de plusieurs paramètres du procédé tels que la pression, la composition du mélange gazeux ainsi que les paramètres de l'alimentation électrique tels que l'intensité du courant de décharge en pulvérisation magnétron DC, la durée d'impulsion et la fréquence de répétition dans le cas du procédé HPPMS. Ce travail constituant l'étude initiale de la synthèse de TiO_2 par des procédés physiques par pulvérisation cathodique au sein de l'équipe PCM. Les liens entre les propriétés des films et les paramètres de synthèse seront présentés pour les différents procédés de dépôt.

1 Propriétés structurales

Les propriétés des couches minces sont étroitement liées aux conditions et techniques de dépôt employées. L'énergie des particules et la température intrinsèque (résultat de l'interaction plasma-surface) ou extrinsèque (chauffage intentionnel) du substrat pendant la croissance du film permettent de contrôler sa structure qui peut évoluer d'une phase amorphe vers une phase anatase et/ou rutile (cf. figure III-1).

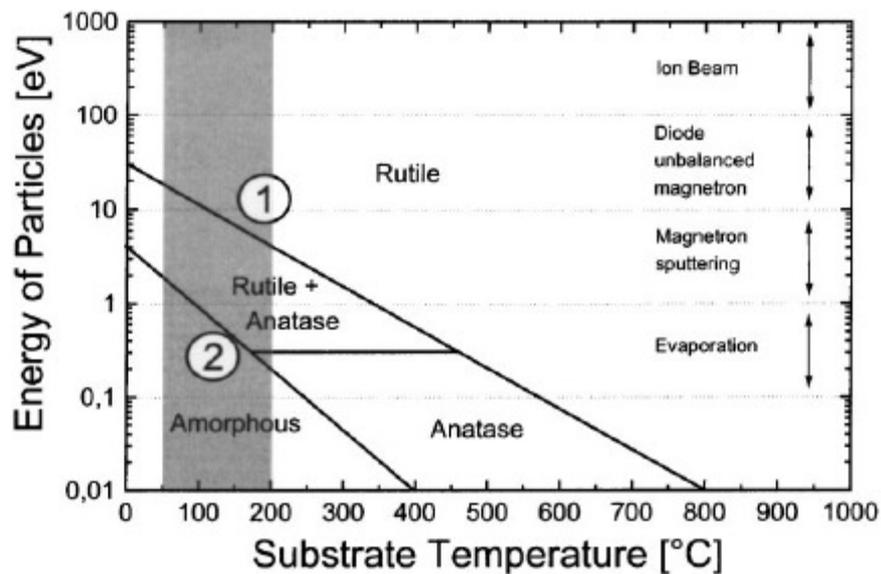


figure III-1 : Modèle de structure de TiO₂ en fonction de l'énergie des particules et de la température du substrat [1, 2].

Nous présentons les propriétés structurales des couches minces synthétisées sans recours à un traitement thermique direct. Les caractéristiques structurales des couches minces ont principalement été déterminées par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

1.1 Couches organiques - PECVD

Nous rappelons les paramètres de dépôt liés à la technique PECVD indiqués dans le chapitre II avant de présenter les résultats. La puissance appliquée au plasma au niveau de la source est notée P_{RF} et la tension d'autopolarisation à laquelle se porte le substrat est notée V_{polar} .

Les vapeurs du précurseur de titane (TIPT) sont acheminées dans la chambre de dépôt en utilisant un gaz porteur (GP). Nous ne pouvons pas contrôler la quantité de TIPT introduite

mais celle de l'ensemble gaz porteur et le précurseur. La dilution du précurseur en mélange TIPT+gaz porteur/O₂, est définie par le rapport R :

$$R = \frac{P(\text{TIPT} + \text{GP})}{P(\text{TIPT} + \text{GP}) + P(\text{O}_2)}$$

P(O₂) est la pression d'oxygène introduite par le sommet de la source ICP, elle est sensiblement égale à la pression totale (P_{tot}) dans la chambre pour les fortes dilutions de précurseur. Comme indiqué précédemment, la composition des films dépend de la dilution du précurseur. A faible dilution (R entre 70 et 80 %), les films sont organiques alors que pour de fortes dilutions (R ≤ 10%), les films synthétisés sont plutôt inorganiques.

Les films sont déposés par PECVD dans les conditions standard, à savoir, une pression totale dans l'enceinte de 3 mTorr, un rapport de dilution R de 7% [TIPT+O₂ (Gaz Porteur)] et une puissance RF de 300 W appliquée au plasma. Le substrat est laissé au potentiel flottant ou polarisé, sans chauffage intentionnel. La technique PECVD est plutôt dédiée à la synthèse de couches minces amorphes, les expériences que nous allons présenter ont été effectuées afin de démontrer les potentialités de cette technique pour la synthèse de films partiellement cristallisés et de confirmer la possibilité de contrôler leur structure. Il est possible de polariser en rf le porte substrat afin d'étudier l'influence de l'énergie des ions E_i sur la structure des films, avec :

$$E_i = \begin{cases} e(V_p - V_{polar}) & \text{si } V_{polar} \neq 0 \\ e(V_p - V_f) & \text{si } V_{polar} = 0 \end{cases}$$

V_p : Potentiel du plasma,

V_{polar} : Tension d'autopolarisation du substrat,

V_f : Potentiel flottant.

Nous avons par ailleurs étudié l'effet de l'énergie des ions sur une série de dépôts obtenus en modifiant uniquement la valeur de puissance RF appliquée au plasma ICP à 400 W, par rapport aux conditions standard.

1.1.1 Effet de la tension d'autopolarisation (V_{polar})

Les dépôts ont été réalisés en appliquant au porte substrat une tension d'autopolarisation RF variant entre -5 et -75 V. Dans les conditions standard, nous considérons le plasma de mélange (O_2+TIPT), fortement dilué dans O_2 , comme présentant des caractéristiques électriques identiques à celles d'un plasma de O_2 pur. Ainsi, les mesures par sonde de Langmuir conduisent à la détermination du potentiel plasma V_p de l'ordre de 15 à 20 V et V_f de 10 à 15V ; on peut raisonnablement considérer que l'énergie des ions se trouve dans la gamme 20 - 100 eV. Dans ces conditions, la puissance rf appliquée au porte substrat n'excède pas 14 W (pour la tension d'autopolarisation la plus élevée de -75 V). La polarisation du porte substrat ne devrait donc pas modifier les propriétés du plasma ICP, qui est créé à une puissance bien supérieure (300 ou 400 W). Pratiquement nous sommes donc en présence d'un procédé ICP-PECVD dans des conditions où l'énergie des ions varie indépendamment des autres paramètres plasmas, en particulier de la densité des ions.

Les diagrammes DRX de plusieurs films épais (entre 0,8 et 1 μm) déposés pour différentes tensions de polarisation avec $P_{RF}=300W$ sont présentés sur la figure III-2.

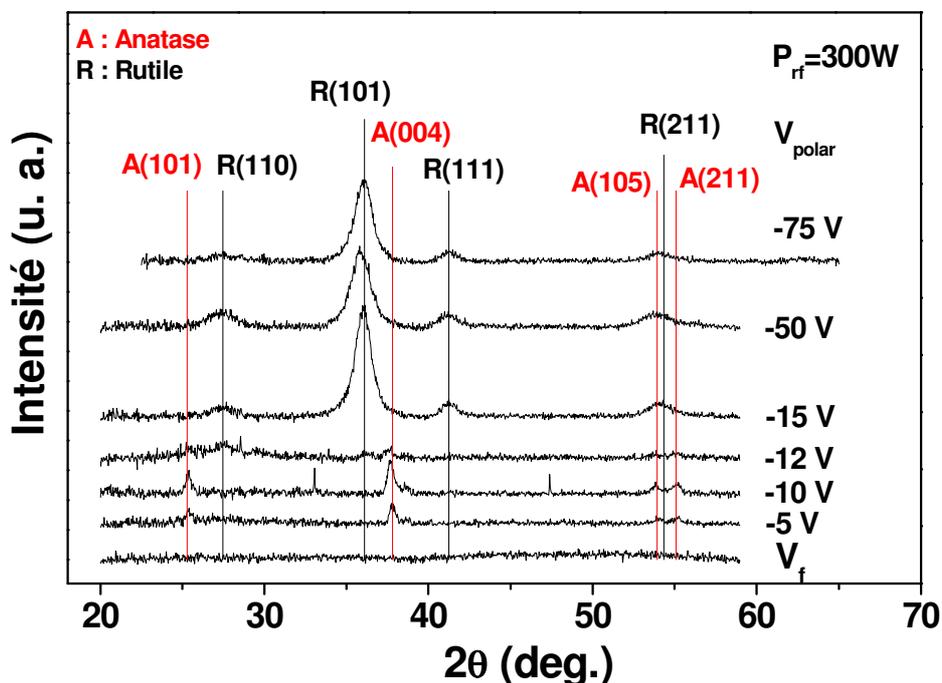


figure III-2 : Diagrammes DRX des films TiO_x épais en fonction de la polarisation du substrat pour une puissance RF de 300 W.

Suivant la valeur de l'énergie des ions, soit $e(V_p - V_{\text{polar}})$, bombardant la couche en croissance, la cristallisation des films $\text{TiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ se fait sous la forme anatase ou rutile, avec coexistence des deux phases sur l'essentiel de la dynamique énergétique explorée. Au potentiel flottant, aucun pic de diffraction n'est observé et le film est, dans ce cas, amorphe. Cependant, plusieurs pics de diffraction de faibles intensités correspondant à la phase anatase apparaissent pour de faibles tensions de polarisation (entre -5 et -12 V). Pour une tension d'autopolarisation supérieure entre -12 et -15 V, nous observons une transition de la phase anatase vers la phase rutile avec une orientation préférentielle selon (101). Au-delà de -15 V, nous n'observons que les pics de diffraction de la phase rutile et ce jusqu'à une tension V_{polar} de -75 V. Il est possible que le film soit texturé et dans ce cas il serait délicat de conclure quant à cette orientation préférentielle. A partir des calculs des énergies de surface, il se trouve que la face (110) de la phase rutile est thermodynamiquement la plus stable [3, 4] avec une énergie de $0,31 \text{ J/m}^2$.

L'apport d'énergie par le biais des ions positifs accélérés vers la surface du film en croissance, permet d'obtenir des couches minces de TiO_2 partiellement cristallisées dans la phase anatase et/ou rutile ; expérimentalement, la structure rutile est plus stable que l'anatase ($\Delta G_f^0 = -212,6 \text{ kcal/mole}$ pour le rutile contre $-211,4 \text{ kcal/mole}$ pour l'anatase [4, 5] ; ces deux valeurs sont pourtant très proches)

Il est à noter que les températures mesurées au niveau du substrat, à l'aide de pastilles thermosensibles, dépendent également de la tension d'autopolarisation (ou de l'énergie des ions positifs). Pour des films dont l'épaisseur est supérieure à 800 nm et pour une tension d'autopolarisation de -12 V, la température est strictement inférieure à 145°C alors que pour des tensions de polarisation de -50 et -75 V, elle est comprise entre 145 et 155°C . Cependant, la température est inférieure pour des films moins épais en raison d'une exposition plus courte au plasma. A titre d'exemple, en appliquant une tension d'autopolarisation de -15 V pour une épaisseur de 450 nm, la température reste inférieure à 88°C . L'effet thermique dépend de la tension d'autopolarisation et du temps de dépôt. Nous n'avons pas mesuré la température au potentiel flottant, cette dernière devrait être faible ($\sim 70^\circ\text{C}$ en plasma O_2 dans les conditions standard) en raison des ions positifs qui sont accélérés avec une plus faible énergie $e(V_p - V_f)$.

Il y a très peu d'études publiées sur l'effet de la tension d'autopolarisation sur la croissance des couches minces de TiO_2 par PECVD et a priori aucune étude sur le procédé ICP-PECVD en mélange O_2/TIPT . Certains travaux ont montré la possibilité d'obtenir la phase anatase en polarisant le porte substrat. D'autres montrent que la structure reste

amorphe. Les différentes structures obtenues par différents procédés PECVD ainsi que les conditions de dépôt sont données dans le tableau III-1.

Procédé et mélange gazeux	Conditions de dépôt	Structure	Réf
PECVD (MW-ECR) TiCl ₄ /O ₂	P : 400 W p : 10 mTorr Substrat : a /flottant b/-41 V	a/ amorphe b/ anatase	Busani et al [6]
PECVD RF-CCP TiCl ₄ /O ₂	p : 20 mTorr T _{substrat} : 75°C V _{polar} :- 450 V	amorphe	Amassian et al [7]
PECVD RF-CCP TIPT+He/O ₂ ou Ar	p (TIPT) : 0,3 Pa V _{polar} : -200 → +200 V (via une troisième électrode)	amorphe	da Cruz et al [8, 9]

tableau III-1 : Quelques études de la littérature sur la structure des films obtenus par PECVD en polarisant le porte substrat.

L'évolution de la vitesse de dépôt ($v = e/t_{dépôt}$) déterminée à partir des épaisseurs mesurées sur les images MEB est présentée en fonction de la tension d'autopolarisation sur la figure III-3.

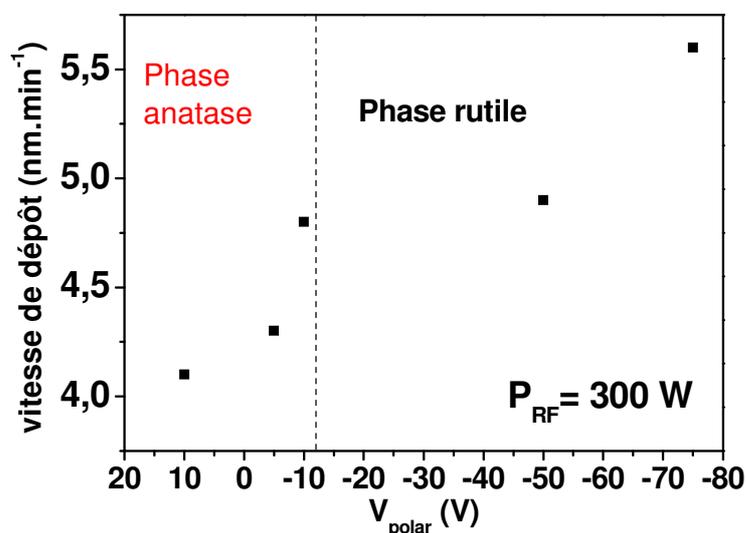


figure III-3 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la tension d'autopolarisation pour une puissance RF de 300 W.

La vitesse de dépôt est comprise entre 4,1 et 5,6 nm/min. Elle a tendance à augmenter avec la tension d'autopolarisation (l'énergie des ions) malgré le changement de phase anatase

→ rutile d'une part et des ions positifs plus énergétiques d'autre part. On pourrait en effet s'attendre à une diminution de la vitesse de dépôt lors du changement de phase puisque la densité de l'anatase est inférieure à celle du rutile, mais les couches minces obtenues ne sont que partiellement cristallisées, ce qui pourrait expliquer ce sens d'évolution. A la différence de ce que nous observons, Hoon Lee et al [10] ont reporté une diminution de la vitesse de dépôt par PECVD, utilisant le précurseur $TiCl_4$. Cela peut être attribué à l'effet de densification par les ions bombardant la surface et l'effet de gravure par les ions Cl réactifs qui peuvent avoir lieu simultanément.

Les films déposés à différentes tensions d'autopolarisation ont été analysés par spectroscopie FTIR en transmission (cf. figure III-4).

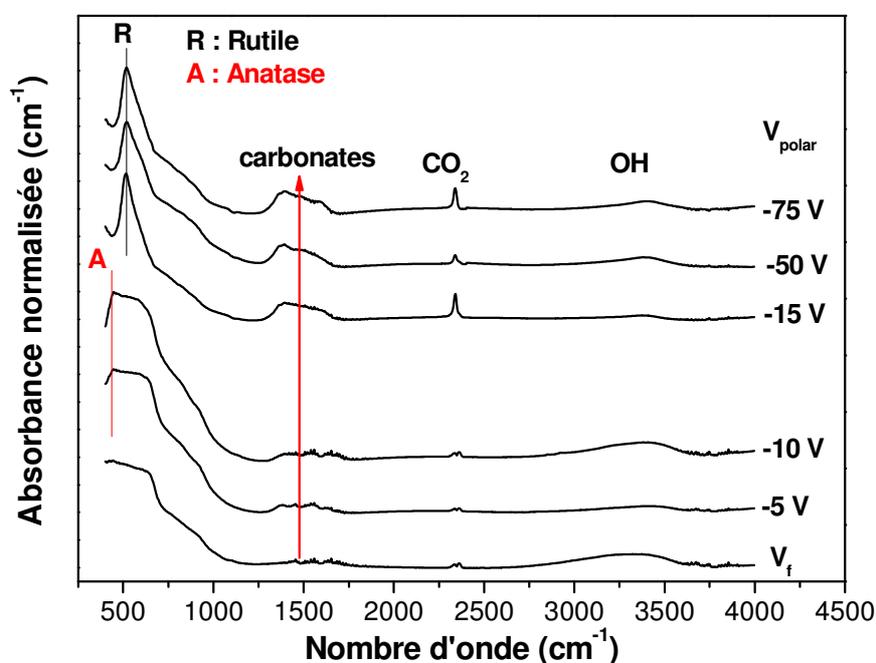


figure III-4 : Spectres FTIR des films déposés à 300 W pour différentes tensions d'autopolarisation.

Sur les spectres FTIR, nous observons un pic d'absorption large et intense entre 400 et 800 cm^{-1} caractéristique de la liaison Ti-O [6]. La bande d'absorption observée vers 1250-1750 cm^{-1} est caractéristique des liaisons carbonates C=O et O-C=O [9, 11, 12], elle peut inclure des liaisons C=C. Elle est présente dans tous les films et on note une augmentation de son intensité, et donc du nombre de liaisons carbonates avec la tension d'autopolarisation. Une bande d'absorption caractéristique des liaisons O-H est observée entre 3000 et 3700 cm^{-1}

[9, 13, 14]. Globalement, il semble que la part des liaisons hydroxyles diminue avec la polarisation appliquée, par rapport au spectre obtenu au potentiel flottant. Ceci est probablement lié à un effet thermique en augmentant V_{polar} tel que observé sur des films TiO_2 synthétisés par PECVD en augmentant la température du substrat ou la température de recuit post-dépôt [13, 15].

L'observation du pic Ti-O des films déposés à -5 et -10 V permet d'identifier un épaulement à 440 cm^{-1} , caractéristique de la phase anatase. Avec l'augmentation de la polarisation, le pic Ti-O se décale vers les plus hautes énergies et l'épaulement à 440 cm^{-1} (phase anatase) disparaît pour laisser place à un pic plus étroit caractéristique de la phase rutile (vers $510\text{-}515 \text{ cm}^{-1}$). Le tableau III-2 résume la position des bandes caractéristiques des deux structures anatase et rutile.

Mode	Fréquence (cm^{-1})	Rutile	Anatase
$E \parallel c$ (A_{2u})	TO	172	367
	LO	796	755
$E \perp c$ (E_u)	TO	201	262
	LO	865	366
	TO	378	435
	LO	439	876
	TO	502	
	LO	431	

tableau III-2 : Modes optiques transverses (TO) et longitudinaux (LO) pour l'anatase et le rutile [16-19].

L'écart de 10 à 15 cm^{-1} peut être lié au fait que le milieu est constitué de rutile d'anatase et d'amorphe.

En accord avec les diagrammes DRX, les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge (cf. figure III-4) montrent une cristallisation partielle du film qui évolue de la phase anatase vers la phase rutile lorsque la tension d'autopolarisation augmente.

Enfin, on note la présence d'un doublet vers 2340 cm^{-1} , il est lié à la présence de molécules CO_2 dans le spectromètre. Pour les fortes tensions de polarisation (V_{polar} de -50 et -75 V), on observe un seul pic, il est lié à l'incorporation de molécules de CO_2 dans le film (pic à 2340 cm^{-1}) [14]. Cela est dû à la présence d'ions CO_2^+ dans la phase plasma comme nous l'avons observé sur les spectres OES présentés dans le chapitre II. Ces derniers sont accélérés vers le film en croissance avec des énergies plus élevées aux fortes tensions de polarisation, d'où leur absence pour $|V_{\text{polar}}| < 15 \text{ V}$.

1.1.2 Effet de la puissance RF appliquée à la source ICP (P_{RF})

A plus haute puissance RF 400W, des dépôts épais ($e > 700$ nm) ont été réalisés pour des tensions de polarisation de -3 à -12 V. Les diagrammes DRX et spectres FTIR des différents films sont présentés sur la figure III-5 (a) et (b).

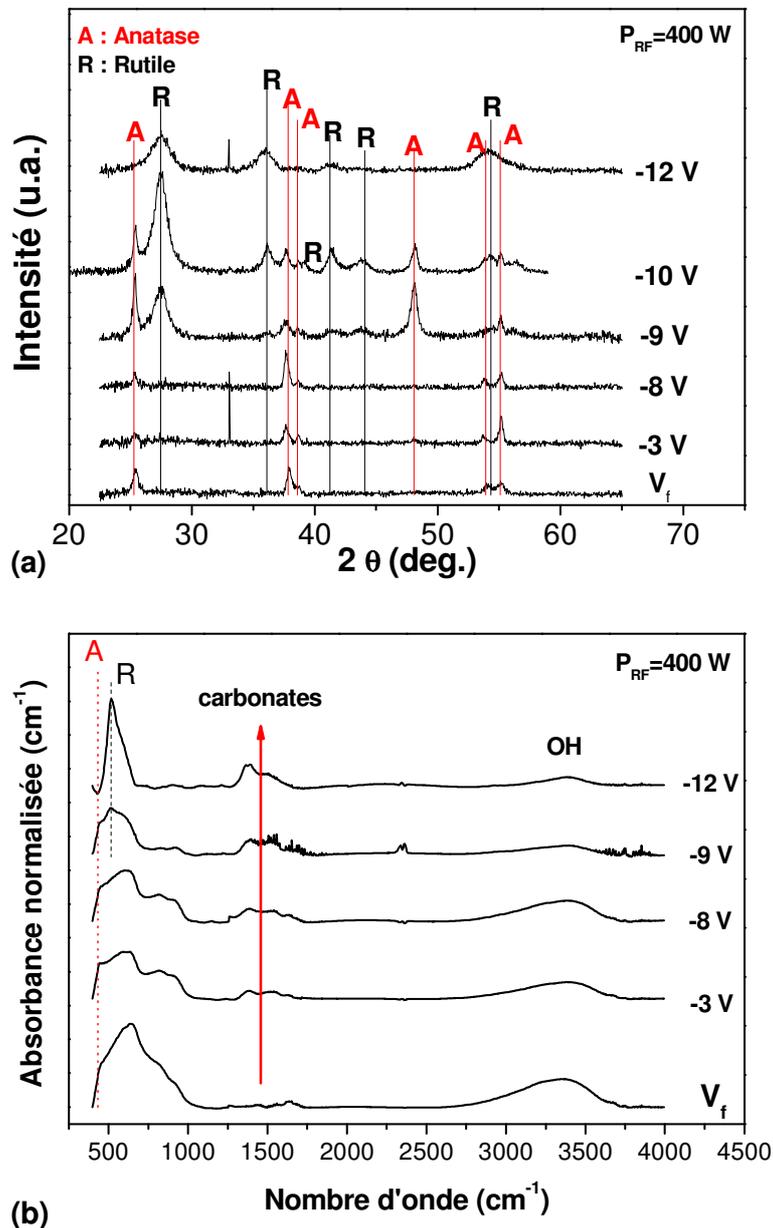


figure III-5 : Diagrammes DRX (a) et spectres FTIR (b) des films déposés à 400 W pour différentes tensions d'autopolarisation.

Pour une puissance RF 400 W, la phase anatase apparaît dès le potentiel flottant, sans polarisation du substrat. A cette puissance, la différence de potentiel entre le plasma et le substrat ($V_p - V_f$), les température et densité électroniques sont probablement supérieures qu'à

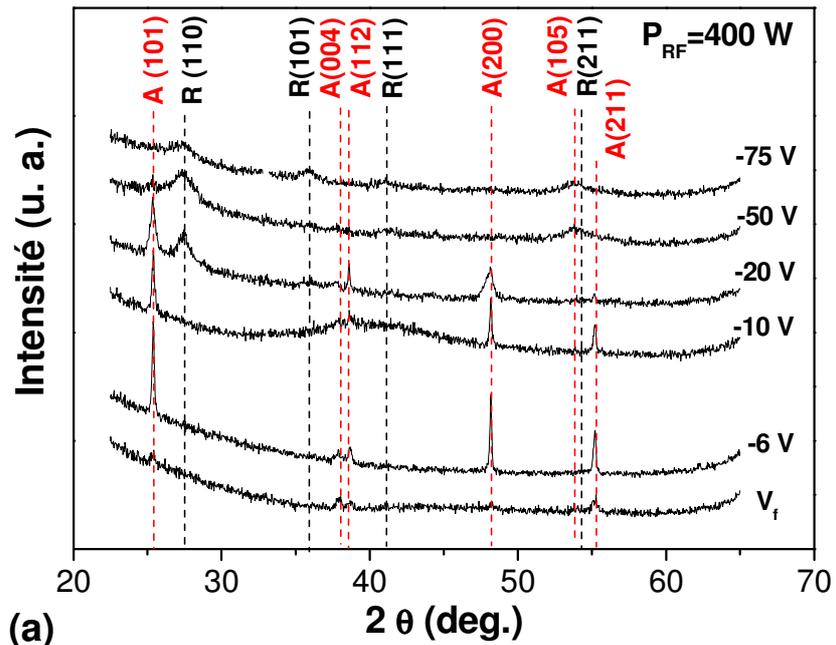
300 W. Par ailleurs, la concentration des ions positifs dans le plasma pourrait augmenter avec l'augmentation de la puissance RF appliquée à la source ICP. La phase anatase apparaît mieux cristallisée qu'à 300 W avec des pics de diffraction supplémentaires (plans (112) et (200)). Le pic de diffraction du plan (110) de la phase rutile est plus intense que sur les films déposés avec une puissance rf de 300 W, en supposant que les surfaces caractérisées soient équivalentes. Pour une polarisation de -12 V, a priori seule la phase rutile est présente. La transition de la phase anatase vers la phase rutile a lieu entre -8 et -12 V (légèrement en dessous de la transition observée pour les films obtenus à $P_{rf}=300W$). Dans cet intervalle de transition, le film présente un mélange des deux phases, la transition est moins abrupte que précédemment. La même évolution est constatée sur les spectres FTIR entre 400 et 1000 cm^{-1} où la bande Ti-O est large au potentiel flottant avec la signature d'une cristallisation partielle dans la phase anatase à 440 cm^{-1} . Elle est plus prononcée en augmentant la tension d'autopolarisation. Comme pour les dépôts effectués à $P_{rf}=300W$, en augmentant la tension d'autopolarisation, la bande se déplace vers les nombres d'ondes inférieurs jusqu'à obtention d'une bande plus étroite centrée vers 515 cm^{-1} qui est la signature des liaisons Ti-O dans la phase rutile.

Nous observons aussi la présence de carbonates et de groupements hydroxyles. En revanche, en raison des faibles tensions de polarisation étudiées $|V_{polar}| \leq 12$ V, on n'observe pas l'incorporation de molécules CO_2 .

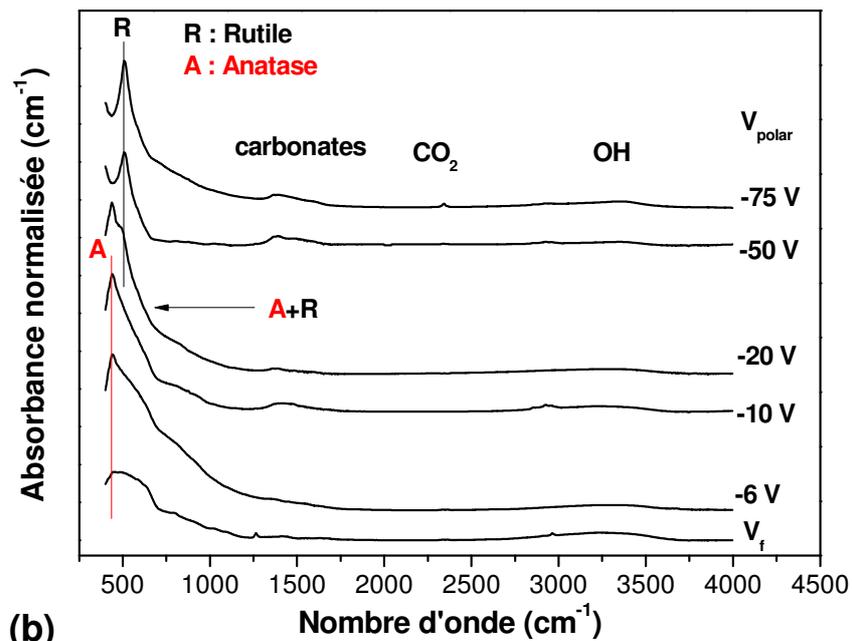
Finalement, à faible tension d'autopolarisation, l'obtention de la phase anatase et/ou rutile est très sensible à la variation de tension d'autopolarisation, la structure des films étant modifiée pour des variations énergétiques des ions aussi faibles que 1 eV.

Les vitesses de dépôt, comprises entre 4 et 6 nm/min, sont proches de celles obtenues avec une puissance RF de 300 W. Maeda et al [20] ont observé une augmentation de la vitesse de dépôt avec la puissance RF appliquée, attribuée à une plus forte concentration en espèces réactives dans le plasma.

Comme indiqué dans le chapitre II, du fait de différents problèmes expérimentaux rencontrés (panne du système de chauffage de la ligne d'injection de TIPT, instabilité du débit O_2+TIPT , panne de la polarisation du porte substrat), il est nécessaire de stabiliser les conditions du procédé de dépôt et de confirmer les tendances observées précédemment. Nous avons pu effectuer un test où nous avons varié la tension d'autopolarisation entre -6 et -75 V à une puissance RF de 400 W dans des conditions expérimentales optimisées. Les films synthétisés sont moins épais, entre 260 et 420 nm. Leurs diagrammes DRX et spectres FTIR sont présentés sur la figure III-6.



(a)



(b)

figure III-6 : Diagrammes DRX (a) et spectres FTIR (b) des films déposés à $P_{RF}=400$ W et V_{polar} entre -6 et -75 V.

Dans des conditions de synthèse stables, les propriétés structurales des films sont moins sensibles à la tension d'autopolarisation du substrat que précédemment. L'émergence de la phase rutile a lieu à des tensions de polarisation plus élevées, au-delà de -10 V, tel que observé sur le diagramme DRX du film déposé à $V_{polar}=-20$ V (diffraction des plans : (101) et (200) de l'anatase, et (110) du rutile). A -50 V, la phase rutile est identifiée et est largement

dominante, nous soupçonnons un pic de très faible intensité correspondant à la diffraction du plan (101) de la phase anatase. A -75 V, seuls les pics de la phase rutile sont identifiés, le pic large situé à 54 deg. est attribué au plan de diffraction R(211) et non pas au plan A(105), en raison de l'absence totale des autres pics de diffraction de la phase anatase. Il est toutefois possible que le film contienne des cristallites d'anatase en faible concentration, ce qui ne permet pas leur identification sur les diagrammes DRX.

En outre, la figure III-6 montre que la phase anatase est moins marquée au potentiel flottant, ce qui va dans le sens d'un décalage global des résultats. En effet, cette tendance est confirmée d'autre part sur des films déposés à 300 W, pour une tension d'autopolarisation de -50 V, la présence des deux phases anatase et rutile est constatée sur les diagrammes DRX et la transition intégrale vers la phase rutile se fait donc au-delà de -50 V, alors qu'à 400 W et dans les mêmes conditions de bombardement ionique ($V_{\text{polar}}=-50$ V), nous n'observons quasiment pas les pics de diffraction de la phase anatase.

L'intérêt de présenter ces résultats est de confirmer la tendance observée précédemment et de montrer la cohérence des spectres FTIR et diagrammes DRX pour l'identification des phases anatase et rutile. Les écarts constatés par rapport à la série précédente sont imputés aux variations du procédé, la deuxième série (cf. figure III-6) réalisée après optimisation de l'équipement de dépôt est plus fiable.

Compte tenu des difficultés rencontrées lors de la préparation des échantillons pour les observations au microscope électronique à transmission, nous n'avons pas pu réaliser une étude systématique de nos couches. Néanmoins, nous avons pu effectuer des observations sur un film obtenu avec une puissance RF de 400 W et pour une tension d'autopolarisation du substrat de -10 V. Les clichés MET de l'échantillon sont présentés sur la figure III-7.

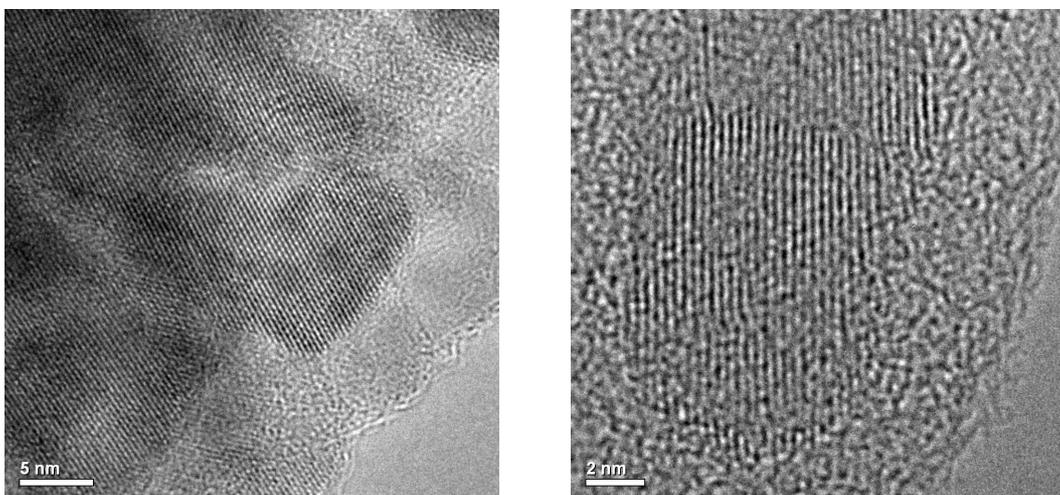


figure III-7 : Images MET du film déposé à 400W avec une polarisation de -10V.

Nous observons des grains cristallisés, on distingue des plans atomiques et la présence de zones amorphes. Une étude des clichés de diffraction électronique permet d'identifier les phases présentes. La phase anatase est identifiée, mais pas la phase rutile.

1.2 Couches inorganiques - PVD

S'il existe de nombreuses publications sur la synthèse de couches minces de TiO₂ par pulvérisation DC magnétron réactive dans la littérature, le dépôt par HPPMS (High Power Pulsed Magnetron Sputtering) a par contre rarement été utilisé pour la synthèse de films de TiO₂ [21-26]. Nous comparons ici les films obtenus par pulvérisation magnétron DC réactive et HPPMS dans le même réacteur.

1.2.1 Synthèse par pulvérisation magnétron DC

Au cours de la synthèse des films par pulvérisation magnétron réactive, le porte-substrat est connecté à la masse et n'est pas chauffé intentionnellement. Le bombardement ionique n'est donc pas contrôlé comme en PECVD et la cristallisation des films pendant la croissance se fait grâce à un effet thermique sans chauffage intentionnel ($T_s < 200^\circ\text{C}$) lié au bombardement par les particules énergétiques (neutres, ions, électrons). Le mécanisme conventionnel de croissance de couches minces est assimilé à une réaction entre la surface du substrat avec les atomes et/ou molécules de la phase plasma. Toutefois, la théorie des clusters chargés (TCC) stipule que le film résulte d'un auto-assemblage de clusters nanométriques chargés, qui sont créés dans la phase plasma [27-30]. Ces clusters sont formés par agglomération ou par réaction avec les espèces réactives. La charge peut provenir des électrons ou des ions présents dans le plasma. Une fois les clusters chargés, leur croissance par agglomération est inhibée par répulsion coulombienne, ce qui limite leur taille. Ainsi, ils se déposent sur le substrat et constituent les briques élémentaires du film, les charges doivent être évacuées pour permettre à d'autres clusters de se déposer ; le substrat ou le gaz doit être conducteur. Fugita et al [31] ont introduit le concept de taille magique selon lequel, les clusters de faible taille ont une structure désordonnée (amorphe) alors que les plus gros présentent une structure ordonnée. Cela a une incidence sur la microstructure du film, comme les clusters de petite taille n'ont pas de structure définie, ils peuvent adopter celle du substrat ou du film en croissance et former un film cristallisé. Les clusters de taille plus élevée ont déjà une structure ordonnée qui est maintenue lorsqu'ils sont déposés, ce qui peut résulter en

un film nanostructuré. D'après la théorie, la microstructure des films peut donc être contrôlée par la taille des clusters et la densité de charge.

1.2.1.a Effet de l'intensité du courant de décharge

Nous avons varié l'intensité du courant appliqué à la cible de titane, pour différentes pressions. Comme ce travail correspond aux premiers dépôts de couches minces de TiO₂ par PVD dans l'équipe, il a été nécessaire de passer par une étape exploratoire avant de pouvoir effectuer une étude plus fine.

Pour une pression totale d'environ 2,8 mTorr (soit des débits Ar : 6 sccm, O₂ : 2,4 sccm), et un pourcentage de 28,5% d'O₂ dans le mélange, nous avons réalisé des dépôts pour trois valeurs du courant de décharge : 188, 200 et 212 mA. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de tension de décharge mesurées sur la cible ainsi que les vitesses de dépôt.

I (mA)	188	200	212
U_{cible} (V)	419-423	420-423	423-425
v_{dépôt} (nm/min)	6,0	7,1	7,8

Lorsque l'intensité du courant de décharge augmente, la tension mesurée sur la cible augmente légèrement, et les films sont déposés à plus forte puissance avec des vitesses plus importantes. Les diagrammes DRX et spectres FTIR de ces trois films sont présentés sur la figure III-8.

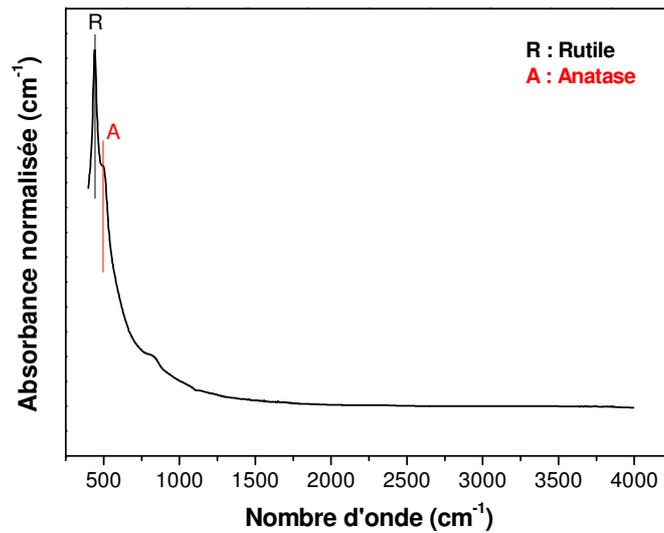
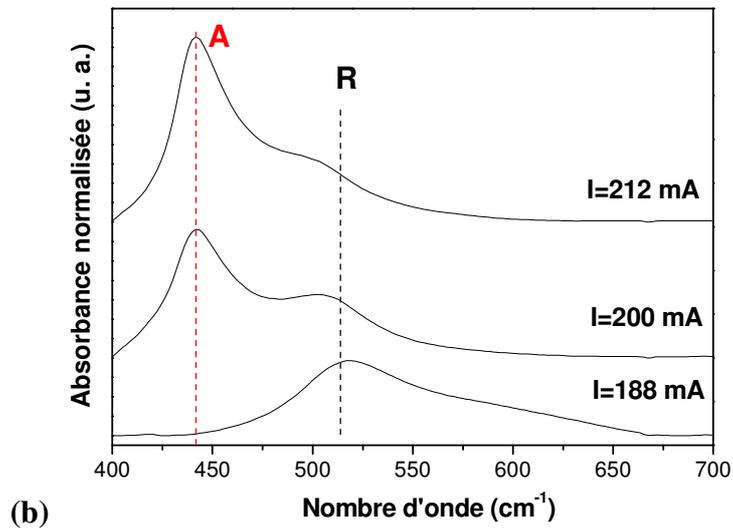
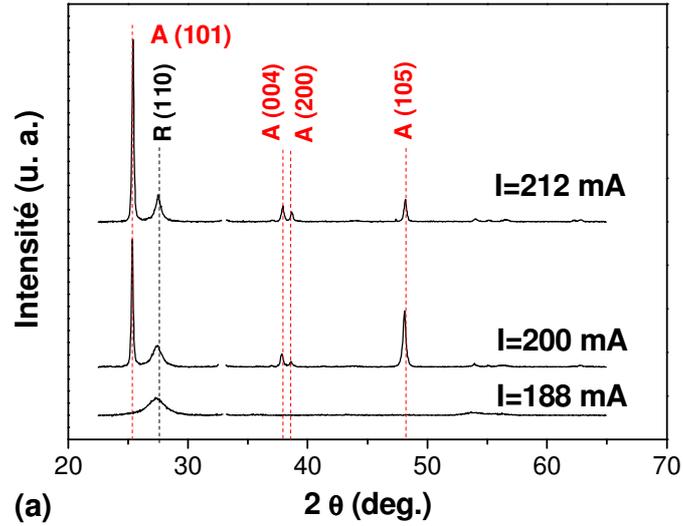


figure III-8 : Diagrammes DRX (a) et spectres IR (b) des films déposés à $P=2,8$ Torr, 28,5% d' O_2 à $I=188, 200$ et 212 mA. (c) Spectre FTIR à 200 mA entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Pour le plus faible courant de décharge "188 mA", le diagramme DRX de la figure III-8 (a) présente un large pic correspondant à la diffraction du plan (110) de la phase rutile (c'est la surface dont l'énergie de formation est la plus faible $0,31 \text{ J/m}^2$), et c'est seulement pour ces conditions expérimentales que la phase anatase n'est pas observée. Le spectre FTIR de ce même film (figure III-8 (b)) montre la présence d'une bande située vers 515 cm^{-1} caractéristique des liaisons Ti-O dans la phase rutile. A courant de décharge plus élevé, la cristallisation des films s'améliore et se fait dans les phases anatase et rutile (diagrammes DRX à 200 et 212 mA). Notons que dans ce cas, le pic (101) de la phase anatase est très intense (c'est également la face (101) de la phase anatase qui présente la plus faible énergie de formation $0,44 \text{ J/m}^2$ [3]). Il est délicat d'estimer les proportions de ces phases. Néanmoins l'absorbance normalisée à l'épaisseur des films (600-800 nm), donne un aperçu sur l'évolution des deux phases. En augmentant le courant de décharge, on note sur les spectres FTIR la présence d'une bande à plus faible nombre d'onde vers 440 cm^{-1} qui est la signature des liaisons Ti-O dans la phase anatase. A 212 mA, le pic correspondant à la phase rutile présente un épaulement recouvrant en partie la bande d'absorption de la phase anatase, d'où la difficulté à séparer les 2 contributions. Néanmoins, on peut affirmer que l'augmentation du courant de décharge conduit à une meilleure cristallisation des films. On en déduit que la phase anatase est dans ce cas dominante, en supposant que l'activité infrarouge des 2 bandes d'absorption (anatase et rutile) soit identique. Sur les spectres IR, les liaisons carbonates et groupements hydroxyles sont absents (cf. figure III-8c) contrairement aux films synthétisés par la technique PECVD qui utilise un précurseur organométallique.

Zeman et al ont réalisé des dépôts par pulvérisation magnétron DC réactive à une température inférieure à $180 \text{ }^\circ\text{C}$, l'obtention des phases anatase et rutile est attribuée à l'énergie fournie par les particules bombardant le film durant la croissance [32]. Dans le cadre de notre étude, le potentiel plasma n'a pas été mesuré mais sa valeur est faible et ne devrait pas excéder 4 V, ce qui correspond à une faible énergie des ions. L'énergie est dans ce cas apportée par les neutres.

Singh et al [33] ont étudié la pulvérisation magnétron DC réactive d'une cible de titane de 50 mm de diamètre à une pression de 10 mTorr. Ils n'ont observé que la phase anatase. A faible puissance de 50 W, le diagramme DRX présente un pic de diffraction (101) de la phase anatase avec une partie amorphe. En augmentant la puissance, des pics de diffraction supplémentaires apparaissent, et l'orientation selon (004) devient dominante. Cela est probablement lié aux énergies de formation des différentes surfaces. Comme indiqué précédemment, la face (101) nécessite $0,44 \text{ J/m}^2$ alors que la (004) requière $0,9 \text{ J/m}^2$ [3].

Une autre étude a montré que la cristallinité de l'anatase s'améliore avec la puissance appliquée à la cible, avec apparition d'un pic de faible intensité correspondant à la phase rutile à plus haute puissance [34] alors que dans le cadre de notre étude, c'est la phase anatase qui apparaît étonnamment à plus haute puissance.

1.2.1.b Influence de la pression

Nous avons varié la pression entre 2,9 et 3,9 mTorr, le pourcentage d'oxygène dans le mélange étant fixé à 28,5 %, et le courant appliqué à la cible à 188 mA. Les valeurs de tension mesurées au niveau de la cible et les vitesses de dépôt pour les différentes pressions sont données dans le tableau ci-dessous.

P (mTorr)	2,9	3,4	3,9
U_{cible} (V)	419-423	404-407	399-401
v_{dépôt} (nm/min)	6	5,9	4,2

La vitesse de dépôt diminue de 6 à 4,2 nm/min en augmentant la pression de 2,9 à 3,9 mTorr. Les espèces présentes dans la phase plasma subissent davantage de collisions, ce qui entraîne une chute de la vitesse de dépôt. Les diagrammes DRX et spectres FTIR de ces trois films sont présentés sur la figure III-9.

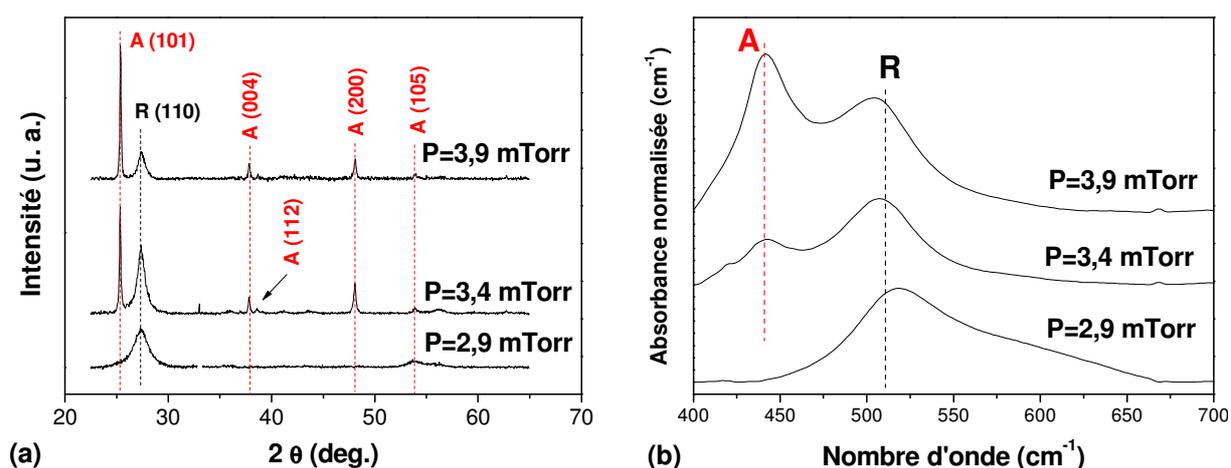


figure III-9 : Diagrammes DRX (a) et spectres FTIR (b) des films déposés à 188 mA pour des pressions allant de 2,9 à 3,9 mTorr.

En augmentant la pression, la phase anatase apparaît sur les diagrammes DRX et spectres FTIR, le pic de diffraction (101) de l'anatase devient plus intense et nous observons la même évolution sur les bandes Ti-O caractéristiques des deux phases. L'origine de cette évolution provient vraisemblablement de la diminution de l'énergie des espèces actives pour le dépôt. La structure rutile est obtenue à haute température, par conséquent, une haute énergie d'activation est nécessaire à sa formation par comparaison avec l'anatase. La détérioration de la cristallinité de cette phase en augmentant la pression est donc provoquée par la diminution de l'énergie des particules en augmentant la fréquence de collision à plus haute pression [32, 35]. Barnes et al [30] observent une transition de la phase anatase vers une phase amorphe en augmentant la pression de 0,27 à 1,5 Pa.

1.2.1.c Effet du débit d'oxygène

Une étude a ensuite été effectuée en fonction du débit d'oxygène, le courant de décharge et le débit d'argon étant respectivement fixés à 200 mA et 8 sccm. Les valeurs de débits d'oxygène sont de 2,4, 3,2 et 4 sccm. En augmentant le débit d'oxygène, on augmente le pourcentage d'oxygène dans le mélange, et en conséquence les valeurs de pression pour cette série ne sont pas notées mais elles devraient augmenter avec le débit d'oxygène. Ce qui correspond à un effet du pourcentage d'oxygène et de la pression à débit d'argon fixe. Le tableau ci-dessous donne les tensions mesurées au niveau de la cible et les vitesses de dépôt correspondant aux différents pourcentages d'oxygène dans la décharge.

Ar/O₂ (sccm)	8/2,4	8/3,2	8/4
O₂ (%)	23	28,5	33
U_{cible}(V)	410-413	409-412	403-405
V_{dépôt} (nm/min)	7,4	6,5	6,1

Lorsque le débit d'oxygène augmente, la tension au niveau de la cible et la vitesse de dépôt diminuent car la pression est plus élevée et la cible est probablement plus oxydée. Les diagrammes DRX et spectres IR des films sont présentés sur la figure III-10.

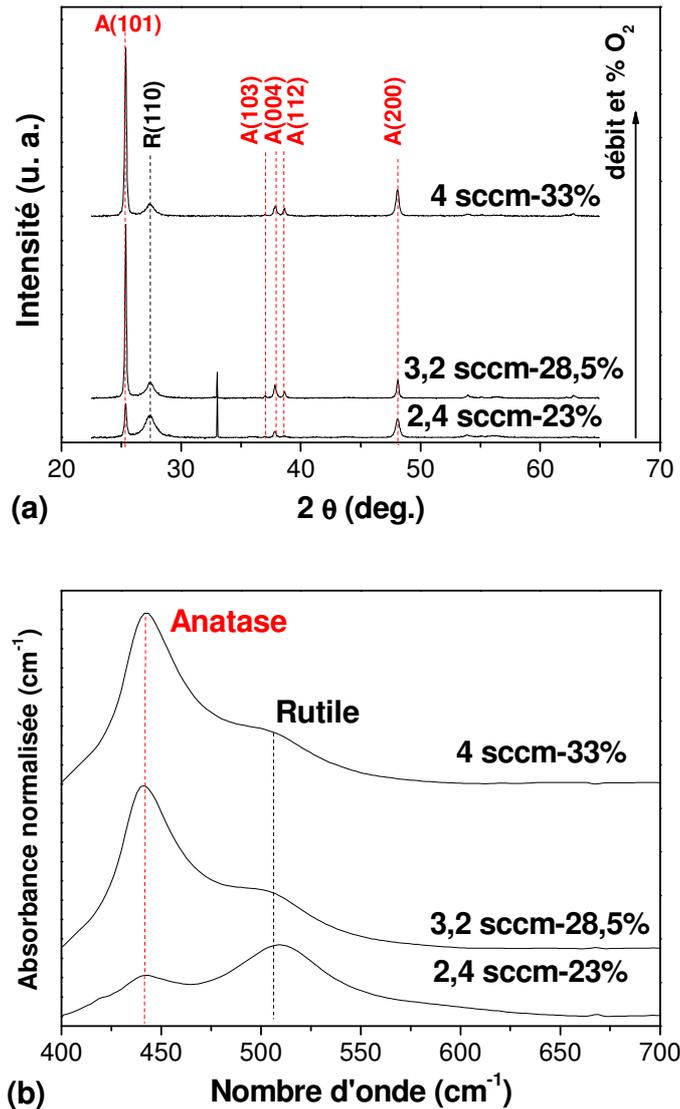


figure III-10 : Diagrammes DRX (a) et spectres IR (b) des films déposés à $I = 200$ mA pour différents débits d'oxygène.

Plusieurs pics de diffraction attestent de la présence des deux phases anatase et rutile. Ces résultats sont confirmés par spectroscopie IR. Pour le plus faible pourcentage d' O_2 de 23 %, nous observons une meilleure séparation des pics vers 440 et 515 cm^{-1} correspondant aux deux phases présentes. Lorsqu'on augmente la quantité d' O_2 , le pic à 515 cm^{-1} correspondant à la phase rutile est moins visible (épaulement), celui de la phase anatase étant plus intense.

A ce stade, il est difficile de séparer l'effet de l'augmentation de la concentration d'oxygène de celui de l'augmentation de la pression.

Notons que dans la littérature, à pression constante, Liu et al [36] ont observé que la cristallinité de la phase anatase est améliorée en augmentant le pourcentage d'oxygène dans le mélange. Sicha et al [32], observent également cet effet par pulvérisation magnétron pulsée.

1.2.1.d Effet du débit d'argon

L'intensité du courant de décharge et le débit d'oxygène sont respectivement fixés à 200 mA et 3,2 sccm. Le débit d'argon est varié de 6 à 10 sccm. Ainsi, la pression totale dans l'enceinte augmente de 2,9 à 3,7 mTorr et le pourcentage d'oxygène diminue de 35 à 24 %. Ce qui correspond à un effet du pourcentage d'oxygène et de la pression à débit d'oxygène fixe. Le tableau ci-dessous résume les conditions expérimentales pour la réalisation des trois films avec les tensions enregistrées au niveau de la cible et les vitesses de dépôt.

Ar/O₂ (sccm)	6/3,2	8/3,2	10/3,2
P (mTorr)	2,9	3,5	3,7
% O₂	34,8	28,5	24,2
U_{cible}(V)	414-419	409-412	397-400
V_{dépôt} (nm/min)	6,3	6,5	6,8

En augmentant le débit d'argon, la tension au niveau de la cible diminue, en raison d'une plus grande quantité d'ions argon à plus haute pression et d'une atmosphère moins oxydée (donc d'une cible plus conductrice). On note une légère augmentation de la vitesse de dépôt dans ce cas de figure alors qu'elle devrait diminuer au fur et à mesure qu'on augmente la pression. Il y a donc une compétition entre, d'une part, la diminution de la vitesse de dépôt liée à l'augmentation de la pression totale dans l'enceinte et, d'autre part, l'augmentation de la vitesse, en raison d'une oxydation plus faible de la cible avec un rendement de pulvérisation plus élevé ainsi qu'une augmentation de la concentration d'ions argon et donc du nombre de particules pulvérisées, mais nous ignorons dans quelle mesure la proportion d'oxygène pourrait influencer le rendement de pulvérisation. Dans ce cas et contrairement à ce que nous avons présenté précédemment, l'évolution de la vitesse de dépôt est inversement proportionnelle à la valeur de la tension de polarisation enregistrée sur la cible. Les diagrammes DRX et spectres IR des différents films sont présentés sur la figure III-11.

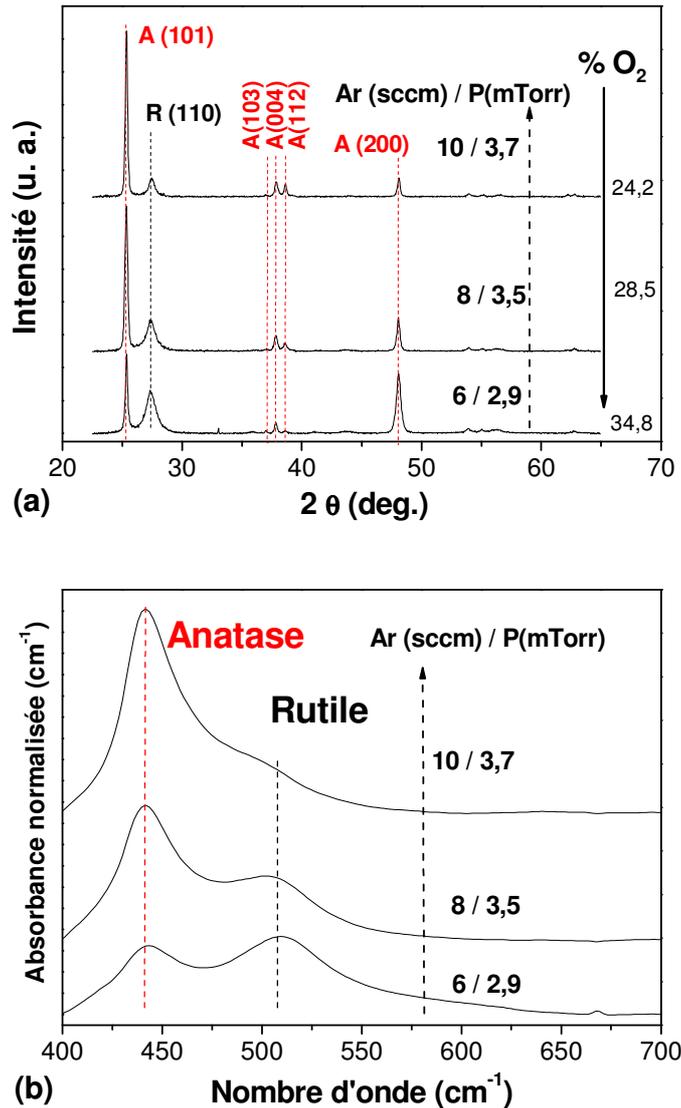


figure III-11 : Diagrammes DRX (a) et spectres IR (b) des films déposés à I =200 mA pour différents débits d'argon.

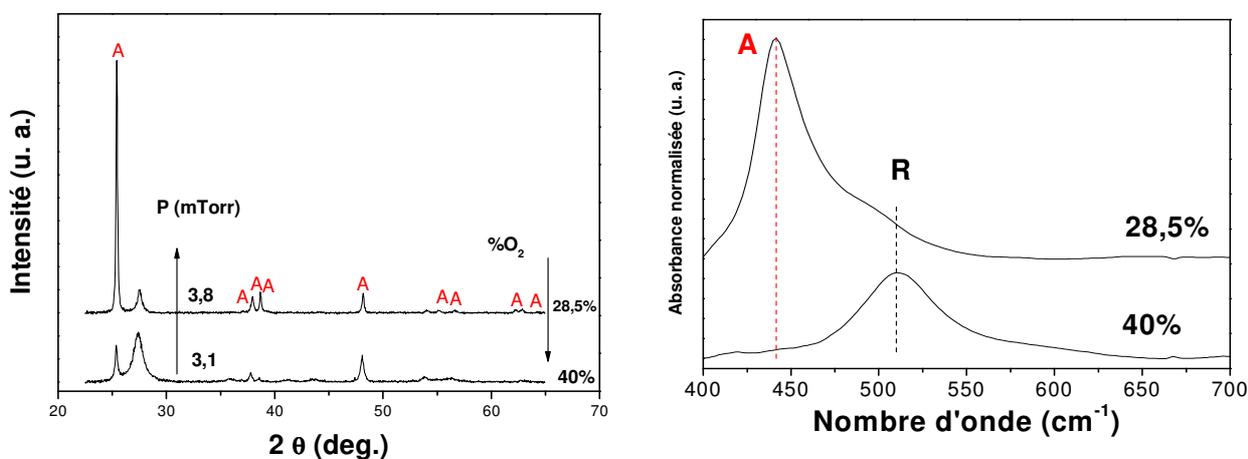
Nous observons les différents pics de diffraction sur les diagrammes DRX ainsi que les bandes Ti-O sur les spectres FTIR des deux phases anatase et rutile. Lorsqu'on augmente le taux d'argon, le pic à 515 cm⁻¹ correspondant à la phase rutile est moins visible (épaulement), celui de la phase anatase étant plus intense. A plus haute pression, les particules arrivent sur le substrat avec une énergie moindre en raison de l'augmentation du nombre de collisions dans l'espace cible-substrat, ce qui favorise la formation de la phase anatase. Cette tendance est observée bien que la pression partielle d'oxygène diminue, nous avons indiqué précédemment que la diminution du taux d'oxygène était favorable à la formation de la phase rutile. Il semble donc que l'effet de la pression est dominant. Nous retrouvons la même

tendance que pour les films déposés en augmentant la pression pour un pourcentage d'oxygène fixé. De plus, Il semble qu'il n'y ait pas d'effet direct de la vitesse de dépôt sur la structure cristalline.

Deux autres dépôts ont été effectués à 212 mA pour différents débits d'argon (pourcentages d'O₂ et pressions différents). Le tableau résume les conditions opératoires (P, U_{cible}) et les vitesses de dépôts.

Ar/O ₂ (sccm)	6/4	10/4
P (mTorr)	3,1	3,8
% O ₂	40	28,5
U _{cible} (V)	413-419	396-399
V _{dépôt} (nm/min)	5,6	6

Les diagrammes DRX et les spectres FTIR des deux films sont présentés sur la figure III-12.



(a) (b)
figure III-12 : Diagrammes DRX (a) et spectres IR (b) des films déposés à I =212 mA pour différents débits d'argon.

Finalement, l'effet direct du pourcentage d'oxygène à pression fixe n'a pas été étudié. En revanche, l'influence de la pression a été étudiée dans le détail, et nous pouvons conclure quant à l'effet dominant de ce paramètre. Les résultats montrent les mêmes tendances de la pression en augmentant ou en diminuant parallèlement le pourcentage d'oxygène dans le mélange. Ainsi une diminution de l'énergie apportée au niveau de la surface du film en

croissance favorise l'émergence de la phase anatase, conformément à ce qui est généralement observé dans la littérature.

1.2.2 Synthèse par HPPMS

Nous avons effectué une première étude visant à estimer les potentialités du procédé HPPMS pour la synthèse de films de TiO_2 . Sa particularité reste dans la haute puissance instantanée appliquée (jusqu'à 46 kW) au niveau de la cible durant une impulsion de très courte durée ($\sim 8 \mu\text{s}$), ce qui permet d'obtenir un taux d'ionisation de la vapeur beaucoup plus important (cf. chapitre II). Avec ce procédé de synthèse, les vitesses de dépôt sont nettement inférieures (ce qui nous a empêchés de synthétiser des films épais). D'une part, à cause des pulses appliqués, d'autre part, nous n'avons pas pu effectuer des dépôts à des pressions avoisinant 3 mTorr tel que pour la PECVD et la pulvérisation magnétron DC réactive. La pression minimale ayant permis d'effectuer un dépôt est de 6 mTorr, les pressions inférieures affectent la stabilité du plasma, pouvant donc se répercuter sur la qualité et l'homogénéité des films. L'application d'une haute puissance de manière pulsée permet de s'affranchir non seulement d'une augmentation trop importante de la température au niveau de la cible mais aussi au niveau du substrat, rendant le procédé compatible avec les dépôts à température modérée (la puissance moyenne maximale n'excède pas 50 W). Le diagramme DRX et spectre FTIR ainsi que les conditions de dépôt d'un film de 110 nm d'épaisseur sont présentés sur la figure III-13.

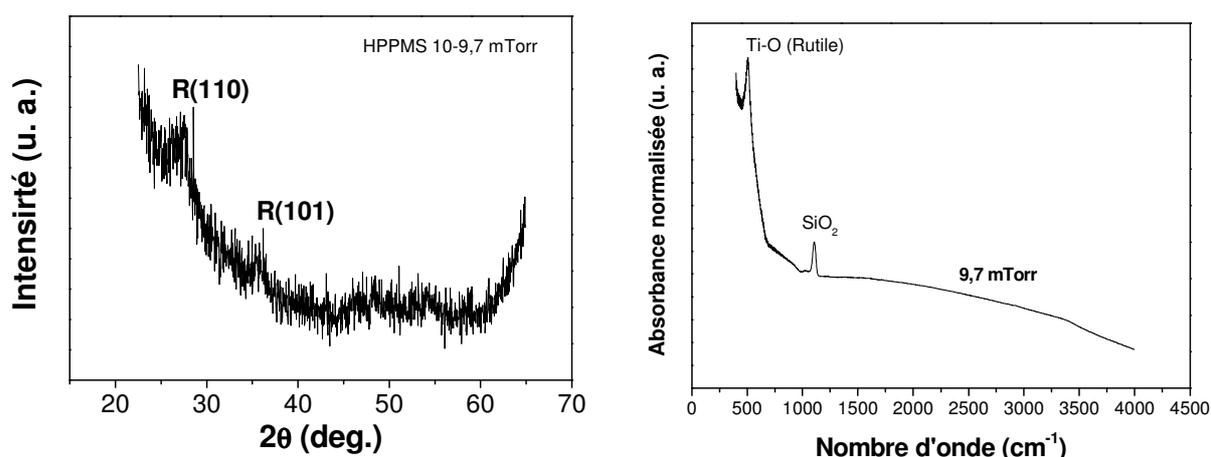


figure III-13 : Diagrammes DRX et spectre FTIR d'un film obtenu par HPPMS à 9,7 mTorr (26% d' O_2), une durée d'impulsion de 8,6 μs et une fréquence de 1kHz.

Les caractérisations par DRX ne montrent pas les pics de diffraction tels que observés précédemment en raison de faibles épaisseurs des films. Le diagramme DRX montre la présence de pics de diffraction de très faibles intensités correspondant à la phase rutile (110). Sur le spectre FTIR de ce même film nous pouvons identifier la bande Ti-O située à 515 cm^{-1} .

Nous avons complété ces caractérisations par une analyse au microscope électronique à transmission. Les images MET à haute résolution sont présentées sur la figure III-14.

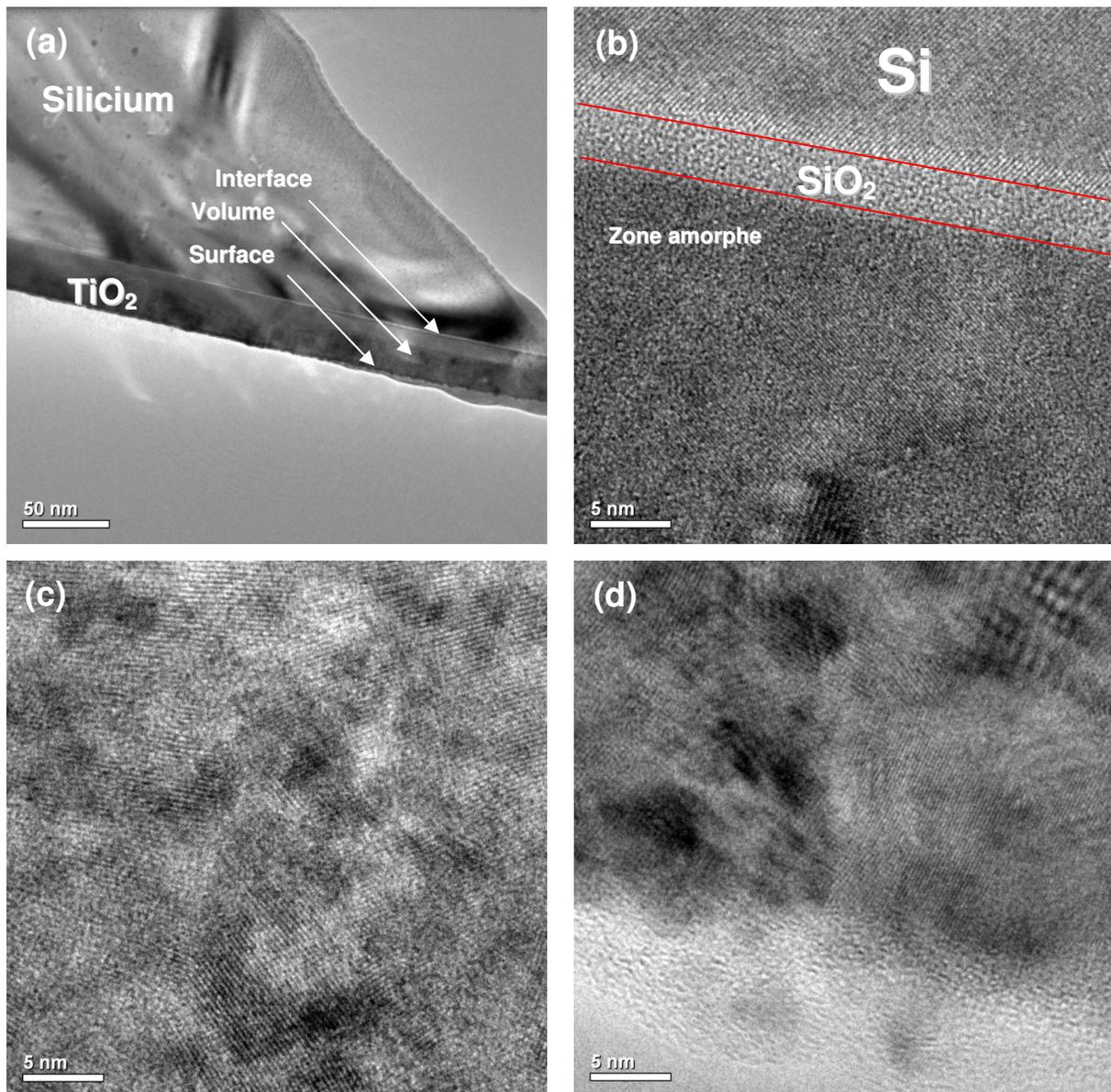


figure III-14 : Images MET de la couche mince préparée par HPPMS (a) image en coupe (b) interface, (c) volume, (d) surface.

Sur cet échantillon, la coupe préparée est observable sur la figure III-14 (a). On observe sur la figure III-14 (b) que la couche analysée au niveau de l'interface film/substrat

présente des zones amorphes et met en évidence la présence de plans réticulaires d'une phase cristalline. Sur la figure III-14 (c), effectuée au milieu de la couche, nous n'observons plus de zones amorphes, les cristaux sont désordonnés, la microstructure obtenue est polycristalline. Enfin sur figure III-14 (d) qui représente la surface de l'échantillon, on observe toujours une microstructure polycristalline mais qui semble moins désordonnée.

Un cliché de diffraction a été effectué sur l'échantillon afin de vérifier la cristallinité des zones observées (figure III-15).

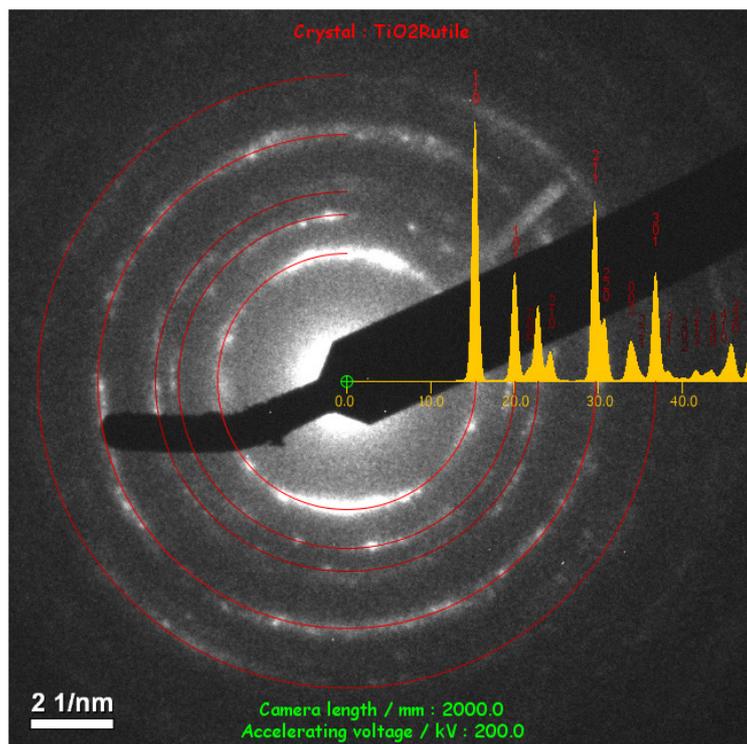


figure III-15 : Cliché SAED associé.

La phase identifiée par diffraction électronique à sélection d'aire (SAED) est la phase rutile du TiO₂. Le plan prédominant dans les cristaux semble être le (110). Cette diffraction est obtenue sur toute la couche. Les caractérisations par microscopie électronique à transmission confirment les résultats obtenus par DRX et FTIR.

Tous les films synthétisés par la technique HPPMS présentent une cristallisation dans la phase rutile quelles que soient les conditions de dépôt en terme de pression, de largeur de pulse et de fréquence. La phase anatase n'a jamais été détectée, il faudrait peut être réduire l'énergie des espèces en éloignant le substrat de la cible (la distance était fixée à 3 cm) ou en

augmentant la pression dans la chambre de dépôt. Dans la littérature, la phase anatase a déjà été obtenue par HPPMS à partir d'une cible de titane (3 ") dans un mélange Ar/O₂, les études sont résumées dans le tableau ci-dessous.

P_{min}(mTorr)	d_{C-S}(mm)	J (A.cm⁻²)	t_{ON}(μs)	f (Hz)	réf
7,5	40	-	50	500	[21]
37,5	68	1	150	250	[26, 37]

tableau III-3 : Quelques études de la littérature sur les films déposés par HPPMS.

Ces études en fonction de la pression ont montré qu'il était possible d'observer la phase anatase à partir de 7,5 ou 37,5 mTorr. Les durées d'impulsion sont supérieures à celles appliquées pour notre étude (~ 8 μs).

1.3 Synthèse

Les propriétés structurales des couches minces ont été déterminées par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Dans tous les cas, les résultats obtenus à l'aide de ces deux techniques sont cohérents.

La technique PECVD permet d'obtenir des films amorphes au potentiel flottant ou partiellement cristallisés en polarisant le porte substrat (V_{polar}). La cristallisation est réalisée par le biais des ions positifs présents dans le plasma, la tension d'autopolarisation du substrat permet d'accélérer ces ions au niveau de la gaine avec une énergie contrôlée ($V_p - V_{polar}$). D'une part, la diffusion des espèces en surface est améliorée, d'autre part, la température du substrat est augmentée lors de la croissance du film. Selon la valeur de tension d'autopolarisation, les films présentent des domaines cristallisés dans la phase anatase et/ou rutile. La phase anatase est observée pour de faibles énergies fournies au film durant la croissance, la phase rutile nécessite quant à elle des énergies relativement plus élevées. Pour une énergie d'ions intermédiaire, nous obtenons un mélange de ces deux phases. En appliquant une puissance plus élevée au niveau de la source ICP (400 W), la phase anatase apparaît au potentiel flottant et la transition anatase / rutile a lieu à des tensions de polarisation plus basses qu'à 300 W. Comme indiqué précédemment, cela pourrait être lié à une différence de potentiel entre le plasma et le substrat ($V_p - V_f$) plus élevée, des température et densité électroniques supérieures et donc une augmentation de la concentration des ions positifs dans le plasma. Il subsiste toutefois des problèmes de reproductibilité des résultats. Cependant, les

tendances sont bonnes avec un décalage global des résultats ayant pour origine une dérive des paramètres du réacteur de dépôt.

Les films déposés par pulvérisation magnétron DC réactive sont mieux cristallisés, mais le contrôle de la structure est plus délicat. Les paramètres de synthèse tels que le courant appliqué à la cible et la pression ont une influence sur la structure des films, l'augmentation du courant de décharge ou de la pression dans l'enceinte favorise la phase anatase. Dans la gamme de paramètres étudiée, il apparaît difficile d'obtenir la phase anatase seule, la majorité des films présentant un mélange des deux phases anatase/rutile. Néanmoins nous avons pu obtenir la phase rutile pour des conditions qui nécessitent une confirmation à posteriori. Globalement, les résultats montrent une variabilité pour de très faibles variations des paramètres expérimentaux.

Au contraire, la dernière technique utilisée, la pulvérisation magnétron pulsée à haute puissance instantanée, a permis d'obtenir des films TiO_2 présentant que la phase rutile quelles que soient les conditions de synthèse. Les diagrammes DRX présentent de faibles pics de diffraction principalement parce que les films synthétisés par cette technique sont très fins en raison de faibles vitesses de dépôt relativement aux techniques de dépôt par pulvérisation magnétron DC et par PECVD.

Par ailleurs, la cristallisation des films est confirmée par microscopie électronique à transmission à l'exception des premiers stades de croissance, nous avons observé des zones amorphes au niveau de l'interface Si/ TiO_2 . L'optimisation des paramètres expérimentaux devrait permettre d'obtenir la phase anatase.

Au cours des études par voie physique à basse pression, nous n'avons jamais obtenu de films amorphes, ces techniques sont relativement plus énergétiques que la technique PECVD qui est qualifiée de méthode douce. Les mécanismes de croissance sont en effet très différents. Avec la technique PVD, les neutres peuvent être arrachés de la cible et acheminés vers le substrat avec une énergie élevée à basse pression. En PECVD, le précurseur organométallique est partiellement décomposé et le film est obtenu par réaction entre les radicaux et l'oxygène, qui devrait principalement avoir lieu au niveau du substrat du fait de la faible pression dans l'enceinte de dépôt (3 mTorr). D'où la différence de microstructure des couches obtenues par ces deux techniques. Par ailleurs, la technique PECVD utilise un précurseur organométallique, la présence de carbone dans les couches peut rendre plus difficile la formation de phases TiO_2 cristallines. L'analyse chimique des couches minces est présentée dans la partie suivante.

2 Composition et environnement chimique des couches

Les films déposés par PECVD et par pulvérisation magnétron réactive ont été analysés en volume par EDX et en surface par XPS. En comparant les résultats obtenus à l'aide de ces deux techniques sur des films TiO_2 (d'après les analyses DRX), nous trouvons une importante sous-estimation de la concentration atomique en oxygène par EDX (jusqu'à 1,6 pour le rapport O/Ti). Nous avons donc choisi de ne pas présenter ces résultats et nous accordons plus de poids aux analyses XPS. De plus, la technique EDX possède une faible sensibilité aux éléments légers comme le carbone.

Nous présentons la composition en surface par XPS ainsi que l'environnement chimique des films obtenus par PECVD dans les conditions standard et à 400W, ensuite les résultats des films obtenus par PVD. Les analyses de surface par XPS ont été réalisées sur certains films avant et après érosion de la couche supérieure et pour l'un des films déposé par la technique HPPMS, les analyses sont effectuées avant et après érosion sur toute l'épaisseur afin d'observer l'évolution de la composition des couches.

2.1 Couches organiques - PECVD

2.1.1 Analyses XPS – $P_{\text{RF}}=300\text{W}$

a. Analyse des niveaux de cœur

L'analyse des spectres des niveaux de cœur permet d'identifier les différents environnements chimiques d'un même élément et d'analyser les différents types de liaisons formées. Nous présentons ici à titre d'exemple, l'analyse détaillée des niveaux de cœur C 1s, Ti 2p et O 1s pour le film déposé au potentiel flottant pour une puissance RF 300 W. Les figure III-16 (a), (b) et (c) présentent les décompositions en pics élémentaires des trois niveaux de cœur, respectivement Ti 2p, O 1s et C 1s.

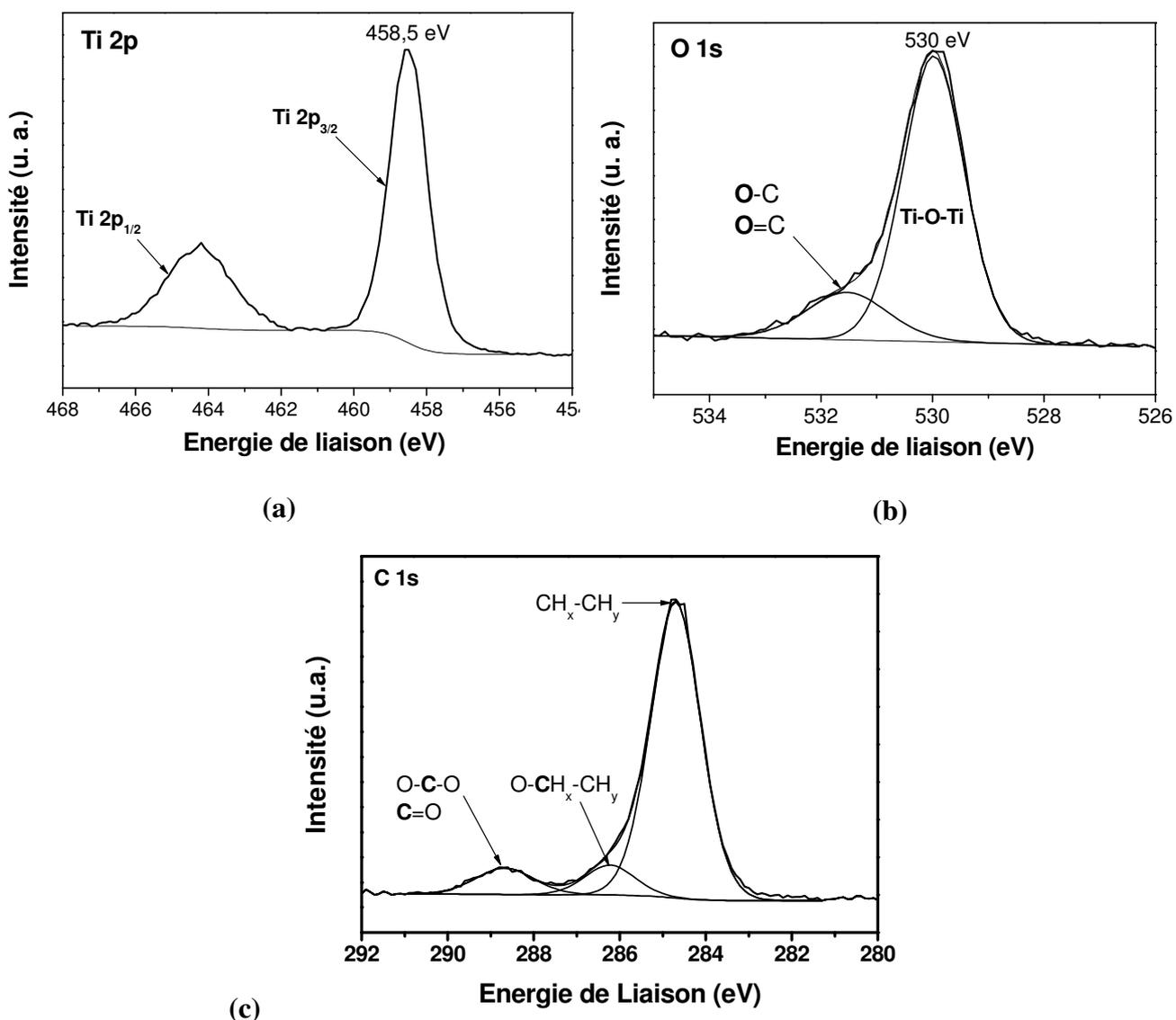


figure III-16 : Décomposition des spectres XPS des niveaux de cœur Ti 2p (a), O 1s (b) et C 1s (c).

L'analyse des niveaux de cœur montre que :

- le niveau de cœur Ti 2p_{3/2} (cf. figure III-16 (a)) présente une seule composante associée aux liaisons Ti-O de TiO₂ située à 458,5 eV. Elle correspond au degré d'oxydation IV du titane et nous n'avons pas détecté d'autres composantes associées à un autre degré d'oxydation.
- Le niveau de cœur O 1s (cf. figure III-16 (b)) présente deux composantes à 530 et 531,5 eV, associées respectivement à l'oxygène lié au Ti et à des liaisons C-O et C=O.

- Le niveau de cœur du carbone (cf. figure III-16 (c)) présente 3 composantes : le carbone de pollution C-C à 284,7 eV (utilisé pour recalibrer le spectre à cause de l'effet de charge), puis deux composantes C-O à 286,2 eV et O-C-O ou C=O à 288,7 eV.

Les positions principales de Ti et O, respectivement 458,5 et 530 eV, sont caractéristiques du dioxyde de titane. Aux énergies de liaisons les plus élevées, les spectres des niveaux de cœur O 1s et C 1s (cf. figure III-16 (b) et (c)) montrent que des groupements carbonés sont présents en surface, ces pics sont associés à l'oxygène et au carbone de pollution ou à des radicaux non-décomposés du précurseur TIPT.

Effet de la tension d'autopolarisation (V_{polar})

Les spectres XPS des films obtenus à différentes V_{polar} présentent les mêmes composantes que pour le film obtenu au potentiel flottant. La différence des énergies de liaison entre la position du niveau de cœur O 1s (Ti-O-Ti) et Ti $2p_{3/2}$ est d'environ 71,35 eV, elle varie sur un intervalle de 0,2 eV dans la gamme de tensions d'autopolarisation étudiée. Ces valeurs de déplacements chimiques sont très proches de celles observées pour le dioxyde de titane.

La figure III-17 présente l'évolution des largeurs à mi-hauteur des pics Ti $2p_{3/2}$ et de la composante Ti-O-Ti du niveau de cœur O 1s en fonction de la tension d'autopolarisation appliquée pour les films déposés avec une puissance P_{rf} de 300 W.

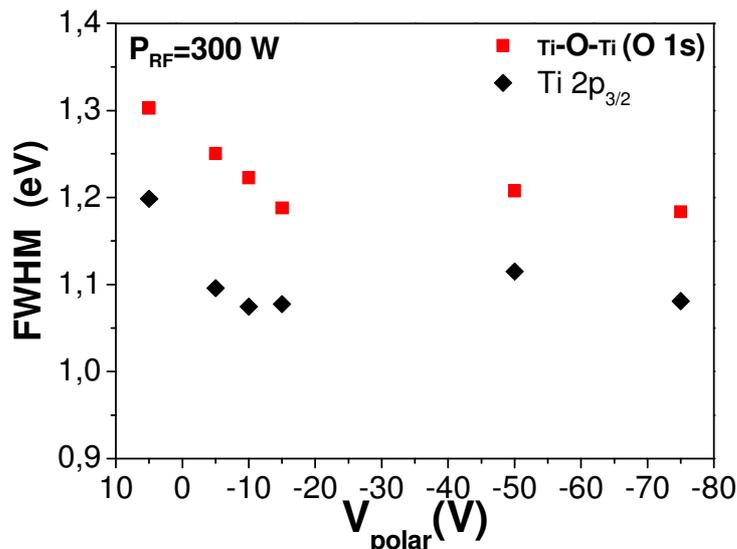


figure III-17 : Évolution de la FWHM O1s (Ti-O-Ti) et Ti $2p_{3/2}$ en fonction de la tension d'autopolarisation à $P_{\text{RF}}= 300$ W.

Les largeurs à mi-hauteur des pics de niveaux de cœur Ti 2p et de la composante Ti-O-Ti du niveau de cœur O 1s (cf. figure III-17) diminuent avec la tension appliquée. Cela est probablement lié à un environnement chimique davantage homogène et donc une structure locale plus ordonnée, par comparaison avec les films totalement amorphes (tels que caractérisés par les diagrammes DRX) déposés au potentiel flottant.

b. Composition chimique

La figure III-18 (a) donne, pour les différentes valeurs de tension d'autopolarisation, les concentrations atomiques des différents éléments constituant les films. La figure III-18 (b) donne les rapports O/Ti en fonction de la tension d'autopolarisation avec tout l'oxygène du film (oxyde et contamination) d'une part. D'autre part, le pourcentage atomique de l'oxygène lié au titane, soit uniquement l'oxygène de l'oxyde, peut être calculé après décomposition des spectres des niveaux de cœur O 1s.

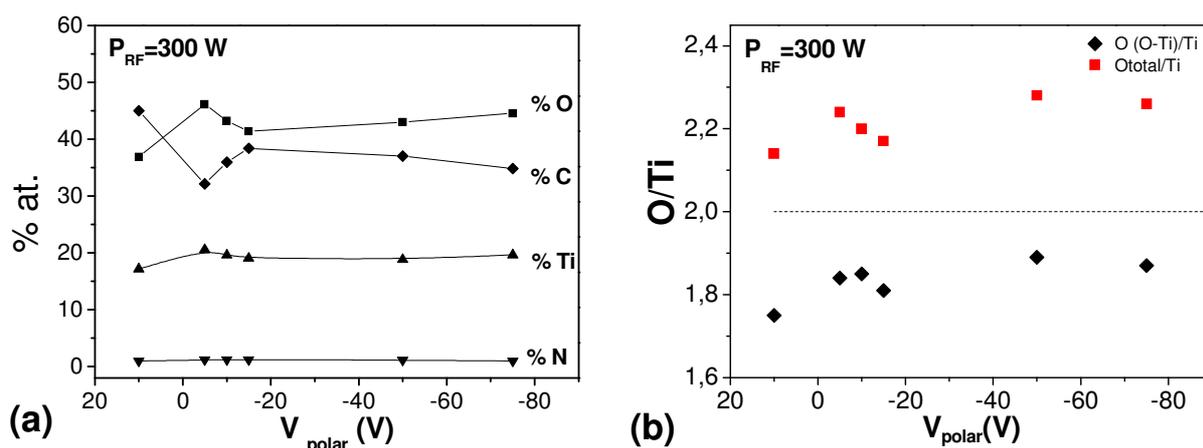


figure III-18 : (a) Composition des films déterminée par XPS, (b) évolution du rapport O_{total}/Ti et $O(Ti-O-Ti)/Ti$ en fonction de la tension d'autopolarisation appliquée.

La figure III-18 (a) montre que la proportion de carbone incorporé est relativement importante, entre 30 et 40%, elle correspond d'une part, au carbone de pollution toujours présent sur les films après remise à l'air, et d'autre part, à des résidus de précurseur TIPT dont la formule est $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, où les atomes de carbone sont présents.

Le rapport O_{tot}/Ti (cf. figure III-18 (b)) est toujours supérieur à 2 car la proportion d'oxygène calculée comprend non seulement l'oxygène de la couche mince d'oxyde mais également la contamination en surface.

Le rapport $O(\text{Ti-O-Ti})/\text{Ti}$ est proche de 2 (cf. figure III-18 (b)), légèrement sous-stœchiométrique. Le plus faible rapport est obtenu sur le film déposé au potentiel flottant, il augmente légèrement avec la tension d'autopolarisation. Ce phénomène pourrait être lié au comportement des ions O_2^+ et CO_2^+ lors de l'application d'une tension au porte substrat. Ces derniers sont d'autant plus énergétiques en direction du substrat, participant relativement à plus forte concentration à la formation du film lors de la croissance.

Les résultats XPS montrent que des films TiO_xC_y avec x proche de 2 ont bien été synthétisés. Le pourcentage de carbone est important en surface en raison de sa présence dans la composition du précurseur et de la contamination post-dépôt. L'application de la polarisation permet d'obtenir des films moins désordonnés que les films déposés au potentiel flottant. Ces derniers moins denses sont généralement plus sensibles au vieillissement et à la contamination par l'atmosphère. Cette contamination est présente sur une profondeur liée à la porosité des films, qui peut s'étendre sur quelques nanomètres dans le cas de structures très aérées. Nous avons donc entrepris une étude complémentaire après érosion des échantillons en surface pour la série de films déposés à 400 W.

2.1.2 Analyses XPS – $P_{\text{RF}}=400\text{W}$

Les films déposés à une puissance RF de 400 W ont été caractérisés avant et après érosion, les conditions de synthèse s'écartent légèrement de celles utilisées pour la synthèse des films dans les conditions standard.

Les films ont été déposés en appliquant une puissance RF de 400 W, au potentiel flottant et pour une tension d'autopolarisation (V_{polar}) allant de -6 à -75 V. Les caractérisations par XPS ont été effectuées avant et après 25 min d'érosion. Les niveaux de cœur Ti 2p, O 1s et C 1s présentent les mêmes positions et le même environnement chimique que ceux des films déposés à 300 W. En revanche, après érosion, l'environnement chimique est modifié suite au bombardement par les ions argon (5 keV). Nous présentons sur la figure III-19 les niveaux de cœur Ti 2p_{3/2}, O 1s et C 1s de du film déposé au potentiel flottant avant et après 25 minutes d'érosion.

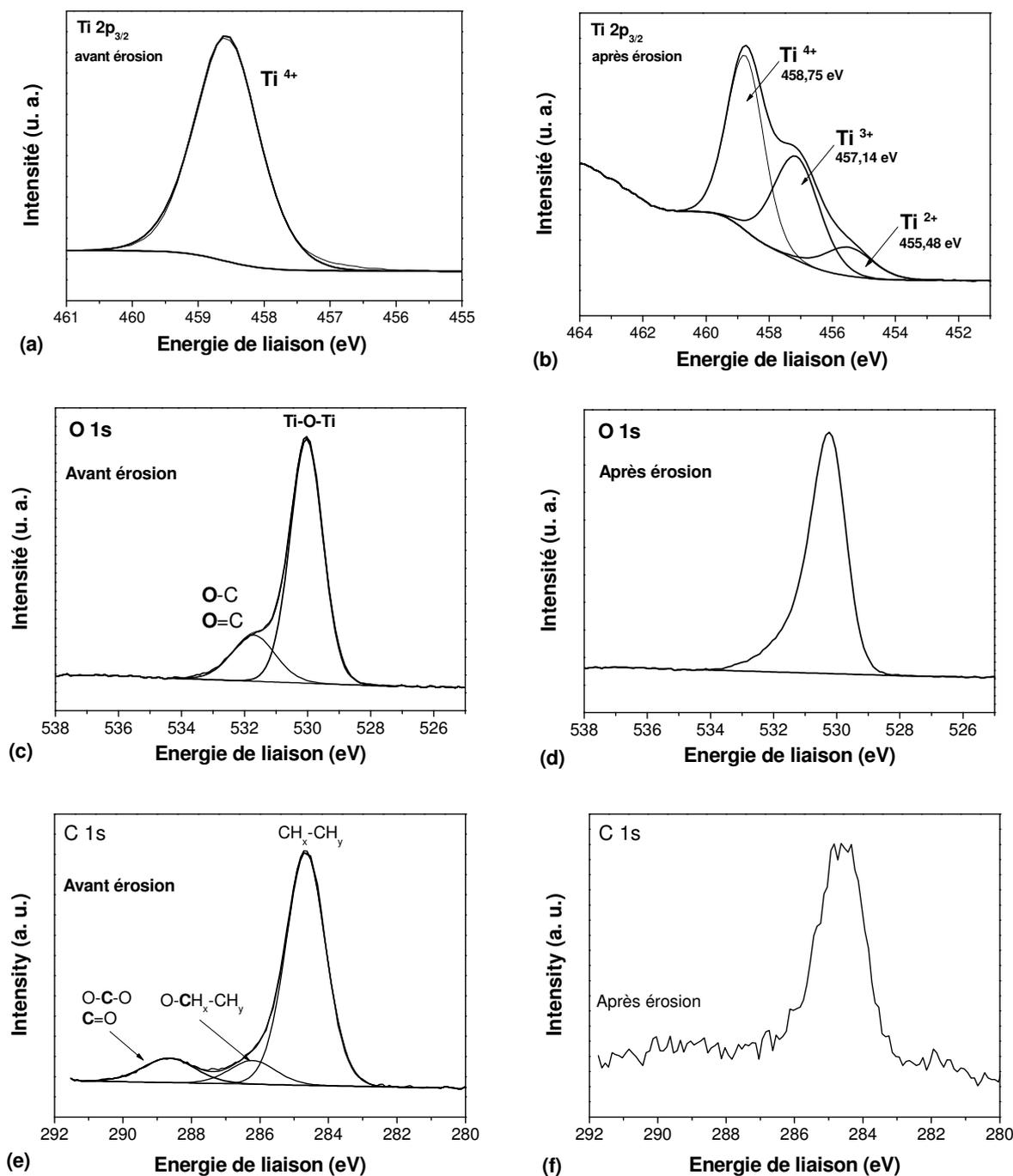


figure III-19 : Décomposition du spectre XPS avant et après érosion respectivement pour le niveau de cœur Ti 2p_{3/2} (a et b), O 1s (c et d) et C 1s (e et f).

Avant érosion, le niveau de cœur Ti 2p_{3/2} présente une seule composante correspondant au Ti⁴⁺. Après bombardement ionique, le spectre comprend trois composantes situées à 458,75, 457,14 et 455,48 eV, qui peuvent être attribuées à différents degrés d'oxydation du titane : Ti⁴⁺, Ti³⁺ et Ti²⁺ [38]. Ce sont les degrés d'oxydation du titane dans

TiO₂, Ti₂O₃ (ou Ti₃O₅) et TiO. Les degrés d'oxydation 3 et 2 apparaissent suite au bombardement ionique ; résultant de la réduction du Ti⁴⁺.

Le niveau de cœur O 1s après érosion comprend également un épaulement. Par analogie avec le niveau de cœur Ti 2p, l'oxygène possède également différents degrés d'oxydation et il devient critique de séparer les composantes de l'oxygène lié au titane et celles de l'oxygène lié au carbone. Néanmoins, dans cet exemple, la majorité de l'oxygène devrait être lié au titane car le spectre du niveau de cœur C 1s du carbone montre principalement la composante correspondant aux liaisons CH_X-CH_Y.

Le tableau III-4 donne les résultats d'analyse chimique et les largeurs à mi-hauteur des composantes Ti 2p_{3/2} et O 1s (Ti-O-Ti), pour des films déposés au potentiel flottant et pour une tension d'autopolarisation de -6, -20, -50 et -75 V.

	Avant érosion	Après érosion
O_{total}/Ti	2,55 - 2,75	2,05 - 2,08
O_{oxyde}/Ti	2,07 - 2,1	-
C (%)	25,1 - 29,9	3,5 - 5,8
FWHM Ti 2p_{3/2}	1,07 - 1,14	-
FWHM O 1s (TiO-Ti)	1,17 - 1,23	-

tableau III-4 : Analyse élémentaire des films déposés par PECVD à 400 W avant et après érosion.

Le rapport O_{total}/Ti est très élevé avant érosion (entre 2,5 et 2,7) à cause de l'oxydation en surface. Après érosion, ce rapport devient proche de 2, l'oxygène utilisé dans le calcul comprend toute la région O 1s et Ti 2p, le titane n'est plus seulement dans un degré d'oxydation IV du fait de l'érosion qui a modifié la composition du film sur la zone d'analyse. Nous remarquerons que le rapport O_{total}/Ti après érosion est très proche du rapport O_{oxyde}/Ti avant érosion.

La quantité de carbone présente à la surface des films avant érosion est élevée (entre 25 et 30 %), comme indiqué précédemment pour les films obtenus dans les conditions standard, il provient de la contamination en surface et du précurseur TIPT utilisé lors de la synthèse. Après érosion le taux de carbone est nettement plus bas (entre 3,5 et 5,8 %), dans ce cas, il devrait provenir intégralement du TIPT. Par ailleurs, on constate une diminution de ce taux avec l'augmentation de V_{polar} bien que les variations soient très faibles. Il est possible

que le bombardement ionique plus intense permette de mieux dissocier les liaisons et l'évacuation des espèces carbonées durant la croissance des films.

Nous avons également noté une évolution de l'environnement chimique du carbone avec la tension d'autopolarisation. Les niveaux de cœur C 1s des films sont présentés sur la figure III-20.

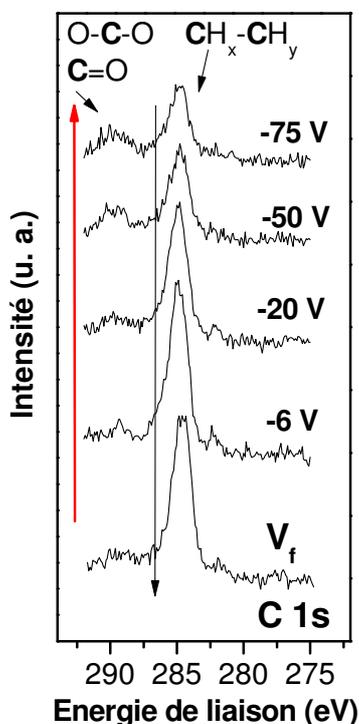


figure III-20 : Spectres des niveaux de cœur C 1s des films déposés à 400 W au potentiel flottant (V_f) pour différentes tensions d'autopolarisation (V_{polar}).

Sur les spectres du niveau de cœur C 1s, nous observons l'apparition d'une deuxième composante aux énergies de liaison plus élevées en augmentant V_{polar} . Elle est attribuée aux atomes de carbone dans les groupements O-C-O. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge, nous avons noté une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption caractéristique des liaisons carbonates et une incorporation de molécules de CO₂ dans les films aux fortes tensions appliquées

En comparant les résultats XPS des films déposés aux deux puissances 300 et 400 W, nous constatons une augmentation du rapport O/Ti, les films déposés à 300 W sont sous stœchiométriques en oxygène. Nous avons conclu dans le chapitre II que la concentration d'atomes d'oxygène présents dans le plasma augmentait légèrement en passant de 300 à 400 W. Ceci pourrait expliquer à présent les valeurs plus élevées des rapports O/Ti en augmentant

la puissance RF appliquée à la source ICP. Cependant, nous n'avons aucune donnée sur la dynamique des espèces présentes dans le plasma telle que l'évolution de la probabilité de recombinaison aux parois à différentes puissances appliquées. Par ailleurs, à plus forte puissance, la densité électronique est plus importante et le plasma plus dense, le TIPT est probablement mieux dissocié qu'avec une puissance rf de 300 W. Une meilleure dissociation du précurseur permettrait une meilleure évacuation des espèces carbonées.

En terme d'homogénéité, les largeurs à mi-hauteur des pics Ti 2p_{3/2} et de la composante Ti-O-Ti du niveau de cœur O 1s (avant érosion) sont respectivement dans l'intervalle 1,07 – 1,14 eV et 1,17 – 1,23 eV, ces valeurs restent proches de celles obtenues à 300 W qui sont respectivement dans l'intervalle 1,06 – 1,20 et 1,19 – 1,30. Pour les deux puissances rf, les valeurs de FWHM les plus élevées sont celles des films amorphes obtenus au potentiel flottant. Nous ne présentons pas ces valeurs après érosion en raison de la modification de l'environnement chimique.

2.2 Couches inorganiques – pulvérisation magnétron DC

Les caractérisations par XPS ont été effectuées sur quatre films déposés par pulvérisation DC magnétron réactive, nous présentons l'analyse détaillée des niveaux de cœur C 1s, Ti 2p et O 1s pour une couche mince déposée en appliquant un courant de décharge de 212 mA à une pression de 3,4 mTorr avec 28,5 % d'oxygène dans le mélange gazeux (cf. figureIII-21).

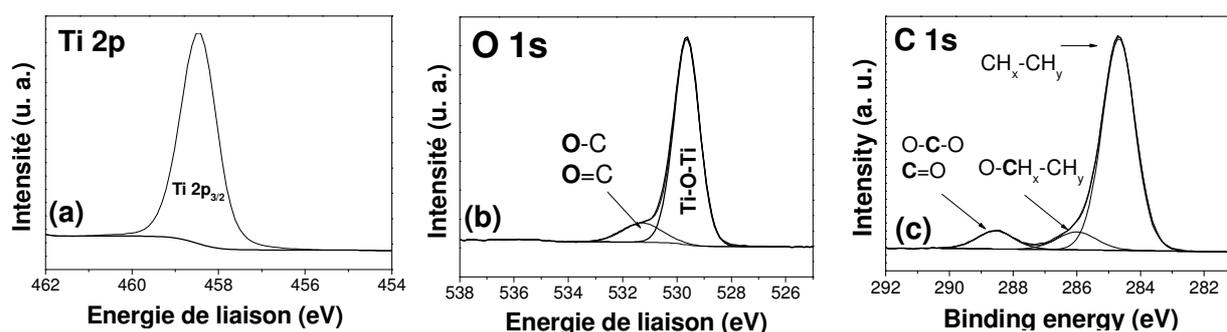


figure III-21 : Décomposition des spectres XPS des niveaux de cœur Ti 2p (a), O 1s (b) et C 1s (c).

Les positions des niveaux de cœur sont bien celles du TiO₂. Le tableau III-5 résume les conditions de dépôt des différents films et les résultats d'analyse XPS : largeurs à mi-hauteur (FWHM) des composantes Ti 2p_{3/2} et O 1s (Ti-O-Ti) ainsi que les rapports O/Ti).

Conditions de synthèse			FWHM (eV)			O/Ti
I (mA)	p (mTorr)	O ₂ (%)	Ti 2p _{3/2}	O 1s	O _{tot}	O (O-Ti)
188	~3,4	28,5	0,98	1,10	2,39	2,07
200	~3,4	28,5	0,93	1,13	2,46	2,13
212	~3,4	28,5	0,96	1,19	2,33	2,04
212	~2,8	28,5	0,95	1,10	2,38	2,08

tableau III-5 : Rapports O/Ti et largeurs à mi-hauteur des niveaux de cœur O 1s (Ti-O-Ti) et Ti 2p_{3/2} des films déposés par pulvérisation magnétron DC réactive.

Le rapport O/Ti de l'oxyde est dans ce cas sur-stœchiométrique en oxygène proche de 2 pour les quatre films et est peu sensible aux conditions de synthèse explorées. Les largeurs à mi-hauteur des niveaux de cœur Ti 2p_{3/2} et O 1s sont inférieures à celles mesurées pour les films déposés par PECVD à 300 et 400 W qui se trouvent respectivement dans les intervalles 1,07 – 1,20 et 1,17 – 1,30. La différence avec la technique PECVD réside dans l'organisation atomique dans les films, les résultats obtenus par DRX et FTIR ont montré que les films étaient mieux cristallisés.

2.3 Couches inorganiques - HPPMS :

Les films déposés par HPPMS ont également été caractérisés par XPS afin de vérifier l'environnement et la composition chimiques. Les conditions de dépôt de ces différents films sont rappelées dans le tableau III-6.

Film	1	2	3	4	5
P (mTorr)	9,7	12,2	6,9	8,3	14
F (kHz)	0,63	1,02		2,02	
% O ₂	26		28,5		
t _{pulse} (μs)	8,5		8,1		

tableau III-6 : Conditions de synthèse des films par HPPMS.

Les films 3, 4 et 5 ont été déposés dans les mêmes conditions de pulse et de mélange Ar/O₂ en augmentant la pression. L'analyse des niveaux de cœur C 1s, Ti 2p et O 1s est similaire à celle des films déposés par PECVD et pulvérisation magnétron DC. Le tableau III-7 présente les rapports O/Ti et C/Ti des films avant et après 20 min d'érosion à 5 keV. Les largeurs à mi-

hauteur des niveaux de cœur O 1s et Ti 2p_{3/2} y sont reportées mais seulement avant érosion car l'environnement chimique est affecté par l'impact du bombardement des ions argon (5 keV).

Film	1	2	3	4	5
O_{tot}/Ti avant érosion	2,45	2,44	2,44	2,43	2,47
O_{oxyde}/Ti avant érosion	2,01	1,92	1,94	1,91	1,98
O/Ti après érosion	2,02	1,96	1,97	1,93	1,96
C/Ti avant érosion	1,45	1,56	1,35	1,70	1,86
C/Ti après érosion	0,04	0,02	0,04	0,03	0,03
FWHM O 1s	1,09	1,3	1,16	1,14	1,11
FWHM Ti 2p_{3/2}	1,01	1,03	1,04	1,04	1,03

tableau III-7 : Résultats XPS des films déposés par HPPMS.

Le rapport C/Ti avant érosion est élevé en raison de la contamination de surface après remise à l'air mais ce rapport devient négligeable après érosion. Le rapport O/Ti est proche de 2 pour tous les films avec une légère sous-stœchiométrie dans l'ensemble. La largeur à mi-hauteur du niveau de cœur Ti 2p_{3/2} est comprise entre 1,01 et 1,04 eV et celle du niveau de cœur O 1s entre 1,09 et 1,16 eV.

Nous avons caractérisé plus finement un film déposé par HPPMS (6,15 mTor, 28,5 % d'oxygène, f : 1 kHz, t_{ON} : 8,1 μs) afin de donner un aperçu sur la composition du film (cf. figure III-22) dans toute l'épaisseur (76 nm). Pour ce faire, les acquisitions ont été réalisées après chaque érosion d'une durée d'une minute et ce jusqu'à atteindre l'interface avec le silicium.

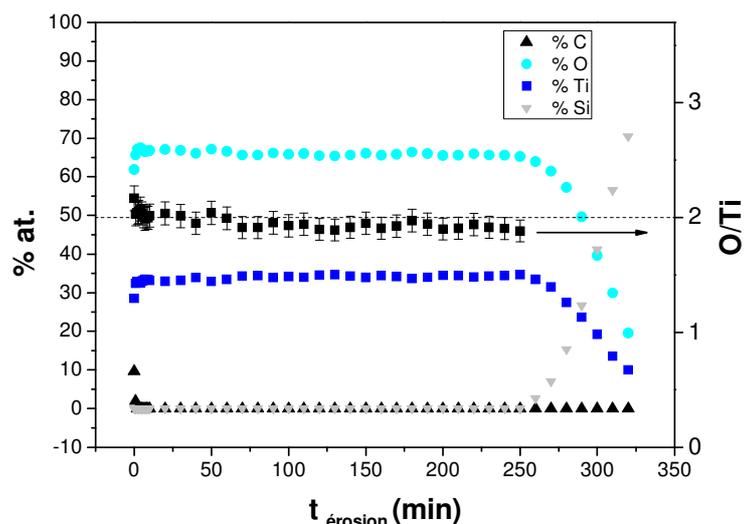


figure III-22 : composition chimique sur toute l'épaisseur d'un film déposé par HPPMS.

L'évolution des pourcentages atomiques des différents éléments ainsi que le rapport O/Ti sont présentés sur la figure III-22, la composition du film est homogène, jusqu'à apparition du silicium. Le carbone disparaît au bout de 2 min d'érosion (ce qui correspond à environ 0,6 nm d'épaisseur), le rapport O/Ti est sensiblement le même et proche de 2, les acquisitions effectuées pour différents temps d'érosion ne présentent pas de changement sauf aux interfaces film/air et film/substrat. Nous concluons que la composition des films est constante en volume.

2.4 Synthèse

L'étude des environnements chimiques confirme l'obtention du dioxyde de titane ; le titane a un degré d'oxydation IV et les déplacements chimiques sont caractéristiques de TiO_2 quelle que soit la technique de synthèse utilisée. La composition chimique en surface des couches a montré que les rapports O/Ti sont très proches de 2. Après érosion ionique, les environnements chimiques sont modifiés. Cependant, les rapports O/Ti restent très proches de 2. Les films déposés par PECVD, en appliquant une puissance RF de 300 W à la source ICP, sont légèrement sous-stœchiométriques en oxygène par comparaison avec les résultats obtenus à 400 W. Ces différences sont liées à la composition du plasma aux deux puissances avec une concentration d'atomes d'oxygène plus élevée à 400 W. La pulvérisation magnétron d'une cible de titane dans une enceinte propre sous vide permet d'obtenir des films exempts de carbone. Au contraire la technique PECVD qui utilise un précurseur organométallique composé de carbone a montré que les films contiennent toujours du carbone. Les analyses des

couches minces après érosion a permis d'obtenir une estimation plus fiable du taux de carbone, il reste inférieur à 6 %. De plus, nous avons pu observer une évolution de l'environnement chimique du carbone, qui fait apparaître une composante relative au carbone dans les groupements COO aux fortes tensions de polarisation, et qui est en bon accord avec les résultats d'analyse du plasma par OES et d'analyse des films en volume par FTIR.

Au-delà de l'analyse élémentaire, la technique XPS fournit des informations sur l'organisation atomique dans les zones analysées. Nous avons précédemment présenté les propriétés structurales des couches minces. Celles obtenues par PVD sont mieux cristallisées et ces résultats sont en corrélation avec l'analyse des niveaux de cœur par XPS, les largeurs à mi-hauteur sont globalement inférieures à celles des niveaux de cœur des couches minces déposées par PECVD. De plus, les films amorphes obtenus par PECVD au potentiel flottant ont aussi des largeurs à mi-hauteur plus élevées que celles des films partiellement cristallisés, déposés en polarisant le porte substrat.

3 Morphologie et densité des films obtenus

Les couches minces d'oxyde de titane ont été observées par imagerie MEB afin de comparer leur morphologie selon les conditions expérimentales et le type de procédé utilisés. Par ailleurs, des caractérisations par microscopie à force atomique et des mesures de densité ont été effectués.

3.1 Films organiques - PECVD

Les films déposés par PECVD en appliquant une puissance de 300 et 400 W à la source ICP ont été caractérisés par MEB. L'étude des propriétés structurales avait montré une évolution d'une structure anatase vers une structure rutile en augmentant la tension d'autopolarisation, à présent nous souhaitons vérifier si cette transformation structurale est accompagnée d'une évolution de la morphologie. Par ailleurs, nous avons effectué des observations sur des couches minces dont l'épaisseur avoisine 100 nm, les images MEB obtenues ne permettent pas de distinguer un quelconque changement à ce stade de croissance, par conséquent les clichés ne seront pas présentés.

3.1.1 Effet de la tension d'autopolarisation (V_{polar}) à $P_{\text{RF}}=300\text{ W}$

Les observations par microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur les surfaces et les sections des films. Les images de surface obtenues sur les films synthétisés en appliquant une puissance RF de 300 W dans des conditions de faible énergie (-5 et -10 V) et sous bombardement ionique intense (-50 et -75 V) sont présentées sur la figure III-23.

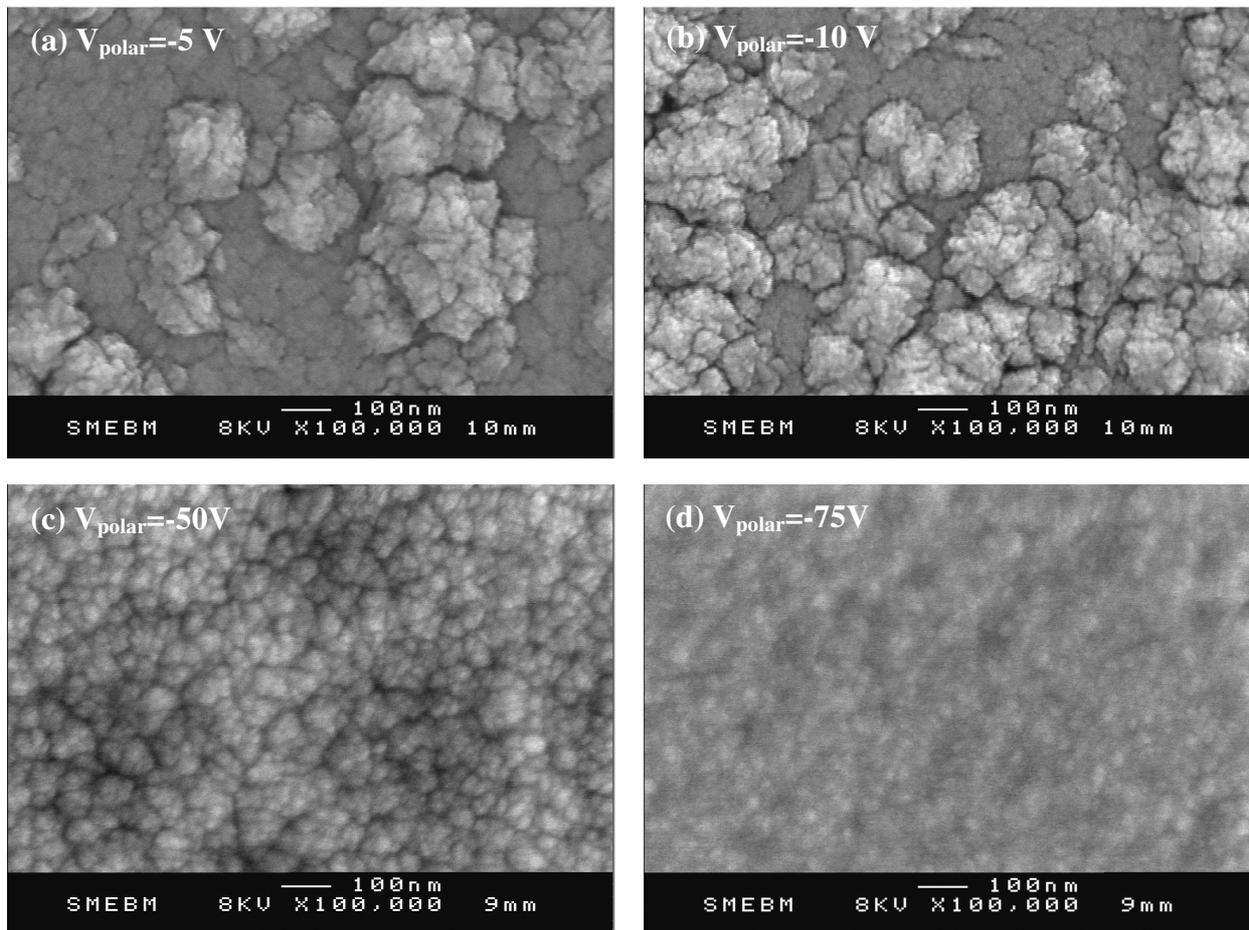


figure III-23 : Images MEB de surfaces des films réalisés à $P_{\text{RF}}=300\text{ W}$, pour une tension d'autopolarisation (V_{polar}) de -5 (a), -10 (b), -50 (c) et -75 V (d).

Ces images montrent différentes morphologies selon la valeur de la tension d'autopolarisation. Les surfaces des films présentent une structure granulaire, pour des tensions de polarisation de -5 et -10 V (cf. figure III-23 (a) et (b)), nous observons des surfaces avec un relief assez marqué, les caractérisations structurales avaient montré que pour ces couches minces, des cristallites de la phase anatase étaient formés durant la croissance. Dans des conditions de bombardement ionique relativement intense, à -50 V et -75 V, les surfaces paraissent uniformes (figure III-23 (c) et (d)), avec des grains plus petits. Les

structures correspondantes sont de type rutile (amorphe + rutile), le bombardement ionique à plus forte énergie permettrait a priori d'uniformiser la surface grâce une diffusion des espèces en surface qui peut être améliorée durant la croissance. On pourrait s'attendre à des défauts de type mécanique dus à un bombardement trop énergétique si on augmente davantage la tension d'autopolarisation. Les images MEB des sections de ces mêmes films sont présentées sur la figure III-24.

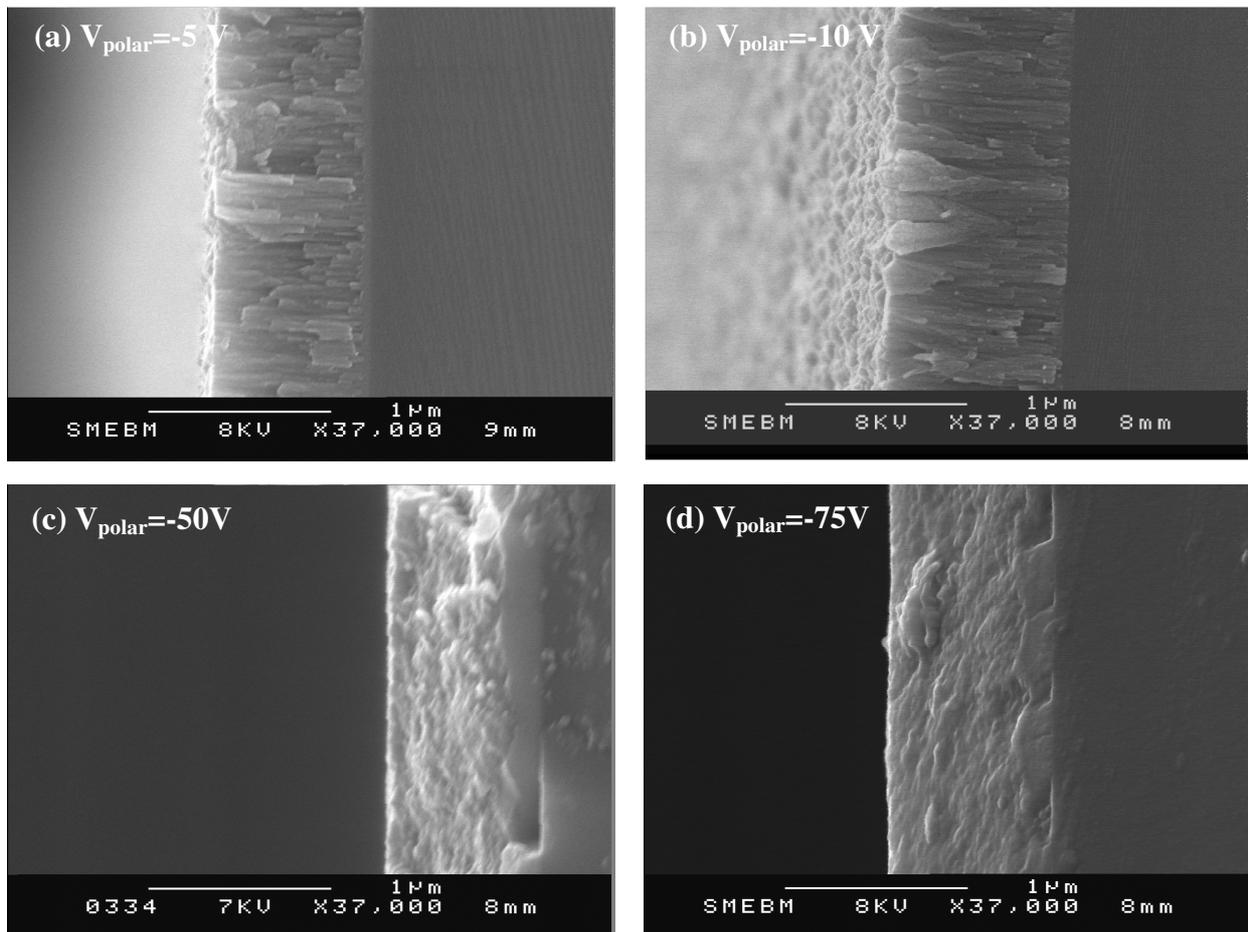


figure III-24 : Images MEB de sections des films réalisés à $P_{RF}=300 W$, au potentiel flottant et pour différentes tensions d'autopolarisation (V_{polar}).

Pour des tensions d'autopolarisation (V_{polar}) de -5 et -10 V, les images des sections permettent d'observer une microstructure colonnaire (cf. figure III-24 (a) et (b)). Ces colonnes sont nettement visibles sur la section du film déposé à -10 V, il semble que les colonnes s'élargissent au fur et à mesure de la croissance, cette observation pourrait être due à un regroupement de plusieurs colonnes. On note un changement majeur pour des tensions appliquées de -50 et -75 V (figure III-24 (c) et (d)), la croissance colonnaire n'est plus observée sur les sections des deux films, ceci est lié à un effet mécanique du bombardement

ionique de plus forte énergie et/ou l'augmentation de température associée. Comme nous l'avons mis en évidence, pour une polarisation de -75 V, la température, mesurée par des pastilles thermosensibles collées sous l'échantillon s'élève à 140°C, alors qu'elle est inférieure à 90°C pour $|V_{polar}| \leq 15$ V.

Le changement de phase anatase - rutile dû à l'accroissement de la tension d'autopolarisation est en effet accompagné d'une évolution de la morphologie des couches minces.

La phase rutile étant de densité plus élevée que la phase anatase ($\rho_{rutile}=4,27$ et $\rho_{anatase}=3,90$), ce changement de phase cristalline (anatase/rutile), attesté sur les diagrammes DRX peut aussi être corrélé à la densification de la couche lors de la croissance sous bombardement ionique intense. La figure III-25 présente la variation des valeurs de densité mesurées par gravimétrie pour différentes tensions de polarisation à $P_{rf}=300$ W.

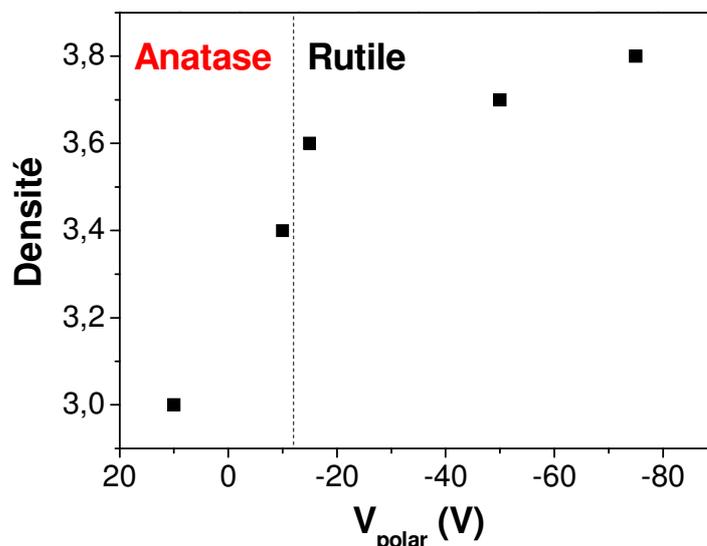


figure III-25 : Evolution de la densité des films en fonction de la polarisation à $P_{rf}=300$ W

La densité augmente fortement avec la tension appliquée au porte substrat entre le potentiel flottant et -15 V, puis elle augmente lentement pour les valeurs de tension supérieures à -15 V. La densité maximale de 3,8 a été mesurée pour une tension d'autopolarisation de -75 V.

La densification observée sur les images MEB des sections s'explique par l'énergie croissante qu'acquière les ions ($V_{plasma}-V_{polar}$) et qui bombardent sans cesse le film durant le

dépôt. De plus le passage de la structure anatase vers celle du rutile amène une densification supplémentaire au film.

3.1.2 Effet de la tension d'autopolarisation (V_{polar}) à $P_{RF}=400\text{ W}$

Les images MEB des surfaces et sections des films réalisés à 400 W sont présentées sur la figure III-26.

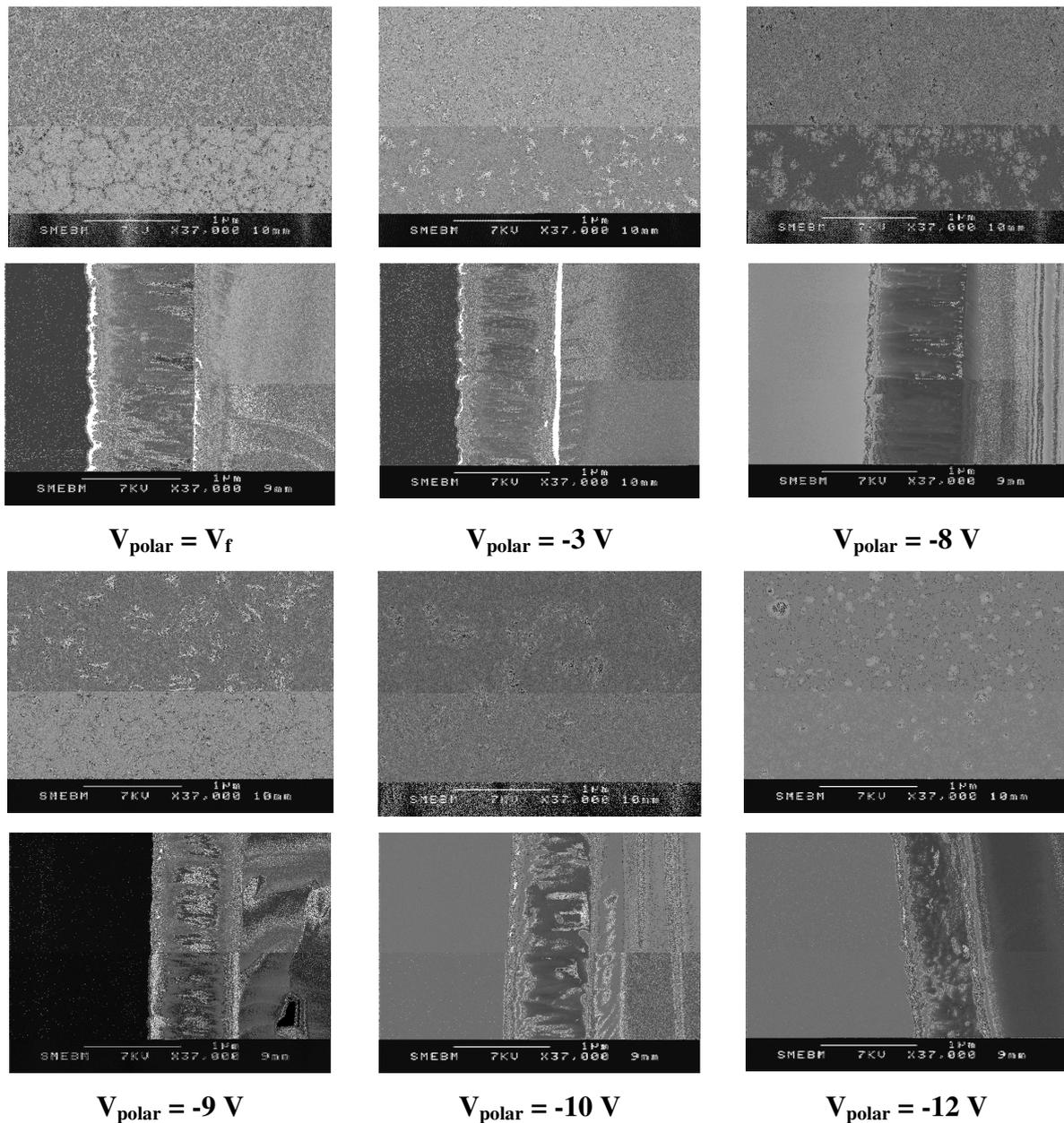


figure III-26 : Images MEB des surfaces et des sections des films réalisés à 400W pour différentes valeurs de tension d'autopolarisation.

Ces images montrent des morphologies assez différentes pour de très faibles changements de tension d'autopolarisation. Cette morphologie est encore plus sensible à la polarisation que pour une puissance RF de 300 W. En augmentant la tension d'autopolarisation, la surface devient uniforme ($V_{\text{polar}}=-12$ V). Les images MEB des sections montrent toujours une structure colonnaire jusqu'à -10 V. Pour une tension d'autopolarisation de -12 V, le film montre une structure différente, la croissance ne semble pas colonnaire et la couche paraît plus dense.

La densité des couches minces déposées à 400 W varie peu, de 3,5 à 3,7 pour des tensions jusqu'à -10 V. Il est à noter qu'au potentiel flottant et pour une puissance de 400 W, la densité est supérieure à celle des films déposés en appliquant une puissance de 300 W à l'antenne. Cela pourrait être lié à un plasma plus dense à 400 W, conduisant donc à un flux d'espèces et une densité des films plus élevés.

3.2 Films inorganiques - PVD

Nous reportons à présent les images MEB des films déposés par pulvérisation magnétron DC réactive, présentés précédemment.

3.2.1 Effet de l'intensité du courant de décharge

L'observation par microscopie électronique à balayage des surfaces des films synthétisés à 188 et 212 mA ($P=2,9$ mTorr et $\%O_2=28,5$ %) correspondant respectivement au rutile et à un mélange anatase/rutile à dominante anatase montre des morphologies très différentes.

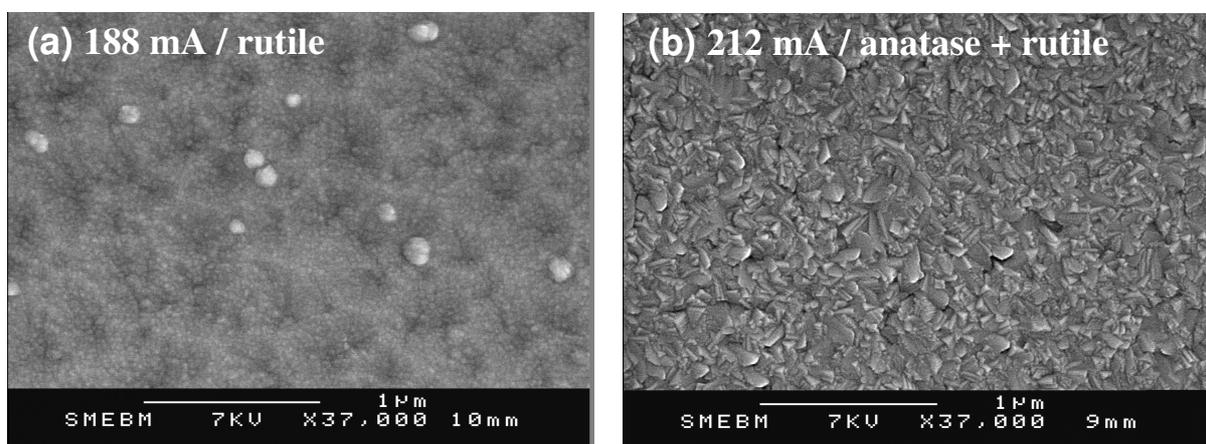


figure III-27 : Effet de $I_{\text{décharge}}$, $P=2,9$ mTorr, $\%O_2=28,5\%$.

Les grains du film dont la structure est de type rutile (cf. figure III-27) semblent de très faible taille et la surface présente un certain relief. Le film à dominante anatase (cf. figure III-27 (b)) est constitué de grains de plus grande taille. Les images MEB des films obtenus à plus haute pression (3,4 mTorr) aux mêmes courants de décharge, 188 et 212 mA ainsi que pour une valeur intermédiaire 200 mA, sont présentées sur la figure III-28.

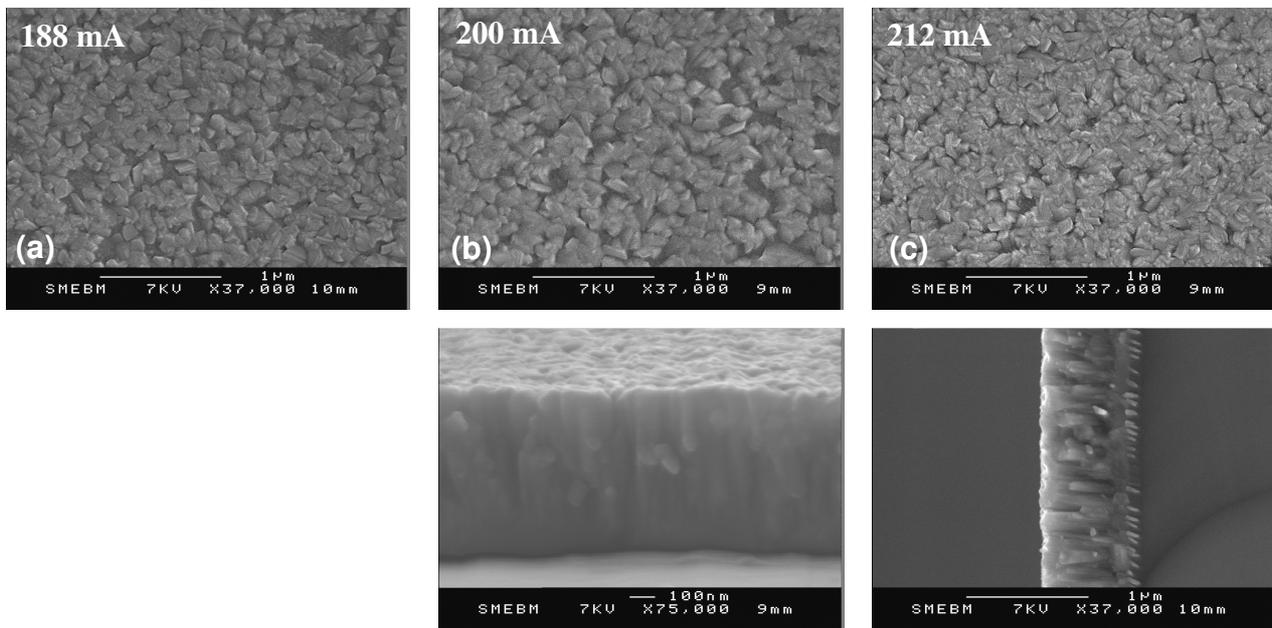


figure III-28 : Effet de $I_{\text{décharge}}$ à plus haute P (~3,4 mTorr), % O_2 = 28,5 %.

Les observations montrent que les surfaces des films se ressemblent. Nous observons une structure granulaire et facettée, quel que soit le courant de décharge appliqué à la cible. D'après les images de surface, le courant de décharge a une moindre influence sur la morphologie des films à 3,4 qu'à 2,9 mTorr. Les diagrammes DRX de ces films avaient révélé des mélanges anatase/rutile, la phase anatase est favorisée à plus haute puissance. Les morphologies des films sont assez différentes de celles des films déposés par procédé PECVD, dues à une meilleure cristallisation des films par cette technique de dépôt, dont les espèces ont des énergies plus élevées durant la croissance du film (diffusion en surface, T du substrat accentuées). Les sections des films déposés à 200 et 212 mA montrent que la croissance est colonnaire.

3.2.2 Effet de la pression

Les caractérisations par DRX et FTIR ont montré que la structure pouvait être contrôlée par la pression dans l'enceinte de dépôt. Une faible augmentation de la pression, de

2,9 à 3,4 mTorr à 188 mA, permet une transition d'une structure rutile vers un mélange anatase/rutile, les images MEB des surfaces sont présentées sur la figure III-27 (a) et la figure III-28 (a). Les morphologies sont en effet différentes pour ces changements structuraux, à plus haute pression (3,4 mTorr), les grains sont plus gros.

3.2.3 Effet du débit d'oxygène

Les images MEB des couches minces déposées à 200 mA, 8 sccm d'argon et en augmentant le débit d'oxygène de 2,4 à 4 sccm sont présentées sur la figure III-29.

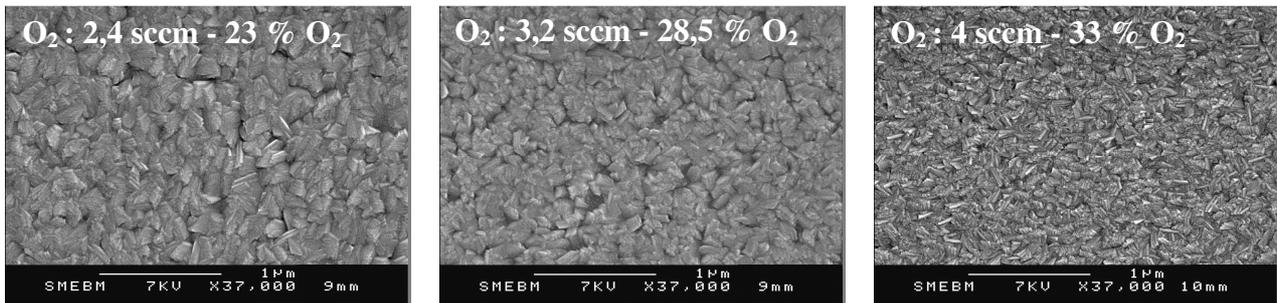


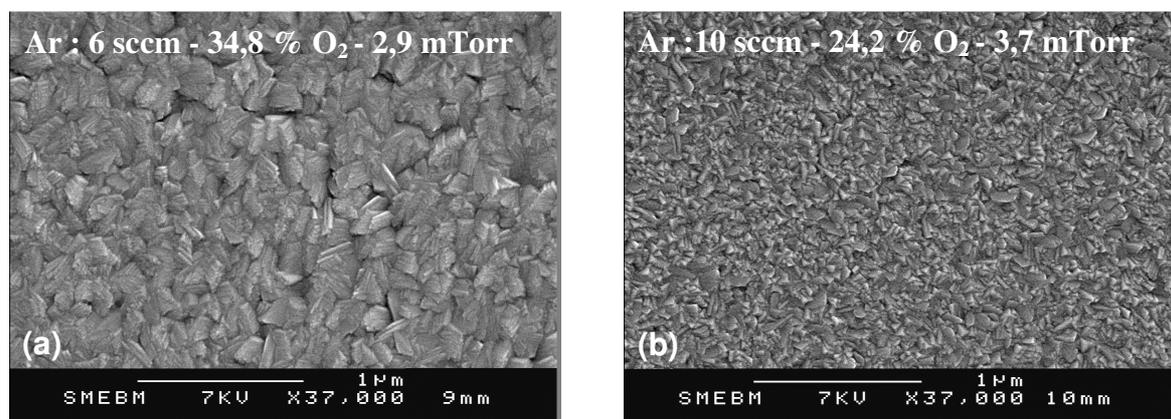
figure III-29 : Effet du débit d'oxygène à 8 sccm d'argon et I=200 mA.

L'augmentation du débit d'oxygène est favorable à l'apparition de la phase anatase comme indiqué précédemment à partir des caractérisations structurales. La variation du débit a une influence sur la morphologie des surfaces, à plus haut débit d'oxygène 4 sccm (en atmosphère plus riche en oxygène avec élévation de la pression), on observe une structure plus fine constituée de grains plus allongés.

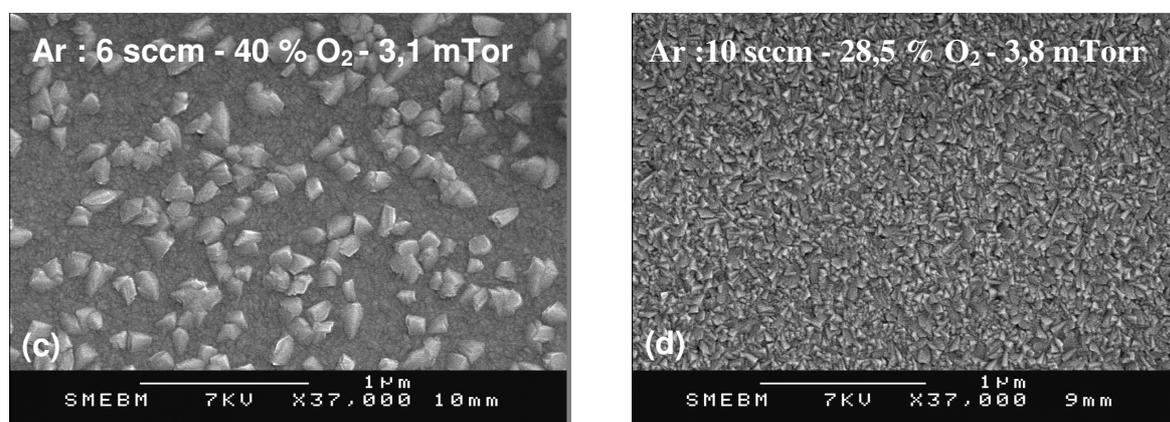
3.2.4 Effet du débit d'argon

L'effet du débit d'argon sur la morphologie de surface est présenté sur la figure III-30 pour différents courants de décharge : 200 et 212 mA. Les images MEB des surfaces des couches minces déposées à 200 mA, 3,2 sccm d'oxygène et en augmentant le débit d'argon de 6 à 10 sccm sont présentées sur la figure III-30 (a) et (b). Celles des couches obtenues à 4 sccm d'oxygène et un courant de décharge de 212 mA sont présentées sur la figure III-30 (c) et (d). L'augmentation du débit d'argon (et pression) favorise la phase anatase. Les images de surface montrent des structures plus fines en augmentant le débit d'argon à 200 et 212 mA. Le film déposé à 212 mA et 40 % d'O₂ est à dominante rutile, nous pouvons reconnaître sur le fond de l'image une structure semblable à celle du film ne présentant que la phase rutile

(figure III-27 (a)) avec des grains dispersés de morphologie différente ce qui rend la surface moins homogène, nous observons comme des cristaux dispersés dans une matrice plus fine.



I = 200 mA, O₂ : 3,2 sccm



I = 212 mA, O₂ : 4,0 sccm

figure III-30 : Effet du débit d'argon à I=200 mA et I=212 mA.

A titre indicatif, les films obtenus à 212 mA ont été caractérisés par microscopie à force atomique, dont les images sont présentées sur la figure III-31.

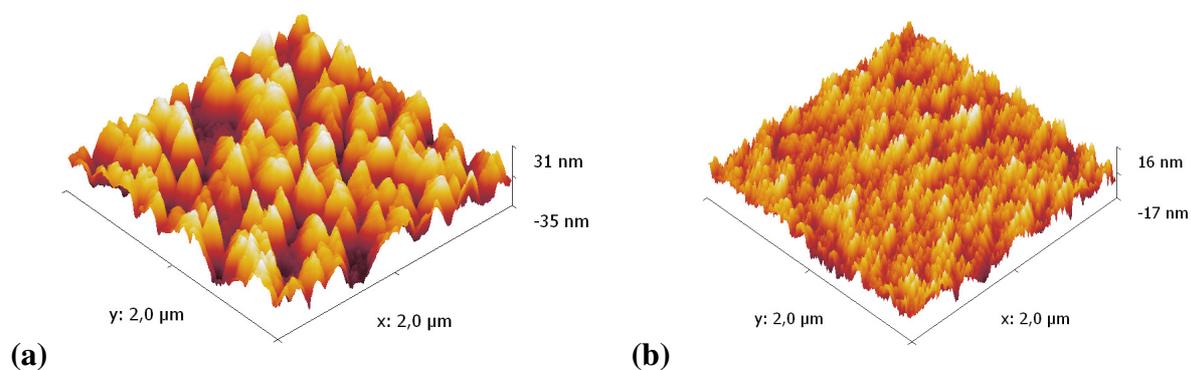


figure III-31 : Images AFM des couches minces déposées à 212 mA

(a) Ar : 6 sccm, O₂ : 34,8%, p : 3,1 mTorr et (b) Ar : 10 sccm, O₂ : 28,5 %, p : 3,8 mTorr

Les images AFM confirment le changement de morphologie observé sur les images MEB. La rugosité RMS baisse de 13,2 à 4,2 nm en augmentant le débit d'argon de 6 à 10 sccm.

L'augmentation du débit d'oxygène ou du débit d'argon est accompagnée par une augmentation de la pression dans l'enceinte de dépôt, il semblerait que dans les conditions de synthèse précédemment citées et pour lesquels nous obtenons des mélanges anatase/rutile, l'obtention d'une structure plus fine serait liée à la pression, les observations sont similaires quelle que soit l'évolution du taux d'oxygène avec la pression dans le mélange gazeux. En revanche, l'augmentation de la pression en maintenant un taux d'oxygène constant dans la chambre de dépôt n'avait pas conduit aux mêmes observations. Cependant, la structure évoluait du rutile vers un mélange anatase/rutile, ce qui pourrait expliquer ces différentes morphologies. Par ailleurs, la variation de la pression était moins importante.

Nous n'avons pas pu mesurer les densités des films et établir des évolutions systématiques en fonction des conditions de dépôt et/ou des propriétés des couches minces. Les valeurs de densité de certains films déposés par pulvérisation magnétron DC sont données dans le tableau III-8 en indiquant les conditions de leur synthèse.

I (mA)	P (mTorr)	% O₂	Densité
150	3,3	20	3,57
200	2,9	35	3,63
200	3,5	28,5	3,57
212	3,5	28,5	3,75
212	3,6	19,3	4,1

tableau III-8 : Densités des films déposés par pulvérisation magnétron DC réactive.

Selon les conditions de dépôt, les densités varient entre 3,6 et 4,1. Les densités des films anatase et rutile sont respectivement de 3,9 et 4,27.

Un film obtenu par le procédé HPPMS, dont les conditions de dépôt sont résumées sur le tableau ci-dessous, à été caractérisé par MEB (cf. figure III-32).

Pression moyenne (mTorr)	9,7
O₂ (%)	26
f (kHz)	1,04
t_{ON}	8,6 μs
e_{ellipso} (nm)	113
v_{dépôt} (nm/min)	0,75

Conditions de synthèse par HPPMS.

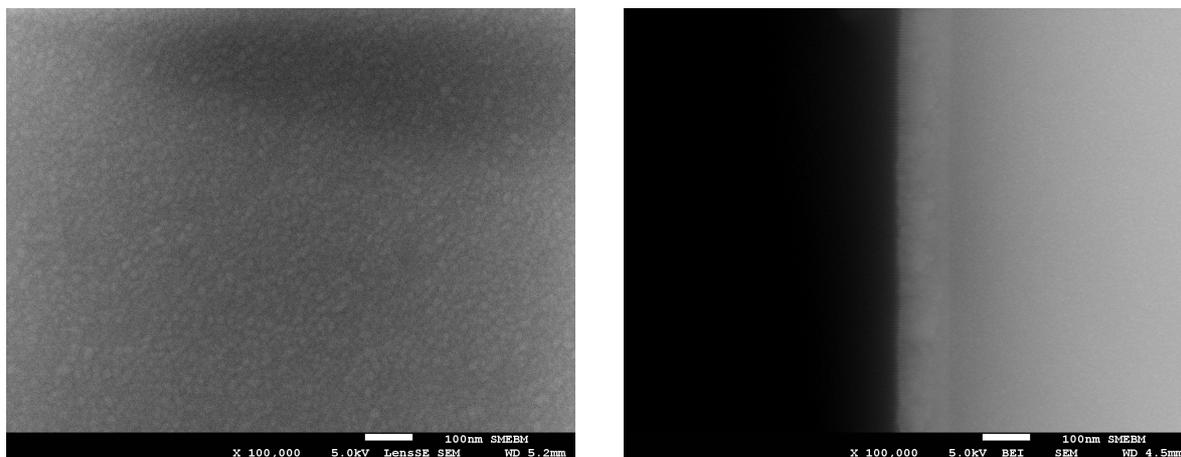


figure III-32 : Images MEB de la surface et de la section d'un film déposé par HPPMS.

Sur l'image de la surface du film, nous observons des grains de taille homogène et sur l'image de la section, la couche paraît dense, la faible épaisseur ne permet pas distinguer les colonnes et de conclure quant la croissance du film. Nous préconisons des couches denses avec ce type de procédé de dépôt, la synthèse de films plus épais permettra l'observation des sections.

3.3 Synthèse

La morphologie des couches minces TiO_2 déposées par PECVD peut être contrôlée par la tension d'autopolarisation appliquée au porte substrat. A faible énergie, des microstructures colonnaires présentant des surfaces granulaires sont obtenues. En augmentant l'énergie des ions bombardant la surface durant la croissance, nous obtenons des couches denses et homogènes avec des surfaces uniformes qui semblent moins rugueuses. La pulvérisation magnétron DC réactive permet également le contrôle de la morphologie essentiellement en variant la pression dans l'enceinte, ce qui permet de maîtriser l'énergie des espèces pulvérisées.

Conclusion

La structure, la morphologie et les propriétés chimiques de films d'oxyde de titane, déposés par pulvérisation magnétron et par PECVD, ont été caractérisées en fonction des paramètres de dépôt.

L'étude des films déposés par procédé ICP-PECVD réalisée, est à notre connaissance l'une des rares offrant une analyse aussi étendue des caractéristiques de TiO_2 contrôlées par la polarisation du porte substrat (V_{polar}). L'énergie apportée au film en cours de dépôt par les ions positifs du plasma a été identifiée comme étant le principal paramètre déterminant la nature cristalline et microstructurale des couches minces déposées. En fonction de l'énergie du bombardement ionique des films, diverses structures et morphologies ont été observées, sous la forme d'une microstructure colonnaire avec des phases amorphes et/ou partiellement cristallisées sous la forme anatase à une microstructure plus homogène et dense présentant des domaines amorphes et cristallisés de type rutile.

Le second paramètre étudié en PECVD est la puissance RF appliquée à la source ICP. Il permet dans une moindre mesure le contrôle de la structure des films, les tendances observées en fonction de V_{polar} sont assez similaires à 300 et à 400 W. Le point remarquable étant l'obtention de domaines cristallisés sous la forme anatase dès le potentiel flottant lorsqu'on augmente P_{RF} , probablement en raison d'un flux d'ions plus élevé, qui peut se traduire par un effet thermique plus prononcé au niveau du substrat.

En outre, à partir de la composition élémentaire des films déterminée par XPS, la stoechiométrie des couches minces est a priori maîtrisée par la puissance RF appliquée. A 400 W, les films ont un rapport O/Ti très proche de 2 relativement à la série réalisée à 300 W. Ceci pourrait être corrélé à l'augmentation de la densité d'atomes d'oxygène dans le plasma avec P_{RF} (chapitre II). Par ailleurs, les films déposés en mélange O_2/TIPT fortement dilué présentent de faibles quantités de carbone (< 6%). Les liaisons carbonates sur les spectres FTIR sont d'autant plus intenses que V_{polar} augmente. Les impuretés type OH incorporées dans nos films semblent plutôt dominantes au potentiel flottant V_f où la température du substrat est la plus faible

Les films TiO_2 , stoechiométriques et exempts de carbone, déposés par pulvérisation magnétron DC présentent le plus souvent un mélange de phases anatase et rutile, avec un contrôle de structure plus rigide qu'en PECVD. Dans ce cas, l'énergie des ions ne peut être contrôlée, en revanche le contrôle de l'énergie apportée au film en croissance peut s'effectuer

par la modification de l'énergie cinétique des espèces neutres du plasma. Les conditions de faible énergie (en augmentant la pression) sont ainsi favorables à l'émergence de la phase anatase dans les films. De plus, leur morphologies de surface en dépendent, avec une tendance à l'affinement des grains et à la réduction de la rugosité. La croissance de ces films est plutôt colonnaire avec des densités parfois supérieures à celles des films déposés par PECVD.

Concernant le procédé HPPMS, l'étude des films n'a malheureusement pas permis de conclure sur les effets des différents paramètres liés au système. Les films TiO_2 que nous avons pu caractériser sont stœchiométriques, de structure rutile avec une microstructure a priori dense. Des films plus épais sont nécessaires et des caractérisations complémentaires doivent être menées pour la compréhension de la technique afin de mieux apprécier les possibilités de contrôle de l'énergie du bombardement de la couche en croissance, offertes par la pulvérisation magnétron à haut degré d'ionisation par rapport à la méthode conventionnelle, pour en modifier les propriétés structurales et microstructurales, et ainsi évaluer ces propriétés pour les applications visées (optique, photovoltaïque).

Nous pouvons conclure à partir de ces résultats que la technique PECVD permet, avec plus de souplesse, de synthétiser des films de structure et morphologies variables. De plus, cette technique permet d'obtenir des films amorphes contrairement aux procédés de pulvérisation magnétron qui sont plus adaptés pour la synthèse de films cristallisés.

Références bibliographiques

1. Szczyrbowski, J., et al., *Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering*. Surface and Coatings Technology, 1999. **112**(1-3): p. 261-266.
2. Treichel, O. and V. Kirchhoff, *The influence of pulsed magnetron sputtering on topography and crystallinity of TiO₂ films on glass*. Surface and Coatings Technology, 2000. **123**(2-3): p. 268-272.
3. Lazzeri, M., A. Vittadini, and A. Selloni, *Erratum: Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces [Phys. Rev. B 63, 155409 (2001)]*. Physical Review B, 2002. **65**(11): p. 119901.
4. Linsebigler, A.L., G. Lu, and J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chemical Reviews, 1995. **95**(3): p. 735-758.
5. Lazzeri, M., A. Vittadini, and A. Selloni, *Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces*. Physical Review B, 2001. **63**(15): p. 155409.
6. Busani, T. and R.A.B. Devine, *Dielectric and infrared properties of TiO₂ films containing anatase and rutile*. Semiconductor Science and Technology, 2005. **20**(8): p. 870.
7. Amassian, A., P. Desjardins, and L. Martinu, *Study of TiO₂ film growth mechanisms in low-pressure plasma by in situ real-time spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films, 2004. **447-448**: p. 40-45.
8. da Cruz, N.C., et al., *The effect of ion bombardment on the properties of TiO_x films deposited by a modified ion-assisted PECVD technique*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001. **175-177**: p. 721-725.
9. da Cruz, N.C., et al., *Properties of titanium oxide films obtained by PECVD*. Surface and Coatings Technology, 2000. **126**(2-3): p. 123-130.
10. Hoon Lee, Y., *A role of energetic ions in RF-biased PECVD of TiO₂*. Vacuum, 1998. **51**(4): p. 503-509.
11. Brownson, J.R.S., M.I. Tejedor-Tejedor, and M.A. Anderson, *FTIR Spectroscopy of Alcohol and Formate Interactions with Mesoporous TiO₂ Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(25): p. 12494-12499.
12. Yates, D.J.C., *Infrared studies of the surface hydroxyl groups on titanium dioxide, and of the chemisorption of carbon monoxide and carbon dioxide*. The Journal of Physical Chemistry, 1961. **65**(5): p. 746-753.
13. Nakamura, M., et al., *Formation mechanism for TiO_x thin film obtained by remote plasma enhanced chemical vapor deposition in H₂-O₂ mixture gas plasma*. Thin Solid Films, 2001. **401**(1-2): p. 138-144.
14. Theil, J.A., J.G. Brace, and R.W. Knoll. *Carbon content of silicon oxide films deposited by room temperature plasma enhanced chemical vapor deposition of hexamethyldisiloxane and oxygen*. 1994: AVS.
15. Nakamura, M., et al., *Characterization of TiO_x film prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition using a multi-jet hollow cathode plasma source*. Applied Surface Science, 2001. **175-176**: p. 697-702.
16. Gonzalez, R.J., R. Zallen, and H. Berger, *Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO₂*. Physical Review B, 1997. **55**(11): p. 7014.

17. Osabe, D., H. Seyama, and K. Maki, *Evaluation of Crystallinity in TiO₂ Films with Mixed Structures Grown on MgO (001) Substrates by argon-ion Beam Sputtering Based on Infrared Reflection Absorption Spectra*. Appl. Opt., 2002. **41**(4): p. 739-746.
18. Schubert, M., *Polarization-dependent optical parameters of arbitrarily anisotropic homogeneous layered systems*. Physical Review B, 1996. **53**(8): p. 4265.
19. Tölke, T., A. Kriltz, and A. Rechtenbach, *The influence of pressure on the structure and the self-cleaning properties of sputter deposited TiO₂ layers*. Thin Solid Films. **518**(15): p. 4242-4246.
20. Maeda, M. and T. Watanabe, *Evaluation of photocatalytic properties of titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 2005. **489**(1-2): p. 320-324.
21. Alami, J. and et al., *On the phase formation of titanium oxide films grown by reactive high power pulsed magnetron sputtering*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(11): p. 115204.
22. Amin, A. and et al., *The role of energetic ion bombardment during growth of TiO₂ thin films by reactive sputtering*. Journal of Physics D: Applied Physics. **43**(40): p. 405303.
23. Jing, F.J., et al., *Titanium oxide films prepared by high-power pulsed magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology. **In Press, Accepted Manuscript**.
24. Konstantinidis, S., J.P. Dauchot, and M. Hecq, *Titanium oxide thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 2006. **515**(3): p. 1182-1186.
25. Sarakinos, K. and et al., *Process characteristics and film properties upon growth of TiO_x films by high power pulsed magnetron sputtering*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(7): p. 2108.
26. Stranak, et al., *Physical properties of homogeneous TiO₂ films prepared by high power impulse magnetron sputtering as a function of crystallographic phase and nanostructure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(10): p. 105204.
27. Hwang, N.M. and D.Y. Yoon, *Driving force for deposition in the chemical vapour deposition process*. Journal of Materials Science Letters, 1994. **13**(19): p. 1437-1439.
28. Hwang, N.M., J.H. Hahn, and D.Y. Yoon, *Charged cluster model in the low pressure synthesis of diamond*. Journal of Crystal Growth, 1996. **162**(1-2): p. 55-68.
29. Barnes, M.C., et al., *The mechanism of TiO₂ deposition by direct current magnetron reactive sputtering*. Thin Solid Films, 2004. **446**(1): p. 29-36.
30. Barnes, M.C., et al., *The mechanism of low temperature deposition of crystalline anatase by reactive DC magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2005. **190**(2-3): p. 321-330.
31. Fujita, H., *Atom clusters -- new applications of high-voltage electron microscopy "micro-laboratory" to materials science*. Ultramicroscopy, 1991. **39**(1-4): p. 369-381.
32. Sícha, J., et al., *Nanostructure of photocatalytic TiO₂ films sputtered at temperatures below 200 °C*. Applied Surface Science, 2008. **254**(13): p. 3793-3800.
33. Singh, P. and D. Kaur, *Room temperature growth of nanocrystalline anatase TiO₂ thin films by dc magnetron sputtering*. Physica B: Condensed Matter. **405**(5): p. 1258-1266.
34. Liu, B., Q.H.L. Wen, and X. Zhao, *The effect of sputtering power on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 2009. **517**(24): p. 6569-6575.
35. Zeman, P. and S. Takabayashi, *Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO₂ films sputtered on unheated substrate*. Surface and Coatings Technology, 2002. **153**(1): p. 93-99.

36. Liu, B., et al., *The effect of O₂ partial pressure on the structure and photocatalytic property of TiO₂ films prepared by sputtering*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **90**(1): p. 207-212.
37. Stranak, V., et al., *Formation of TiO_x films produced by high-power pulsed magnetron sputtering*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. **41**(5): p. 055202.
38. Mertens, T. and H. Kollek, *On the stability and composition of oxide layers on pre-treated titanium*. International Journal of Adhesion and Adhesives. **30**(6): p. 466-477.

Chapitre IV

Propriétés optiques et électriques des films TiO₂

Introduction

Les propriétés optiques des couches minces, déposées par les trois différentes techniques (PECVD, pulvérisation magnétron réactive DC et pulsée à haute puissance HPPMS) ont été déterminées à partir des mesures ellipsométriques. Au-delà de ces informations, cette technique permet de s'intéresser à la morphologie et à la structure des couches minces déposées. Ces propriétés sont parfois très délicates à déterminer par les techniques d'analyse classiques lorsque les couches sont très minces, ce qui rend l'ellipsométrie très attractive pour apporter des éléments supplémentaires.

La majorité des caractérisations a été effectuée sur des films après remise à l'air du réacteur. Dans le cas des films déposés par la technique PECVD, nous avons également effectué des mesures sous vide afin de donner un aperçu sur le comportement des films avant et après exposition à l'air ambiant.

Des résultats par mesures C(V) et I(V) sur les propriétés électriques de couches minces déposées par pulvérisation magnétron DC sont également présentés, en fin de chapitre.

1 Éléments pour l'analyse des mesures ellipsométriques

Nous avons principalement utilisé le modèle de Tauc Lorentz (TL) pour l'ajustement des mesures ellipsométriques. Ce modèle de dispersion a été développé par Jellison et Modine [1, 2] pour simuler la structure de films amorphes. Inspiré du modèle de Forouhi et Bloomer [3], il permet de modéliser la fonction diélectrique des matériaux à partir d'une formulation basée sur l'oscillateur de Lorentz et la densité d'états jointe de Tauc. La fonction diélectrique complexe est définie comme suit :

$$\tilde{\epsilon}_{TL} = \epsilon_{r,TL} + j\epsilon_{i,TL} = \epsilon_{r,TL} + j(\epsilon_{i,T} \times \epsilon_{i,L})$$

La partie imaginaire $\epsilon_{i,TL}$ est le produit des parties imaginaires de la fonction diélectrique de Tauc $\epsilon_{i,T}$ et de l'oscillateur de Lorentz $\epsilon_{i,L}$. Dans l'approximation de bandes paraboliques, la fonction diélectrique de Tauc décrit les transitions inter-bandes pour des énergies supérieures au gap optique E_g par la relation suivante :

$$\epsilon_{i,T}(E > E_g) = A_T \left(\frac{E - E_g}{E} \right)^2$$

$$\varepsilon_{i,T}(E < E_g) = 0$$

A_T est le coefficient de Tauc et E l'énergie du photon. La partie imaginaire de l'oscillateur de Lorentz est donnée par l'équation :

$$\varepsilon_{i,L}(E) = \frac{A_L E_0 C E}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2}$$

Le produit des deux parties imaginaires $\varepsilon_{i,T}$ et $\varepsilon_{i,L}$ donne la partie imaginaire de la fonction diélectrique définie par la relation ci-dessous :

$$\varepsilon_{i,TL}(E) = \varepsilon_{i,L} \times \varepsilon_{i,T} = \begin{cases} \frac{1}{E} \frac{A E_0 C (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2} & \text{pour } E > E_g \\ 0 & \text{pour } E < E_g \end{cases}$$

Dans cette expression $\varepsilon_{i,TL}$ dépend de 4 paramètres d'ajustement tels que A (eV) varie proportionnellement avec l'amplitude du pic de résonance, C (eV) est lié à la largeur du pic et E_0 (eV) représente l'énergie centrale de l'oscillateur telle que $E_0 - E_g > 0$. Enfin le gap optique E_g marque le début de l'absorption optique.

La partie réelle de la fonction diélectrique ε_r est calculée à partir de $\varepsilon_{i,TL}$, en utilisant la relation intégrale de Kramers-Kronig, elle est exprimée par :

$$\varepsilon_r(E) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\zeta \varepsilon_i(\zeta)}{\zeta^2 - E^2} d\zeta$$

P représente la valeur principale de Cauchy. Les 5 différents paramètres d'ajustement du modèle de Tauc Lorentz (A , C , E_0 , E_g et ε_∞) sont représentés sur le tracé de la fonction diélectrique d'un échantillon massif de silicium amorphe (figure IV-1).

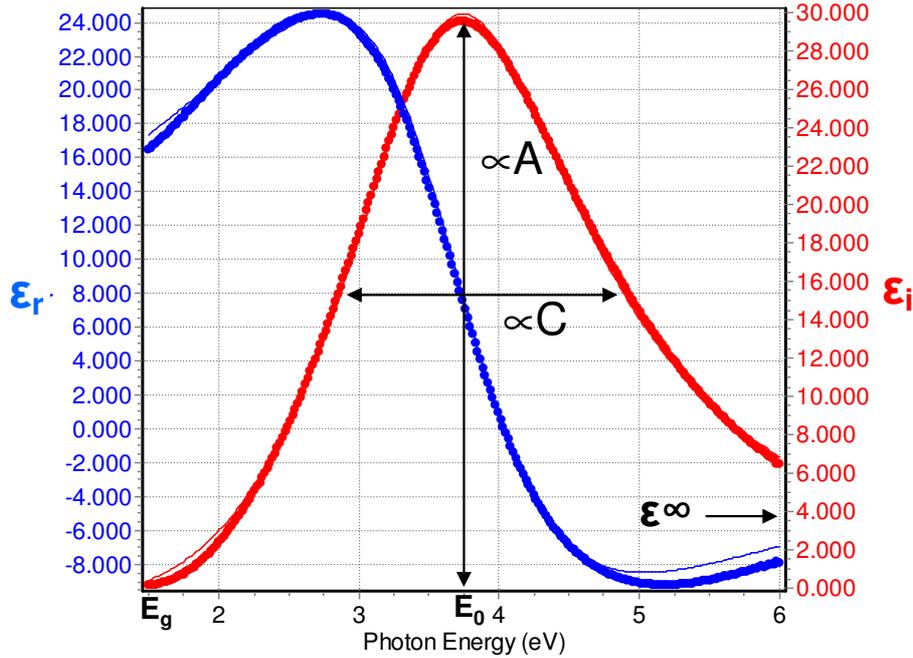


figure IV-1 : Simulation (trait plein) de la fonction diélectrique d'un échantillon de silicium amorphe ($E_g=1,22$ eV, $\epsilon_\infty=1,000$, $A=144$, $E_0=3,745$ eV et $C=2,19$).

L'indice complexe de réfraction \tilde{N} est déduit à partir des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique complexe par la relation suivante :

$$\tilde{N} = n - ik = \sqrt{\tilde{\epsilon}} = \sqrt{\epsilon_r - i\epsilon_i}$$

On obtient ainsi n et k :

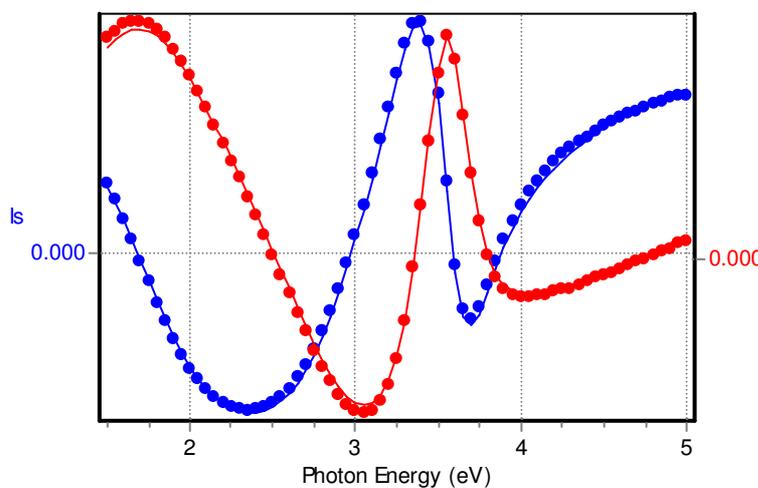
$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_r + \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2}}{2}} \text{ et } k = \frac{\epsilon_i}{2n}$$

L'ajustement des paramètres du modèle et des épaisseurs des couches minces analysées, d'un échantillon donné, se fait en minimisant l'écart entre les couples (I_s^m , I_c^m) mesurés et les couples (I_s^c , I_c^c) calculés en utilisant le modèle de dispersion de Tauc Lorentz. Ainsi à partir des paramètres initiaux introduits dans le logiciel DeltaPsi2 on procède à la minimisation du paramètre χ^2 .

$$\chi^2 = \frac{1}{2N - P - 1} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left[I_s^c(\lambda_j, \Phi_j) - I_s^m(\lambda_j, \Phi_j) \right]^2 + \left[I_c^c(\lambda_j, \Phi_j) - I_c^m(\lambda_j, \Phi_j) \right]^2$$

N correspond au nombre de points mesurés à différentes longueurs d'onde, M au nombre de points mesurés à différents angles d'incidence (unique dans le cadre de notre étude) et P au nombre de paramètres inconnus. La figure IV-2a montre un exemple de résultat obtenu par ajustement des paramètres de Tauc Lorentz, et en utilisant le modèle classique (figure IV-2b) pour une couche mince de TiO₂ de 85 nm d'épaisseur déposée par PECVD. La fonction diélectrique du modèle de l'oscillateur classique est décrite ci-dessous :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega}$$

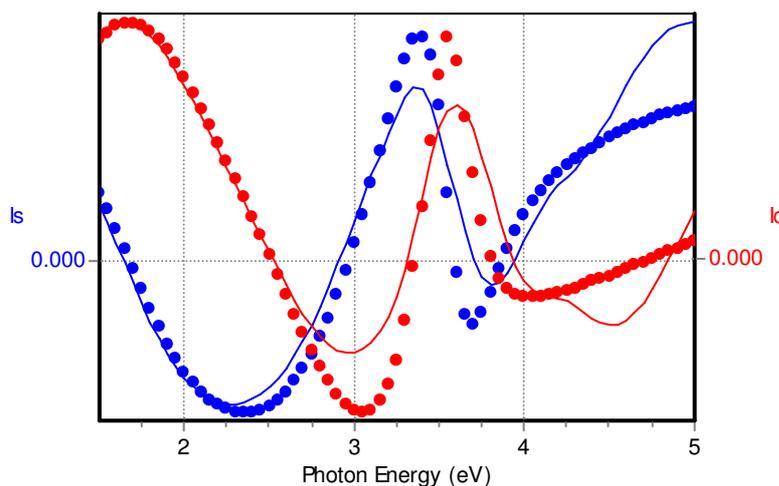


Modèle de Tauc Lorentz

e=85,5±0,3 nm,
E_g= 3,33±0,01 eV,
E₀= 4,1±0,03 eV,
ε_∞ = 2,44±0,05,
A= 248,8±11,5 eV,
C= 1,61±0,03 eV.

$$\chi^2=2,83$$

(a)



Modèle classique

e=92,4±3 nm,
Ä_i=3,03±0,31,
Ä_s=4,89±0,29,
x_t=4,58±0,04,
x_p=0±22722,
ç ð=0,64±0,07,

$$\chi^2=185$$

(b)

figure IV-2 : Résultats de simulation avec le modèle de Tauc Lorentz (a) et le modèle classique (b) pour une couche de TiO₂ déposée sur c-Si.

Comme nous pouvons le constater à partir de la figure IV-2 et des valeurs de χ^2 obtenues, en référence à cet échantillon le modèle de dispersion de TL paraît bien adapté pour l'ajustement des mesures ellipsométriques effectuées sur des films TiO_2 . En revanche, le modèle classique ne donne pas des résultats satisfaisants notamment parce que l'absorption du rayonnement lumineux se produit à trop basse énergie des photons.

Par ailleurs, l'étude de l'ensemble des matériaux caractérisés, montre que l'hypothèse d'une couche mince homogène et non rugueuse n'est pas systématiquement adaptée à l'analyse de nos échantillons. Nous avons par conséquent modifié le modèle morphologique idéalisé (cf. figure IV-3a) correspondant à un échantillon mono-couche (Modèle I) en rajoutant une couche supérieure, composée de 50 % de TiO_2 et 50 % de vide (cf. figure IV-3b), afin d'introduire de la rugosité de surface (Modèle II).



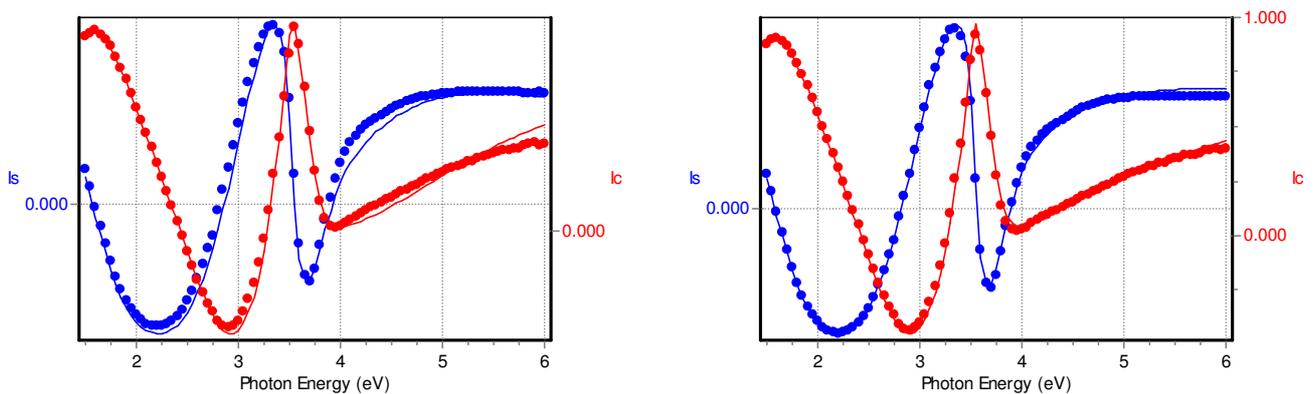
(a) Modèle I : 1 couche de TiO_2



(b) Modèle II : 2 couches de TiO_2

figure IV-3 : Représentation des 2 modèles morphologiques utilisés.

Nous présentons sur la figure IV-4, les ajustements effectués avec les deux modèles ainsi que les valeurs des différents paramètres obtenus sur un échantillon correspondant à une couche mince de TiO_2 déposée par PECVD sur substrat c-Si.



(a) Modèle I

$$\chi^2=20,5, e= 100,3 \text{ nm}, E_g= 3,3 \text{ eV}$$

(b) Modèle II

$$\chi^2=3,9, e_1= 97,3 \text{ nm}, e_2= 4,4 \text{ nm}, E_g= 3,4 \text{ eV}$$

figure IV-4 : Résultats de simulation avec les modèles de Tauc Lorentz I (a) et II (b) pour une couche de TiO_2 déposée sur c-Si.

Le modèle II (cf. figure IV-4b) à deux couches permet d'améliorer sensiblement la qualité du fit des films (les valeurs du paramètres χ^2 sont moins élevées). Il est primordial pour l'ajustement des résultats ellipsométriques des films plus épais ($e > 250$ nm).

2 Propriétés optiques des films déposés par PECVD

Nous présentons les résultats de caractérisation par ellipsométrie obtenus sur les couches minces déposées aux deux puissances 300 et 400 W et en variant la tension d'autopolarisation du substrat.

2.1 Effet de la tension d'autopolarisation à $P_{rf} = 300$ W

Deux séries de dépôt, notées série 1 et série 2, effectuées dans les conditions standard (à deux mois d'intervalle après remplissage du réservoir de précurseur TIPT) dont l'épaisseur avoisine 100 nm (épaisseur optimisée pour la caractérisation par ellipsométrie) ont été réalisées en appliquant au porte substrat une tension RF variant entre -5 et -100 V. La puissance RF appliquée à la source ICP est de 300 W, la pression de 3 mTorr et R de 7 %. De plus, les films plus épais (cf. série réalisée à $P_{RF} = 300$ W dans le chapitre III) ont été caractérisés afin d'étudier l'effet de l'épaisseur sur la morphologie.

2.1.1 Epaisseurs et morphologie des couches minces de dioxyde de titane

Les mesures ellipsométriques sont pratiquées *in situ*. Les épaisseurs des couches minces et les valeurs du paramètre χ^2 (série 1) en utilisant les modèles I et II sont données dans le tableau IV-1.

Série 1	Modèle I		Modèle II			
V_{polar} (V)	e (nm)	χ^2	e_1 (nm)	e_2 (nm)	e_1+e_2 (nm)	χ^2
V_f	117	21	114	4,3	118,3	14
-5	87	9	86,4	0,4	86,8	9
-15	94	16	93	1,3	94,3	15
-30	100	17	100	0	100	17
-50	98	15	98,5	0	98,5	15
-75	101	17	101	0	101	17
-100	103	14	103	0	103	14

tableau IV-1 : Epaisseurs des films (série 1) et valeurs de χ^2 déduites à partir des modèles I et II.

A partir de ce tableau, il apparaît que la couche de rugosité (couche superficielle d'épaisseur e_2) n'est plus détectable à partir d'une tension d'autopolarisation $V_{\text{polar}}=-30$ V. En revanche, l'effet maximum apparaît pour les couches au potentiel flottant V_f ($e_2\sim 4$ nm). Ces résultats s'appliquent à l'ensemble des échantillons minces ($e_1+e_2\sim 100$ nm) déposés à $P_{\text{RF}}=300$ W.

De façon générale, les résultats des analyses ellipsométriques montrent que tous les films épais ($d > 300$ nm) présentent une couche de rugosité d'autant plus conséquente que V_{polar} est faible. De plus, pour une condition de dépôt fixée, l'épaisseur de la couche de rugosité superficielle croît avec l'épaisseur du film.

Pour illustration, les épaisseurs e_1 et e_2 obtenues pour 2 couches déposées à $V_{\text{polar}}=-5$ et $V_{\text{polar}}=-75$ V avec le modèle II ainsi que les valeurs de χ^2 sont données dans le tableau IV-2.

Modèle II				
V_{polar} (V)	e_1 (nm)	e_2 (nm)	e_1+e_2 (nm)	χ^2
-5	748	29	777	125
-75	813	4,6	817,6	20

tableau IV-2 : Epaisseurs et rugosités de films épais déposés à $V_{\text{polar}}=-5$ V et -75 V.

Les caractérisations par microscopie à force atomique effectuées sur deux films déposés à $V_{\text{polar}}=-5$ V confirment l'effet de l'épaisseur sur les valeurs de rugosité (RMS) respectivement de 0,3 et 18,4 nm pour des épaisseurs de 87 et 777 nm (cf. figure IV-5).

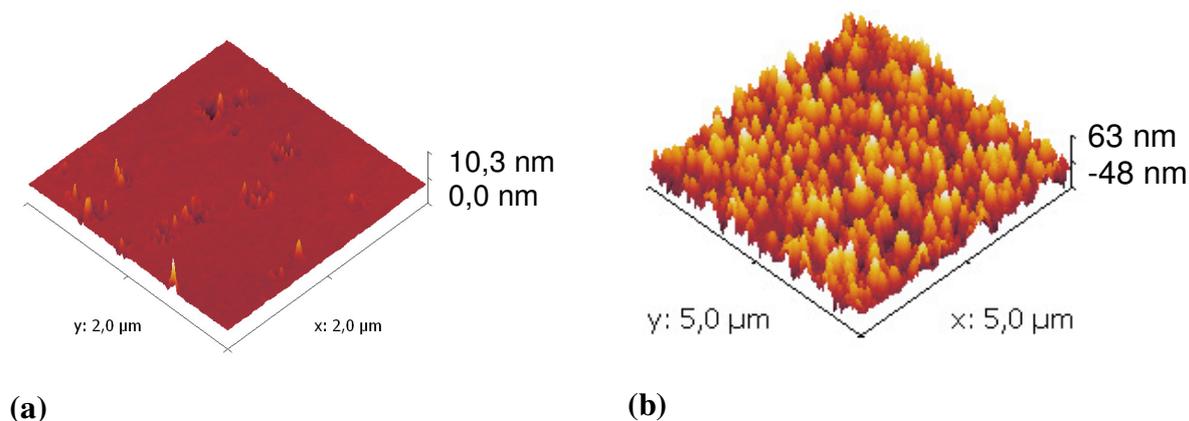


figure IV-5 : Images AFM d'une couche de TiO_2 déposée à $V_{\text{polar}}=-5$ V

(a) $e= 87$ nm et (b) $e=777$ nm.

Nous attribuons ce résultat à l'effet du bombardement ionique qui permet d'obtenir des surfaces plus lisses, du fait de l'apport énergétique supplémentaire par les ions.

Finalement, la figure IV-6 illustre que, pour les films épais déposés à faibles tensions d'autopolarisation ($|V_{\text{polar}}| < 50 \text{ V}$), les fits ellipsométriques obtenus avec le modèle II sont de moins bonne qualité (voir tableau IV-2). La morphologie colonnaire des films, plus marquée à faibles tensions d'autopolarisation, est probablement à l'origine de ces résultats.

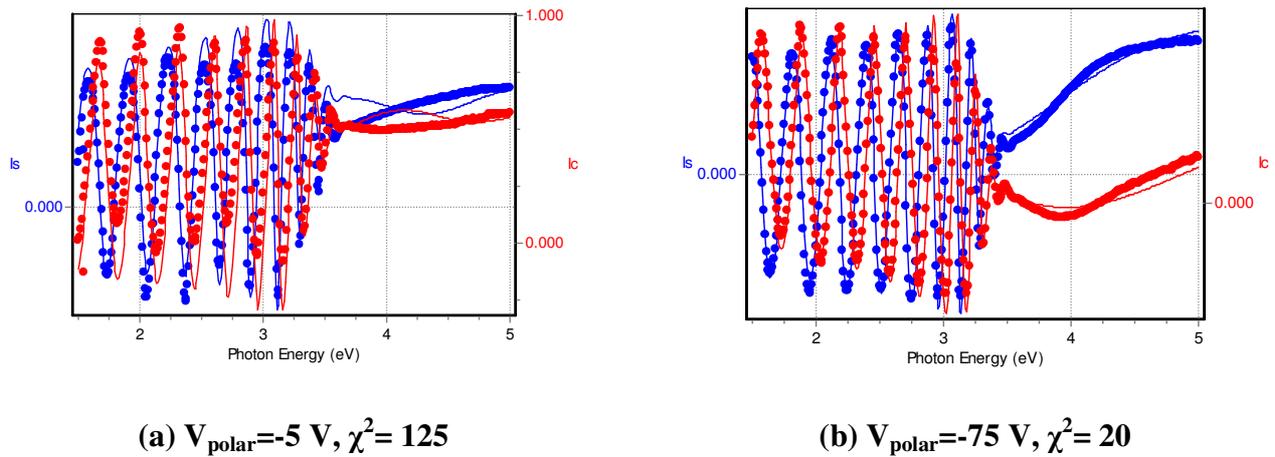


figure IV-6 : Résultats de simulation avec le modèle de Tauc Lorentz II pour des couches de TiO_2 épaisses déposées à $V_{\text{polar}} = -5 \text{ V}$ (a) et $V_{\text{polar}} = -75 \text{ V}$ (b).

2.1.2 Indice de réfraction et gap optique

Les valeurs de l'indice de réfraction ($n@1,95 \text{ eV}$) et du gap optique (E_g) obtenues avec les deux modèles pour les films issus des deux séries de dépôt (films fins) sont présentées sur la figure IV-7a et figure IV-7b, respectivement.

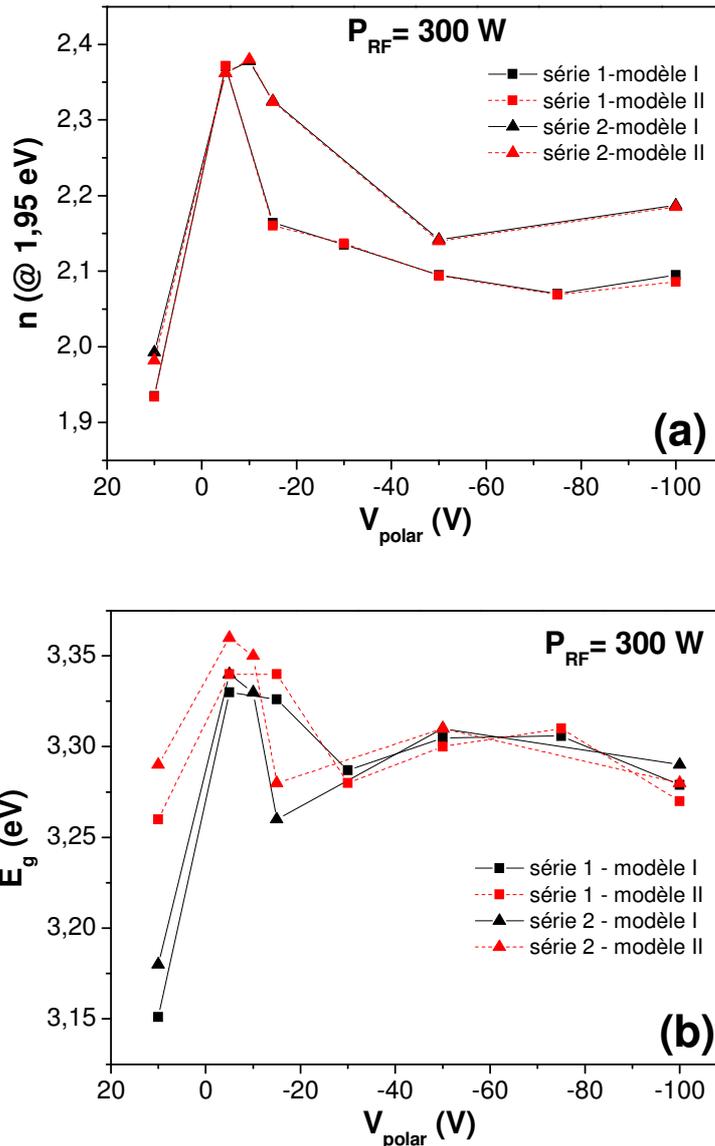


figure IV-7 : Evolution de l'indice de réfraction ($n@1,95 \text{ eV}$) (a) et du gap optique des films (b) en fonction de V_{polar} pour une puissance $P_{\text{RF}} = 300 \text{ W}$.

Les valeurs de gap optique obtenues sur les films des deux séries sont assez proches, en modifiant le modèle, ces valeurs demeurent proches à l'exception des films déposés au potentiel flottant et pour lesquels nous avons noté une amélioration du paramètre χ^2 . L'énergie de gap optique E_g (figure IV-7b), indiquant la valeur énergétique maximale pour la zone de transparence de la couche mince, est comprise entre 3,15 et 3,35 eV. Ainsi, quels que soient les films, la valeur de E_g est dans l'ensemble plus proche de la valeur de l'énergie de gap optique de la phase anatase (3,26 eV) que de la phase rutile (3,05 eV) [4].

Les valeurs des indices de réfraction obtenues pour les deux séries de films réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, sont légèrement différentes. L'ajustement des mesures ellipsométriques avec les deux modèles conduit à des valeurs d'indice quasi identiques. L'évolution de la valeur de l'indice de réfraction $n@1,95 \text{ eV}$ (figure IV-7a) en fonction de la tension d'autopolarisation montre une valeur minimale au potentiel flottant. Les films minces présentent des indices de réfraction n les plus élevés pour des tensions d'autopolarisation de -5 et -10 V (où l'énergie de gap optique est la plus élevée). Au-delà, la valeur de l'indice optique n diminue.

Une augmentation d'indice optique est généralement associée à une densification des structures [5]. Les densités de nos films sont inconnues en raison d'une mesure moins précise par gravimétrie pour des films de faibles épaisseurs. Cependant les films épais synthétisés dans les mêmes conditions (cf. chapitre III) ont montré que la densité avait tendance à augmenter avec la tension d'autopolarisation du substrat. De plus, les caractérisations par DRX et FTIR montrent une cristallisation partielle des films avec une transition de la phase anatase vers la phase rutile pour une tension d'autopolarisation comprise entre -10 et -15 V .

Par analogie avec les résultats obtenus sur les films épais, on suppose que la densité des films augmente avec V_{polar} et on s'attendrait donc à une augmentation de la valeur d'indice. Ainsi, il est donc nécessaire de considérer d'autres propriétés pour expliquer la décroissance de n à partir de $V_{\text{polar}} = -10 \text{ V}$.

Un effet similaire a été observé par Yao et al [6] pour des dépôts réalisés par pulvérisation magnétron DC réactive d'une cible de titane en plasma réactif (O_2/Ar) et en polarisant le porte substrat. Dans leurs conditions de dépôt, ils observent une diminution de la valeur de l'indice de réfraction ($n@1,96 \text{ eV}$) de $2,4$ à $2,25$ en augmentant $|V_{\text{polar}}|$ de 130 à 170 V . Cette diminution est attribuée à une dégradation des couches minces obtenues, générée par la création de défauts liés au bombardement ionique plus intense dans ces conditions.

L'évolution spectroscopique de la partie réelle n de l'indice complexe de réfraction et du coefficient d'absorption (α) des films de la série 2 (modèle TL II) est présentée sur la figure IV-8.

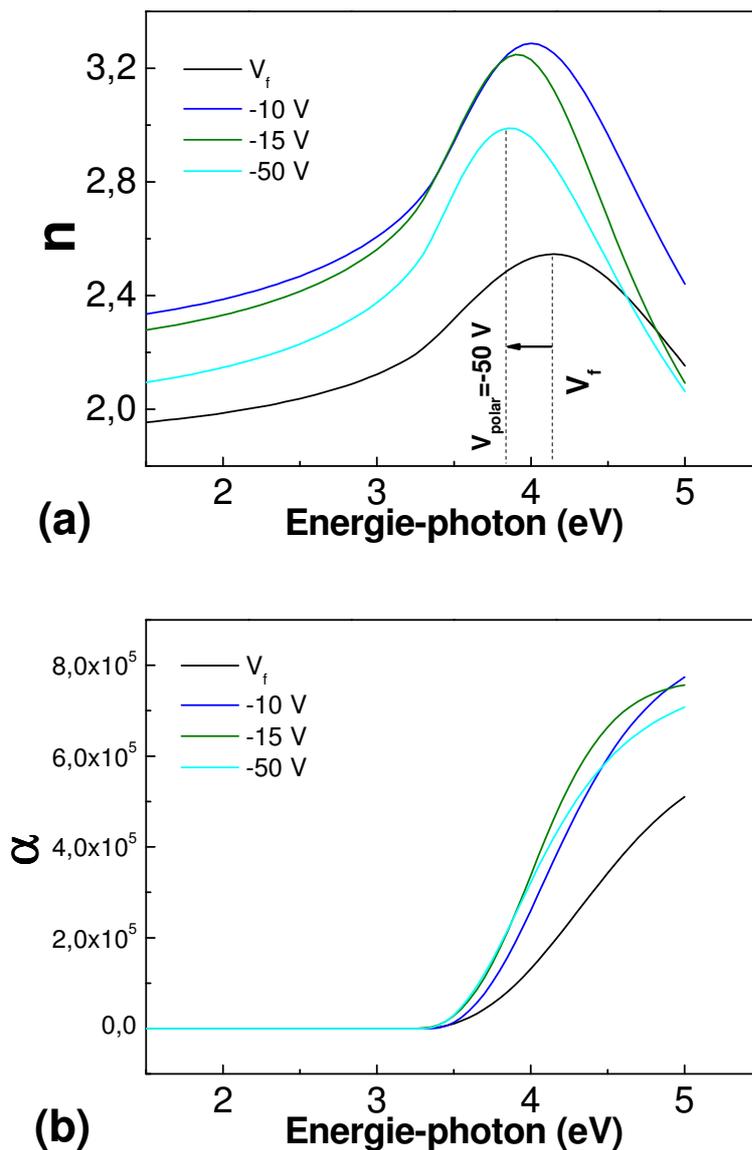


figure IV-8 : Evolution spectroscopique de n (a) et α (b) pour les différentes tensions d'autopolarisation (série 2 / modèle TL II).

L'évolution de la partie réelle n de l'indice de réfraction montre deux zones distinctes, l'une où l'indice diminue lorsque l'énergie du photon diminue correspondant à la dispersion normale ($E < E_0$) et une zone spectrale dite anormale liée à des bandes d'absorption, où l'indice augmente rapidement lorsque l'énergie du photon diminue ($E > E_0$).

Les films synthétisés à -15 et -50 V présentent les bandes les plus étroites. Nous observons également un léger déplacement des maxima vers les plus faibles énergies pour ces mêmes films. Cette propriété déjà observée sur des films déposés par pulvérisation magnétron [7] est en bon accord avec les résultats obtenus dans le chapitre III montrant que

l'augmentation de V_{polar} favorise l'apparition de la phase rutile au détriment de la phase anatase, avec le rutile dominant à partir de $V_{\text{polar}}=-15$ V.

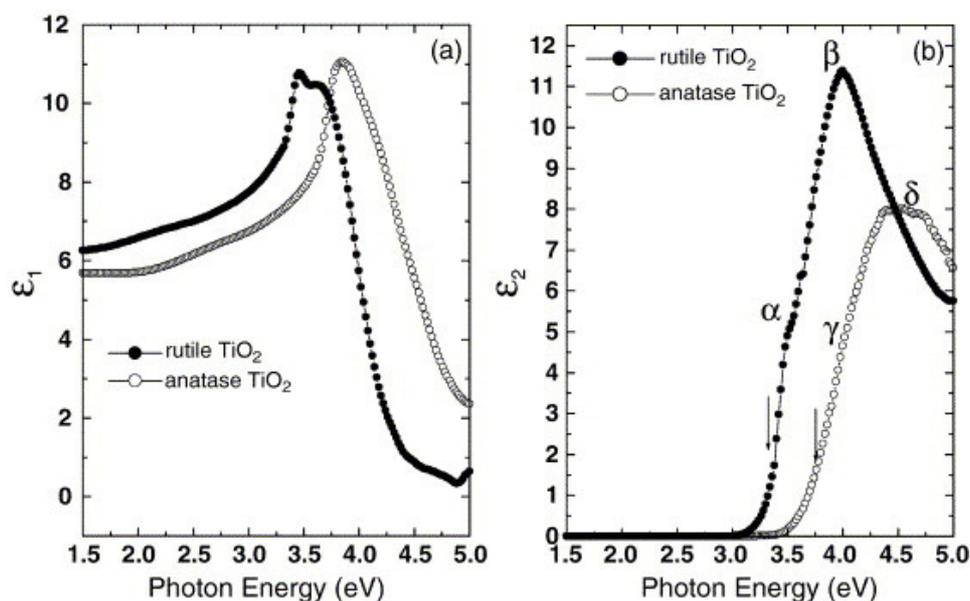


figure IV-9 : Evolution spectroscopique de ϵ_r (a) et ϵ_i (b) de films anatase et rutile déposés par pulvérisation magnétron [7].

2.1.3 Effet de la remise à l'air

Nous présentons sur la figure IV-10 l'évolution spectroscopique de la partie réelle et de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, sous vide (trait discontinu) et après remise à l'air des films de la série 2 déposés au potentiel flottant V_f ou V_{polar} (-5 ou -50 V). Les épaisseurs issues des résultats de simulation sont respectivement de 119 et 95 nm pour les films obtenus au V_f , $V_{\text{polar}}=-5$ V et $V_{\text{polar}}=-50$ V.

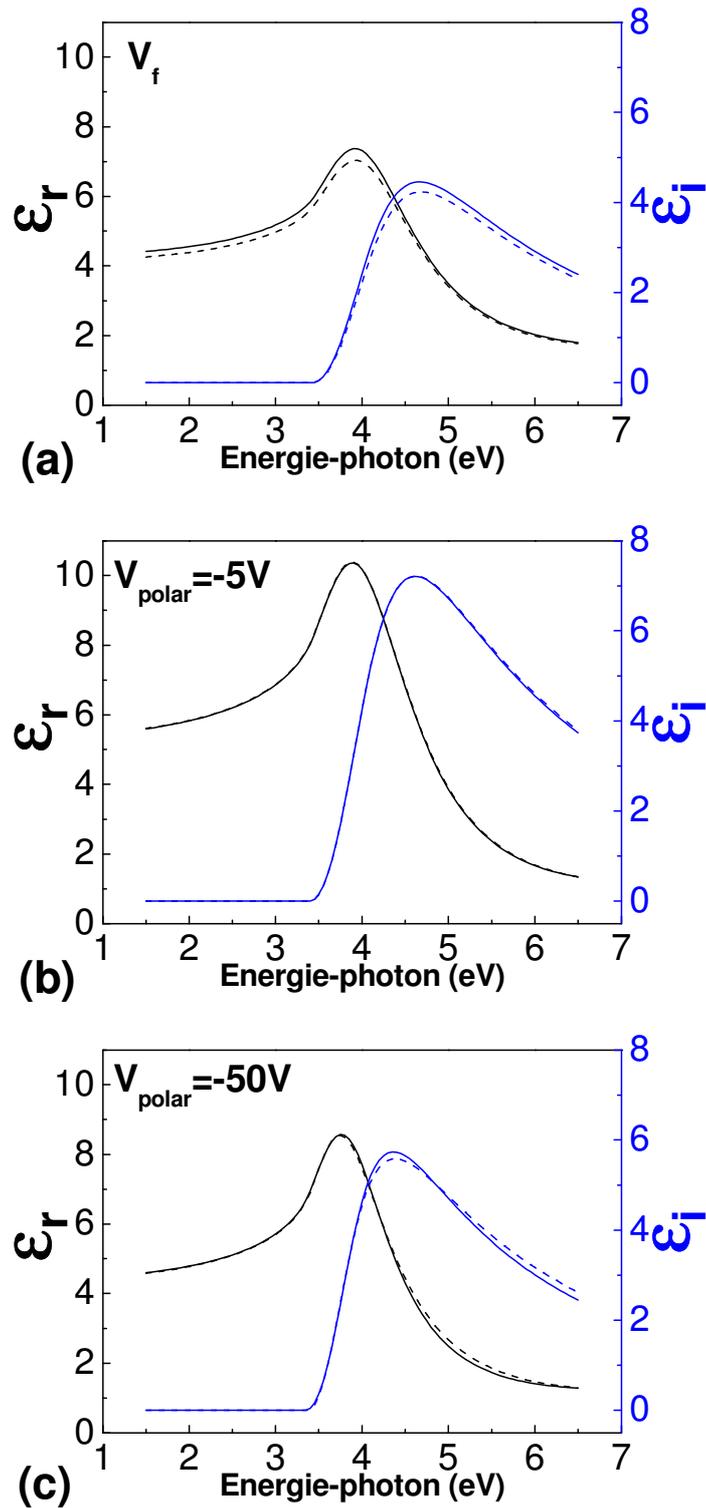


figure IV-10 : Evolution spectroscopique de ϵ_r et ϵ_i sous vide (trait discontinu) et à l'air ambiant (trait plein) des films déposés au V_f (a), à -5 V (b) et -50 V (c).

Ces films ont été caractérisés sous vide et après remise à l'air du réacteur afin de vérifier leur sensibilité à l'air ambiant. En effet, nous pouvons observer sur ces courbes que la sensibilité diffère selon la nature du film. Celui obtenu au potentiel flottant est le plus réactif,

comme indiqué précédemment, ce film possède le plus faible indice de réfraction et la rugosité la plus élevée, ce qui pourrait être attribuée à un taux de porosité plus élevée (au potentiel flottant, le film épais est amorphe et possède la plus faible densité). L'augmentation de l'indice après remise à l'air peut être due à l'incorporation de vapeur d'eau au contact de l'air [8, 9]. Le film obtenu à -5 V semble au contraire insensible à la remise à l'air (observé également à -10 et -15 V); les courbes se superposent. Ces films sont plus denses que ceux obtenus au potentiel flottant, de plus, ils présentent une cristallisation partielle dans la phase anatase ou rutile. Pour une tension d'autopolarisation de -50 V, nous observons un très faible écart entre les mesures effectuées sous vide et après ouverture du réacteur. Le bombardement ionique à -50 V est plus important et la croissance colonnaire n'est plus observée (sur films épais).

2.2 Effet de la tension d'autopolarisation à $P_{rf} = 400$ W

En appliquant une P_{RF} plus élevée de 400 W à la source ICP, les films ont été déposés dans des conditions proches des conditions standard en terme de pression, de dilution du précurseur (nous avons noté une légère dérive du débit O_2+TIPT).

2.2.1 Films fins

Les épaisseurs des films fins sont dans la gamme 80-100 nm. Les épaisseurs des films et les valeurs du paramètre χ^2 en utilisant les deux modèles sont données dans le tableau IV-3.

V_{polar} (V)	Modèle I		Modèle II			
	e (nm)	χ^2	e_1 (nm)	e_2 (nm)	e_1+e_2 (nm)	χ^2
V_f	100	20	97	4	101	4
-6	84	20	81	3	84	9
-20	81	61	77	5	82	13
-50	87	39	85	3	88	20
-75	76	27	73	3	76	8

tableau IV-3 : Epaisseurs des films déposés à 400 W et valeurs de χ^2 déduites à partir des modèles I et II.

L'effet de la tension d'autopolarisation sur la réduction de l'épaisseur de la couche rugueuse n'est pas mis en évidence tel que pour les séries de dépôt réalisées à 300 W. Avec le modèle II, les épaisseurs des couches supérieures des échantillons analysés sont comprises entre 3 et 5 nm. De plus les valeurs du paramètre χ^2 sont parfois très élevées. Il est fort probable que les couches minces présentent des zones hétérogènes, liées à une dérive du débit de TIPT.

La figure IV-11 donne l'évolution de l'indice de réfraction ($n@1,95$ eV) en fonction de la tension d'autopolarisation du substrat, sur cette même courbe, nous reportons les résultats obtenus avec une puissance radiofréquence de 300 W (série 2).

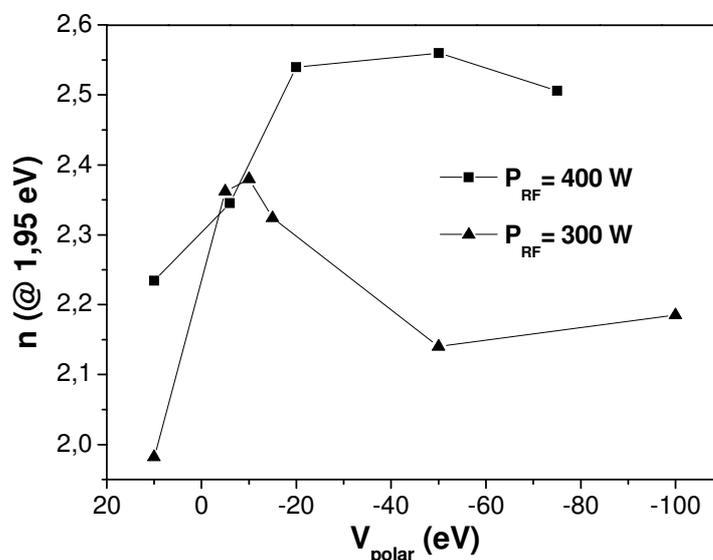


figure IV-11 : Evolution de l'indice de réfraction (modèle II) en fonction de la tension d'autopolarisation à $P_{RF} = 400$ W (comparaison avec les résultats série 2 à $P_{RF} = 300$ W).

Les valeurs d'indice à une puissance RF 400 W sont dans l'ensemble nettement plus élevées qu'à 300W. La valeur de l'indice de réfraction du film déposé au potentiel flottant à 400 W (2,21) reste la plus faible de la série et on note une augmentation de la valeur de n avec la tension d'autopolarisation jusqu'à -50 V ($n_{max}=2,56$), puis une légère diminution à -75 V.

Les variations de l'indice de réfraction en fonction de l'intensité du bombardement ionique sont attribuées aux variations de densités et structures des films, plutôt qu'à l'évolution de la quantité de carbone dans les couches minces qui varie peu entre 3 et 6% (chapitre III : analyses XPS des films déposés à $P_{RF} = 400$ W). L'évolution observée peut aussi être due à l'augmentation du nombre de domaines cristallisés, déjà présents au potentiel flottant (à la différence des films déposés au V_f à $P_{RF} = 300$ W qui sont amorphes). Cet effet a

été observé dans la littérature [10, 11]. Les valeurs d'indices de réfraction obtenues avec les 2 modèles morphologiques de Tauc Lorentz (I et II) sont données dans la figure IV-12.

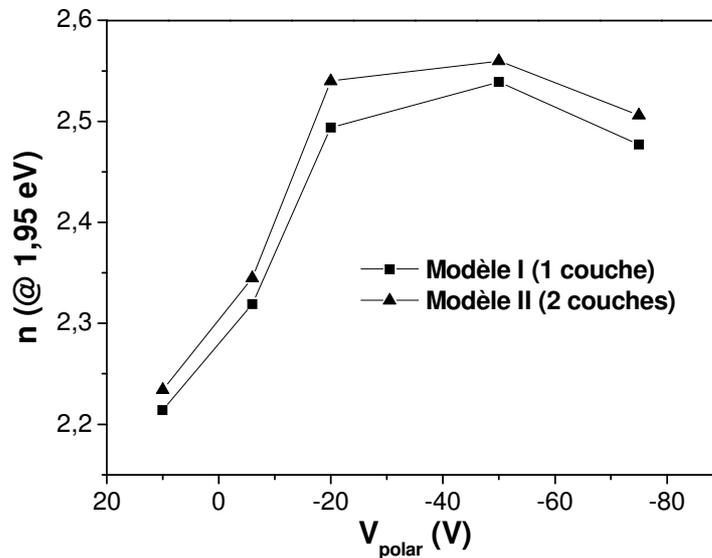


figure IV-12 : Comparaison des valeurs d'indices de réfraction obtenus avec les modèles I et II.

En introduisant de la rugosité (modèle II à 2 couches), les valeurs d'indices de réfraction sont comme prévu supérieures à celles déduites du modèle I.

2.2.2 Films épais

Nous avons utilisé le modèle II pour la simulation des données ellipsométriques de films plus épais déposés dans les mêmes conditions que les fins, les épaisseurs des deux couches (couche en volume et couche superficielle) sont données sur la figure IV-13 en fonction de la tension d'autopolarisation.

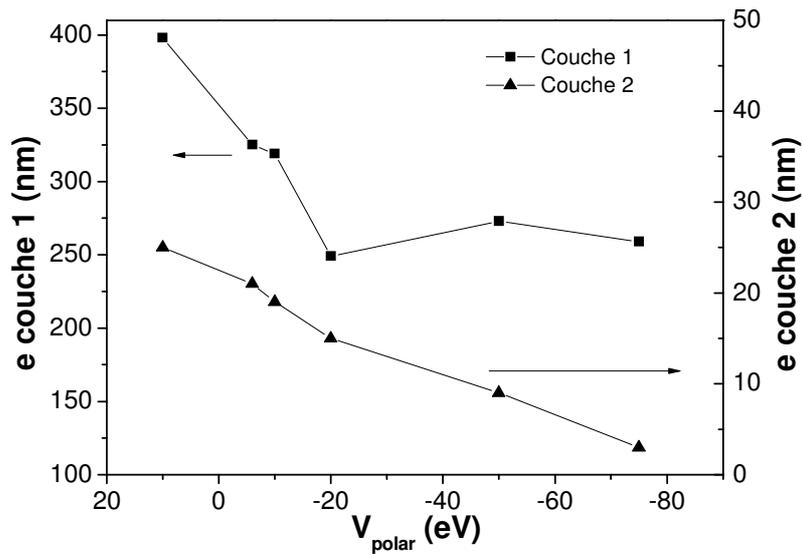


figure IV-13 : Epaisseurs des couches superficielles rugueuses (couche 2) et en volume (couche 1) de films épais déposés à différentes tensions d'autopolarisation.

L'effet de la tension d'autopolarisation sur la rugosité de surface est délicat en raison des épaisseurs qui diffèrent. Pour les couches déposées avec $|V_{polar}| < 20V$, la diminution de l'épaisseur de la couche superficielle est probablement en partie liée à la diminution de l'épaisseur totale de la couche mince. En revanche, la diminution de l'épaisseur e_2 pour les films déposés pour une tension d'autopolarisation de -20, -50 et -75 V n'est pas entachée par les variations de e_1 . On retrouve donc la même évolution que celle observée pour les films déposés à 300W.

Les évolutions spectroscopiques de n et α en fonction de l'énergie du photon des films "épais" déposés pour différentes tensions d'autopolarisation sont présentées sur la figure IV-14.

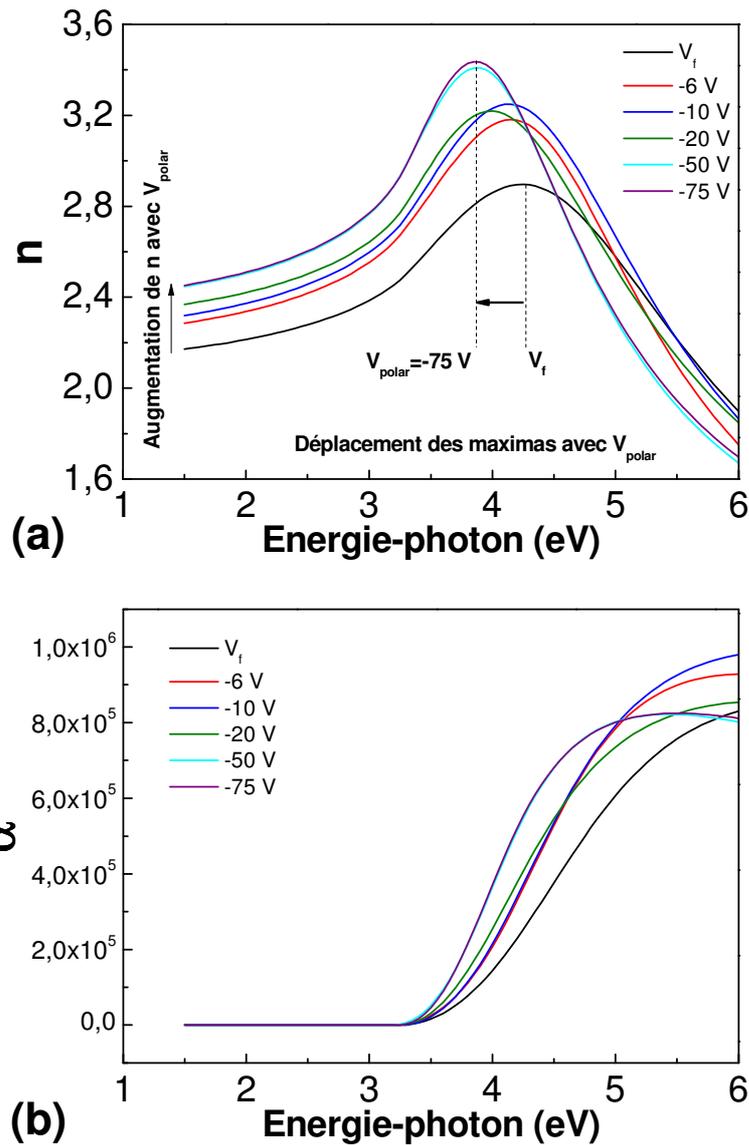


figure IV-14 : Evolution spectroscopique de n (a) et α (b) des films épais déposés à 400W pour les différentes tensions d'autopolarisation.

Comme nous l'avons constaté sur les films fins, les valeurs de l'indice augmentent à nouveau avec la tension d'autopolarisation du substrat. Nous observons aussi clairement le déplacement des positions des maxima de n et de α vers les plus basses énergies en augmentant V_{polar} , ces positions étant caractéristiques des phases cristallines dominantes dans le film. Les spectres FTIR de ces mêmes films présentés dans le chapitre III montrent en effet une évolution de la phase anatase vers la phase rutile en passant par un mélange de ces deux phases à $V_{\text{polar}} = -20$ V. De plus, le taux d'impuretés OH incorporées dans la couche est plus élevé au potentiel flottant. L'augmentation de la valeur de l'indice de réfraction est ainsi

attribuée à la cristallisation des films avec le changement de structure anatase – rutile et la densification. Les résultats ellipsométriques sont donc très bien corrélés avec les observations structurales.

En complément, nous présentons sur la figure IV-15 les évolutions spectroscopiques de n et α en fonction de l'énergie du photon pour les films fins et épais déposés sous bombardement ionique à -20, -50 et -75 V.

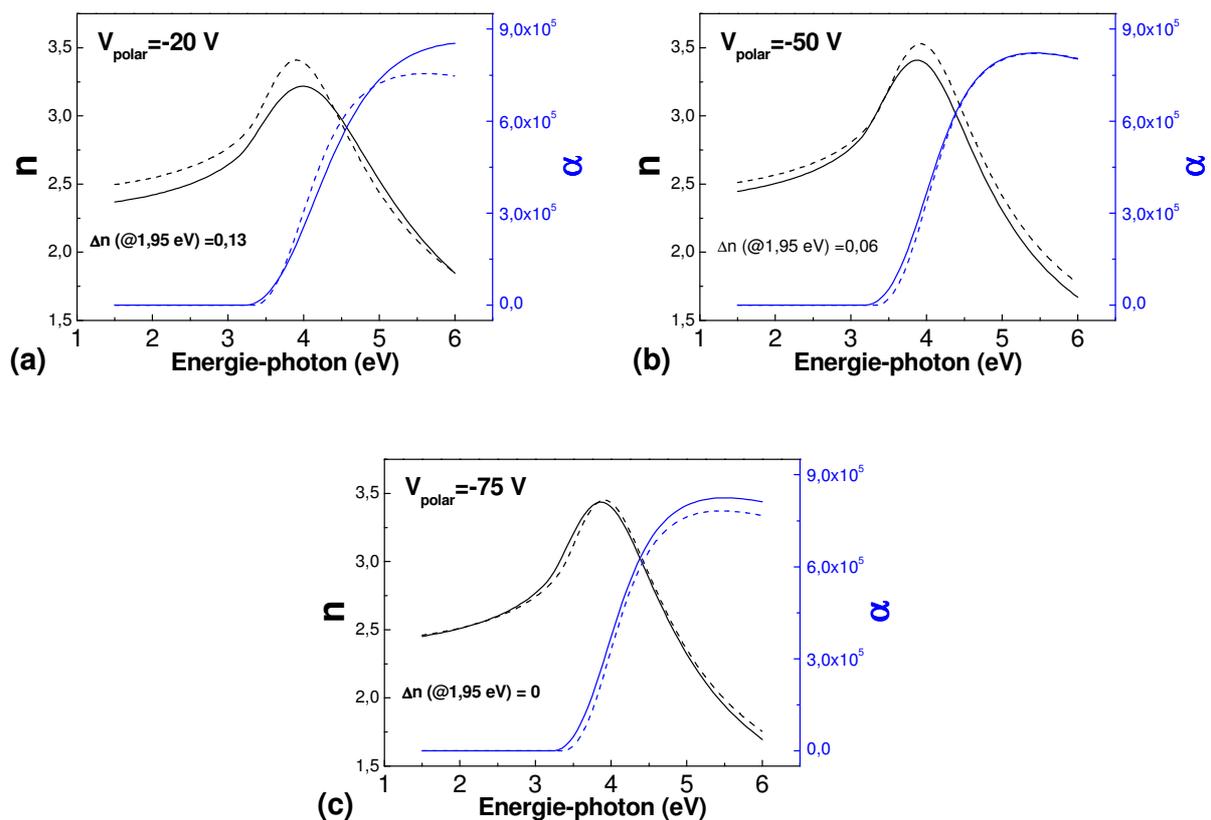


figure IV-15 : Evolution spectroscopique de n et α des films épais (trait plein) et films fins (trait discontinu) déposés à 400W (a) -20 V, (b) -50 V et (c) -75 V.

A faible énergie de bombardement ionique, les positions des maxima des films fin et épais sont décalées, ce qui pourrait attester d'une structure différente en fonction de l'épaisseur. Cet écart de position est beaucoup plus faible en augmentant V_{polar} (cf. figure IV-15). Le bombardement ionique à plus forte énergie permet a priori de faire croître des couches avec une structure plus homogène en épaisseur. Au-delà des positions des maxima qui attestent de la structure cristalline des couches minces, les écarts d'indice entre les films fins et épais ($\Delta n @ 1,95 \text{ eV}$) notés sur la figure IV-15 diminuent en augmentant V_{polar} entre -20 et -

75 V. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans le chapitre III montrant que la croissance de couche mince à plus forte énergie des ions permet de diminuer la morphologie colonnaire et favorise une structure plus compacte. En effet, la croissance colonnaire pourrait induire un gradient d'indice en raison de l'élargissement des colonnes en s'éloignant de l'interface film/substrat.

La valeur d'indice de réfraction des films TiO_2 déposées par PECVD varie sur une plage importante grâce à un contrôle des propriétés structurales. L'énergie de bombardement ionique est le paramètre clé permettant de modifier ces propriétés. Le flux d'ions contrôlé par la puissance RF appliquée à la source ICP a également un effet sur la valeur de n . En effet, à $P_{\text{RF}}= 400 \text{ W}$, les films sont probablement mieux cristallisés et sont caractérisés par des valeurs d'indice plus élevées qu'à 300 W .

3 Propriétés optiques des films déposés par PVD

Les propriétés optiques des films obtenus par pulvérisation magnétron réactive DC et pulsée à haute puissance (HPPMS) ont été déterminées en utilisant le modèle II à 2 couches. La figure IV-16 représente les résultats de mesures et simulations des grandeurs ellipsométriques I_s et I_c , correspondant à 2 échantillons représentatifs de chacun des 2 procédés PVD. On obtient ainsi, après ajustement des paramètres les épaisseurs des couches e_1 et e_2 ainsi que les paramètres de dispersion du modèle de TL.

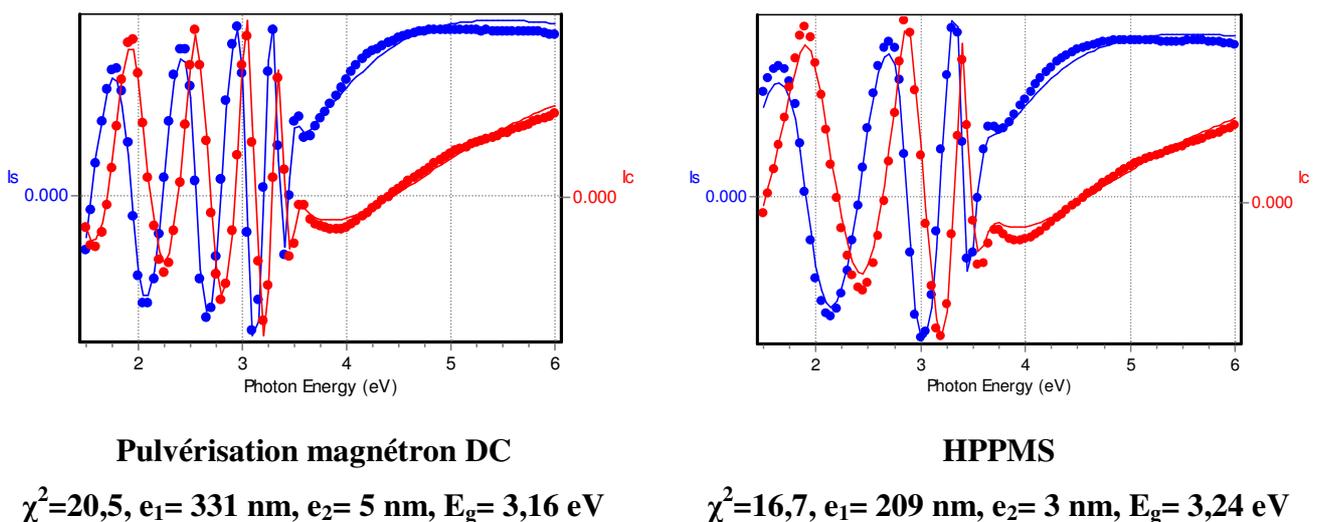


figure IV-16 : Résultats de simulation avec le modèle de Tauc Lorentz pour des couches de TiO_2 déposées sur c-Si par pulvérisation magnétron DC (a) et HPPMS (b).

3.1 Synthèse par pulvérisation magnétron DC

Nous présentons les conditions de synthèse et résultats obtenus sur les films déposés par pulvérisation magnétron DC réactive dans le tableau IV-4 (où les paramètres de procédé variés par rapport aux conditions de référence sont en gras). Ces couches minces, caractérisées par spectroscopie FTIR, font apparaître une structure obtenue de type rutile à l'exception d'un film présentant le mélange des deux phases anatase/rutile.

I (mA)	U (V)	P (mTorr)	O₂ (%)	FTIR	e₁ (nm)	e₂ (nm)	n (@1,95 eV)	E_g (eV)
150	393	4,5	28,5	R	216	4	2,58	3,20
150	383	↑ 12	28,5	A + R	259	3	2,40	3,31
150	396	4,5	↑ 43	R	223	6	2,55	3,20
↓ 100	372	4,5	28,5	R	131	2	2,60	3,30
↑ 200	410	↓ 3,6	28,5	R	331	5	2,60	3,16
↑ 200	406	4,5	28,5	R	260	7	2,58	3,17

tableau IV-4 : Epaisseurs, valeurs d'indice et de gap optique des films déposés par pulvérisation magnétron DC réactive.

Le film déposé à la plus haute pression (12 mTorr) présente un mélange anatase/rutile et possède l'indice de réfraction le plus faible du lot (2,40). Ce résultat est conforme avec la présence de la phase anatase qui possède un indice de réfraction inférieur à celui de la phase rutile [$n(R)=2,80$, $n(A)=2,61$; @1,95 eV] [12]. Tous les autres films sont de type rutile, avec une gamme de valeurs d'indice de réfraction [2,55 -2,60 ; $n@1,95$ eV] pour les conditions de dépôt utilisées. En comparant nos résultats avec ceux de la littérature présentés dans le chapitre I, nous trouvons deux études où l'indice de réfraction à 500 nm vaut 2,85 pour un film déposé par pulvérisation magnétron RF d'une cible de TiO₂ [12, 13]. Correction faite compte tenu de la dispersion du matériau, les valeurs correspondent à $n=2,80$ @1,95 eV.

Les évolutions de l'indice de réfraction n et du coefficient d'absorption α sont tracées sur la figure IV-17 pour le film présentant un mélange des deux phases anatase/rutile ainsi qu'un autre film dont la structure est de type rutile de même épaisseur (260 nm). Les courbes de dispersion des autres films rutile sont assez similaires.

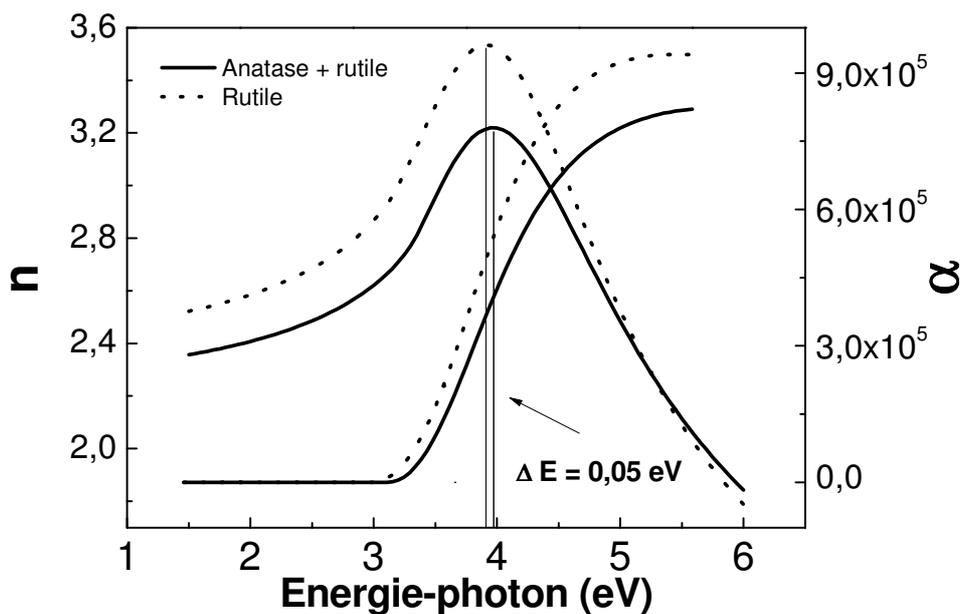


figure IV-17 : Evolution spectroscopique de n et α des films déposés par pulvérisation magnétron DC : structure rutile en pointillés et anatase + rutile en trait plein.

Les décalages des maxima de n entre les films de type rutile et le film présentant un mélange des deux phases n'est pas aussi flagrant que pour les films déposés par PECVD. Il vaut 0,05 eV contre 0,15 eV pour des films présentant les mêmes phases cristallines, déposés à 400 W et en appliquant une tension d'autopolarisation de -20 et -75 V. L'écart avec les maxima des films amorphes, déposés au potentiel flottant, atteint 0,40 eV.

Les épaisseurs des films présentés dans le tableau IV-4 sont différentes, il est toutefois possible de comparer l'effet des conditions de synthèse sur l'épaisseur de la couche superficielle (rugosité) pour les films ayant des épaisseurs proches. En excluant le film le plus fin 131 nm, la rugosité la plus faible (3 nm) est obtenue pour le film déposé à plus haute pression 12 mTorr. Ceci est probablement dû à la réduction de l'énergie des particules en augmentant la pression. La valeur de la rugosité augmente avec la puissance appliquée à la cible (courant de décharge) pour une même pression et pourcentage d'oxygène dans le mélange, elle augmente également avec le pourcentage d'oxygène pour une pression et un courant de décharge fixés. Dans l'ensemble, l'épaisseur de la couche de rugosité des films déposés par pulvérisation magnétron DC est moins dépendante des conditions de dépôt que pour les films déposés par PECVD.

Les valeurs de gap optique E_g sont supérieures à la valeur de gap du rutile ($E_g(R)=3$ eV), ceci peut être lié à la présence de cristallites de la phase anatase ($E_g(A)=3,2$ eV) dans les films non détectée sur les spectres FTIR.

3.2 Synthèse par HPPMS

Les résultats des analyses ellipsométriques des films déposés par HPPMS sont présentés dans le tableau IV-5.

P (mTorr)	O₂ (%)	f (Khz)	τ (μs)	e₁ (nm)	e₂ (nm)	n (@1,95 eV)	E_g (eV)
12	28,5	1	8,1	101	3	2,56	3,34
8,3	28,5	1	8,6	108	3	2,53	3,32
10	26	1	8,6	109	3	2,56	3,33
8,3	28,5	1,5	8,4	148	3	2,55	3,32
7	28,5	2	8,1	179	2	2,54	3,27
8,3	28,5	2	8,1	181	3	2,54	3,25
8,3	28,5	2	8,1	184	3	2,55	3,26
8,3	28,5	3	6	188	4	2,54	3,20
8,3	28,5	3	8,1	202	4	2,55	3,19
14	28,5	2	8,1	201	5	2,48	3,25
8,3	28,5	2,5	8,1	209	3	2,52	3,24

tableau IV-5 : Valeurs d'indice et de gap optique des films déposés par HPPMS.

Les valeurs d'indice de réfraction ($n@1,95$ eV) comprises entre 2,48 et 2,56 pour les films déposés par HPPMS et d'épaisseurs dans la gamme 100- 200 nm, sont proches de celles déterminées pour les films synthétisés par pulvérisation magnétron DC. La position du maximum de n sur les courbes de dispersion correspond au pic de la phase rutile. Ici encore, les résultats obtenus sont en très bon accord avec les résultats du chapitre III.

De plus, comme pour les films déposés par pulvérisation magnétron DC, l'épaisseur de la couche de rugosité comprise entre 2 et 5 nm est peu sensible aux conditions de dépôt.

Les valeurs d'indice de réfraction issues des études sur les films d'oxyde de titane par HPPMS dans la littérature sont résumées dans le tableau IV-6.

Référence	Sarakinos et al [14]	Stranak et al [15]	Sarakinos et al [16]	Alami et al [17]	Konstantinidis et al [18]
structure	-	A/R	amorphe	A/R	-
n (@ 2,25 eV)	2,45-2,48	2,25-2,3	2,47	2,39-2,73	2,42-2,45

tableau IV-6 : Résultats de la littérature - Valeurs d'indice de réfraction de films déposés par HPPMS.

Dans certains cas, les indices de réfraction de ces films déposés par HPPMS sont comparés à ceux des films déposés par pulvérisation magnétron DC réactive. Dans tous les cas, les indices sont plus élevés pour la technique HPPMS. Cette caractéristique est attribuée à des films de densité plus élevée. A partir du tableau, la valeur maximale d'indice obtenue est de 2,73 à 2,25 eV, (correspondant à $n=2,68$ @ 1,95eV) soit légèrement supérieure à celle que nous avons obtenue 2,56.

4 Propriétés électriques des films déposés par pulvérisation magnétron DC

Afin d'étudier les propriétés électriques des couches minces de TiO_2 nous avons réalisé des capacités MOS ($Al/TiO_2/Si(n)$), utilisées comme dispositifs de test.

Les couches minces de TiO_2 ($260 < e_{TiO_2} < 270$ nm) ont été élaborées par pulvérisation magnétron DC réactive à partir d'une cible de titane et d'un mélange gazeux O_2/Ar , sur substrat de silicium dopé au phosphore.

Sur chaque échantillon, les électrodes supérieures en aluminium ont également été déposées par pulvérisation magnétron DC à travers un masque physique, et les surfaces des électrodes, déterminées au microscope optique ($S=2$ à $5 \cdot 10^{-3}$ cm²). Au total, il y a environ 100 dispositifs MOS par échantillon. Les mesures électriques C(V) et I(V) ont été effectuées à partir d'une station de test sous pointes couplée à un analyseur d'impédance (HP 4194A) pour les mesures de capacité C(V) et d'un analyseur de paramètres semiconducteur (HP 4145B) pour les mesures de courant de fuite I(V).

Sur les 6 échantillons élaborés, seuls 2 échantillons ont fourni des caractéristiques électriques exploitables. Les films de TiO₂ correspondants ont été déposés à des pressions de 3,6 et 4,4 mTorr, avec 28,5 % d'oxygène dans le mélange gazeux et en appliquant un courant de décharge de 200 mA .

4.1 Mesures I(V)

La figure IV-18 représente l'évolution de la densité de courant J (A.cm⁻²) en fonction du champ électrique appliqué ($E=V_{\text{appl}}/e_{\text{TiO}_2}$ (MV.cm⁻¹)) pour l'échantillon élaboré avec du TiO₂ déposé à 3,6 mTorr.

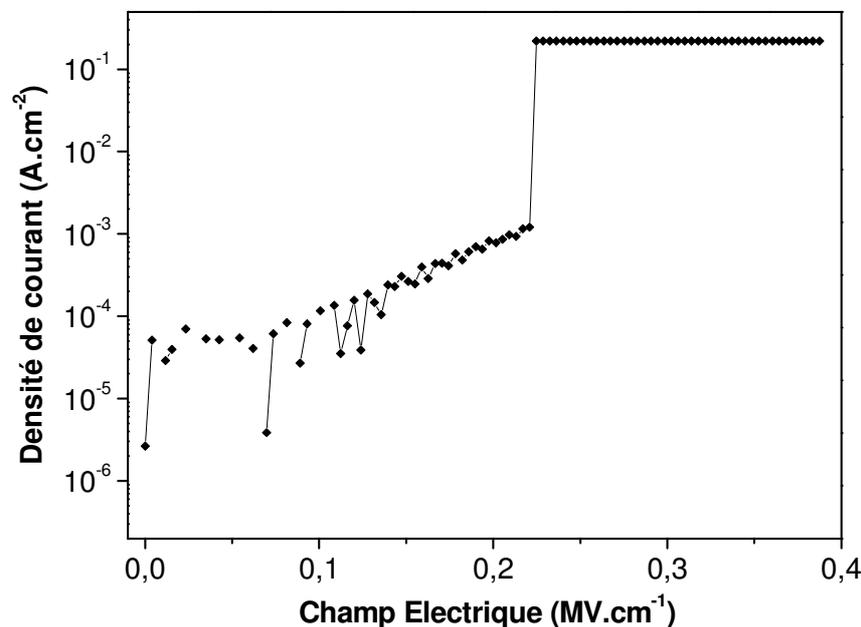


figure IV-18 : Evolution de la densité de courant en fonction du champ électrique d'une structure MOS (Al/TiO₂/Si).

Bien que les données de la littérature ne permettent pas une comparaison directe avec nos résultats, il apparaît que les courants de fuite ($J_{\text{leak}} \sim 10^{-4}$ A.cm⁻² @ $E = 0,1$ MV.cm⁻¹) sont particulièrement élevés par rapport aux résultats connus sur ce matériau [19, 20]. A partir du régime ohmique, déterminé pour les faibles valeurs de E , nous avons estimé la résistivité des couches de TiO₂ à 10^8 - 10^9 Ω.cm. Les champs de claquage sont clairement mis en évidence mais ont une faible intensité ($0,2 < E_{\text{bd}}(\text{TiO}_2) < 0,3$ MV.cm⁻¹). Ces valeurs correspondent à des tensions maximales de 5 à 8 V pour des épaisseurs de couches de 260-270 nm. Les propriétés d'isolation électrique sont donc évidemment très limitées par rapport à l'oxyde de silicium $J_{\text{leak}}(\text{SiO}_2) \sim 10^{-9}$ A.cm⁻² et $E_{\text{bd}}(\text{TiO}_2) \sim 10$ MV.cm⁻¹.

Ces résultats s'expliquent d'abord en partie à cause des caractéristiques intrinsèques du TiO_2 qui présente un faible gap, pour un matériau utilisé comme diélectrique. Pour l'essentiel, nos résultats sont aussi certainement limités de par le procédé non suffisamment optimisé. En particulier, la morphologie colonnaire des couches minces est un facteur de dégradation des performances électriques du matériau.

4.2 Mesures C(V)

La capacité est mesurée par l'application d'une rampe de tension croissante (Up) puis décroissante (Down), à laquelle on superpose un signal alternatif ($f = 1 \text{ MHz}$) de faible amplitude (100 mV).

Les courbes obtenues représentées sur la figure IV-19 pour l'échantillon élaboré avec du TiO_2 déposé à 4,4 mTorr, montrent que l'on obtient successivement (sens Up) les régimes d'inversion, déplétion et accumulation, classiquement observés pour une structure MOS.

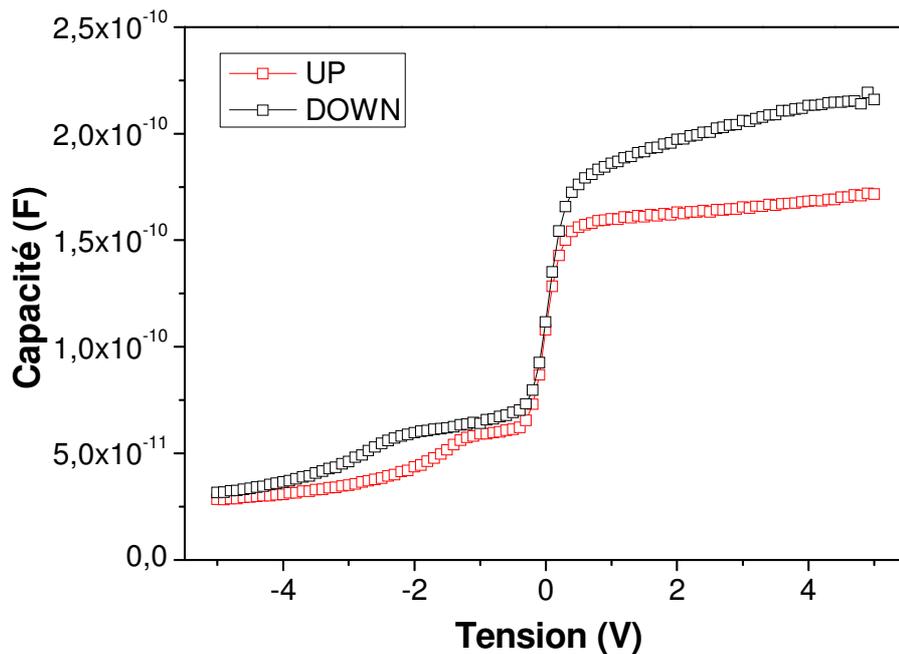


Figure IV-19 : Capacité C(V) d'une structure MOS (Al/TiO₂/Si) à 1MHz.

La courbe C(V) montre typiquement les instabilités observées avec notamment un décalage significatif sur les valeurs de C_{max} lorsque l'on parcourt un cycle (Up \rightarrow Down). La valeur de 5 V correspondant à un champ E de $0,2 \text{ MV.cm}^{-1}$ est proche du champ de claquage. Ainsi, le stress électrique subi par l'échantillon lors de la mesure C(V) crée visiblement des dégradations à caractère irréversible à l'origine de ces écarts enregistrés.

La permittivité relative statique (k) a été déterminée à partir de mesures de la capacité en régime d'accumulation ($V > 0$, courbe Up) et de la formule $C_{\max} = \frac{\epsilon_0 S}{d} . k$.

Ces valeurs de k sont typiquement comprises entre 50 et 65. Ces résultats, proches de ceux obtenus dans la littérature [20, 21], montrent clairement que le dioxyde de titane se comporte comme un matériau high- k avec potentiellement des densités de stockage de charge plus de 10 fois supérieures à celles obtenues avec du dioxyde de silicium, pour une couche de même épaisseur.

Pour l'ensemble des résultats de mesures, les conditions de dépôt retenues pour l'élaboration des couches minces de TiO_2 sont très voisines. A ce stade de l'étude, il n'a pas été possible de mettre en évidence l'impact des variations de paramètres du procédé de pulvérisation magnétron sur les propriétés électriques du TiO_2 en couche mince, du fait d'une dispersion relativement importante des grandeurs électriques mesurées pour un même échantillon.

Finalement, ces matériaux offrent un vrai potentiel pour des applications type condensateurs intégrés. Il reste cependant des efforts conséquents pour atteindre des densités de stockage typiquement de $10 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ avec un courant de fuite limité à $\sim 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ (@5 V), pour être en conformité à un cahier des charges industriel.

5 Synthèse et conclusion

Les caractérisations par ellipsométrie nous ont permis de déterminer les propriétés optiques et épaisseurs des couches minces TiO_2 . Par ailleurs, cette technique apporte un complément d'information intéressant sur la structure et la morphologie des films, que nous avons pu confronter dans certains cas aux caractérisations effectuées à l'aide de techniques dédiées telles que la diffraction de RX, la spectroscopie IR et la microscopie AFM.

Nous avons montré dans ce chapitre que le modèle de dispersion de Tauc Lorentz est bien adapté pour rendre compte des propriétés des couches minces d'oxyde de titane. L'utilisation du modèle morphologique II, qui tient compte de la rugosité de surface, permet un meilleur ajustement des mesures ellipsométriques surtout pour les films épais déposés par PECVD avec des ions faiblement énergétiques.

Les propriétés optiques déterminées avec le modèle II en termes de valeurs d'indice de réfraction et de gap optique des films obtenus par les trois différentes techniques de dépôt sont résumées dans le tableau IV-7. Nous indiquons pour chaque technique, les gammes d'épaisseur, les valeurs de gap optique, ainsi que la plage de variation de l'indice.

Technique	PECVD (300 et 400 W)	Magnétron DC	HPPMS
Epaisseur (nm)	101-415	133-336	101-212
$E_{g \text{ min}}$ (eV)	3,19	3,16	3,19
$E_{g \text{ max}}$ (eV)	3,31	3,30	3,34
$n_{\text{min}}@1,95 \text{ eV}$	1,93	2,40	2,48
$n_{\text{max}}@1,95 \text{ eV}$	2,50	2,60	2,56
$\Delta n@1,95 \text{ eV}$	0,57	0,20	0,08

tableau IV-7 : Synthèse des résultats obtenus.

Les valeurs d'indice de réfraction des films déposés par PVD sont légèrement supérieures à celles des films déposés par PECVD. Ce résultat est vraisemblablement en lien direct avec des variations de densité des films comme cela est illustré sur la figure IV-20 pour différentes techniques de dépôt. Les valeurs d'indice de réfraction des films déposés par la technique PECVD sont supérieures à celles reportées dans la littérature pour des films synthétisés avec cette même technique. Les films déposés par la technique PVD présentent quant à eux des valeurs d'indice de réfraction légèrement en dessous de celles mentionnées dans la littérature.

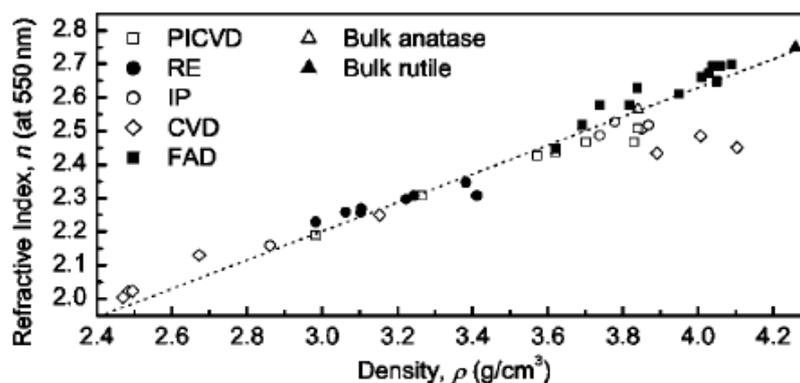


figure IV-20 : Evolution de la valeur d'indice de réfraction de films TiO_2 en fonction de la densité de couches minces déposées par différentes techniques.

Au-delà des propriétés optiques et morphologiques, l'ellipsométrie spectroscopique est sensible aux phases présentes dans nos films. Ainsi nous avons établi que les films à phase rutile dominante présentent des maxima des courbes de dispersion de n et k décalés vers les

faibles énergies. Ces résultats, en bon accord avec ceux de la littérature, sont complètement cohérents avec les caractérisations effectuées par DRX et par spectroscopie FTIR.

La figure IV-21 regroupe ces évolutions spectroscopiques pour nos films ayant des épaisseurs supérieures à 200 nm déposés par PECVD à différentes tensions d'autopolarisation V_{polar} , par pulvérisation réactive magnétron DC à basse (4,5 mTorr) et à haute pression (14 mTorr), ou par pulvérisation magnétron pulsée à haute puissance. Les phases identifiées y sont reportées.

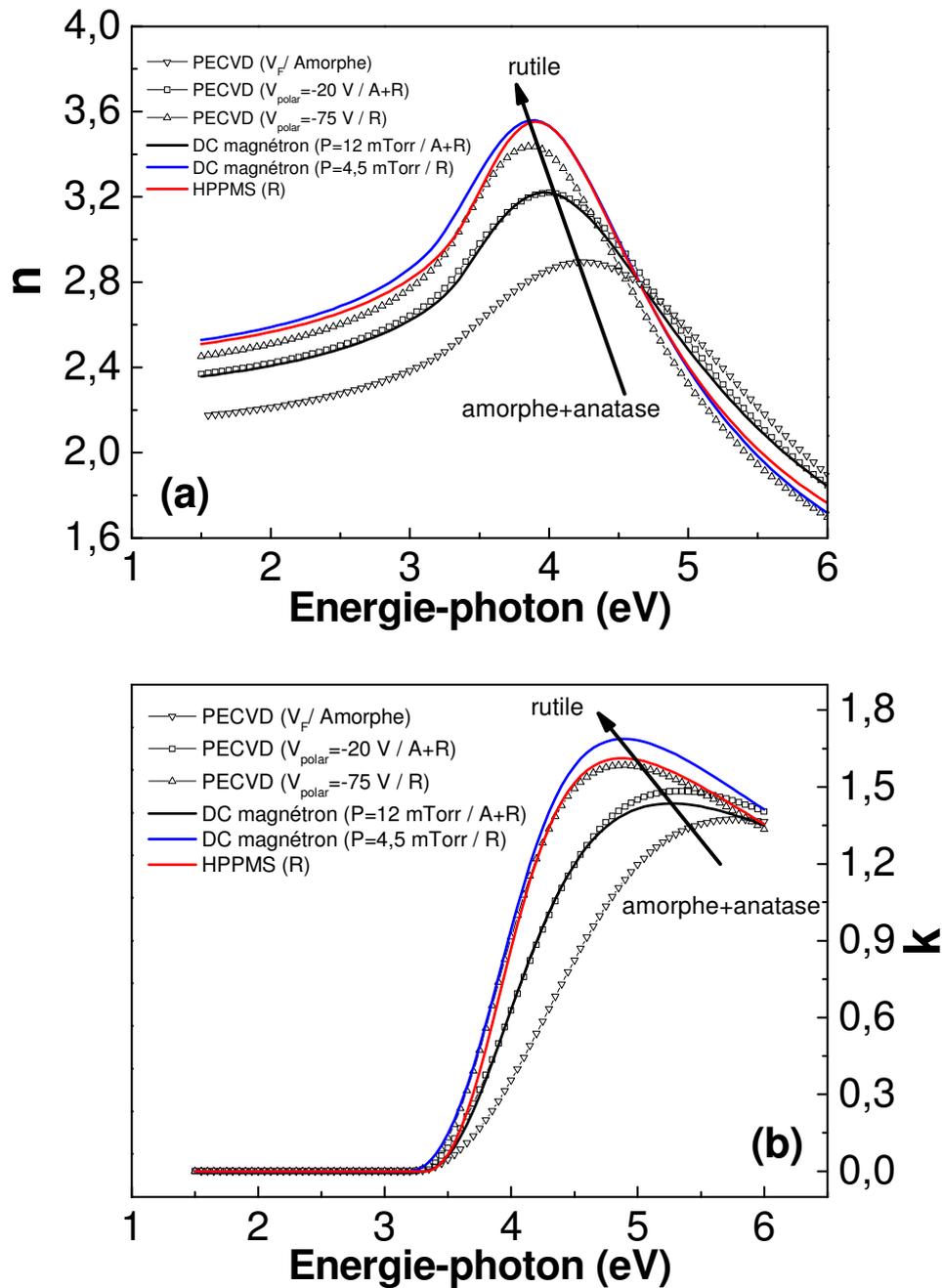


figure IV-21 : Evolutions spectroscopiques de n (a) et de k (b) pour des films déposés par PECVD, par pulvérisation réactive magnétron DC et pulsée à haute puissance.

Les décalages des maxima liés aux structures des films sont remarquables (figure IV-21a et b) surtout dans le cas des films déposés par PECVD. Nous remarquons qu'indépendamment de la technique utilisée, les évolutions des courbes de dispersion sont essentiellement liées aux propriétés structurales.

Enfin, l'utilisation de l'ellipsométrie en configuration in et ex-situ a permis de mettre en évidence la sensibilité des couches d'oxyde de titane déposées par PECVD à la remise à l'air ambiant. Ainsi, les films déposés par PECVD pour une tension d'autopolarisation (V_{polar}) élevée sont moins sensibles à l'air ambiant que les films déposés avec des ions de plus faible énergie. Ces résultats sont cohérents dans la mesure où les couches déposées à plus fortes énergies présentent une compacité plus élevée et une plus faible rugosité de surface.

Références bibliographiques

1. Jellison, G.E., et al., *Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films, 2000. **377-378**: p. 68-73.
2. Jellison, J.G.E. and F.A. Modine, *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*. Applied Physics Letters, 1996. **69**(3): p. 371-373.
3. Forouhi, A.R. and I. Bloomer, *Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics*. Physical Review B, 1986. **34**(10): p. 7018.
4. Duta, A., *TiO₂ thin layers with controlled morphology for ETA (extremely thin absorber) solar cells*. Thin Solid Films, 2006. **511-512**: p. 195-198.
5. Richards, B.S., *Highly Porous Nanocluster TiO₂ Films Deposited Using APCVD in an Excess of Water Vapor*. Journal of Electrochemical Society, 2005. **152**(7): p. F71.
6. Yao, H.C., et al., *Influence of Radio Frequency Bias on the Characteristics of TiO₂ Thin Films Prepared by DC Sputtering*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(10): p. F237.
7. Park, Y.R. and K.J. Kim, *Structural and optical properties of rutile and anatase TiO₂ thin films: Effects of Co doping*. Thin Solid Films, 2005. **484**(1-2): p. 34-38.
8. Rouessac, V., et al., *Characterisation of mesostructured TiO₂ thin layers by ellipsometric porosimetry*. Thin Solid Films, 2006. **495**(1-2): p. 232-236.
9. Vallée, C., A. Goulet, and A. Granier, *Direct observation of water incorporation in PECVD SiO₂ films by UV-Visible ellipsometry*. Thin Solid Films, 1997. **311**(1-2): p. 212-217.
10. Sobczyk-Guzenda, A., et al., *Characterization of thin TiO₂ films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition for optical and photocatalytic applications*. Thin Solid Films, 2009. **517**(18): p. 5409-5414.
11. Szczyrbowski, J., et al., *Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering*. Surface and Coatings Technology, 1999. **112**(1-3): p. 261-266.
12. Tanemura, S., et al., *Optical properties of polycrystalline and epitaxial anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering*. Applied Surface Science, 2003. **212-213**: p. 654-660.
13. Miao, L., et al., *Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering*. Applied Surface Science, 2003. **212-213**: p. 255-263.
14. Sarakinos, K. and et al., *Process characteristics and film properties upon growth of TiO_x films by high power pulsed magnetron sputtering*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(7): p. 2108.
15. Stranak, et al., *Physical properties of homogeneous TiO₂ films prepared by high power impulse magnetron sputtering as a function of crystallographic phase and nanostructure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(10): p. 105204.
16. Sarakinos, K., et al., *Growth of TiO_x films by high power pulsed magnetron sputtering from a compound TiO_{1.8} target*. Rev.Adv.Mater.Sci., 2007(11): p. 44-48.
17. Alami, J., et al., *On the phase formation of titanium oxide films grown by reactive high power pulsed magnetron sputtering*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(11): p. 115204.

18. Konstantinidis, S., J.P. Dauchot, and M. Hecq, *Titanium oxide thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 2006. **515**(3): p. 1182-1186.
19. S. Dueñas, H. Castan, H. Garcia, E. San Andres, M. Toledano-Luque, I. Martil, G. Gonzalez-Diaz, K Kukli, T. Uustare and J. Aarik, *A comparative study of the electrical properties of TiO₂ films grown by high-pressure reactive sputtering and atomic layer deposition*. Semiconductor Science and Technology, 2005. 20, p.1044.
20. Young H. Lee, Kevin K. Chan, and Michael J. Brady, *Plasma enhanced chemical vapor deposition of TiO₂ in microwave-radio frequency hybrid plasma reactor*. J. Vac. Sci. Technol. 1995. A 13, p 596.
21. Stamate, M.D., *Dielectric properties of TiO₂ thin films deposited by a DC magnetron sputtering system*. Thin Solid Films, 2000. **372**(1-2): p. 246-249.

Conclusion générale

Le sujet de cette thèse visait initialement à réaliser des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et de tester leurs performances lorsqu'elles sont assemblées dans des photodispositifs III^{ème} génération. Le contexte nous a amené à réorienter le sujet vers une étude élargie à des couches minces de TiO₂ déposées par des procédés plasmas chimiques (PECVD) ou physiques (pulvérisation magnétron réactive DC ou HPPMS) à basse pression et basse température, pour déterminer des conditions favorables à l'obtention de films aux propriétés structurales, morphologiques et optiques contrôlées, en lien avec des propriétés applicatives.

Dans ce travail, nous avons cherché à optimiser les procédés de dépôt pour élaborer des films aux propriétés variables allant de l'état amorphe au matériau partiellement cristallisé à dominante anatase ou rutile. Nous avons parallèlement exploré les possibilités offertes par ces différentes techniques de dépôt pour modifier la morphologie généralement colonnaire des films déposés, vers des couches plus homogènes à l'échelle microscopique et avec une rugosité réduite.

L'étude de l'état de l'art a montré que les matériaux en couches minces d'oxyde de titane élaborés par voie sol gel, sont exploités principalement pour leurs propriétés photo-induites. En revanche, peu d'études ont été menées sur les procédés plasmas dédiés au dépôt de films TiO₂ pour des applications de type composants optiques, électroniques ou photovoltaïques. La synthèse que nous avons faite de la bibliographie montre le caractère original de nos études utilisant une grande variabilité de conditions de procédés PECVD en plasma ICP de TIPT/O₂ et pulvérisation magnétron réactive d'une cible de titane.

En ce qui concerne le procédé PECVD, les plasmas riches en oxygène ont permis d'obtenir des matériaux de composition proche du dioxyde de titane, qui contiennent cependant des résidus organiques, et dont la structure peut être modulée. Les films élaborés par pulvérisation réactive DC et HPPMS sont cristallisés essentiellement sous forme d'un mélange de phase anatase et rutile en DC et sous forme rutile en HPPMS. Ainsi, selon la technique de dépôt et les conditions expérimentales employées, les films peuvent être amorphes ou cristallisés sous la forme anatase et/ou rutile, toutes aussi intéressantes selon l'application visée.

Une attention particulière a été accordée au volet expérimental à travers l'optimisation des paramètres des réacteurs de dépôt, particulièrement en PECVD, ce qui nous a permis de

corriger les problèmes liés à la reproductibilité des résultats. Nous avons ensuite montré qu'il est possible d'obtenir des matériaux denses et peu colonnaires en augmentant l'énergie du flux ionique. De façon générale, le flux ionique énergétique (produit [flux x énergie]) est un paramètre essentiel pour contrôler la morphologie et la microstructure des couches déposées. Ce paramètre, que nous avons modulé en variant l'énergie des ions en PECVD, permet de synthétiser des matériaux partiellement cristallisés sous forme de variété anatase, rutile ou mixte, dans une matrice amorphe. Globalement, l'augmentation du flux ionique énergétique favorise l'émergence de films plus denses et la formation de rutile.

Dans l'ensemble, les résultats de caractérisations par spectroscopie FTIR, DRX et dans certains cas par microscopie électronique à transmission, sont en très bon accord. Les phases cristallines dominantes sont aussi très bien identifiées sur les courbes de dispersion (indices optiques complexes) des matériaux.

Les propriétés morphologiques des couches minces, mises en évidence par microscopie électronique à balayage sont aussi en très bon accord avec les mesures ellipsométriques. Ainsi, les films déposés en PECVD avec une énergie des ions relativement élevée sont plus denses, moins rugueux et plus homogènes.

Les valeurs d'indice optique obtenues sont au niveau de l'état de l'art et adaptées à la réalisation de guides d'ondes à fort confinement optique. Par ailleurs, la grande variabilité du procédé (PECVD) permet d'envisager la réalisation de couches minces intégrées dans des dispositifs à gradient d'indice à fort confinement optique.

Du point de vue électrique nous avons élaboré par pulvérisation magnétron des matériaux à forte permittivité ($k > 50$) qui ont donc des capacités de stockage de charge plus de 10 fois supérieures aux performances obtenues avec des condensateurs de même géométrie à base de dioxyde de silicium.

En ce qui concerne la mise au point de cellules photovoltaïques de 3^{ème} génération, nous sommes capables de synthétiser des couches minces (~20 nm) denses sur substrat d'oxyde transparent conducteur (TCO) utilisables pour la collecte des électrons. Par ailleurs, les couches colonnaires pourraient être optimisées pour augmenter le taux de porosité et servir de matrice au gel photosensible.

Cependant, dans l'état actuel de nos recherches, les couches minces de TiO_2 que nous avons obtenues demandent à être optimisées pour satisfaire aux exigences du cahier des

charges des applications optiques et électriques visées. Dans les deux cas, les performances sont a priori principalement limitées par la morphologie colonnaire des matériaux déposés. Cet organisation de la matière constitue en effet un frein à la réalisation de structures optiques guidantes ou passives performantes, ou condensateurs à haute densité de stockage présentant aussi de bonnes qualités d'isolation électrique.

Pour la suite de cette étude plusieurs pistes pourront être explorées pour continuer le travail d'optimisation des procédés plasma pour la synthèse de matériaux à base de dioxyde de titane intégrables dans des composants optiques, photovoltaïques ou électriques.

Ainsi en PECVD (régime ICP), l'utilisation d'ions plus énergétiques ($100 \text{ eV} < |E_{\text{ions}}| < 250 \text{ eV}$) favorise a priori la croissance de matériaux plus denses et homogènes.

Une deuxième voie accessible pour aller dans ce sens concerne les films de TiO_2 mélangés avec du SiO_2 . Ces matériaux, plus homogènes et moins rugueux d'après les premiers résultats de la littérature, sont des composés qui devraient limiter les pertes optiques d'une part et augmenter les performances d'isolation électrique d'autre part. Un compromis est cependant à déterminer pour maintenir des indices optiques et une constante diélectrique suffisamment élevés, caractéristiques du dioxyde de titane.

En ce qui concerne le procédé HPPMS qui offre un haut degré d'ionisation, il paraît intéressant de contrôler le flux énergétique afin d'obtenir des films mieux cristallisés sous forme anatase et/ou rutile, denses et homogènes mieux adaptés pour les applications photovoltaïques.

Etude des propriétés de couches minces d'oxyde de titane déposées par procédés plasmas (PECVD, pulvérisation magnétron réactive DC et HPPMS)

Cette thèse est dédiée à l'étude de couches minces de TiO_2 déposées par des procédés plasmas à basse pression et basse température. Hormis, leurs propriétés semi-conductrices intéressantes pour leur utilisation en tant que collecteur d'électrons, le dioxyde de titane possède un indice de réfraction et une constante diélectrique élevés, qui le rendent attractif pour des dispositifs électriques ou d'optique intégrée. Les propriétés des couches minces de TiO_2 dépendent fortement du procédé de dépôt utilisé. Dans le cadre de cette thèse, trois procédés plasma sont étudiés et comparés. La structure et la composition des couches minces déposées sont étudiées par DRX, XPS, EDX, leur morphologie par MEB et leurs propriétés optiques par ellipsométrie. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) en mélange O_2/TIPT (Tetra Isopropoxyde de Titane) riche en oxygène à basse température ($T < 160^\circ\text{C}$) conduit à des films organiques, dont la structure, la morphologie et l'indice de réfraction peuvent être contrôlés par la tension de polarisation appliquée au substrat ; les films sont amorphes ou partiellement cristallisés dans la phase anatase et/ou rutile selon l'énergie des ions. Les films de TiO_2 obtenus par pulvérisation magnétron DC d'une cible de titane en mélange Ar/O_2 , sont de meilleure qualité cristalline et présentent le plus souvent un mélange de phases anatase et rutile. Enfin, le procédé HPPMS (High Power Pulsed Magnetron Sputtering) permet d'obtenir uniquement des films de structure rutile. Les structures et propriétés optiques des films déposés par ces trois procédés sont comparées et il apparaît que le procédé optimum dépend de l'application visée.

Mots-clés : PECVD, pulvérisation magnétron DC, HPPMS, OES, couches minces, dioxyde de titane, ellipsométrie, structure, physico-chimie

Study of titanium oxide thin films properties deposited by Plasmas processes (PECVD, DC magnetron sputtering and HPPMS)

This work concerns the study of titanium dioxide thin films deposited at low pressure and low temperature by plasmas processes. In addition to the interesting semiconducting properties for electron transport in solar cells, titanium dioxide is characterized by high refractive index and dielectric constant, which is attractive for electrical devices and integrated optics. The properties of titanium dioxide thin films are strongly dependent on the kind of process. Thus, we've studied and compared three different plasmas processes. The structural and chemical properties are studied by XRD, XPS and EDX whereas SEM is used for morphological properties. Ellipsometric measurements were performed in order to evaluate the optical properties. The PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) way from O_2/TTIP (Titanium Tetra Isopropoxide) mixture at low temperature ($T < 160^\circ\text{C}$) results in low carbon content films, with controllable structure, morphology and refractive index by tuning the bias voltage applied to the substrate ; the films are amorphous or weakly crystallized in anatase and/or rutile depending on ions energy. The films obtained by DC magnetron sputtering of titanium target in Ar/O_2 are better crystallized and often present an anatase/rutile mixture. At last, we've obtained only rutile films with High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HPPMS). The structural and optical properties of films obtained by the different plasmas processes are compared, the optimal choice must take into account the kind of application.

Key-words : PECVD, DC magnetron sputtering, HPPMS, OES, thin films, titanium dioxide, ellipsometry, structure, physical chemistry