

# Thèse de Doctorat

Stéphane ELISABETH

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université de Nantes  
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

**École doctorale :** *Molécules, matières et matériaux en Pays de la Loire*

**Discipline :** Sciences et matériaux

**Spécialité :** *Plasmas et couches minces*

**Unité de recherche :** *Institut des matériaux Jean Rouxel – IMN, Nantes*

**Soutenu le** 08 Décembre 2015

## Elaboration de couches minces diélectriques d'oxydes de titane et de silicium à forte permittivité et indice optique par procédé plasma PECVD basse pression

### JURY

Rapporteurs :	<b>Angélique BOUSQUET</b> , Maître de conférence, ICCF, Université de Clermont-Ferrand <b>Luc STAFFORD</b> , Professeur, Université de Montréal
Examineurs :	<b>Maryline GUILLOUX-VIRY</b> , Professeur, ISCR, Université de Rennes <b>Philippe SUPLOT</b> , Professeur, IEMN, Université de Lille <b>Antoine GOULLET</b> , Professeur, IMN, Université de Nantes
Invité(s) :	<b>Mireille RICHARD-PLOUET</b> , Chargé de recherche CNRS, IMN, Université de Nantes
Directeur de Thèse :	<b>Agnès GRANIER</b> , Directeur de recherche CNRS, IMN, Université de Nantes
Co-encadrant de Thèse :	<b>Michèle CARETTE</b> , Maître de conférence, IMN, Université de Nantes



# Remerciements

Ces travaux ont été réalisés à l'Institut des Matériaux Jean-Rouxel de Nantes au sein de l'équipe Plasmas et Couches minces. Je remercie donc M. Guy OUVRARD et M. TESSIER Pierre-Yves de m'y avoir accueilli. Au travers de ces quelques lignes, je voudrais remercier tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse et à l'élaboration de ce mémoire de thèse, tant d'un point de vue humain que d'un point de vue scientifique.

Je tiens à remercier Mme BOUSQUET Angélique et M. STAFFORD Luc d'avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Merci à Mme RICHARD-PLOUET Mireille d'avoir manifesté son intérêt pour ces travaux. Merci également à Mme GUILLOUX-VIRY Maryline, M. SUPIOT Philippe d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je souhaite tout particulièrement adresser mes remerciements à M. GOULLET Antoine qui a suivi l'avancée de cette thèse, mais aussi et surtout, pour sa présence et ses conseils qui ont toujours été très précieux. Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à mes encadrants de thèse à savoir Mme. GRANIER Agnès (directrice de thèse) et Mme CARETTE Michèle (co-encadrante de thèse) pour m'avoir accordé leur confiance pour mener à bien cette étude et pour m'avoir épaulé tout au long de ces trois années. Ils ont su se rendre disponible et être à l'écoute lors de cette thèse.

Je remercie l'ensemble des collaborateurs au niveau national et international qui ont pris part à ce projet. Je tiens notamment à remercier M. LHERMITTE Hervé pour la réalisation des composants de test, M. BULOUE Simon pour l'évaluation des propriétés photocatalytique et enfin Mme ZAJICKOVA Lenka pour les analyses RBS.

Je remercie également l'ensemble des collaborateurs de l'IMN de Nantes. Je tiens notamment à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé d'un point de vue technique à un moment ou à un autre de cette thèse : Jonathan HAMON et Vincent FERNANDEZ pour l'XPS ; Yann BORJON-PIRON pour le MEB ; Nicole LANGLOIS pour le profilomètre et Nicolas GAUTIER pour les analyses MET. Je souhaite aussi remercier Franck PETITGAS pour son aide précieuse sur le réacteur hélicon.

Je tiens à exprimer ma gratitude à toutes les personnes du laboratoire que j'ai côtoyées pendant ces quelques années pour leur accueil sympathique et leur aide dans de nombreux domaines. Un merci également à Isabelle BERTHAUD, Mauricette CHABOT, Catherine ROCHAS, Didou HULBERT pour leur aide sur le plan administratif.

Je tiens aussi à remercier mes collègues du bureau RC14 et du département PCM avec qui j'ai passé d'agréables moments : Arnaud, Adrien, Axel, Julien C., Julien K., Madec, Nicolas, Romain, Sabine, Jérémy, Solène, Pascaline, Laëtitia, ... Je souhaite à chacun et chacune d'entre vous de réussir dans sa vie professionnelle et personnelle.

Mes pensées vont également vers ma famille, et plus particulièrement, mes parents et ma sœur, parce que malgré les kilomètres ils ne sont jamais bien loin.

Mes derniers mots seront pour ma petite famille, ma compagne et mon petit qui font ma joie de vivre. Je vous remercie d'être là pour moi. En cette dernière année de thèse, votre soutien et vos encouragements m'ont permis de me dépasser et d'arriver à cet aboutissement.

A ceux que j'ai oublié...



# TABLE DES MATIERES

<b>TABLE DES ACRONYMES</b>	<b>V</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I – CARACTERISTIQUES ET INTERET DES OXYDES DE TITANE : <math>TiO_2</math> ET <math>Ti_xSi_{1-x}O_2</math></b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>9</b>
<b>1. LE DIOXYDE DE TITANE</b>	<b>9</b>
1.1. STRUCTURE DES COUCHES MINCES DE $TiO_2$	9
1.2. DOMAINES D'APPLICATION DU $TiO_2$	10
1.2.1. Propriétés de $TiO_2$ en couches minces	10
1.2.2. Revêtement anti-corrosion	11
1.2.3. Photocatalyse	12
1.2.4. Mémoire résistive	13
1.2.5. Condensateurs	15
1.2.6. Optique intégrée	17
1.3. BILAN	19
<b>2. OXYDES MIXTES DE TITANE ET DE SILICIUM EN COUCHES MINCES</b>	<b>19</b>
2.1. CARACTERISTIQUES DES OXYDES A BASE DE TITANE ET DE SILICIUM	20
2.1.1. Elaboration des films d'oxyde mixte de titane et de silicium	20
2.1.1. Morphologie, structure et composition des films d'oxyde mixte	22
2.1.2. Bilan	27
2.2. PROPRIETES DES OXYDES MIXTES TITANE/SILICIUM	28
2.2.1. Propriétés photocatalytiques	28
2.2.2. Propriétés optiques	29
<b>3. CONCLUSION</b>	<b>31</b>
<b>CHAPITRE II – DISPOSITIFS DE DEPOT ET MOYENS DE CARACTERISATION</b>	<b>33</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>35</b>
<b>1. DESCRIPTION DU REACTEUR ET DU PROCEDE DE DEPOT</b>	<b>35</b>
1.1. LE REACTEUR HELICON	35
1.1.1. Source Plasma	36
1.1.2. Chambre de diffusion	37
1.1.3. Injection des précurseurs organométalliques	37
1.1.4. Caractéristiques du plasma d'oxygène	38
1.2. EVOLUTION DU REACTEUR	40
1.2.1. Dépôt en puissance pulsée	40
1.2.2. Dépôt par injection cyclique des précurseurs	42
<b>2. MOYENS DE CARACTERISATION « IN SITU »</b>	<b>44</b>
2.1. SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'EMISSION	44
2.1.1. Principe général	44

2.1.2.	Principe de l'actinométrie	46
2.1.3.	Mesure de O en plasma d'oxygène et de mélange O <sub>2</sub> /TiPT/HMDSO fortement dilué	48
2.1.4.	Mesure de O en plasma pulsée par spectroscopie d'émission optique résolue en temps	49
2.1.5.	Conclusion sur les mesures de spectroscopie d'émission optique	52
2.2.	ELLIPSOMETRIE	53
2.2.1.	Principe général	53
2.2.2.	Dispositif expérimental	54
2.2.3.	Mode d'acquisition et analyse associée	55
<b>3.</b>	<b>TECHNIQUES ET MOYENS DE CARACTERISATION « EX SITU »</b>	<b>59</b>
3.1.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	59
3.1.1.	Microscopie électronique à balayage	59
3.1.2.	Microscopie électronique en transmission	62
3.2.	DIFFRACTION DES RAYONS X	64
3.3.	SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X	66
3.4.	SPECTROSCOPIES VIBRATIONNELLES	70
3.4.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	70
3.4.2.	Spectroscopie Raman	72
3.4.3.	Spectroscopie UV-Visible	74
3.5.	MESURE DE DENSITE PAR GRAVIMETRIE	76
3.6.	CARACTERISATION ELECTRIQUE	77

---

### **CHAPITRE III – FILMS D'OXYDE MIXTE DE TITANE ET DE SILICIUM, DEPOT EN CONTINU** **81**

<b>INTRODUCTION</b>	<b>83</b>	
<b>1. RAPPEL SUR LES ETUDES ANTERIEURES SUR LES COUCHES MINCES DE SiO<sub>2</sub> ET TiO<sub>2</sub> DEPOSEES PAR PECVD EN PLASMA RF ICP</b>	<b>83</b>	
1.1.	DEPOT EN PLASMA PULSE DE O <sub>2</sub> /HMDSO	83
1.2.	INFLUENCE DE L'ENERGIE DES IONS EN PLASMA CONTINU DE O <sub>2</sub> /TiPT	85
<b>2. ANALYSE DES PLASMAS DE O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO</b>	<b>87</b>	
2.1.	SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE	88
2.1.1.	Influence de la nature de la paroi sur la cinétique de O en plasma d'oxygène	88
2.1.2.	Etude de la cinétique des atomes d'oxygène et d'hydrogène en plasma de dépôt	93
2.1.3.	Suivi temporel du taux d'atomes d'hydrogène et d'oxygène en changeant de parois	96
2.2.	BILAN	96
<b>3. DEPOTS D'OXYDES MIXTES DE TITANE ET DE SILICIUM</b>	<b>98</b>	
3.1.	CONDITIONS DE DEPOT	98
3.2.	MICROSTRUCTURE ET CINETIQUE DE DEPOT	100
3.2.1.	Morphologie	100
3.2.2.	Etude MET du TiO <sub>2</sub> et des oxydes mixtes	101
3.2.3.	Cinétique de dépôt et densité	107
3.3.	ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES COUCHES D'OXYDES	110
3.3.1.	Etude de la composition	110
3.3.2.	Détermination des liaisons interatomiques	115
3.4.	PROPRIETES OPTIQUES	125
3.4.1.	Détermination de l'indice optique par ellipsométrie	125
3.4.2.	Mesure du gap optique par spectroscopie UV-visible	128
3.5.	ETUDE DES BANDES ENERGETIQUES	130

# Table des Matières

---

3.6. BILAN	132
<b>4. CONCLUSION</b>	<b>133</b>

---

## **CHAPITRE IV – ETUDE DES DEPOTS EN PUISSANCE PULSEE**

---

<b>INTRODUCTION</b>	<b>137</b>
<b>1. ETUDE DES FILMS DE <math>TiO_2</math> DEPOSES EN PUISSANCE PULSEE</b>	<b>137</b>
1.1. CONDITIONS DE DEPOT	138
1.2. ANALYSE DE LA STRUCTURE DES FILMS ET DE LA VITESSE DE DEPOT	138
1.2.1. Morphologie	138
1.2.2. Cinétique de dépôt	140
1.2.3. Cristallisation des films obtenus en puissance pulsée	141
1.3. ANALYSE PHYSICO CHIMIQUE DES FILMS	144
1.4. ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES PAR ELLIPSOMETRIE	146
<b>2. ETUDE DES DEPOTS D'OXYDE MIXTE EN PUISSANCE PULSEE</b>	<b>147</b>
2.1. EFFET DU RAPPORT CYCLIQUE SUR LA MORPHOLOGIE ET LA VITESSE DE DEPOT DES OXYDES MIXTES	148
2.2. ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES COUCHES D'OXYDES	151
2.3. ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES ET ENERGETIQUE	154
<b>3. CONCLUSION</b>	<b>156</b>

---

## **CHAPITRE V – CARACTERISATION DES FILMS SYNTHETISES EN INJECTION PULSEE**

---

<b>INTRODUCTION</b>	<b>159</b>
<b>1. ETUDE DES DEPOTS DE <math>TiO_2</math> EFFECTUES EN INJECTION PULSEE</b>	<b>159</b>
1.1. CONDITIONS DE DEPOT	159
1.2. ANALYSE DU PLASMA PAR OES – SUIVI DE RAIES	161
1.3. ANALYSE DE LA STRUCTURE DES FILMS ET DE LA VITESSE DE DEPOT	163
1.3.1. Morphologie	163
1.3.2. Cinétique de dépôt	164
1.4. ANALYSE PHYSICOCHIMIQUE DES FILMS	167
1.4.1. Etude de la cristallisation des couches minces	167
1.4.2. Etude de la composition	169
1.5. ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DES FILMS DE $TiO_2$	170
1.6. BILAN	172
<b>2. EMPILEMENTS NANOMETRIQUES <math>TiSiO/TiO_2</math> DEPOSES PAR INJECTION PULSEE</b>	<b>172</b>
2.1. CONDITIONS DE DEPOT	173
2.2. ANALYSE DU PLASMA PAR OES – SUIVI DES INTENSITES D'EMISSION DE DIFFERENTES ESPECES	174
2.3. ANALYSE DE LA STRUCTURE DES FILMS ET CINETIQUE DE DEPOT	176
2.3.1. Cinétique de dépôt des couches d'oxydes	176
2.3.2. Morphologie – MEB	178
2.4. EVALUATION DE LA CRISTALLINITE DES FILMS	179
2.4.1. Spectroscopie infrarouge	179
2.4.2. Morphologie – MET	180
2.5. PROPRIETE PHYSICOCHIMIQUE DES COUCHES	182
2.6. DETERMINATION DES PROPRIETES OPTIQUES	184
2.7. BILAN	187

<b>3. CONCLUSION</b>	<b>188</b>
<hr/>	
<b>CHAPITRE VI – PROPRIETES APPLICATIVES DES COUCHES MINCES D’OXYDES</b>	<b>189</b>
<hr/>	
<b>INTRODUCTION</b>	<b>191</b>
<b>1. PROPRIETES ELECTRIQUES DES COUCHES MINCES D’OXYDE DE TITANE ET DE SILICIUM</b>	<b>191</b>
1.1. CONDITIONS DE PREPARATION	191
1.2. MESURES SUR STRUCTURES MIS	192
1.2.1. Propriétés électriques du TiO <sub>2</sub> déposé par PECVD	192
1.2.2. Influence de la structuration par empilement – cas de couche SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	193
1.2.3. Détermination des propriétés électriques des couches mixtes Ti <sub>x</sub> Si <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	197
1.2.4. Propriétés électriques des couches d’oxyde mixte déposées par puissance pulsée	203
1.3. CONCLUSION SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DES FILMS D’OXYDES	206
<b>2. CONFORMITE DES DEPOTS SUR SUBSTRAT MICROSTRUCTURE</b>	<b>206</b>
2.1. EVALUATION DE LA CONFORMITE PAR OBSERVATION DE LA MORPHOLOGIE	207
2.1.1. Dépôt d’empilement SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	207
2.1.2. Dépôt d’oxydes mixtes Ti <sub>x</sub> Si <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	208
2.1.3. Dépôt d’oxydes mixtes par puissance pulsée	209
2.2. CONCLUSION SUR L’UNIFORMITE DES DEPOTS SUR STRUCTURE NON PLANAIRE	211
<b>3. PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES</b>	<b>211</b>
3.1. CONDITIONS DE MESURE	211
3.2. DETERMINATION DES PERFORMANCES PHOTOCATALYTIQUES DES COUCHES MINCES DE TiO <sub>2</sub>	212
3.3. CONCLUSION SUR LES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES	213
<b>4. CONCLUSION</b>	<b>213</b>
<hr/>	
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>215</b>
<hr/>	
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>221</b>
<hr/>	
<b>ANNEXES</b>	<b>233</b>
<hr/>	
<b>ANNEXE 1 : FABRICATION DES STRUCTURES MIS</b>	<b>235</b>
<hr/>	
<b>ANNEXE 2 : FABRICATION DES SUBSTRATS DE SILICIUM MACROPOREUX</b>	<b>237</b>
<hr/>	

# Table des acronymes



## Table des acronymes

---

<b>AFM :</b>	Atomic Force Microscopy (Microscopie à force atomique).
<b>ALD :</b>	Atomic Layer Deposition (Dépôt de couches atomiques).
<b>C(V) :</b>	Courbe de Capacité en fonction de la Tension.
<b>CVD :</b>	Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur).
<b>CW :</b>	Continuous Wave (Mode continu).
<b>DC :</b>	Duty Cycle (Rapport cyclique).
<b>DRX :</b>	Diffraction des rayons X.
<b>EDX :</b>	Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy (Spectroscopie de dispersion en énergie de rayons X).
<b>Eg :</b>	Gap Optique (Largeur de Bande interdite).
<b>eV :</b>	électron-volt.
<b>FTIR :</b>	Fourier Transform InfraRed Spectroscopy (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier).
<b>HMDSO :</b>	Hexaméthylidisiloxane.
<b>I(V) :</b>	Courbe de courant en fonction de la tension.
<b>MEB :</b>	Microscopie électronique à balayage.
<b>MET :</b>	Microscopie électronique en transmission.
<b>MIM :</b>	Métal Isolant métal.
<b>MIS/MOS :</b>	Métal Isolant Semi-conducteur/Métal Oxyde Semi-conducteur.
<b>mTorr :</b>	Unité de pression (1 mTorr=0,13 Pa).
<b>n :</b>	Indice de réfraction.
<b>OES :</b>	Optical Emission Spectroscopy (Spectroscopie d'émission optique).
<b>PECVD :</b>	Plasma Enhanced Chemical vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma).
<b>PEALD :</b>	Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition (Dépôt de couches atomiques assisté par plasma).
<b>PET :</b>	Polytéréphtalate d'éthylène.
<b>PVD :</b>	Physical Vapor Deposition (Dépôt physique en phase vapeur).
<b>RBS :</b>	Rutherford Backscattering Spectroscopy (Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford).
<b>RF :</b>	Radio-Fréquence.
<b>sccm :</b>	Standard Cubic Centimeter per Minute, unite de débit de gaz.
<b>SiO<sub>2</sub> :</b>	Dioxyde de silicium.
<b>TROES :</b>	Time Resolved Optical Emission Spectroscopy (Spectroscopie d'émission optique résolue en temps).
<b>TiPT :</b>	Tétrahydropropoxyde de Titane.
<b>TiO<sub>2</sub> :</b>	Dioxyde de titane.
<b>u.a. :</b>	Unité arbitraire.
<b>WDS :</b>	Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy (Spectroscopie de dispersion en longueur d'onde de rayons X).
<b>XPS :</b>	X Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie des photoélectrons X).



# Introduction Générale



L'intégration plus poussée de l'électronique est devenue une constante incontournable et impose de relever régulièrement de nouveaux défis et de trouver de nouvelles solutions/architectures pour repousser les limites physiques et le terrible *red wall*. En effet, depuis plusieurs décennies, l'industrie microélectronique a diminué la taille des transistors en suivant, et même en dépassant les prédictions de la loi de développement « de Moore ». L'intégration des systèmes, principalement orientée vers les composants actifs (transistors...), se tourne désormais vers les composants passifs dans le but de développer des systèmes sur puces de grande complexité et compacité. En effet, les technologies permettant de pallier à la perte d'espace inhérente à la conception de la majorité des cartes électroniques intégrant des composants passifs et actifs, n'ont que peu évolué. Les efforts de l'industrie microélectronique ont essentiellement porté sur l'amélioration du « Front End of Line » avec l'intégration des transistors. Le défi aujourd'hui est d'améliorer le « Back End of Line » où se situent les liaisons inter systèmes. Ces liaisons utilisent des structures capacitives de type MIM (Métal-Isolant-Métal). Mais l'augmentation de la densité d'intégration des capacités se heurte rapidement, en technologie classique, à des limites physiques (courant tunnel, ...). Ainsi, existe-t-il un réel besoin de matériaux nouveaux capables de dépasser les limites des matériaux actuellement utilisés, c'est-à-dire des matériaux associant de bonnes propriétés d'isolation électrique à une forte permittivité et une bonne stabilité en tension.

L'oxyde qui a longtemps été le plus utilisé en technologie CMOS, tant au niveau du *Front-end* (composants actifs) qu'au niveau du *Back-end* (couches d'interconnexion et composants passifs), est bien entendu la silice ( $\text{SiO}_2$ ), oxyde historique de la filière, de très bonne qualité diélectrique et dont les procédés de dépôt sont bien maîtrisés. Cependant, il a aujourd'hui atteint ses limites dans la course vers la très forte densité d'intégration et de nouveaux matériaux sont maintenant à l'étude.

En parallèle, pour gagner en rapidité et contourner ces limites physiques, diverses fonctions de traitement du signal sont désormais transférées vers des technologies en optique intégrée avec le développement de nouvelles structures intégrées actives ou passives (capteurs, mémoires, systèmes opto-electromécaniques (MOEMS, ...)). La brique élémentaire de cette photonique est le guide d'onde dont le principe général est de guider la lumière à différentes échelles spatiales jusqu'à des niveaux d'intégration submicronique. Actuellement, plusieurs familles de matériaux allant des diélectriques aux semi-conducteurs sont employées pour la mise en forme de ces composants.

L'amélioration de performances passe donc par un contrôle fin des propriétés des matériaux, qui n'est permis que par la compréhension et la maîtrise du procédé de dépôt utilisé et des liens unissant les propriétés applicatives du matériau à ses caractéristiques structurales, chimiques et cristallographiques.

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un excellent candidat pour la fabrication de capacités de précision et de guides optiques intégrés. Sa constante diélectrique élevée, son haut indice optique (2,0 à 2,5 à 633 nm) et sa bonne transparence, du visible au proche infrarouge, en font un matériau adapté à la conception de composants passifs intégrés. Cependant, les propriétés optiques, électriques et structurales des couches minces de  $\text{TiO}_2$  sont fortement dépendantes de la méthode de dépôt. Les films d'oxyde de titane peuvent être déposés par voie chimique en solution (sol-gel), ou par voie sèche comme le dépôt physique en phase vapeur (évaporation, pulvérisation magnétron...) ou le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Parmi toutes ces techniques, la méthode PECVD offre une large gamme de paramètres (puissance RF, composition du plasma, énergie des ions, flux ionique) pour contrôler de façon précise les caractéristiques des films déposés (indice de réfraction, permittivité, coefficient d'extinction, épaisseur, contraintes). De façon générale, la technique PECVD permet le plus souvent d'obtenir des dépôts conformes et de réduire fortement la température de dépôt. Elle permet le développement des composants optoélectroniques sur divers substrats. La PECVD est une technique compatible avec la filière CMOS et permet de développer des fonctions avancées en optique et en électrique sur une seule puce.

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut des matériaux Jean-Rouxel à Nantes (IMN-UMR 6502) au sein de l'équipe Plasmas et Couches Minces (PCM). Il porte sur le dépôt par procédé plasma radiofréquence basse pression à basse température et la caractérisation de couches minces d'oxyde de titane et d'oxydes mixtes de titane et de silicium  $Ti_xSi_{1-x}O_2$ . Les couches minces sont synthétisées à partir d'isopropoxyde de titane (TiPT) et d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) très fortement dilués dans l'oxygène. Ces précurseurs organométalliques offrent l'avantage d'être assez simples d'utilisation et plus respectueux de l'environnement que les précurseurs chlorés notamment.

Ce procédé PECVD a été développé dans le but de synthétiser des matériaux oxydes à grand gap aux propriétés optiques, électriques et photocatalytiques modulables et optimisées pour les applications visées : capacité de précision à grande densité de stockage, guide optique à haute densité d'intégration et revêtement autonettoyant.

Ce travail de thèse a trois objectifs principaux :

- Mettre au point et caractériser une gamme complète de couches minces d'oxydes mixtes de titane et de silicium.
- Développer de nouvelles méthodes de dépôt à basse température de couches minces à base d'oxyde de titane et contrôler la croissance de multicouches nanométriques de différents oxydes mixtes  $Ti_xSi_{1-x}O_2$ .
- Evaluer les performances applicatives des couches diélectriques réalisées

Ce manuscrit est composé d'un premier chapitre consacré à l'état de l'art sur le dépôt des couches minces de  $TiO_2$  et d'oxyde mixte de silicium et de titane, d'un deuxième chapitre focalisé sur les principales méthodes de caractérisation utilisées pour ce travail et de quatre chapitres présentant les résultats d'études des couches minces déposées en continu, en puissance pulsée, en injection pulsée des précurseurs organométalliques et de leurs propriétés applicatives. Le premier chapitre de résultats s'intéresse aux films déposés en mode continu et à leur plasma de dépôt. Les deux chapitres suivants présentent la structure et les propriétés optiques des matériaux déposés en mode puissance pulsée et injection pulsée des précurseurs. Enfin, les propriétés applicatives des couches minces d'oxyde mixte de titane et de silicium, tant d'un point de vue électrique que pour la photocatalyse, sont présentées dans le dernier chapitre.

Le premier chapitre s'articule autour des points suivants : l'intérêt des couches minces d'oxyde de titane pour des applications dans les domaines de la photocatalyse, l'électronique et l'optique, l'état des connaissances sur le dépôt de couches minces d'oxydes mixtes à base de titane et de silicium et les propriétés applicatives.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales. Le réacteur PECVD radiofréquence basse pression utilisé pour la synthèse de couches minces d'oxyde mixte de titane et

## Introduction générale

---

de silicium est décrit. Les nouveaux modes de dépôt introduits dans cette thèse, *puissance pulsée* et *injection pulsée* des précurseurs, sont également présentés et les dispositifs permettant leur mise en pratique sont détaillés. Dans un second temps, les méthodes de caractérisation employées au cours de ce travail sont présentées, en commençant par les moyens de caractérisation « *in situ* » : analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique et détermination des propriétés optiques des couches minces par ellipsométrie. Les techniques de caractérisation « *ex situ* » des couches minces sont ensuite évoquées : (i) caractérisation structurale par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET) et diffraction des rayons X (DRX), (ii) caractérisations physico-chimiques par spectroscopie de photoélectrons (XPS), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectrométrie Raman et transmission optique, (iii) étude des propriétés électriques par mesures capacité-tension moyenne fréquence et courant-tension.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude des couches minces d'oxydes mixtes à base de titane et de silicium déposées en continu. Après un rappel des résultats précédents obtenus dans l'équipe PCM sur les dépôts de SiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub>, ce chapitre présente la caractérisation des plasmas de dépôt O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO. La mesure d'émission optique permet de déterminer le comportement du plasma de dépôt en présence ou non de précurseurs. En particulier, une étude originale de la cinétique des atomes d'oxygène et de la détermination de leur probabilité de perte sur des oxydes de différentes natures par spectroscopie optique d'émission résolue en temps est réalisée. La dernière partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation des dépôts d'oxyde mixte TiSiO déposés par ces plasmas de mélange, en étudiant bien entendu l'effet de la teneur en titane de ces couches minces sur la morphologie et la cristallisation et la composition. Nous nous sommes en outre particulièrement intéressés à la répartition des liaisons interatomiques au sein de ces oxydes, notamment par une décomposition fine des spectres XPS. Les propriétés optiques de ces films, dont l'indice de réfraction à 633 nm et le gap optique devraient être respectivement compris entre 1,4 et 9 eV (SiO<sub>2</sub>) et, 2,2 et 3,4 eV (TiO<sub>2</sub>), sont enfin présentées.

Le quatrième chapitre concerne l'élaboration de couches minces de TiO<sub>2</sub> et Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> par plasma en mode *puissance pulsée*. Il est dédié à l'étude de l'influence du rapport cyclique (de 100 à 25 %) à fréquence constante (1 kHz) sur la cinétique de dépôt, la morphologie et les propriétés physicochimiques et optiques de couches minces de TiO<sub>2</sub> et TiSiO. Pour les oxydes mixtes, cette étude porte sur des oxydes obtenus dans deux conditions de mélange O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO qui, en continu, permettent le dépôt de couches minces Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> avec x=0,33 et 0,53.

Le cinquième chapitre présente les premiers résultats relatifs à l'utilisation du mode d'injection pulsée des précurseurs, qui offre des degrés de liberté supplémentaires et permet notamment d'élaborer des empilements de couches d'oxydes d'épaisseur nanométrique, appelés *nanoempilement*. Dans une première partie, l'effet de l'ajout d'un plasma d'oxygène entre deux plasmas de dépôt d'oxyde de titane est étudié. Les bénéfices de cette technique par rapport au dépôt de TiO<sub>2</sub> en mode continu y sont discutés. Dans une deuxième partie, le mode d'injection pulsée des précurseurs est utilisé pour la mise en forme de nanoempilements, dont les propriétés structurales, physicochimiques et optiques sont déterminées.

Le sixième et dernier chapitre est focalisé sur les propriétés électriques des films de TiSiO et sur les propriétés photocatalytiques du TiO<sub>2</sub> obtenu par puissance pulsée. Les propriétés électriques ont été étudiées sur des dispositifs élémentaires MIS par des mesures  $I(V)$  et  $C(V)$ . Dans une première partie, les performances diélectriques sont évaluées pour des compositions variables en titane par rapport au silicium dans le cas des oxydes mixtes. L'objectif est de dégager la composition d'oxyde mixte donnant le meilleur compromis entre permittivité élevée et courant de fuite bas. Nous

comparons les performances électriques selon la structure du diélectrique déposé et traitons de l'influence du dépôt en puissance pulsée pour certaines compositions d'oxyde mixte. Afin d'augmenter encore la densité d'intégration des capacités, l'intégration des couches diélectriques en structure 3D a été abordée avec une première étude de la conformité des dépôts sur silicium macroporeux. Pour terminer, une étude des propriétés photocatalytiques des couches d'oxyde de titane déposées en modes continu et puissance pulsée est présentée.

Chapitre I – Caractéristiques et  
intérêt des oxydes de titane :  
 $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$



## Introduction

Ce chapitre est une synthèse bibliographique sur le dioxyde de titane en couches minces sous forme simple binaire ( $\text{TiO}_2$ ) ou mixte ternaire ( $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ ). Ces matériaux possèdent un fort potentiel de développement pour de nombreuses applications dans le domaine des composants électroniques et optiques ainsi qu'en photocatalyse.

Dans un premier temps, nous présentons la structure de l'oxyde de titane. Puis, les propriétés des différentes formes du  $\text{TiO}_2$  sont abordées. Enfin, nous discutons des résultats de test de ce matériau pour quelques applications ciblées.

Dans un deuxième temps, nous traitons des oxydes mixtes à base de titane et de silicium de type  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ . A partir d'une brève présentation des méthodes d'élaboration de ces oxydes en couche mince, leurs propriétés structurales et physicochimiques sont présentées. Ensuite, nous abordons les performances de ces couches minces dans le domaine de la photocatalyse, du guidage optique et de la microélectronique.

## 1. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane fait partie des matériaux de type « high-k ». Cette classification est due à sa forte constante diélectrique qui peut atteindre des valeurs de 80 voire 100 [DIEBOLD03]. Il possède également un indice optique élevé (2,5 @633 nm en phase anatase) [DIEBOLD03]. De plus, la phase cristalline anatase est un très bon photocatalyseur [TANAKA91]. Ainsi, ces trois propriétés essentielles lui confèrent une importance particulière dans le but de réaliser des capacités intégrées, des guides optiques enterrés et des applications dans le domaine de la dépollution.

### 1.1. Structure des couches minces de $\text{TiO}_2$

Les cristaux d'oxyde de titane peuvent se trouver sous trois formes différentes : brookite, rutile et anatase [DIEBOLD03]. Cependant, seules les deux dernières formes sont usuellement obtenues en couche mince. Leurs formes cristallographiques sont présentées en Figure I-1 et les paramètres de maille associés aux trois formes sont présentés dans le Tableau I-1.

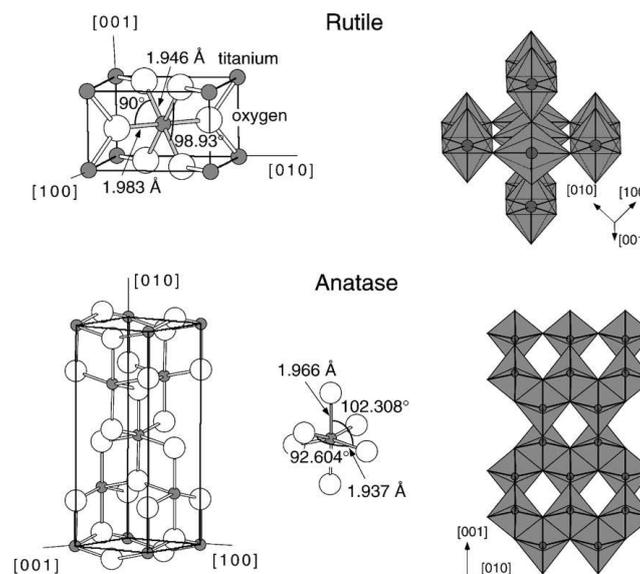


Figure I-1 Formes cristallines anatase et rutile du  $\text{TiO}_2$  [DIEBOLD03]

Tableau I-1 Propriétés cristallines des variétés de TiO<sub>2</sub> obtenues en couche mince

Structure cristalline	Système	Groupe d'espace	Paramètres réseau			
			a	b	c	c/a
Rutile	Quadratique	$D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$	0,4584	-	0,2953	0,644
Anatase	Quadratique	$D_{4h}^{19} - I4_1/amd$	0,3733	-	0,937	2,51

Dans les deux structures cristallines, les atomes de titane sont entourés par six atomes d'oxygène dans une configuration octaédrique. Dans chaque structure, les deux liaisons Ti-O à chaque sommet sont légèrement plus grandes. Dans le cas de l'anatase, l'angle entre le sommet et les branches de l'octaèdre diffère de 90°. Dans la maille cristalline du rutile, on constate que chaque octaèdre est en contact avec dix autres voisins. Dans le cas de l'anatase, chaque octaèdre est en contact avec huit autres voisins. Ces différences dans la structure cristalline provoquent des disparités dans la densité et dans la structure de bandes d'énergie entre les différentes formes de TiO<sub>2</sub>.

Le rutile possède trois orientations cristallines préférentielles, dont deux à très basse énergie. La plus stable thermiquement est (110) qui a été largement étudiée [LEE14]. La deuxième orientation de surface est la (100). La dernière (001) est la moins stable et se restructure au-dessus de 475°C.

L'anatase possède deux orientations de basse énergie, (101) et (001), qui constituent les cristaux naturels. L'orientation (101) est la plus répandue, alors que la (100) est moins commune mais est observée dans certaines conditions de croissance de cristaux. En termes d'application, l'orientation (001) présente la plus grande activité photocatalytique [ZHANG09].

La phase la plus stable de TiO<sub>2</sub> est le rutile. Cependant, lorsque la phase anatase, plus facile à former que la phase rutile, est créée elle n'évolue pas vers le rutile à température ambiante. La transformation d'anatase en rutile ne devient quantifiable en termes de vitesse qu'à une température supérieure à 600 °C [PUDDU10].

## 1.2. Domaines d'application du TiO<sub>2</sub>

Les différentes structures du TiO<sub>2</sub> permettent d'avoir un panel de propriétés applicatives à partir d'un même matériau. Depuis quelques années, ce matériau est largement étudié pour ses domaines d'activité très variés allant de la photocatalyse au photovoltaïque et sa simplicité de mise en œuvre [COTTINEAU07].

### 1.2.1. Propriétés de TiO<sub>2</sub> en couches minces

Les propriétés optiques et électriques intéressantes du TiO<sub>2</sub> (haute transmittance dans la gamme spectrale du visible, haut indice de réfraction, haute permittivité, large bande interdite (absorbeur d'UV) ont fait de lui un objet d'étude répandu. Cela a permis de développer une large gamme d'utilisations du TiO<sub>2</sub> en optique. Le Tableau I-2 donne les propriétés semi-conductrices et diélectriques des phases cristallines du TiO<sub>2</sub>. Les indices de réfraction sont présentés selon la direction considérée du cristal. Pour les cristaux de rutile et d'anatase, l'indice de réfraction décrit une ellipse, appelée « *ellipsoïde des indices* » (Figure I-2).

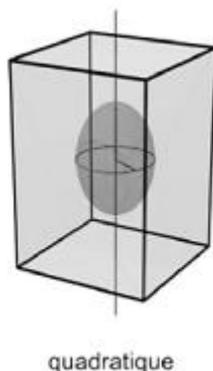


Figure I-2 Relation entre l'ellipsoïde des indices et le système cristallin [INGRIN14]

Tableau I-2 Propriétés diélectriques des phases anatase et rutile du TiO<sub>2</sub> [DIEBOLD03]

Structure cristalline	Energie de Bande Interdite (eV)	Indice de réfraction (@ 633 nm) (bulk)		Mobilité électronique (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s)	Constante diélectrique (@ 1MHz)
		Indice extraordinaire (n <sub>e</sub> )	Indice ordinaire (n <sub>o</sub> )		
<b>Rutile</b>	3,0 (indirect)	2,91	2,62	~1	160
<b>Anatase</b>	3,2 (indirect)	2,48	2,56	~10	38

L'indice de réfraction et la permittivité sont des paramètres essentiels pour la conception de composants optiques et électroniques. Les deux paramètres sont définis et intimement liés par la formule suivante :

$$\tilde{n} = n(\lambda) - ik(\lambda) = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{\varepsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\varepsilon_r(\lambda)} \quad I-1.1$$

Avec  $c$  : vitesse de la lumière dans le vide,  
 $v$  : vitesse de la lumière dans le matériau concerné,  
 $\varepsilon$  et  $\mu$  : permittivité diélectrique et perméabilité magnétique.

Il faut cependant considérer que le domaine fréquentiel est différent selon les applications.

Le dioxyde de titane est connu depuis les années soixante-dix comme un puissant photocatalyseur notamment grâce aux travaux de Honda et Fujishima [HONDA72]. De nombreux travaux ([COTTINEAU07], [BORAS09], [BOSCHER14], [HANAOR12], ...) ont été effectués sur la caractérisation de films minces de TiO<sub>2</sub> élaborés par diverses techniques. Ils montrent la capacité des surfaces de TiO<sub>2</sub> à devenir à la fois super hydrophiles et photocatalytiques sous l'effet d'un rayonnement UV. D'autres applications ont depuis vu le jour notamment dans le domaine de l'électronique, de l'optique ou de la métallurgie.

### 1.2.2. Revêtement anti-corrosion

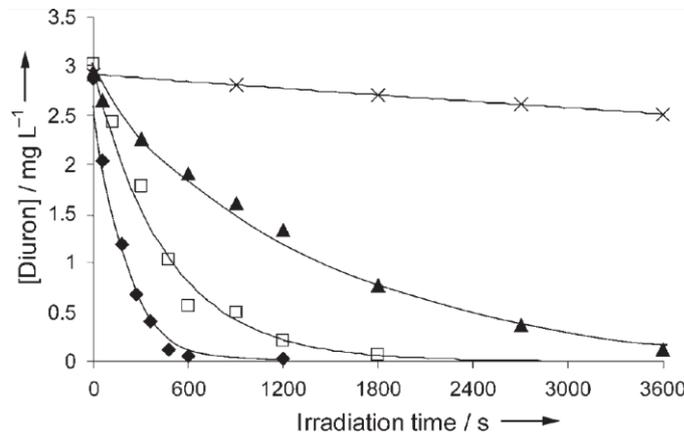
Bien que l'étude réalisée dans le présent travail ne traite pas des applications en métallurgie, nous évoquons succinctement les performances des couches minces de TiO<sub>2</sub> comme couches de

# Chapitre I

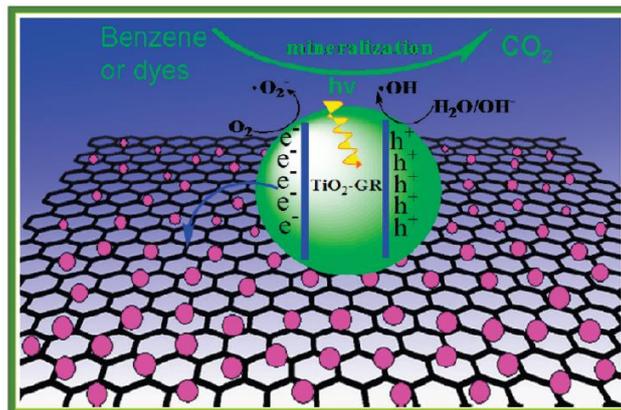
passivation. En effet, un revêtement à base de nano particules de  $\text{TiO}_2$  peut offrir de bonnes propriétés de résistance à la corrosion de l'acier sans étain [SHEN05]. Cette application de protection de matériaux est également utilisée pour la protection de fibres de carbure de silicium contre l'oxydation [BOCCACCINI04] ou dans la protection d'électrodes photosensibles dans le cas de batteries solaires à énergie verte [MEI15]. Le  $\text{TiO}_2$  a également montré sa capacité à être une très bonne couche de protection par son caractère semi-conducteur intrinsèque de type n [SEGER14]. Il est de plus compatible avec le potentiel de réaction redox de l'hydrogène avec sa bande de conduction au même niveau [SEGER13].

## 1.2.3. Photocatalyse

La photosensibilité du  $\text{TiO}_2$  est également utilisée dans le domaine de la décontamination. En effet, l'effet photocatalytique très présent pour les couches minces de  $\text{TiO}_2$  contenant des cristaux d'anatase, permet entre autres, la destruction d'herbicide [LOPEZ05] ou de polluants aromatiques volatiles [ZHANG10]. L'évaluation des performances de décontamination par des couches minces de  $\text{TiO}_2$  se fait par mesure au cours du temps de la concentration de contaminants restant sur la couche mince sous illumination UV.



(a)



(b)

Figure I-3 Cinétique de disparition de Durion (herbicide) sous illumination UV (a) : Sans  $\text{TiO}_2$  (x), Couche mince de rutile ( $\Delta$ ), couche mince d'anatase ( $\square$ ) et Degussa P-25 ( $\diamond$ ) et mécanisme de réaction proposé pour la destruction de polluants organiques [ZHANG10] (b)

La Figure I-3 (a) compare les cinétiques de destruction de Durion (herbicide) sur différentes couches minces de  $\text{TiO}_2$  sous illumination UV et sur un décontaminant industriel contenant des cristaux

de rutile et d'anatase (Degussa P-25), pris comme référence [OHNO01]. Un mécanisme a été proposé pour la destruction des polluants organiques sous air et illumination UV (Figure I-3 (b)).

Une autre application photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  est la décomposition de molécules organiques responsables des tâches et salissures sur les fenêtres extérieures. Pour cela, des études ont montré que l'utilisation de l'acide stéarique, acide gras saturé que l'on trouve communément chez les animaux [BOSCHER14] est une substance de référence pour évaluer le processus de décomposition dans des conditions proches de l'application réelle. Ainsi, son utilisation permet de rendre compte de l'effet photocatalytique sous illumination UV de couches minces de  $\text{TiO}_2$  par un dépôt de cet acide sur la surface de la couche [PORE04].

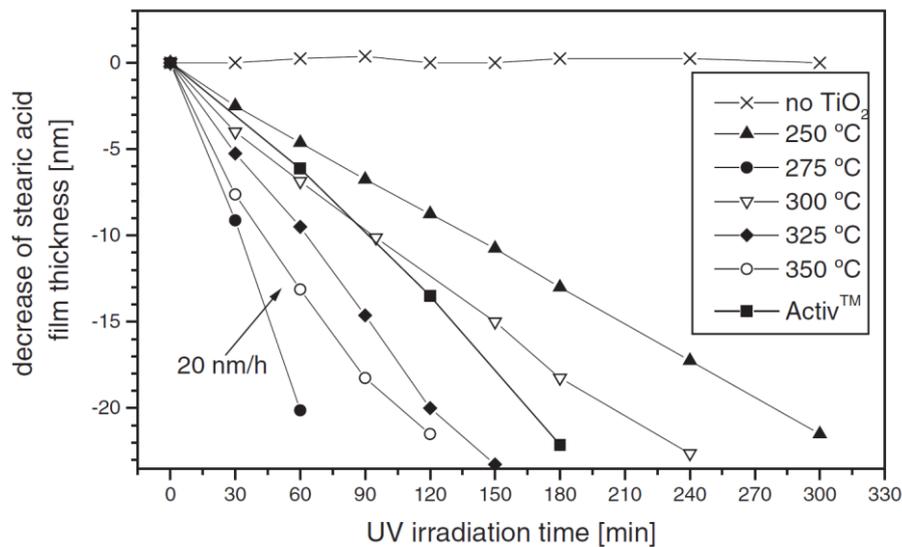


Figure I-4 Evolution de l'épaisseur de la couche mince d'acide stéarique mesurée par FTIR sous illumination UV déposée sur des films de  $\text{TiO}_2$  réalisés à différentes températures. Comparaison au revêtement autonettoyant de la marque Pilkington Activ. Travaux de V. Pore et al. [PORE04]

La Figure I-4 donne un aperçu des performances de couches de  $\text{TiO}_2$  déposées à différentes températures par ALD (« Atomic Layer Deposition », technique de dépôt qui sera décrite au paragraphe 2.1.1). On constate que le  $\text{TiO}_2$  amorphe ne présente aucune activité photocatalytique. Mais en chauffant le substrat pendant le dépôt, on obtient des couches cristallisées dont l'activité photocatalytique augmente avec la température (i.e. avec le taux d'anatase). On retrouve alors une activité proche voire supérieure au revêtement commercial (Activ™) pour les températures de dépôt supérieures à 250 °C.

### 1.2.4. Mémoire résistive

De récents développements ont également montré le potentiel du  $\text{TiO}_2$  pour la réalisation de mémoires RRAM (Random Resistive Access Memory) [STRUKOV08]. Les mémoires résistives reposent sur le changement de résistance d'un matériau suite à l'application d'un pulse de tension. Ce changement de résistance doit être réversible. Le  $\text{TiO}_2$  en couche mince peut satisfaire à ces deux conditions. (Figure I-5) [JEONG10]. Dans cette étude un dépôt de 22 nm de  $\text{TiO}_2$  est réalisé par PEALD (Plasma Enhanced ALD).

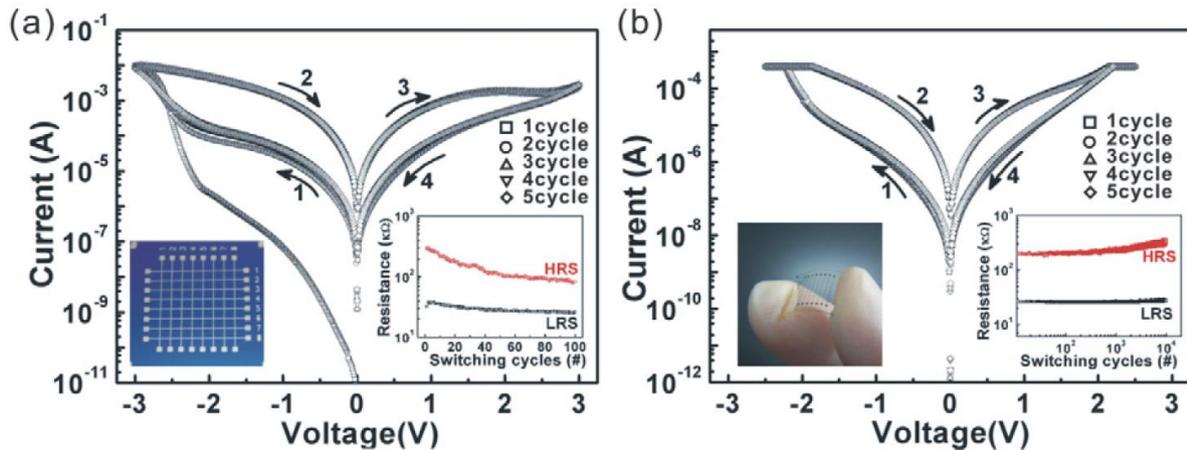


Figure I-5 Mesure de courant sur structure MIM (Al-TiO<sub>2</sub>-Al) sur cinq cycles d'écriture : comparaison des résultats sur substrat plan SiO<sub>2</sub>/Si (a) et sur substrat polymère PES (b) [JEONG10].

Ainsi, on distingue deux domaines de résistance bien définis HRS (« High Resistive Switch ») et LRS (« Low Resistive Switch ») (visibles en encart dans la Figure I-5) si l'on applique 2,5V ou -2,5V sur la structure. Cette étude montre la faisabilité de ce type de mémoire aussi bien sur substrat « dur » (silicium) que sur substrat souple. Sur substrat plan, on observe une bonne tenue en résistance sur 100 cycles. Sur substrat souple, on observe une cyclabilité beaucoup plus importante (10<sup>4</sup>) avec un courant de fuite à ±2,5V avec un facteur 10 en moyenne entre le niveau LRS et HRS.

Une autre étude en ALD a montré que les couches d'oxyde de titane pouvaient être utilisées pour la réalisation de composants de commutation sur les cellules RRAM. Ainsi en réalisant une structure à trois couches de type (Ta/Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub>) avec une épaisseur de 34 nm pour l'oxyde de titane, l'équipe de Lee et al. [LEE14], a obtenu une stabilité des niveaux de commutation (Figure I-6) sur une grande plage de cycles (10<sup>5</sup>) avec des niveaux de courant et de tension de fonctionnement faibles (1,5 V).

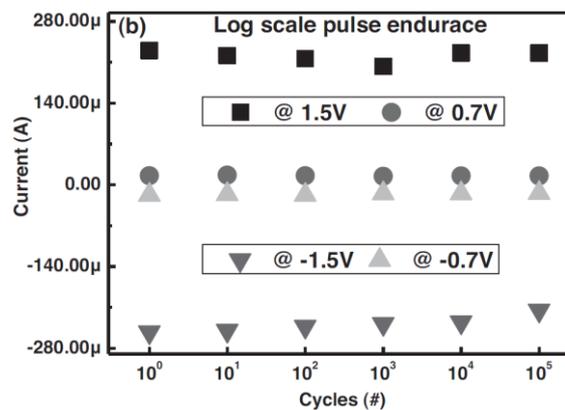


Figure I-6 Tenue des niveaux de commutation en fonction du nombre de cycles d'une cellule RRAM à base d'oxyde de titane. Travaux de D. Lee. [LEE14]

## Caractéristiques et intérêt des oxydes de titane : $\text{TiO}_2$ et $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$

### 1.2.5. Condensateurs

La capacité d'un condensateur est définie par l'équation suivante :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}\epsilon_0 S}{t_{ox}} \quad I-1.2$$

Avec  $\epsilon_{ox}$  : permittivité relative du matériau,  
 $\epsilon_0$  : permittivité du vide,  
 $S$  : surface effective du matériau,  
 $t_{ox}$  : épaisseur de l'oxyde.

Dans une logique d'intégration en technologie planaire et à bas coût, on cherche à introduire des matériaux de faible épaisseur et à forte permittivité.

L'oxyde de silicium, utilisé pendant de nombreuses années dans les circuits intégrés, a aujourd'hui montré ses limites [OLDERVOLL02] et ne permet pas de répondre au cahier des charges [ITRS13] (Tableau I-3) qui exige une densité de stockage supérieure à  $10 \text{ fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ .

Tableau I-3 Prévisions ITRS jusqu'en 2025 sur les performances attendues des capacités MIM RF

ITRS	2015	2017	2020	2023	2025
Capacité surfacique ( $\text{fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ )	8,1	10,1	14,3	20,3	25,4
Courant de fuite à 0,8 V à 20 °C ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$<10^{-8}$				
Linéarité en tension ( $\text{ppm} \cdot \text{V}^{-2}$ )	$>100$				
Tension de claquage (V)	$>10$				
Facteur de qualité Q à 5 GHz et 1 pF	$>50$				

Les matériaux diélectriques à forte permittivité ont ainsi été introduits pour développer de nouveaux composants actifs et sont aujourd'hui en développement pour la conception de composants passifs.

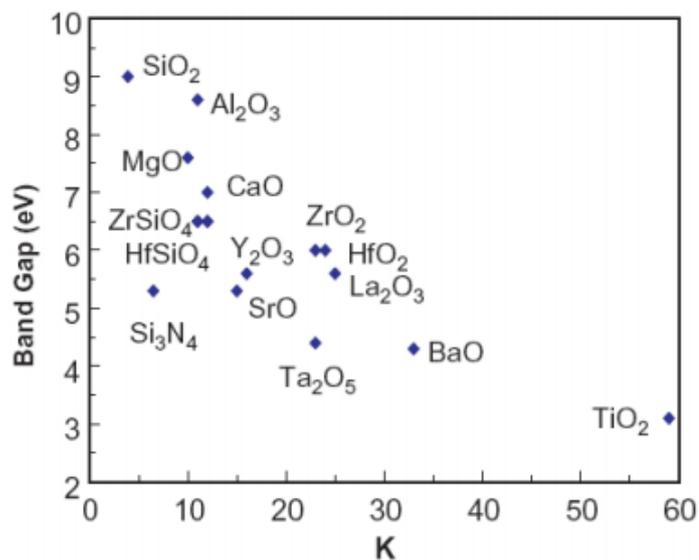


Figure I-7 Energie de bande interdite en fonction de la permittivité relative [NGUYEN09]

## Chapitre I

La Figure I-7 présente l'éventail de matériaux disponibles avec leurs valeurs moyennes de permittivité relative et de gap. On constate une accumulation de matériaux autour d'une permittivité relative de 20 avec une valeur de gap allant de 9 (SiO<sub>2</sub>) à 4 eV. Seul le TiO<sub>2</sub> se démarque avec une valeur de permittivité moyenne de 60 et un gap autour de 3 eV.

Cette Figure I-met en évidence la difficulté qu'il y a à identifier un candidat idéal puisque le gain sur la permittivité se fait au détriment des propriétés d'isolation électrique. L'inconvénient du TiO<sub>2</sub>, est qu'il associe à sa forte permittivité (50-150, [HUDEC11], [LEE98]) de forts courants de fuite.

La Figure I-8 présente différentes valeurs de constante diélectrique en fonction des précurseurs utilisés pour le dépôt par ALD de couches très minces à base de TiO<sub>2</sub>.

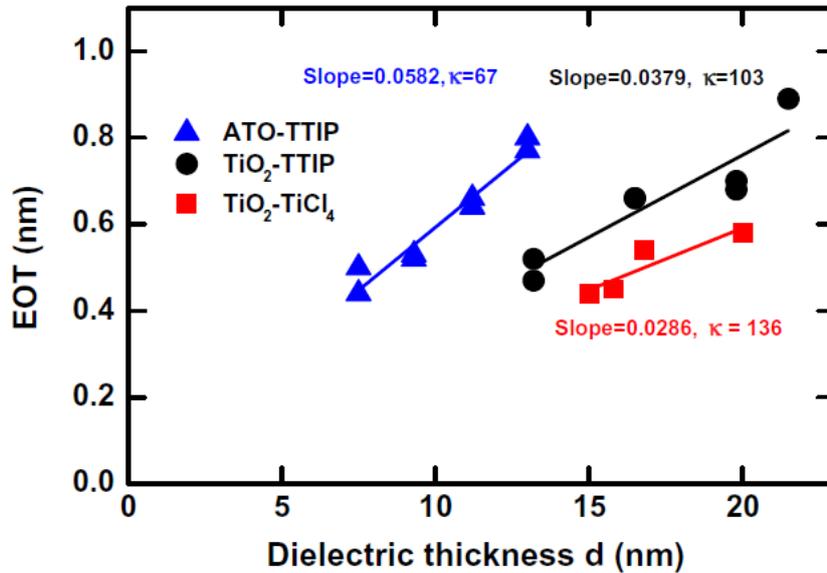


Figure I-8 Constante diélectrique de couches de TiO<sub>2</sub> fabriquées par ALD à partir de TiCl<sub>4</sub> (Rouge) et de TTIP sans dopage (noir) et avec dopage à l'aluminium (bleu). Travaux de Hudec et al. [HUDEC11]

Cette courbe présente la valeur de l'EOT (Equivalent Oxide Thickness) de la structure considérée en fonction de l'épaisseur réelle de diélectrique. Par définition, l'EOT est l'épaisseur équivalente de SiO<sub>2</sub> correspondant à un même effet capacitif que la couche d'oxyde retenue d'épaisseur  $t_{ox}$ . Ainsi, l'EOT est relié à la capacité surfacique mesurée par :

$$C = \frac{\epsilon_0 * \epsilon_{SiO_2}}{EOT} = \frac{\epsilon_0 * \epsilon_{ox}}{t_{ox}} \quad I-1.3$$

On aura donc la relation suivante entre l'EOT et l'épaisseur réelle du diélectrique high-k:

$$EOT = t_{ox} * \frac{\epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_{ox}} \quad I-1.4$$

Ainsi  $\epsilon_{ox} = 3,9 / \text{pente}$ .

Cette voie de développement passe par l'optimisation des matériaux sur substrat plan. La réalisation de structure de type MIM (métal-isolant-métal) permet d'apprécier les performances des oxydes. On évalue ainsi les performances diélectriques par la mesure de la capacité et les performances d'isolation par la mesure des courants de fuite selon la tension appliquée. Les propriétés d'isolation sont un point important dans l'évaluation de la qualité des structures capacitives.

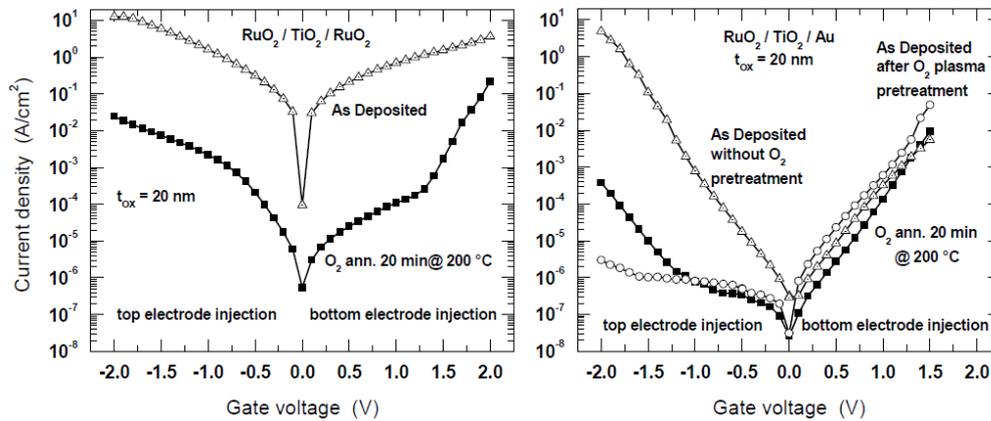


Figure I-9 Evaluation des courants de fuite sur composant MIM à base de  $\text{TiO}_2$  : Comparaison des performances d'isolation selon le type de métal. Travaux de Hudec et al. [HUDEC10]

La Figure I-9 montre des performances de structure MIM plan à base de couche minces d'oxyde de titane [HUDEC10]. On compare ici les résultats selon le type de métal encapsulant l'oxyde.

Le comportement en termes d'isolation du  $\text{TiO}_2$  déposé par procédé physique [RAUSH93] est proche de la Figure I-9. La phase anatase du  $\text{TiO}_2$  possède une constante diélectrique plus faible que le rutile mais en revanche généralement des courants de fuite réduits.

Il existe d'autres moyens d'obtenir des capacités de précision à forte densité de stockage en augmentant la surface effective des électrodes. L'utilisation de substrats structurés à petite échelle (Figure I-10) permet d'augmenter la valeur de la capacité tout en gardant une empreinte de composant identique. [NONGAILLARD10]

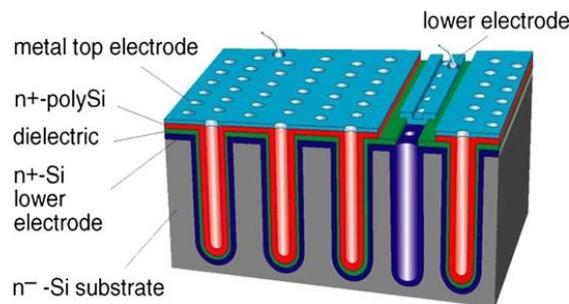


Figure I-10 Schéma d'une capacité 3D

Cette stratégie pourrait permettre d'utiliser du  $\text{TiO}_2$  au plus haut niveau de performance à condition cependant de réduire le courant de fuite en procédant au dopage de type p in situ (avec de l'aluminium par exemple) pour compenser son caractère naturel de type n.

## 1.2.6. Optique intégrée

L'objectif premier des applications optiques est la réalisation de guides d'onde pour le domaine de l'optique intégrée. Son développement passe par la réalisation et l'étude de guides rubans. Les pré-requis pour l'obtention de bonnes performances sont une couche homogène, isotrope et à fort indice optique. Le  $\text{TiO}_2$  peut satisfaire à ces conditions sous certaines mesures. En effet, lorsqu'il est déposé en couche mince son caractère anisotrope est peu marqué et il conserve un fort indice optique (2,5 à 633 nm). Cependant, selon les conditions de dépôt, la morphologie obtenue possède souvent un caractère inhomogène (Figure I-11).

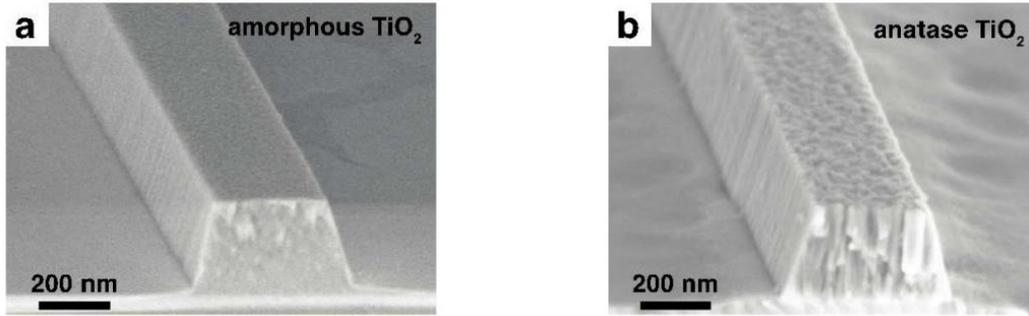


Figure I-11 Observation MEB de guides optiques de  $0,2 \mu\text{m}$  de largeur à base de  $\text{TiO}_2$  amorphe (a) et polycristallin en phase anatase (b). Travaux de J. D. B. Bradley et al. [BRADLEY12]

Pour évaluer la propagation dans les structures, la lumière est suivie par caméra infrarouge et l'intensité transmise mesurée.

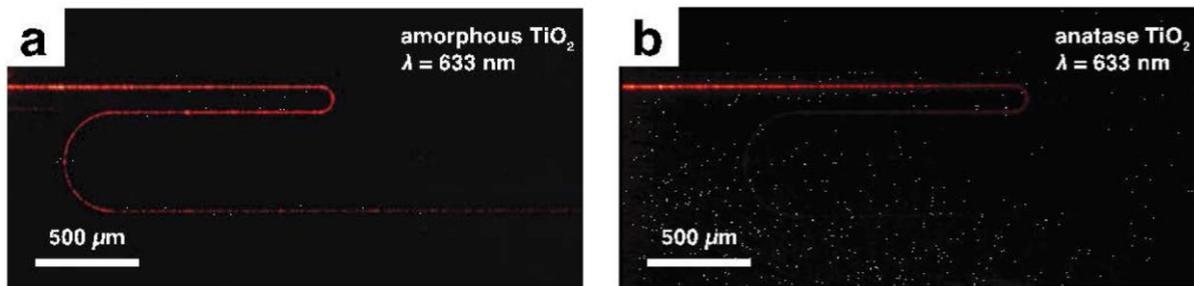


Figure I-12 Image de la propagation de la lumière à  $\lambda=633\text{nm}$  dans les guides optiques à base de  $\text{TiO}_2$  amorphe (a) et polycristallin en phase anatase (b). Travaux de J. D. B. Bradley et al. [BRADLEY12]

Bradley et al montrent que la structure amorphe donne de bons résultats de propagation dans un guide de  $0,2 \mu\text{m}$  de large ( $-3 \text{ dB/mm}$  à  $633 \text{ nm}$ ) mais son indice de réfraction est plus faible ( $2,43$ ). La structure à base d'anatase présente un indice plus élevé ( $2,48$  à  $633 \text{ nm}$ ) mais les pertes de propagation sont plus importantes ( $-5,8 \text{ dB/mm}$  à  $633 \text{ nm}$ ), principalement à cause d'une micro-morphologie moins homogène qu'à l'état amorphe [BRADLEY12]. Ainsi, il est nécessaire d'obtenir un compromis entre indice optique, morphologie et niveau de pertes pour la fabrication de guides optiques intégrés.

Il est également possible d'utiliser l'oxyde de titane dans les composants optiques passifs ou actifs plus complexes. L'équipe de F. QIU a montré la possibilité de réaliser un micro-résonateur [QIU14] et un modulateur électro-optique [QIU15].

Pour le micro-résonateur, la Figure I-13 montre le design de la structure et son observation au MEB. Ici, le  $\text{TiO}_2$  est utilisé comme gaine supérieure du guide optique. La structuration de cette couche permet le confinement latéral du mode optique.

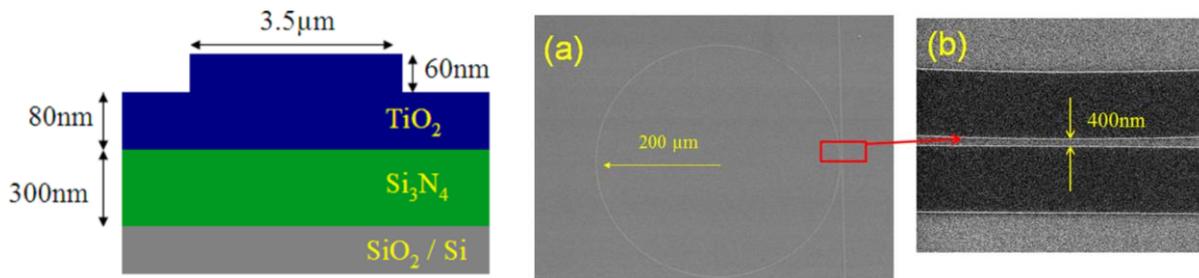


Figure 1-13 Schéma de l'architecture selon la tranche du guide optique hybride à base  $\text{TiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  et observation en surface du résonateur circulaire (a) et de l'espace interligne (b). Travaux de F. QIU [QIU14]

Par rapport aux critères de qualité, ils obtiennent un facteur qualité de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^5$  et des performances invariantes en température sur une plage de 20 °C à 60 °C.

Les modulateurs électro-optiques à base de dioxyde de titane ne sont qu'au début de leur développement, avec pour le moment, des pertes de transmission de l'ordre de 5 dB/cm et un fonctionnement limité aux moyennes fréquences (MHz). Le but étant de faire fonctionner le composant à des fréquences de l'ordre du GHz, des développements restent à mener.

### 1.3. Bilan

Le  $\text{TiO}_2$  déposé en couche mince couvre bien des domaines. Pour la réalisation de composants passifs ou couches de protection des métaux de bonne qualité, il est nécessaire d'obtenir des matériaux homogènes et denses, ce qui n'est pas le cas du  $\text{TiO}_2$  déposé par diverses méthodes (PECVD, PVD, Sol-Gel, ...). La morphologie colonnaire présente beaucoup de porosité. Cette porosité élevée est l'une des raisons des hauts courants de fuite, mais également des pertes de propagation de la lumière notamment via le phénomène de diffusion.

Ainsi, le  $\text{TiO}_2$  en phase d'anatase ou de rutile, ne permet pas de réaliser des composants passifs avec des performances acceptables. Il est nécessaire de préparer des matériaux présentant les avantages du  $\text{TiO}_2$  mais en s'affranchissant de ses inconvénients. Il est possible de considérer des matériaux à base d'oxyde de titane en faible proportion notamment en nano cristallites dans une matrice amorphe. Ces matériaux présenteraient les avantages des cristaux de  $\text{TiO}_2$  sans la présence de structure colonnaire.

Il existe plusieurs matériaux composites à base d'oxyde de titane pour les différents domaines présentés dans la première partie. La suite de ce chapitre s'intéresse plus particulièrement aux oxydes à base de titane et de silicium. Cette combinaison d'oxyde permet de bénéficier de l'homogénéité des films de  $\text{SiO}_2$  tout en gardant les bonnes performances diélectriques du  $\text{TiO}_2$ , autorisant ainsi la fabrication de guides optiques de bonne qualité et de capacités de type MIM avec des performances modulables. Pour réaliser ces matériaux composites plusieurs techniques de dépôt peuvent être considérées. Nous évoquons dans la suite ces techniques ainsi que les performances accessibles dans le cas des oxydes mixtes à base de titane et de silicium.

## 2. Oxydes mixtes de titane et de silicium en couches minces

Les couches minces d'oxydes mixtes ternaires  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  présentent un intérêt évident du fait de leur composition variable en fonction de  $x = \frac{[\text{Ti}]}{[\text{Ti}] + [\text{Si}]}$  qui permet de contrôler et moduler leurs propriétés.

# Chapitre I

---

Il existe différentes méthodes de dépôt de couches minces d'oxyde mixte à base de titane et de silicium. Dans la littérature, on trouve un nombre important d'études sur le dépôt d'oxyde mixte par voie humide sol-gel mais assez peu par voie sèche : dépôt physique en phase vapeur (PVD) et dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Dans cette partie, nous présenterons dans un premier temps les différentes méthodes de dépôt de couches minces d'oxydes mixtes de titane et silicium. Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons aux propriétés structurales et physicochimiques de ces matériaux. Enfin, dans une dernière partie, nous étudierons leurs potentialités pour des applications ciblées.

## 2.1. Caractéristiques des oxydes à base de titane et de silicium

### 2.1.1. Elaboration des films d'oxyde mixte de titane et de silicium

On compte différentes techniques de dépôt de couches minces d'oxyde à base de titane et de silicium. Nous décrivons ici le principe de ces différentes techniques et donnons quelques exemples d'études du dépôt de couches minces d'oxyde mixte de titane et de silicium par chacune d'entre elles. On distingue des dépôts chimiques en voie liquide (sol-gel) et les dépôts par voie sèche : dépôt chimique en phase vapeur (CVD) assisté ou non par plasma et dépôt physique en phase vapeur (PVD).

#### Dépôt par voie sol gel

Par voie chimique, la méthode de dépôt en « *sol-gel* » est prédominante. La mise en oeuvre de ce mode de dépôt est relativement simple. Il consiste à former un gel, *i.e.* une solution colloïdale, par réactions d'hydrolyse et de polymérisation de précurseurs, généralement des halogénures métalliques ou des alkoxydes de métaux. Ce gel sert ensuite de base à la formation des couches d'oxyde. On trouve deux procédés distincts :

- le « *dip-coating* », qui consiste à réaliser des cycles d'immersion/retrait du substrat à intervalle régulier [MASHIDA99].
- le « *spin-coating* », qui consiste à déposer le gel au centre du substrat et d'uniformiser la couche par une rotation du substrat selon une rampe de vitesse bien définie [BRINKER81].

Ces méthodes nécessitent une étape finale de recuit pour densifier la couche et éliminer toute trace de solvant.

Le dépôt de couches d'oxyde mixte de titane et de silicium a fait l'objet de nombreuses études et nous n'en citerons ici que quelques-unes. Le TEOS ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) et le TiPT sont des précurseurs alkoxydes fréquemment utilisés [YANG05], [LEE14], [BOSCO6] mais pas les seuls. De nombreux couples de précurseurs ont été étudiés. Citons par exemple, TEOS et  $\text{TiCl}_4$  [LOUIS11] ou TBOT (tetrabutoxytitane) et  $\text{TiCl}_4$  [SARKAR07].

#### Dépôt PECVD

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) est une technique de dépôt, très répandue dans le domaine de la microélectronique, généralement appliquée à basse pression ( $10^{-2}$ - $10$  Pa) et basse température (50-300°C). Le plasma est un gaz faiblement ionisé (degré d'ionisation compris entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  le plus souvent), hors équilibre thermodynamique, dans lequel les espèces chargées (ions positifs, négatifs et électrons) jouent un rôle crucial. La décharge est entretenue par un transfert de puissance électrique vers les électrons, à l'origine de l'ionisation, de la fragmentation et l'activation des précurseurs.

## Caractéristiques et intérêt des oxydes de titane : $TiO_2$ et $Ti_xSi_{1-x}O_2$

Pour la synthèse des couches minces d'oxydes mixtes à base de titane et de silicium en PECVD, il est fréquent d'utiliser des molécules organométalliques comme précurseurs, telles que le Tetraisopropoxyde de titane  $Ti\{-O-CH(CH_3)_2\}_4$  (TIPT) et l'hexaméthylidisiloxane  $O\{-Si(CH_3)_3\}_2$  (HMDSO)(Figure I-14).

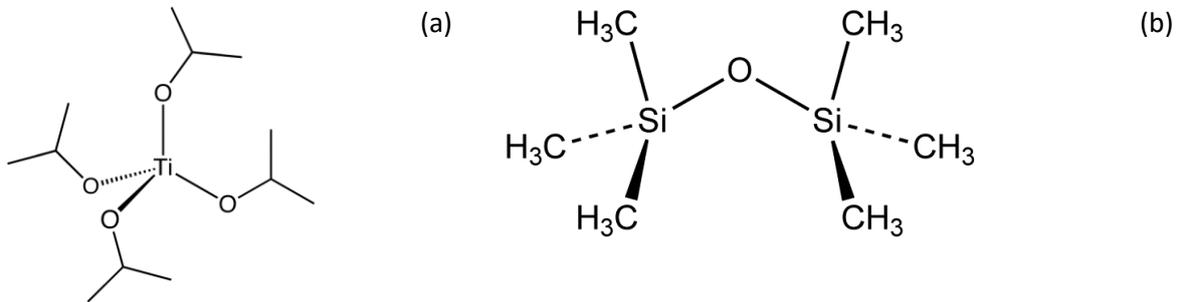
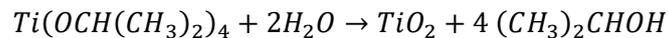


Figure I-14 Molécules de tetraisopropoxyde de titane (a) et d'hexaméthylidisiloxane (b)

Parmi tous les alkoxydes de titane, le TiPT possède la plus grande volatilité. Cependant, sa pression de vapeur saturante ne dépasse pas 13 Pa (0,1 Torr) à 49 °C (322 K) [BRADLEY01]. Il est ainsi nécessaire de le porter à une température assez haute pour obtenir une pression de vapeur suffisante pour injecter un débit suffisant de vapeur de TiPT dans le réacteur. L'HMDSO possède une pression de vapeur saturante beaucoup plus importante que le TiPT, 20 hPa (15 Torr) à 20 °C (293 K). Un des inconvénients du TiPT, directement lié au fait que c'est un alkoxyde, est qu'il s'hydrolyse en présence d'eau suivant la réaction [BRADLEY52] :



Afin d'éviter cette réaction indésirable, il doit être manipulé sous boîte à gant (en atmosphère contrôlée sous gaz neutre). Ces deux précurseurs sont ceux retenus pour les matériaux développés dans cette étude.

En pratique, pour développer un procédé plasma, plusieurs paramètres doivent être contrôlés (pression, débit des gaz, puissance source, fréquence d'excitation,.....) selon le type de réacteur. Quelques groupes ont développé et étudié des procédés de  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  par PECVD à partir de  $SiCl_4$  et  $TiCl_4$  [LAROUCHE04], [ROWLETTE09] ou de TiPT et  $Si(CH_3)_3Cl$  [GRACIA06].

### Technique ALD

Le dépôt de couche atomique (ALD), consiste à fabriquer des films minces par dépôts successifs de mono-couches (épaisseur de l'ordre de l'Angstrom). Ce dépôt est réalisé par un enchaînement de cycles comprenant une phase d'injection de la vapeur du précurseur qui s'adsorbe à la surface, une phase de purge pour éliminer le précurseur non adsorbé, une phase d'injection du réactant (typiquement de l'eau en phase gazeuse) et une dernière phase de purge. Le dépôt par ALD présente la caractéristique d'être autolimité au dépôt d'une monocouche par cycle et de recouvrir toute surface, quelle que soit sa forme, de façon totalement conforme. Peu d'études existent sur cette technique pour le dépôt d'oxydes mixtes à base de titane et de silicium [LU09].

## Dépôt PVD

Le dépôt d'une couche mince par dépôt physique en phase vapeur (PVD) consiste à créer, par évaporation ou par pulvérisation une vapeur d'un matériau à partir d'une source solide. La vapeur va ensuite se condenser ou réagir sur le substrat pour former un film mince. Le dépôt d'oxydes mixtes TiSiO par PVD a fait l'objet de quelques études. On trouve par exemple une étude sur des couches minces réalisées par « *ion cluster beam* ». Les vapeurs sont générées par chauffage de creusets contenant des solides : l'un est un bloc de titane métallique et l'autre est un matériau à base de grain de monocristaux de SiO<sub>2</sub> [TAKEUCHI03]. Dans d'autres exemples, des cibles de silicium et de titane sont vaporisées dans une atmosphère réactive d'oxygène. La vaporisation se fait par canon à ions [OUELLETTE90], par canon à électrons [NETTERFIELD89] ou par pulvérisation magnétron [RABADY05], [MIRCHEKARI10].

Le choix de la technique de dépôt n'est pas trivial car les performances de la technique associée dépendent fortement des matériaux visés et des contraintes liées à l'application. La PECVD est un procédé largement utilisé dans les domaines des semi-conducteurs et offre de nombreux degrés de liberté ; ce qui en fait une méthode appropriée pour élaborer des matériaux diélectriques à base de titane et de silicium aux propriétés variables et bien contrôlées.

### 2.1.1. Morphologie, structure et composition des films d'oxyde mixte

Cette section vise à présenter les principales caractéristiques sur l'organisation et la structure des matériaux Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, en lien avec leurs techniques de dépôt. Un travail de synthèse bibliographique important à ce sujet est disponible dans la thèse de Dayu Li [LI13].

De par les caractéristiques très différentes de SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>, la famille de matériaux oxydes mixtes TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> offre une grande variabilité de caractéristiques et propriétés. Nous rappelons qu'au-delà des limitations intrinsèques, le dioxyde de titane révèle souvent une morphologie colonnaire, à l'origine de défauts et de dégradation des performances. L'ajout de liaisons Si-O dans du dioxyde de titane montre que l'on peut très sensiblement corriger cette situation avec des matériaux Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> plus homogènes à des échelles allant typiquement de 1 à 100 nm. Aujourd'hui des questions de fond restent posées relativement à la nano-structuration et l'organisation de ce matériau à l'échelle atomique. La littérature apporte déjà de nombreux éléments de réponse sur ces points. A travers des publications choisies nous avons fait, dans le Tableau I-2, un résumé des principales caractéristiques des couches élaborées selon différentes techniques. La plupart des études sont réalisées par voie chimique, à partir de précurseur alkoxydes. Seules les techniques par voie plasma (PECVD et PVD) permettent d'élaborer de couches denses sans passer par une étape de recuit thermique post dépôt.

Il ressort également qu'il est possible de contrôler la composition des dépôts allant de TiO<sub>2</sub> à SiO<sub>2</sub> (1 ≥ x ≥ 0). Ces oxydes ternaires sont donc riches en titane, en silicium ou au contraire dans des proportions comparables.

# Caractéristiques et intérêt des oxydes de titane : $TiO_2$ et $Ti_xSi_{1-x}O_2$

Tableau I-4 Oxydes mixtes  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  en couches minces : procédés de dépôt et caractéristiques matériaux

Méthode de dépôt	Composition (x)	Morphologie et structure	Liaisons atomiques	Références
PECVD à partir d'un mélange $TiPT/Si(CH_3)_3Cl$ P=6,5.10 <sup>-1</sup> Pa Pas de recuit	0,9 ; 0,8 ; 0,65 ; 0,4 ; 0,25 ; 0,1	x=0,8 : aspect colonnaire  x=0,25 : matériaux amorphes et homogènes	FTIR +XAS : Ti-O-Si $TiO_2$ , $SiO_2$ Max de liaisons Ti-O-Si pour 0,4<x<0,6	[GRACIA06]
IBCVD à partir d'un mélange $TiCl_4/(C_2H_5O)_3SiH$ P=7,5 10 <sup>-2</sup> Pa Pas de recuit	0,95 ; 0,9 ; 0,7 ; 0,5 ; 0,37 ; 0,3 ; 0,1	aspect compact et homogène quelle que soit la composition des films	FTIR + XAS : Ti-O-Si $TiO_2$ , $SiO_2$ Max de liaisons Ti-O-Si pour x=0,5	
PECVD à partir d'un mélange $TiCl_4/SiCl_4$ Mode puissance pulsée	0,79 ; 0,49 ; 0,34 ; 0,22	couches amorphes	FTIR et XPS : Présence d'oxydes mixtes dominés par liaisons Ti-O-Si/	[ROWLETTE09]
Pulvérisation Magnétron Cible Ti enrichie en Si, en quantité variable	0,8 ; 0,6 ; 0,3	couches amorphes	XPS : Décomposition du pic d'oxygène avec trois contributions, Quantification (XPS) : $Ti-O-Si/(Ti2p)+(Si2p)$ max pour x=0,6	[MIRCHEKARI10]
Sol-Gel à partir d'un mélange TEOS/TIPT Spin-coating recuit post dépôt à 60 °C pendant 30 min	0,76 ; 0,55 ; 0,38 ; 0,19	→sans recuit : homogène et amorphe →avec recuit à 700 °C : amorphe et homogène pour x<0,4 et phase anatase au delà	Ti-O-Si $TiO_2$ , $SiO_2$	[YANG05]
Sol-Gel en spin-coating à partir d'un mélange TBOT/TEOS	1 ; 0,75 ; 0,5 ; 0,25 ; 0	phase Anatase détectée pour x=0,5 (après recuit à 600 °C)	FTIR : oxydes mixtes dominés par Si-O-Ti pour T≤400°C diminution du taux de liaisons Ti-O-Si/Si-O-Si et de Si-OH (Après recuit de 400 à 800 °C)	[SARKAR07]
Sol-Gel à partir d'un mélange TEOS/ $TiCl_4$ Spin-coating Recuit à 820 °C	1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,7 ; 0,6 ; 0,3 ; 0,2 ; 0,1 ; 0	nano-cristallites d'Anatase à partir de x=0,6 Morphologie homogène dans les oxydes mixtes	/	[LOUIS11]
Sol-Gel à partir d'un mélange TEOS/TIPT en proportion molaire 1 :1 Spin-coating Recuit à 400°C (2h)	0,72 (sans recuit) 0,663 (après recuit à 1000 °C)	→après recuit à 700 °C : homogène et amorphe →après recuit à 850 °C : nano-cristallites de Rutile →après recuit à 1000°C : nano-cristallites de Rutile, inhomogénéités	FTIR et XPS : Environnements Ti-O-Si $TiO_2$ , $SiO_2$ Vers diminution progressive de la phase $TiOSi$ avec température (700 à 1000°C)	[LEE14]
Sol-Gel à partir d'un mélange TIPT/TEOS Dip-Coating recuit post dépôt à 150°C (2j)	1 ; 0,8 ; 0,7 ; 0,6 ; 0,5	après recuit à 350 °C : structure granulaire, et poreuse avec nano cristallites d'Anatase dont le diamètre varie comme x		[BOSCO6]

## Chapitre I

---

De façon générale, la présence de liaisons Si-O a un effet systématiquement favorable sur la morphologie des couches, qui deviennent d'autant plus compactes et homogènes à petite échelle que  $x$  diminue. L'enrichissement des couches en Si permet aussi de réduire la taille des granularités [LOUIS 11] [BOSC06]. La Figure I-15 illustre ce point pour des couches déposées par PECVD. Il apparaît que les couches sont mieux organisées et plus régulières que les couches de  $\text{TiO}_2$  ; les colonnes ont totalement disparu pour les couches riches en Si ( $x=0,25$ ) [GRACIA06]. En pratique et de façon générale,  $x=0,9$  est un seuil suffisant pour détecter des améliorations.

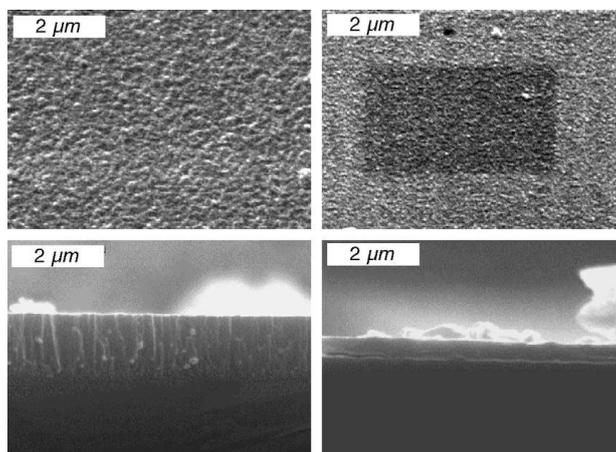


Figure I-15 Image MEB de couches minces d'oxydes mixte de titane et de silicium déposées en PECVD -  $x=0,8$  (gauche) et  $x=0,25$  (droite). Travaux de F. Gracia et al. [GRACIA06]

Ces oxydes mixtes sont aussi beaucoup plus amorphes que des couches de  $\text{TiO}_2$  réalisées dans des conditions comparables. Les couches riches en Si sont systématiquement amorphes et il en va de même, en général, pour les couches déposées à basse température dès que  $x < 0,9$ . C'est le cas de couches minces déposées par plasma (PECVD) ou (PVD) ne nécessitant pas de recuit thermique post dépôt [MIRCHEKARI10], [ROWLETTE09], [GRACIA06]. En revanche, des nanodomains de  $\text{TiO}_2$  précipités sous forme anatase ou rutile sont généralement observés pour les couches riches en titane déposées par sol gel [LOUIS11], [SARKAR07].

Comme dans les couches de  $\text{TiO}_2$  pur, la forme rutile n'est observée qu'à très haute température ( $>800^\circ\text{C}$ ) pour des couches minces d'oxyde mixte élaborées par voie sol-gel à partir de TIPT et TEOS [LEE14]. Une belle illustration de l'évolution de l'organisation et de la nanostructuration de films riche en titane ( $x=0,72$ ) avec la température est observée sur la Figure I-16.

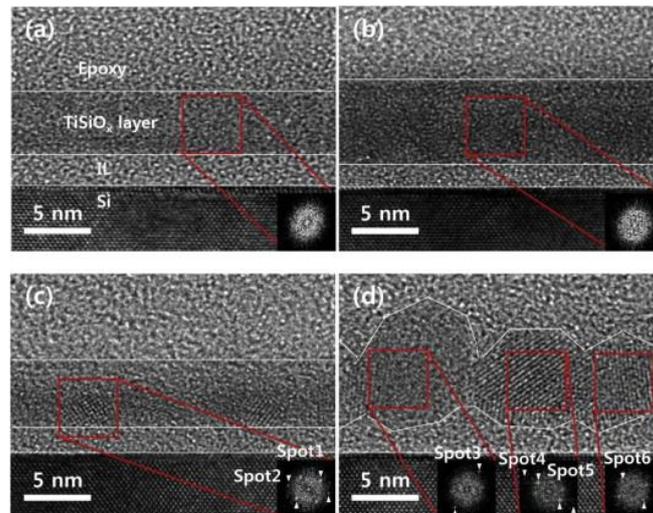


Figure I-16 Image HRTEM de la tranche de couche d'oxyde mixte à  $x=0,72$  après recuit à  $400^\circ\text{C}$  pendant 2h (a)– Deuxième recuit réalisé à différentes température,  $T=700^\circ\text{C}$  (b),  $T=850^\circ\text{C}$  (c) et  $T=1000^\circ\text{C}$  (d). Travaux de S.M. LEE et al. [LEE14]

Sur l'ensemble des études, il ressort que la taille des nanocristallites de  $\text{TiO}_2$  augmente avec la température et avec la valeur de  $x$  [Z JIWEI 99]. Généralement, il faut une température  $> 600^\circ\text{C}$  et une concentration  $x>0,4$  pour voir apparaître des nanocristallites de  $\text{TiO}_2$ . On trouve cependant des exceptions lorsque la source de  $\text{TiO}_2$  se présente déjà sous forme d'hydrosol à base de nanoparticules cristallisées [BOSC06]. En revanche, plus l'organisation du matériau à l'échelle atomique est proche d'une solution solide, plus faible est la probabilité d'obtenir des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sous forme cristallisée. Cet effet est lié à la présence de liaisons Si-O qui, lorsque présentes en quantité suffisante, empêchent ou limitent l'agrégation de clusters de  $\text{TiO}_2$  susceptibles de coalescer sous forme de nanoparticules d'anatase ou rutile.

De façon remarquable, la composition de ces couches est de la forme  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  quelle que soient les techniques de dépôt utilisées. Ainsi l'utilisation de précurseurs alkoxydes permet d'éviter les résidus organiques ( $<1\%$ ), tout comme c'est le cas pour la synthèse par voie chimique de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$  pris séparément. L'organisation de ces matériaux à très petite échelle est une question fondamentale ouverte aujourd'hui et il existe très peu de travaux apportant des réponses précises sur le sujet. Les seules approches semi-quantitatives exploitent des mesures de spectroscopie FTIR ou XPS pour déterminer notamment l'évolution du taux de liaisons Ti-O-Si caractéristiques d'une nouvelle phase mixte, par rapport aux environnements  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  de référence.

Un exemple de spectre FTIR type est donné sur la Figure I-17 où un changement d'intensité relative des pics d'étirement des liaisons Ti-O-Si et Si-O-Si apparaît clairement.

Ainsi [LAROUCHE04] [GRACIA06] ont tiré parti des spectres FTIR en étudiant les variations de l'intensité des structures d'absorption de Ti-O-Si ( $930\text{ cm}^{-1}$ ) et Si-O-Si ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de  $x$ , en référence à un arrangement atomique selon deux phases  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  totalement séparées ou au contraire correspondant à une solution solide. Il ressort que l'arrangement atomique selon une seule phase mixte est dominant pour les faibles valeurs de  $x$  ( $x<0,4$ ). Il est à noter qu'une limitation pour l'analyse des données de spectroscopie infrarouge vient de ce que le seul pic réellement exploitable comme signature de l'environnement  $\text{TiO}_2$  est situé dans la bande énergétique  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ , soit en recouvrement avec le pic de rocking de  $\text{SiO}_2$ .

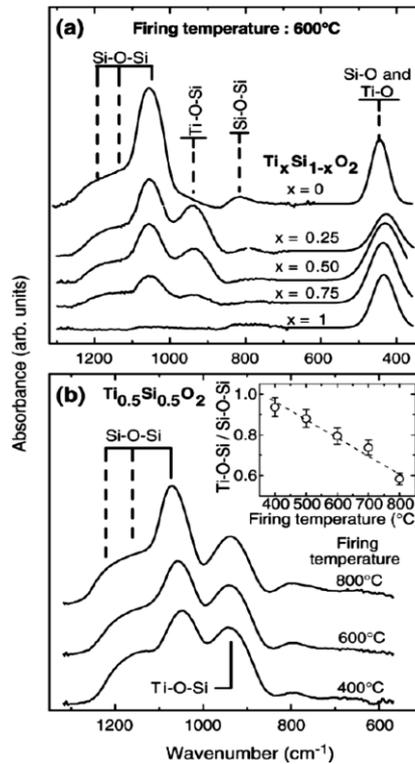


Figure I-17 Spectre d'absorption des couches minces d'oxydes mixtes déposées par sol-gel pour différentes compositions après recuit à 600°C (a). Effet du recuit de 400 à 800°C (1h sous atmosphère O<sub>2</sub> sur la couche à x=0,50) (b). Travaux de D. K. Sarkar et al [SARKAR07]

En complément les spectres XPS sont aussi riches d'information et permettent de suivre plus facilement chacun des trois environnements liés à Si, Ti et O. Lorsque x varie, la position des maxima de chacun des pics se déplace sensiblement vers les hautes énergies lorsque les films s'enrichissent en SiO<sub>2</sub>. Cette évolution sur les maxima, particulièrement sensible sur le pic O1s, s'accompagne aussi d'un changement de forme du pic lié à des variations d'intensité des différentes composantes [GRACIA06], [ROWLETTE09],[STAKHEEV93] (Figure I-18).

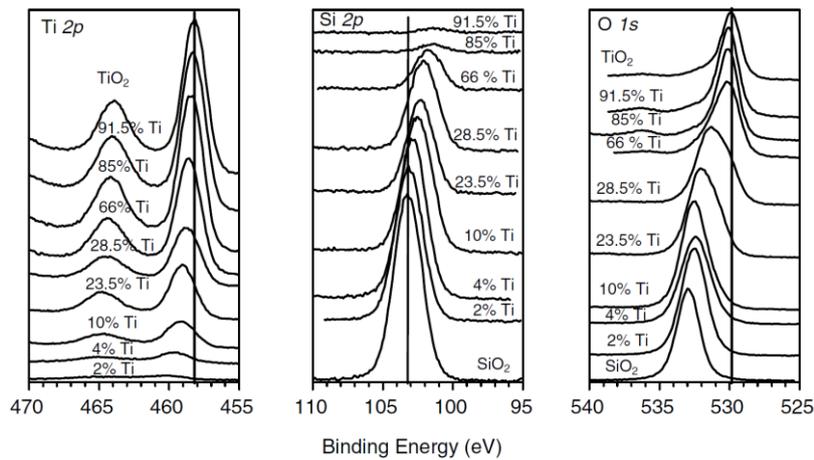


Figure I-18 Spectres de zone de photoémission des atomes O 1s, Ti 2p et Si 2p pour des films d'oxydes mixtes réalisés par IBICVD. Travaux de F. Gracia et al. [GRACIA06]

Une analyse très intéressante par composantes a été proposée en référence aux trois environnements de l'atome d'oxygène et permet d'envisager de la quantification [MIRSHEKAR10] (Figure I-19). Les spectres détaillés O1s, Ti2p et Si2p sont aussi intéressants pour rendre compte de la

séparation des phases dans une couche d'oxyde mixte soumise à des recuits thermiques haute température [LEE14].

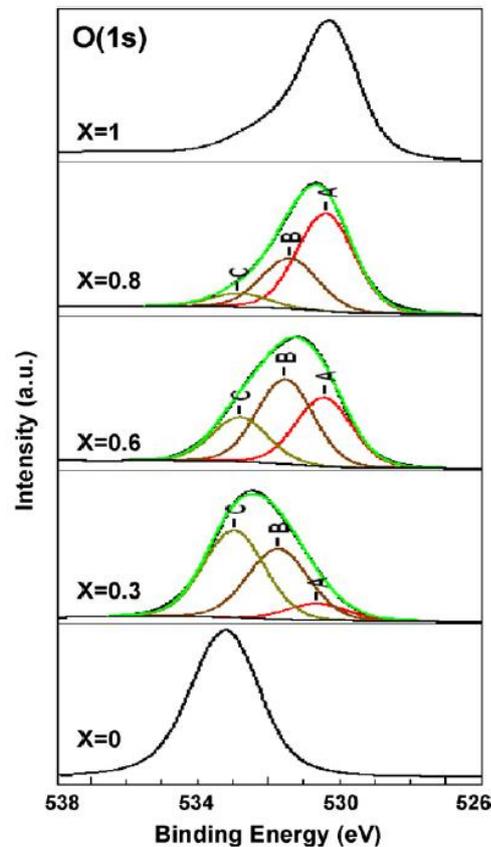


Figure I-19 Décomposition du spectre O 1s, selon trois composantes A(Ti-O-Ti), B(Ti-O-Si) et C (Si-O-Si) pour des films d'oxydes mixtes déposés par pulvérisation magnétron RF [MIRSHEKAR10].

### 2.1.2. Bilan

L'ensemble des résultats publiés dans la littérature montrent donc une forte corrélation entre composition, structure et morphologie pour les couches minces d'oxyde mixte  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ . Plus que les techniques de dépôt, il apparaît que la température est un paramètre clé sur l'organisation finale des couches. Ainsi des couches dont l'arrangement atomique est dominé par une phase oxyde mixte Ti-O-Si pourra être obtenue pour  $x < 0,5$ . Dans ce cas, les couches seront a priori amorphes pourvu qu'un éventuel recuit thermique soit effectué à des températures inférieures à  $600^\circ\text{C}$ .

Au contraire, les films riches en Ti ont tendance à se structurer davantage sous forme de phases séparées avec présence de nanocristallites de  $\text{TiO}_2$  sous forme d'anatase ou même rutile. Cette tendance est accentuée par des étapes de recuits à haute température ( $T > 700^\circ\text{C}$ ). Finalement la présence de liaisons Si-O est un avantage certain pour garantir une structure plus homogène à petite échelle et limiter le phénomène de cristallisation du  $\text{TiO}_2$ , ce qui est généralement favorable pour les applications électriques (capacités) et optiques (guides d'onde), mais plutôt défavorable pour la photocatalyse.

## 2.2. Propriétés des oxydes mixtes titane/silicium

### 2.2.1. Propriétés photocatalytiques

Le  $\text{TiO}_2$  sous la forme anatase est connu pour présenter d'excellentes propriétés photocatalytiques. Des études très récentes ont montré cependant que des matériaux oxydes  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  nanostructurés peuvent offrir un niveau de performances supérieur à ce que l'on obtient avec du  $\text{TiO}_2$  réalisé dans des conditions comparables.

Ainsi des couches mésoporeuses de  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  réalisées par autoassemblage de micelles polymériques possèdent une activité photocatalytique deux fois supérieure à celle des couches équivalentes de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux. La présence de  $\text{SiO}_2$  stabilise et renforce la structure du matériau, plus compact et bien organisé à l'échelle nanométrique jusqu'à  $650^\circ\text{C}$ , à la différence du  $\text{TiO}_2$ , comme le montre la Figure I-20. Ainsi la présence de la phase anatase n'est plus l'élément déterminant dans ce cas pour obtenir une forte activité photocatalytique.

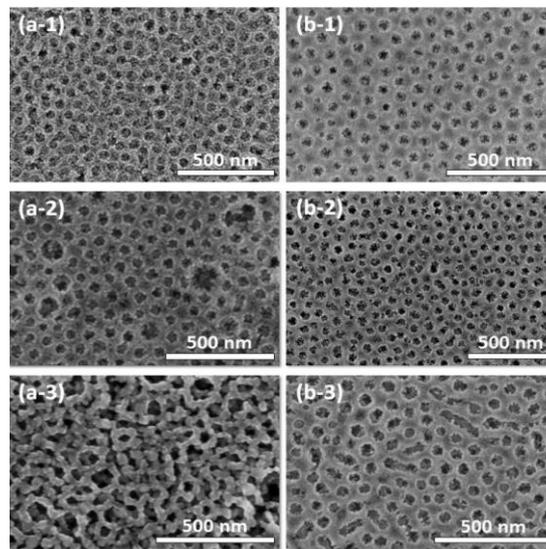


Figure I-20 (a) Observation SEM d'une couche mésoporeuse de  $\text{TiO}_2$  (a) et d'oxyde mixte  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (b) pour des températures de recuit de  $450^\circ\text{C}$  (1),  $550^\circ\text{C}$  (2), et  $650^\circ\text{C}$  (3). Travaux de Y. Li et al. [LI14]

Les meilleurs résultats sont obtenus pour  $x \approx 0,5$  (voir Figure suivante).

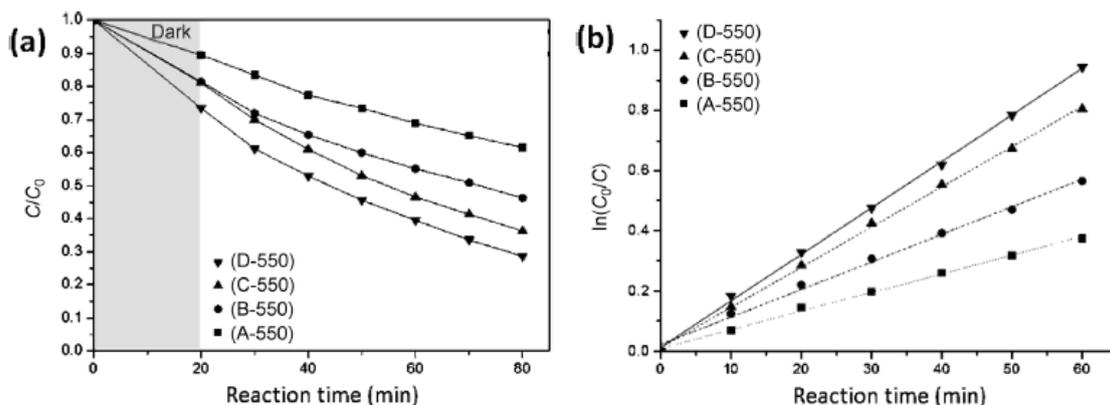


Figure I-21 (a) Mesure d'absorption des molécules de bleu de méthylène pendant 20 min et photodégradation sous radiation UV pendant 60 min et (b) cinétique de dégradation du bleu de méthylène. A : couches de  $\text{TiO}_2$  ; les couches B à D sont de plus en plus enrichies en  $\text{SiO}_2$  ( $x \approx 0.5$  pour couches D) Travaux de Y. Li et al. [LI14]

## Caractéristiques et intérêt des oxydes de titane : $\text{TiO}_2$ et $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$

D'autres travaux ont montré comment la conjonction des deux phases  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  séparées mais organisées sous forme de nanoparticules (cœur ( $\text{SiO}_2$ ) et coquille ( $\text{TiO}_2$ )) pouvait améliorer considérablement l'activité photocatalytique par rapport à du  $\text{TiO}_2$  de même type utilisé seul. [ULLAH15].

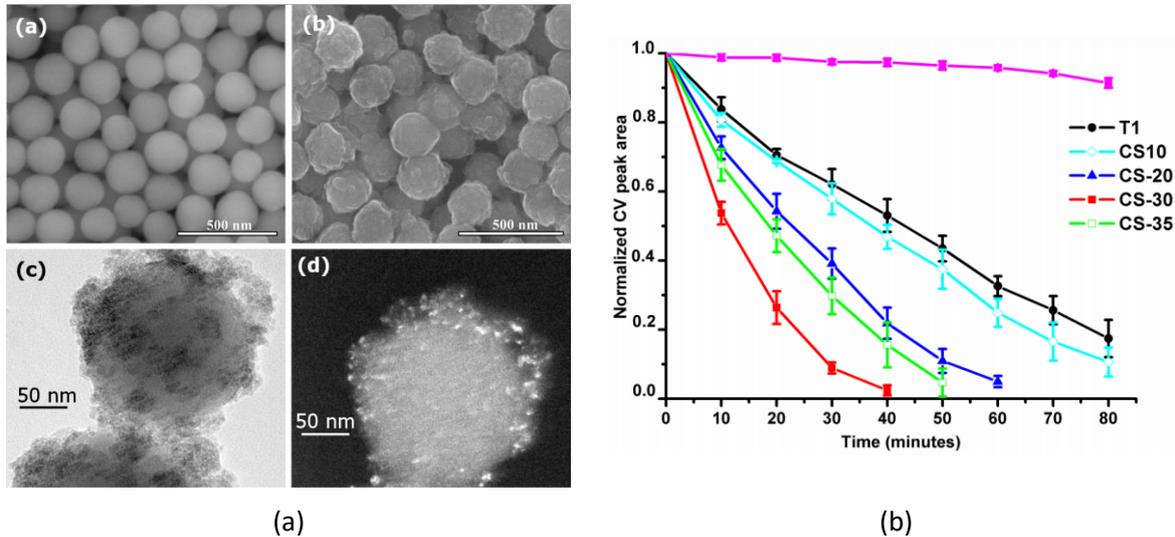


Figure I-22 Couche de  $\text{TiO}_2$  (10 à 30 nm) recouvrant des billes de  $\text{SiO}_2$  (~200 nm) à basse température par voie chimique en solution (a) et activité photocatalytique (b). La courbe noire représente le  $\text{TiO}_2$  seul. [ULLAH15]

La couche enveloppe de  $\text{TiO}_2$  (10 à 30 nm) est constituée de nanoparticules d'anatase de 5 nm de diamètre recouvrant des billes de  $\text{SiO}_2$  (~200 nm) à basse température par voie chimique en solution. Ainsi on obtient un optimum d'activité pour un taux de couverture de surface apparent des billes de silice de 75% (CS-30). Ces structures tirent parti d'une grande surface d'échange, d'un caractère hydrophile fort et de la nanostructuration de  $\text{TiO}_2$  sous forme anatase.

### 2.2.2. Propriétés optiques

Ces matériaux sont donc particulièrement intéressants du fait de la variabilité de leurs propriétés optiques. Les études sur les oxydes mixtes  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  montrent clairement une évolution régulière de l'indice optique entre les valeurs de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ . En revanche les variations du gap pour  $0,1 < x < 1$  sont plus limitées comme le montre la Figure I-23 [BRASSARD06] [GRACIA06] [BRUSATIN97] [LOUIS11].

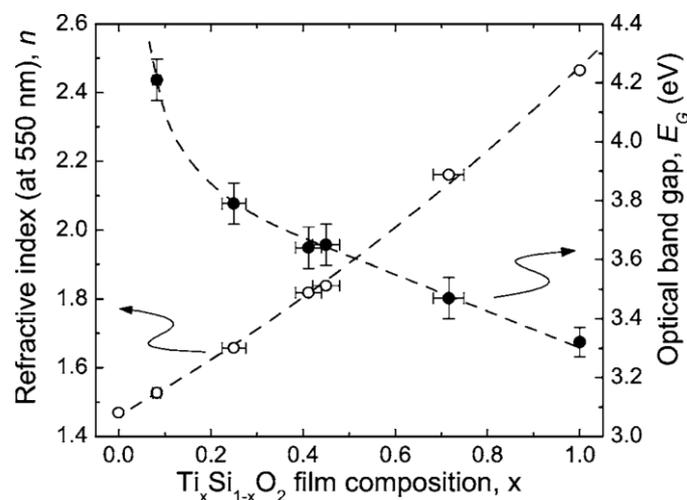


Figure I-23 Modulation des propriétés optiques en fonction de la composition des oxydes mixtes [BRASSARD06].

# Chapitre I

---

Ces oxydes mixtes ont révélé, sur la fonction de guidage optique, un niveau de performance très intéressant par rapport au  $\text{TiO}_2$ . Ainsi, des couches minces d'oxyde mixte réalisées par voie sol gel ont permis de gagner, sur les pertes optiques, un facteur quatre pour  $x=0,5$  et un facteur 20 pour  $x=0,2$ .

Une étude très récente [KARASINSKI15] a montré des résultats exceptionnels à partir de matériaux d'oxyde mixte  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  élaborés par voie sol gel. Ils ont réalisé des guides d'ondes fonctionnant en régime monomode avec un niveau de pertes optiques aussi bas que  $0,2 \text{ dB.cm}^{-1}$  à  $677 \text{ nm}$  comme présenté sur la Figure I-24. A cette longueur d'onde, l'indice de cœur des guides ruban est de 1,81. Le point très remarquable est la grande stabilité de ces matériaux puisque les mêmes résultats ont pu être reproduits cinq ans après.

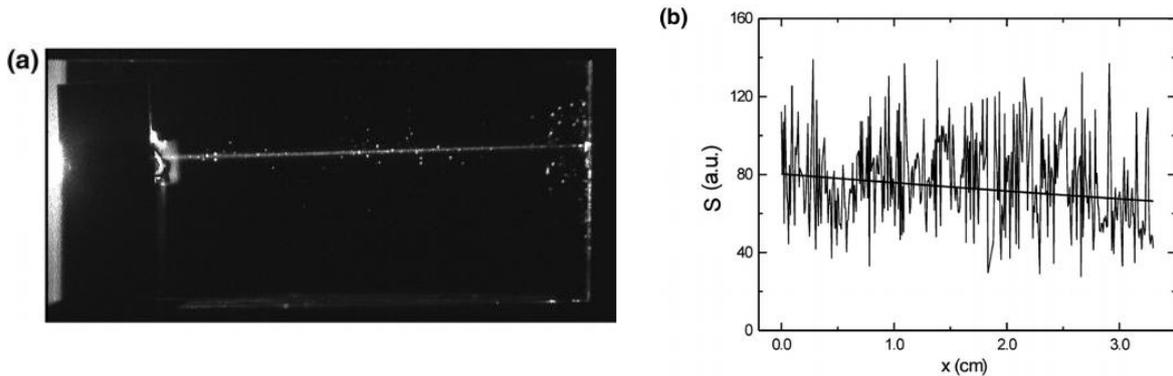


Figure I-24 Lumière diffusée à  $677 \text{ nm}$  au travers d'un guide d'onde ruban (a), distribution de l'intensité lumineuse le long du guide (b) [KARASINSKI15]

Il est assez évident que le gain très important sur les pertes optiques par rapport au guide en  $\text{TiO}_2$  est lié à la morphologie beaucoup plus homogène à petite échelle qui limite par conséquent les phénomènes de micro-diffusion.

### 2.2.3 Propriétés électriques

Tout comme pour les propriétés optiques, les variations de composition permettent de moduler directement les valeurs de constante diélectrique et le niveau de courant de fuite.  $\text{TiO}_2$  possède une constante diélectrique très élevée mais de mauvaises propriétés d'isolation électrique. En revanche  $\text{SiO}_2$  est un excellent isolant mais possède une constante diélectrique 15 à 20 fois plus faible que  $\text{TiO}_2$ . Les oxydes de titane et silicium sont donc très intéressants car ils conjuguent à la fois les avantages des deux matériaux extrêmes ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ ) pour le développement de condensateurs MIM à haute densité de stockage de charge et intégrables en technologies microélectroniques.

Il y a peu d'études publiées sur le sujet relativement à ces matériaux, avec cependant des résultats très intéressants. Ainsi les variations de caractéristiques électriques choisies pour le développement de nouveaux matériaux diélectriques  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  à forte densité de stockage de charges (condensateurs MIM) sont présentées sur la Figure I-25. Il apparaît clairement que l'on peut obtenir un gain de plus d'un facteur 6 sur la densité de stockage de charge par rapport à un équivalent  $\text{SiO}_2$ , tout en maintenant des courants de fuite inférieurs à  $10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$  pour  $E= 100 \text{ kV.cm}^{-1}$ .

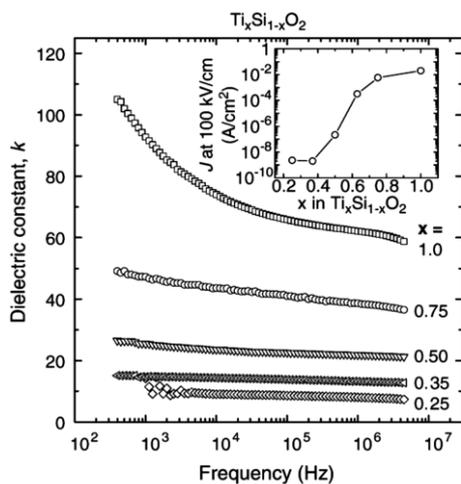


Figure I-25 Valeurs de permittivité relative en basse et moyenne fréquence des couches minces d'oxydes à base de titane et de silicium avec différents taux de titane. En insert, niveau de courant de fuite en fonction de la composition. Travaux de Sarkar et al. [SARKAR07]

Une autre étude a montré que l'on peut obtenir des matériaux de ce type plus performants avec des densités de stockage de charge de  $16 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$  [BRASSARD07] pour des courants de fuite limités à  $10 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour  $E=1 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

## 2.2.4 Bilan

A travers des applications choisies, nous avons montré tout l'intérêt de développer de nouveaux matériaux  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  à propriétés modulables entre celles de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$ . Relativement aux applications ciblées dans des domaines différents, ces oxydes ternaires s'avèrent être des matériaux très intéressants et globalement beaucoup plus performants que le dioxyde de titane.

## 3. Conclusion

Le  $\text{TiO}_2$  est un oxyde largement utilisé pour ses propriétés diélectriques et semi-conductrices mais il est bien souvent limité et peu modulaire. Nous avons vu qu'il pouvait être utilisé pour la photocatalyse (décontamination ou surface auto nettoyante par illumination UV...) mais cela est conditionné par la cristallisation de la couche sous forme anatase. Plus la surface de contact est grande et cristallisée, plus le pouvoir photocatalytique est grand. En optique et en électrique, sa haute permittivité et son fort indice en font un matériau intéressant. Cependant, sa morphologie colonnaire n'est pas favorable à son utilisation, même si de nouvelles études ont prouvé son intérêt pour le développement de composants actifs voire électro-actifs.

Nous avons présenté une synthèse de l'état de l'art sur les caractéristiques générales des matériaux  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  synthétisables par voies chimiques liquides ou sèches. Il ressort que les propriétés de ces matériaux sont essentiellement contrôlées par leur composition (valeur de  $x$ ). On peut ainsi tirer bénéfice d'une modulation des propriétés intrinsèques diélectriques de ces matériaux. Un autre avantage majeur de l'introduction de liaisons Si-O dans la matrice est que la morphologie est beaucoup plus homogène que celle des couches de  $\text{TiO}_2$ .

Il reste cependant beaucoup à faire pour comprendre comment, pour une composition donnée, optimiser la nano-structuration de ces oxydes mixtes par rapport aux applications visées.



## Chapitre II – Dispositifs de dépôt et moyens de caractérisation



## Introduction

Ce deuxième chapitre présente les principaux dispositifs et techniques utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxydes déposées par procédé plasma dans un réacteur radiofréquence basse pression fonctionnant en mode inductif.

Après une présentation générale du réacteur de dépôt, nous évoquerons les différentes améliorations apportées dans le cadre de cette thèse : la puissance pulsée, et l'injection pulsée des précurseurs.

L'évolution du plasma, notamment des espèces actives, est suivie par spectroscopie d'émission optique résolue en temps (TROES). Le suivi de la croissance du film s'effectue par ellipsométrie, technique qui permet de déterminer les épaisseurs et les propriétés optiques des couches déposées.

D'autres techniques d'analyses telles que la microscopie électronique à balayages (MEB) couplée à une analyse dispersive en longueur d'ondes (WDS), la microscopie électronique par transmission (MET), l'ellipsométrie, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie Raman, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la diffraction des rayons X (DRX) et les mesures électriques de type C(V) et I(V) permettent d'apprécier les caractéristiques des matériaux.

## 1. Description du réacteur et du procédé de dépôt

Le réacteur utilisé pour le dépôt de couches minces à base d'oxyde de titane et de silicium par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) comprend une source plasma radiofréquence (13,56 MHz) fonctionnant à basse pression (1-25 mTorr), de haute densité ( $10^{10}$  -  $10^{11}$  cm<sup>-3</sup>) et à antenne externe [NICOLAZO97] associée à une chambre de diffusion où a lieu le dépôt. L'antenne utilisée a une géométrie bien particulière, conçue pour coupler des ondes hélicon dans un plasma, d'où le nom d'antenne hélicon et parfois de réacteur hélicon. Cependant, dans les conditions de puissance couplée au plasma utilisées dans le cadre de cette thèse, la source RF fonctionne en mode inductif et l'on parlera de source plasma ICP (Inductively Coupled Plasma) avec une antenne hélicon.

Dans une première partie, le réacteur est décrit dans son intégralité. Dans une seconde partie, les évolutions du réacteur développées dans le cadre de cette thèse sont présentées.

### 1.1. Le réacteur Hélicon

Le réacteur schématisé Figure II-1 comporte deux zones distinctes : la source plasma, dans laquelle le plasma est généré, et la chambre de diffusion, où se situe le substrat.

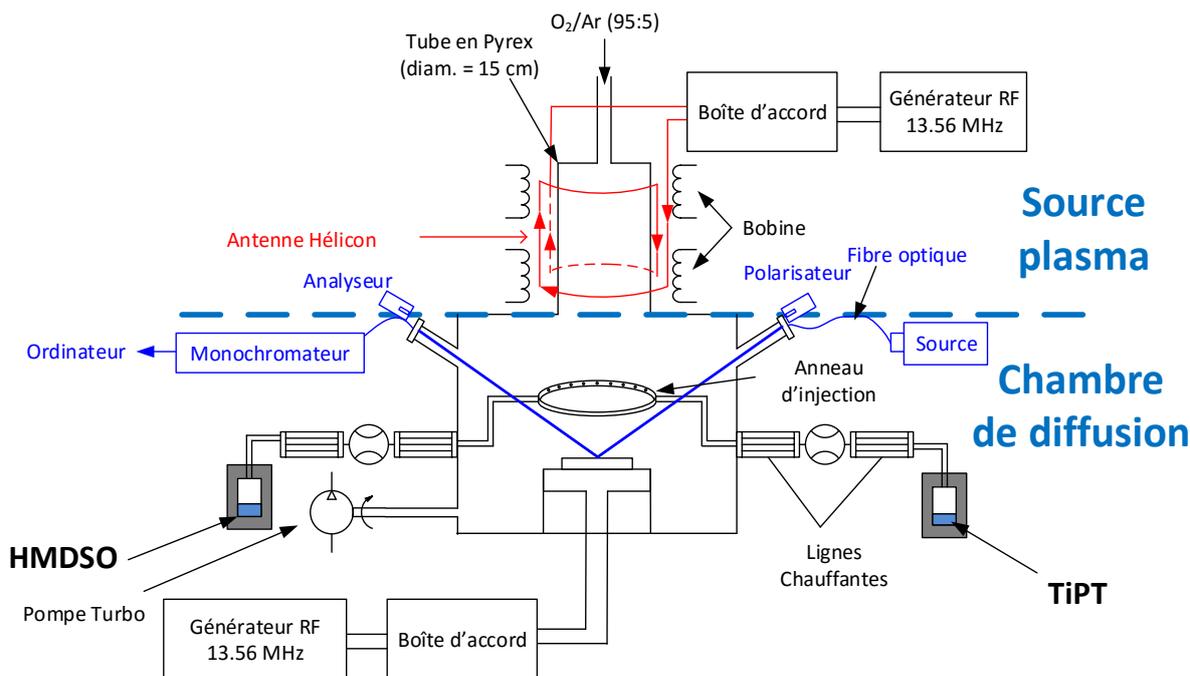


Figure II-1 Schéma du réacteur Hélicon

### 1.1.1. Source Plasma

La source est composée d'une antenne hélicon en cuivre à quatre brins placés autour d'un tube en pyrex de 15 cm de diamètre extérieur, 28,5 cm de hauteur et 0,5 cm d'épaisseur. Cette antenne permet de coupler aux gaz injectés dans le tube un champ électromagnétique qui génère un plasma. La configuration particulière de cette antenne, développée par l'équipe de R.W. Boswell à l'Australian National University de Canberra pour coupler une onde hélicon, permet trois modes de couplages différents selon la puissance RF : couplage capacitif (< 100 W), inductif (quelques centaines de Watt) ou hélicon (>1 kW en présence d'un champ magnétique statique) [DEGELING96]. Dans ce travail de thèse la puissance RF est fixée à 400W (délivrée par un générateur RF (13,56 MHz) CESAR 1320 400V d'Advanced Energy pouvant délivrer, en continu ou en pulsé, une puissance comprise entre 0 et 2 kW), ce qui correspond à un couplage inductif. C'est le champ électromagnétique induit par le courant circulant dans l'antenne qui crée et entretient le plasma.

Le générateur RF peut fonctionner, en continu ou en mode pulsé. En mode continu, la puissance est appliquée en permanence. En mode pulsé, qui est détaillé §1.2.1, la puissance est modulée soit par un créneau classique (mode interne) soit par un signal plus complexe (mode externe).

Afin de minimiser la puissance réfléchiée et de transmettre la totalité de la puissance fournie par le générateur au gaz, une boîte d'accord, composée de deux capacités sous vide, variables sur les gammes 12-500 pF et 20-2000 pF, est placée entre le générateur RF et l'antenne. Ce dispositif permet d'adapter au mieux l'impédance de sortie du générateur (50  $\Omega$ ) à l'impédance du plasma.

Un champ magnétique statique est appliqué à la source afin de confiner les électrons et de densifier le plasma. Ce champ magnétique est créé par un système de Helmholtz, constitué de deux bobines séparées de 20 cm par un écarteur, placé autour de l'antenne. La valeur du champ magnétique est de 50 Gauss dans la source pour une intensité de 1 A parcourant les bobines, et décroît dans la chambre de diffusion.

L'oxygène, ou plus précisément un mélange O<sub>2</sub>/Ar 95:5 est injecté au sommet de la source. Ce mélange a été choisi afin de bénéficier, notamment pour les diagnostics de spectroscopie d'émission optique utilisés systématiquement lors de cette thèse, de l'information apportée par l'émission des raies d'argon, dont la quantité est parfaitement connue. Par souci de simplicité d'expression, on parlera par la suite de plasma d'oxygène pour désigner un plasma de mélange O<sub>2</sub>/Ar 95:5.

Le plasma RF ICP créé à basse pression dans la source (entre 2 et 10 mTorr, i.e. entre 0,25 et 1,3 Pa) diffuse dans la chambre de diffusion où sont injectées les vapeurs organométalliques. Le plasma dans la chambre de diffusion est moins dense que dans la source. Cependant, la densité électronique et l'énergie des électrons au niveau du porte substrat sont d'autant plus élevées que la pression est basse. Il est également d'autant plus homogène que la pression est basse.

### 1.1.2. 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. Plusieurs ouvertures permettent d'installer des moyens de caractérisation in situ, notamment du plasma par spectroscopie optique et des couches minces par ellipsométrie.

Le porte substrat est un disque de 14 cm. Sa position, à 16 cm du bas de la source est fixée de façon à pouvoir suivre in situ la croissance des films sur substrat de silicium par ellipsométrie spectroscopique. Il est relié à un générateur RF (13,56 MHz) AE-CESAR 300 W qui permet de le polariser et de fixer l'énergie des ions. Cette possibilité n'a pas été utilisée dans le cadre de cette thèse puisque le porte substrat a été laissé flottant.

Le pompage de l'ensemble du réacteur est assuré par une pompe turbomoléculaire Balzers TPU 330, couplée à une pompe primaire à palettes double étage Leybold D25BCS PFPE. Une deuxième pompe primaire à palettes double étage, utilisée pour prévider le réacteur après remise à l'air, permet d'atteindre une pression de l'ordre de 50 mTorr (6,6 Pa). La pompe turbomoléculaire prend alors le relai pour atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10<sup>-6</sup> Torr mesuré par une jauge à cathode froide Pfeiffer Vacuum PKR 251. Pour la remise à l'air, une vanne VAT isole la pompe turbomoléculaire du réacteur. Lorsque le plasma est allumé, la jauge à cathode froide est isolée et la pression est mesurée dans la chambre par une jauge à capacitance 1 Torr MKS Baratron 127 A. Au cours du dépôt, la pression est fixée par le débit des gaz injectés.

Dans les conditions usuelles de dépôt de couches d'oxyde, à savoir une pression de 3 mTorr (0,4 Pa) et un débit d'oxygène de 16 sccm, le temps de résidence des espèces stables est de l'ordre de 300 ms.

### 1.1.3. Injection des précurseurs organométalliques

Le débit d'oxygène injecté au sommet de la source est régulé par un débitmètre massique Tylan FC280 (0-100 sccm). Par souci de comparaison aux résultats précédant ce travail, la pression de travail est fixée à 3 mTorr (0,4 Pa), ce qui correspond à un débit d'oxygène de 16,4 sccm. Les précurseurs employés sont l'hexaméthylidisiloxane O-[Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (HMDSO) pour les couches à base de silicium et le tétraisopropoxyde de titane Ti-{O-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (TIPT) pour la synthèse de couche à base de titane. Les deux précurseurs, d'une pureté de 99,999%, sont fournis par la société Sigma Aldrich Ltd. Ils sont chauffés et leurs vapeurs sont injectées pures (sans gaz porteur) dans la chambre de diffusion via un anneau de 15 cm de diamètre, percé de 19 trous d'un diamètre de 1 mm, situé à 8 cm et centré par rapport au porte substrat. Cet anneau possède deux entrées de part et d'autre pour l'injection des vapeurs de TIPT et de HMDSO. Ainsi, deux débitmètres massiques sont utilisés

séparément. Pour l'ajout de la vapeur d'HMDSO, le système Minisource de chez Omicron comprend un pot chauffé à 35°C, un débitmètre calibré pour l'HMDSO, et un système de gaine chauffante autour de la ligne d'injection. La gamme de débit stable fournie par ce système va de 0,03 à 5 sccm. Pour l'apport de TIPT, un débitmètre massique MKS 1150C (thermostaté jusqu'à 100°C), fonctionnant avec une pression de vapeur en amont de l'ordre de 10 Torr (1,33 kPa), est utilisé. Celui-ci a été à l'origine calibré pour délivrer un débit de TEOS Si-{O-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> allant de 0 à 20 sccm. Pour le TEOS, qui a une pression de vapeur saturante de 5 Torr (0,67 kPa) à température ambiante [DOBKIN03], le TEOS est chauffé à une température de 40°C. La pression de vapeur saturante du TIPT étant beaucoup plus faible, 0,1 Torr (13 Pa) à 49 °C (322 K) [BRADLEY01], la température du TIPT est fixée à 60 °C (température maximale du système). Cette température est assez faible pour mettre le précurseur sous forme vapeur sans le décomposer [FILATOV09]. Ces conditions permettent de délivrer un débit stable de 0 à 0,5 sccm de vapeur de TIPT dans la chambre. Pour obtenir des débits supérieurs à 0,5 sccm, il faudrait chauffer le TIPT à plus de 60 °C, ce que notre système ne permet pas. Les lignes de transfert de gaz à la chambre de diffusion sont chauffées à 63°C par des tresses chauffantes afin de s'affranchir de tout problème de condensation. Dans nos conditions de débit, les taux de dilution de TIPT et de HMDSO dans l'oxygène sont supérieurs à 95 %, ainsi on parle de dépôt en forte dilution.

### 1.1.4. Caractéristiques du plasma d'oxygène

Un plasma est un milieu électriquement neutre au niveau macroscopique. La densité d'ions positifs  $N_i$  est égale à la somme des densités électronique  $N_e$  et d'ions négatifs,  $N_-$  :

$$N_i = N_e + N_- \quad //1.1$$

Si l'on considère les électrons en équilibre thermodynamique, ils ont une fonction de distribution en vitesse maxwellienne et isotrope, c'est-à-dire de la forme :

$$F(v_e) = N_e * \left(\frac{m_e}{2\pi kT_e}\right)^{\frac{3}{2}} * 4\pi * v_e^2 * e^{\left(\frac{-m_e * v_e^2}{2kT_e}\right)} \quad //1.2$$

Avec  $k = 1,38.10^{-23} J.K^{-1}$ , la constante de Boltzmann,  
 $m_e = 9,1.10^{-31} kg$ , la masse de l'électron,  
 $N_e$  : densité électronique,  
 $T_e$  : température électronique,  
 $v_e$  : vitesse des électrons.

La distribution en énergie des électrons se déduit de la relation précédent, en notant que  $E = \frac{1}{2} m_e v_e^2$ .  
On obtient alors :

$$F(E) = N_e * \left(\frac{1}{kT_e}\right)^{\frac{3}{2}} * \frac{2}{\sqrt{\pi}} * e^{\left(\frac{-E}{kT_e}\right)} \quad //1.3$$

L'énergie moyenne des électrons est alors égale à  $\frac{3}{2} kT_e$ . A basse pression, en l'absence d'un nombre suffisant de collisions entre électrons, la fonction de distribution en énergie n'est généralement pas parfaitement maxwellienne. On utilise cependant une fonction de distribution en énergie maxwellienne pour calculer des coefficients de réaction.

Le potentiel plasma  $V_p$  est le potentiel électrostatique moyen dans le plasma. Le potentiel flottant  $V_f$  désigne le potentiel auquel se porte tout objet isolé plongé dans le plasma. Le premier est constant dans le plasma puisqu'il correspond à l'origine des potentiels pour les particules chargées présentes dans le plasma. Le deuxième est quant à lui négatif par rapport au potentiel plasma. Tout objet isolé se charge rapidement négativement du fait de la différence de mobilité entre les électrons et les ions. Il se porte à un potentiel répulsif pour les électrons et attractifs pour les ions afin de compenser la charge.

La température électronique, la densité électronique, le potentiel plasma et le potentiel flottant sont généralement mesurés par sonde de Langmuir. Des mesures de spectrométrie de masse sur les ions du plasma permettent de mesurer la fonction de distribution en énergie des ions et d'en déduire une mesure du potentiel plasma ou de la différence entre  $V_p$  et  $V_f$ , selon la référence de potentiel du spectromètre de masse. L'analyse en masse des ions du plasma apporte de plus, dans le cas des plasmas de mélange de gaz, la masse et la nature des ions majoritaires dans le plasma.

Les paramètres électriques du plasma d'oxygène dans notre réacteur de dépôt ont été mesurés par sonde de Langmuir lors d'études précédentes [BOUSQUET05]. Cependant, la mise en place de cette technique dans un plasma de dépôt de couches minces d'oxyde est difficile. Il se forme en effet un dépôt isolant à la surface de la sonde qui altère très rapidement la mesure (et la sonde elle-même) au fil du temps (quelques secondes). Pour s'affranchir de ce dépôt, on utilise généralement des cycles de chauffage de la sonde entre deux mesures de sonde. Dans le cas de  $\text{SiO}_2$ , qui est un excellent isolant et difficile à vaporiser, il est cependant extrêmement difficile d'arriver à effectuer des mesures de sondes fiables, même avec une procédure de chauffage. Cette technique n'a donc pas été utilisée dans le cadre de cette thèse. Cependant, comme les plasmas de dépôt étudiés sont des plasmas d'oxygène avec une très faible quantité de vapeurs organométalliques (moins de 2 %), nous pouvons considérer en première approximation que les valeurs de  $N_e$ ,  $T_e$ ,  $V_p$  et  $V_f$  en plasma  $\text{O}_2$ /TIPT/HMDSO étudiés ici sont très proches des valeurs précédemment mesurées en plasma d'oxygène pur dans les mêmes conditions de pression et de puissance RF. On vérifie de plus que les intensités des raies d'argon sont très proches en plasma de  $\text{O}_2$  et de  $\text{O}_2$ /TIPT/HMDSO avec plus de 98% de  $\text{O}_2$ . Les valeurs de  $N_e$ ,  $T_e$ ,  $V_p$ - $V_f$  mesurées en plasma d'oxygène (3 mTorr, 400 W) sont données dans le Tableau II-.

*Tableau II-1 Paramètres d'un plasma RF ICP d'oxygène créé à 3 mTorr et 400 W. [BOUSQUET05]*

$N_e$	$6.10^9 \text{ cm}^{-3}$
$T_e$	4 eV
$V_p - V_f$	15 V

Enfin, un autre paramètre étudié précédemment pour le dépôt de  $\text{TiO}_2$  [LI13], est l'énergie des ions bombardant la surface. L'énergie des ions est directement reliée au potentiel plasma par la formule suivante :

$$E_i = e(V_p - V_f) \tag{II-1.4}$$

Ainsi, dans le cas du dépôt au potentiel flottant, nous avons une énergie des ions en mode continu qui est de 15 eV. L'application d'une tension de polarisation  $V_{polar}$  sur le porte substrat permet de faire varier l'énergie des ions qui vaut :

$$E_i = e(V_p - V_{polar}) \tag{II-1.5}$$

## Chapitre II

### 1.2. Evolution du réacteur

Dans l'optique de faire des dépôts sur des substrats variés (polymère, silicium microstructuré...) autres que la galette de silicium standard, deux voies ont été explorées pour réduire l'impact énergétique du plasma sur le substrat et/ou mieux contrôler la composition et structure de la couche déposée. La première approche, développée pour rendre le procédé de dépôt plus « doux », consiste à pulser la puissance appliquée au plasma sur l'antenne. La seconde méthode, mise en œuvre pour mieux contrôler la structure de la couche déposée consiste à réaliser un dépôt par injection pulsée des précurseurs organométalliques, méthode proche de la méthode d'ALD (Atomic Layer Deposition) actuellement très étudiée. Ces deux procédés permettront d'obtenir des méthodes de dépôt PECVD plus douces et/ou mieux contrôlées que le dépôt en mode continu.

#### 1.2.1. Dépôt en puissance pulsée

Les premières utilisations du plasma en puissance pulsée dans le domaine des matériaux sont apparues dans les années 80 pour la gravure, le dépôt par pulvérisation ionique et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

En puissance pulsée, la puissance électrique n'est pas fournie en permanence au plasma mais de manière cyclique, en modulant le signal RF par un signal carré de fréquence ajustable de 0 à 100 kHz (Figure II-2). On a donc deux phases : la décharge, de durée  $T_{on}$  pendant laquelle le plasma est allumé, et la post décharge de durée  $T_{off}$  pendant laquelle il est éteint. On définit la fréquence de pulse  $f_p$  et le rapport cyclique  $DC$  associé :

$$DC = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} = \frac{T_{on}}{T} = T_{on} * f_p \quad II-1.6$$

La fréquence de pulse est très inférieure à la fréquence d'excitation RF. Ainsi, nous appelons mode continu un plasma dont la puissance n'est pas pulsée.

Pour les dépôts en puissance pulsée, les capacités de la boîte d'accord sont réglées pour un plasma créé en mode continu et les réglages sont conservés pour le mode pulsé. Les durées des phases d'allumage et d'extinction sont négligeables et perturbent peu la puissance réfléchie.

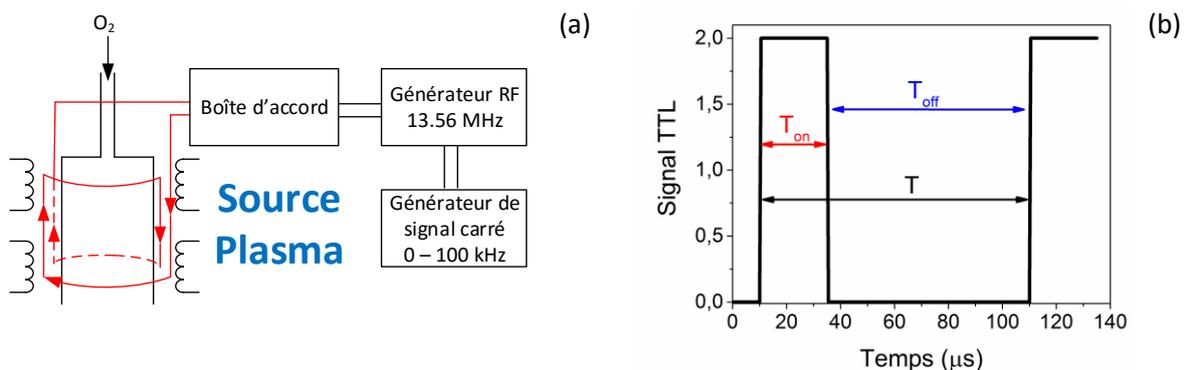
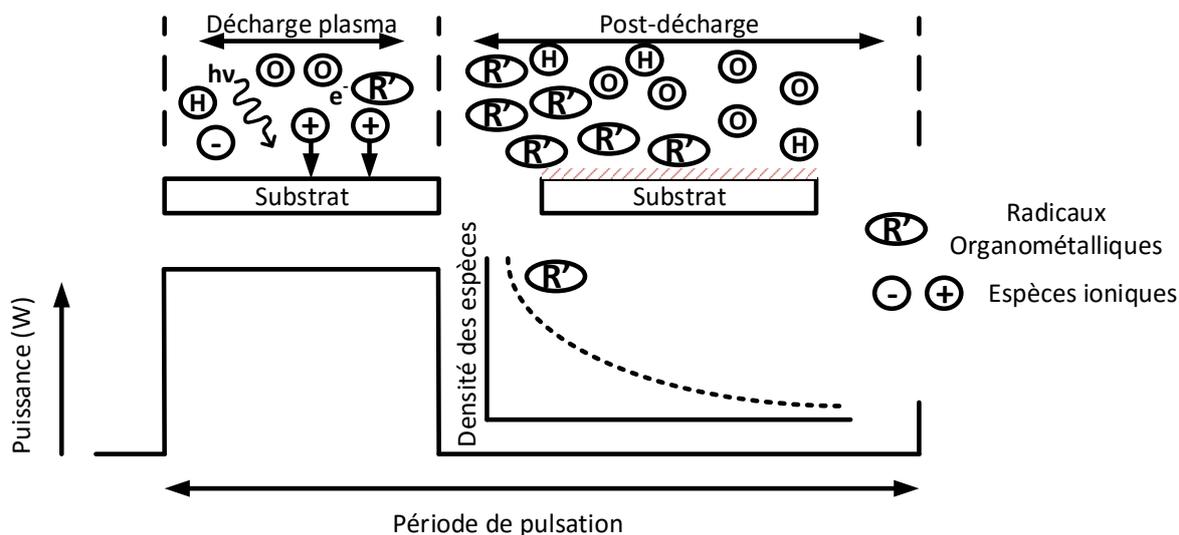


Figure II-2 Schéma de montage (a) du générateur de pulse (b) sur l'antenne hélicon

Les premières études menées sur les plasmas pulsés ont concerné des espèces chargées pendant une période de pulse et dans différentes décharges [BOOTH97, ASHIDA95, ASHIDA96, BOSWELL95, LIEBERMAN96, CONWAY99]. Ces études ont principalement montré que la densité électronique  $N_e$  augmente rapidement après l'application de la puissance pour atteindre une valeur

stationnaire en quelques centaines de microsecondes. La température électronique  $T_e$  a une valeur élevée en début de décharge, quand les électrons sont encore peu nombreux, puis elle diminue avec l'augmentation de  $N_e$ . En post décharge, ce sont les électrons énergétiques qui sont perdus en premier aux parois suivis des ions. Cela entraîne la chute de  $T_e$  en quelques dizaines de microsecondes. La perte de ces électrons entraîne également l'extinction du plasma, puisqu'ils ne peuvent plus participer aux réactions d'excitation électronique qui nécessitent des énergies importantes.

Des travaux ont également été menés afin de déterminer la cinétique des espèces neutres et actives (radicaux) du plasma, comme l'hydrogène atomique ([BOUCHOULE91, ROUSSEAU01] ou l'oxygène atomique ([BOOTH91, COLLART95, GEORG02, MATSUSHITA97])). Pour cela différents diagnostics ont dû être adaptés afin de pouvoir accéder à une résolution temporelle (absorption infrarouge, spectroscopie optique d'émission pendant la décharge...). Des études ont également été menées en post-décharge [BOUCHOULE91]. L'ensemble des travaux montre que les temps de création durant la décharge et la durée de vie en post décharge des espèces actives (atomes d'oxygène, d'hydrogène...) peuvent varier de la milliseconde à plusieurs centaines de millisecondes selon la réactivité de l'espèce. Ces études ont généralement vocation à obtenir des informations sur les mécanismes de création et de pertes des espèces actives du plasma. Par ailleurs, quelques travaux existent sur l'utilisation du plasma pulsé comme mode de dépôt.



*Figure II-3 Espèces présentes pendant la décharge et la post-décharge d'un plasma en puissance pulsée*

Les électrons, les ions, les espèces chargées et le rayonnement d'un plasma sont autant d'acteurs de la formation du dépôt et de la modification de ses propriétés. Les différences de cinétique des espèces chargées et neutres radicalaires en décharge et en post-décharge illustrées par la Figure II-3, sont à l'origine des nombreux avantages du plasma en mode puissance pulsée. Parmi ces avantages, on peut compter la réduction de l'action des ions (absents en post-décharge), la diminution de la dissociation des précurseurs (absence d'électrons en post-décharge) ou encore la création préférentielle d'une espèce neutre.

Dans ce travail, la puissance pulsée est utilisée pour deux types d'études :

- pour étudier la cinétique des atomes d'oxygène : la fréquence de pulse est alors fixée à 5Hz et le temps de décharge à 20 ms.
- pour étudier l'influence du temps de post-décharge sur le matériau déposé, en faisant varier le rapport cyclique pour une fréquence de pulse fixée à 1 kHz.

### 1.2.2. Dépôt par injection cyclique des précurseurs

Afin de s'approcher de méthodes de dépôt telle que l'ALD (*Atomic Layer Deposition*), nous avons développé une méthode d'injection cyclique des précurseurs au sein de la chambre. Le débit d'oxygène (16 sccm) ainsi que la puissance RF (400 W) sont appliqués en permanence. Par contre les vapeurs organométalliques sont injectées de façon cyclique. Il y a donc succession de temps de plasma de mélange  $O_2$ /organométallique de dépôt d'oxyde et de temps de plasma d'oxygène sans apport de vapeur organométallique (appelés temps de post-injection). Pendant cette phase de post-injection, les radicaux issus des précurseurs organométalliques encore présents dans le plasma disparaissent très vite (quelques centaines de millisecondes) et seuls les atomes d'oxygène du plasma d'oxygène sont présents (cf. *Figure II-5*). L'absence d'injection des précurseurs pendant un temps de post-injection permet donc a priori d'accentuer l'effet du plasma d'oxygène. Ainsi, on imagine tout d'abord pouvoir graver en plasma d'oxygène les groupements carbonés incorporés dans la couche d'oxyde déposée l'instant d'avant. De plus, dans le cas du dépôt d'oxyde de titane, on espère faciliter la cristallisation du  $TiO_2$  puisque le flux ionique reste toujours le même et que l'apport d'énergie nécessaire à la cristallisation est toujours présent. Enfin, en jouant sur les cycles d'injection de TiPT et d'HMDSO (cf. *Figure II-4*), on pourra fabriquer des empilements  $TiO_2/SiO_2$ ,  $TiO_2/TiSiO$ ,  $TiO_2/TiSiO/SiO_2$ ... d'épaisseurs nanométriques, susceptibles de présenter des propriétés variées et intéressantes.

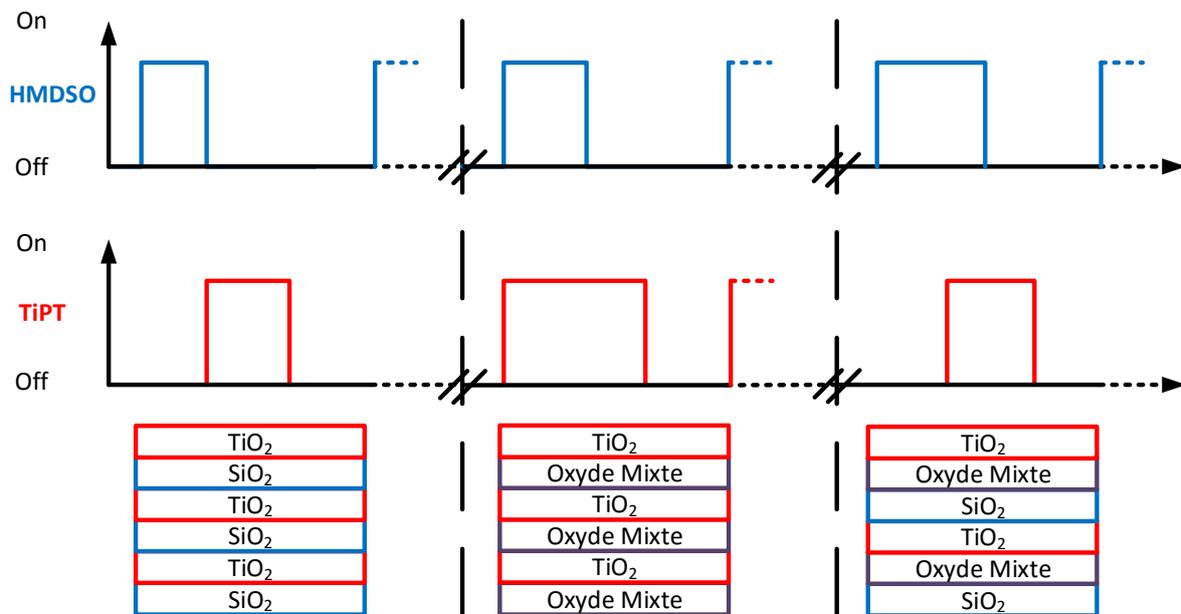


Figure II-4 Exemple d'empilement pouvant être obtenu par la méthode de dépôt par injection intermittente

Des travaux en PVD ont par exemple montré que l'empilement nanométrique de couche  $SiO_2/ZrO_2$  mène à des couches bénéficiant à la fois des propriétés de couches barrière du  $SiO_2$  et de la haute permittivité du  $ZrO_2$  [CHATTERJEE02].

## Dispositifs de dépôt et moyens de caractérisation

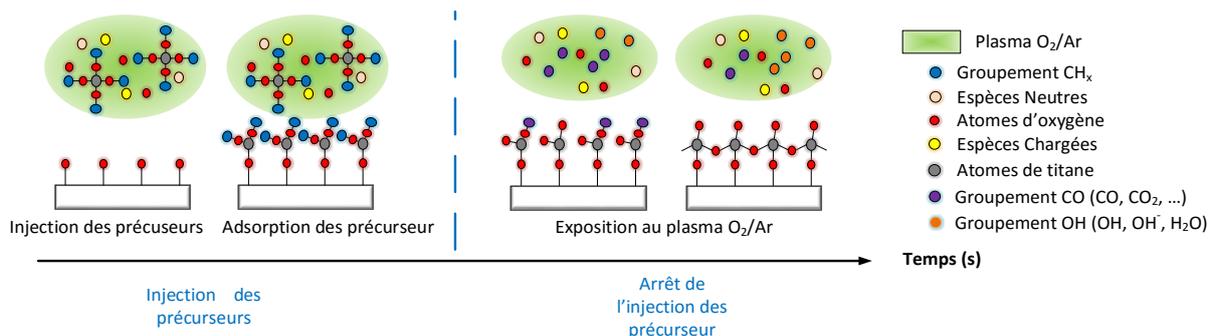


Figure II-5 Principe du dépôt par injection intermittente des précurseurs organométalliques

Nous détaillons maintenant, comment cette injection cyclique a concrètement été mise en place sur les deux débitmètres d'injection du TIPT et du HMDSO.

Pour l'injection de TIPT, le débitmètre MKS utilisé possède une vanne tout ou rien en interne qui permet, en lui appliquant un signal TTL, de commander l'injection de TIPT de façon cyclique. Cependant, manipuler cette vanne interne ne permet pas d'arrêter l'apport de gaz dans la ligne entre le pot calorifugé et le débitmètre. Ainsi, à chaque ouverture de la vanne interne, un sur-apport de précurseur est constaté, mis en évidence par mesure de spectroscopie d'émission optique.

Pour l'injection d'HMDSO, le système utilisé ne permet pas de pulser l'injection. Cependant la vanne entre le débitmètre et la chambre de diffusion peut être commandée par un signal électrique. Nous avons donc développé un système, dont le schéma est présenté sur la Figure II-6, permettant de moduler le signal électrique d'alimentation sur cette vanne, à l'aide d'un relai à bobine magnétique.

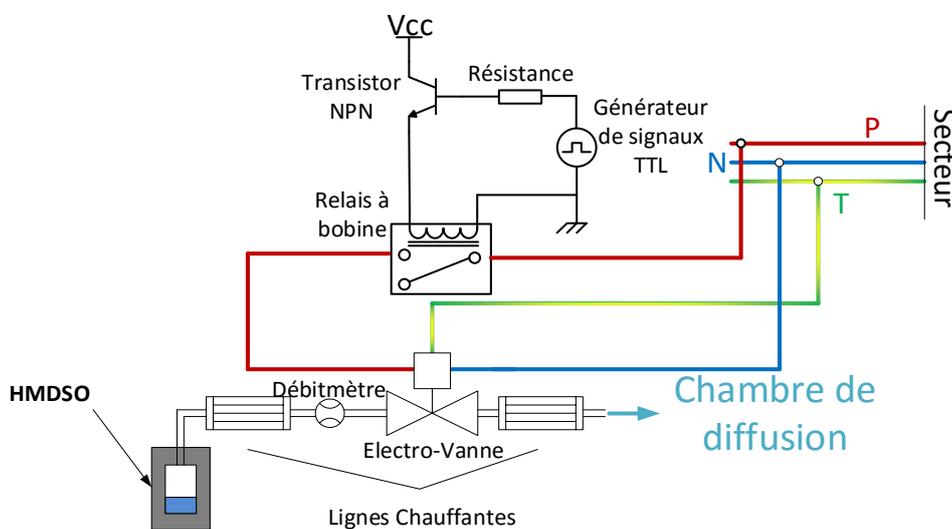


Figure II-6 Schéma électrique du système de commande de la vanne en sortie du système d'injection d'HMDSO pour le dépôt en injection intermittente

Le relai est connecté à un montage en commutation composé d'un transistor bipolaire et d'une résistance. Le transistor est commandé via la base par un microcontrôleur placé sur la plateforme Arduino Uno®. Ce microcontrôleur est programmé via l'interface de programmation fournie avec la plateforme. A l'aide des bibliothèques fournies et de lignes de code en C, il est alors possible de produire des signaux digitaux de temps totalement programmables. En pratique, comme pour la ligne de TIPT, il y aura un sur-apport de précurseur lors de l'ouverture de la vanne.

Le réacteur de dépôt qui a été présenté ici permettait déjà de déposer des couches minces d'oxyde de silicium, d'oxyde de titane, et d'oxyde mixte de titane et de silicium. L'ajout de deux modes supplémentaires va, dans un premier temps, permettre de modifier les paramètres plasma, et dans un second temps, permettre de nano-structurer les couches déposées. Il convient maintenant de présenter les différents moyens de caractérisation mis en place afin d'étudier toutes les propriétés des films déposés.

### 2. Moyens de caractérisation « in situ »

Durant la croissance du film, trois techniques de caractérisation in situ ont été utilisées. La première est la mesure de la température de dépôt. De plus, la simplicité de mise en place, cette dernière sera présentée dans cette introduction. Pour mesurer la température une pastille thermosensible est placée sur la face arrière d'un échantillon de silicium dans la chambre de diffusion. Celle-ci possède différentes poudres qui ont des températures de calcination différentes. On mesure donc à 5 °C près la température au niveau de la pastille (i.e. en face arrière du substrat). Les deux autres seront détaillées dans ce qui suit. La seconde est la spectroscopie optique d'émission (OES, « *optical emission spectroscopy* ») qui renseigne principalement sur les espèces radiatives présentes dans le plasma. La troisième technique est l'ellipsométrie UV-Visible qui donne des informations sur la couche mince en croissance, à savoir son indice, son épaisseur et sa transparence.

#### 2.1. Spectroscopie optique d'émission

Dans cette partie, nous présentons le principe général de la spectroscopie et le dispositif classique de mesure, avant d'aborder la cinétique des espèces en décharge et en post décharge en utilisant la spectroscopie optique d'émission résolue en temps (TROES) en plasma pulsé.

##### 2.1.1. Principe général

La spectroscopie optique d'émission étudie la lumière émise par le plasma. Elle est très répandue du fait de sa mise en place simple et de son caractère non perturbateur et non destructeur. La lumière émise par le plasma provient de la désexcitation radiative des espèces (atomes, molécules ou ions) excitées. La longueur d'onde émise, définie par la différence d'énergie entre les niveaux supérieur et inférieur de la transition, est caractéristique d'une espèce. La gamme de longueur d'onde la plus simple à observer est le visible, étendu au proche ultraviolet et au proche infrarouge, typiquement 200 à 900 nm. Dans cette gamme, il est nécessaire d'utiliser des hublots en quartz (transparents contrairement au verre pour  $\lambda < 250$  nm) mais il n'est pas nécessaire de travailler sous vide dans le spectromètre (nécessaire en dessous de 200nm du fait de l'absorption de l'air).

Captée au travers du hublot de quartz, la lumière est transmise à l'entrée du spectromètre (Jobin Yvon HR 460 de 0,46 m de focal) par une fibre optique de silice multibrins. La lumière est dispersée par deux miroirs et un réseau et est ensuite focalisée vers le détecteur positionné en sortie. Un premier réseau holographique de 2400 traits/mm permet de couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de 180 à 500 nm. Le deuxième possède 1200 traits/mm et couvre la gamme 300-850 nm. La permutation et le déplacement de ces réseaux sont pilotés par le logiciel *SynerjY*®. Des fentes sont disposées à l'entrée et à la sortie du monochromateur. Leur largeur est choisie en fonction du réseau utilisé afin de conserver une intensité de raies suffisante tout en gardant une résolution spectrale correcte (0,3 nm) : 400  $\mu$ m pour le réseau de 1200 traits/mm, 200  $\mu$ m pour le réseau de 2400 traits/mm. A la sortie du monochromateur, un photomultiplicateur (Hamamatsu R 928S) constitué d'une cathode photoémissive en métaux alcalins et d'un multiplicateur d'électrons secondaires à dynodes, transforme l'intensité lumineuse en courant électrique.

## Dispositifs de dépôt et moyens de caractérisation

Le signal lumineux, ainsi transformé en courant électrique, est enregistré en fonction de la longueur d'onde. A chaque longueur d'onde d'émission observée correspond une désexcitation caractéristique d'une espèce présente dans le plasma.

Pour une espèce excitée  $M_i^*$  se désexcitant vers l'état  $M_j$  en émettant un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda_M$  ( $M_i^* \rightarrow M_j + h\nu_M$ ), l'intensité lumineuse recueillie par le système optique est :

$$I_{\lambda_M} = C_{exp} \cdot C_{\lambda_M} \cdot A_{ij} \cdot [M_i^*] \quad II-2.1$$

Avec  $C_{exp}$  : terme qui dépend de l'angle solide d'observation du plasma,

$C_{\lambda_M}$  : terme correctif relatif à la réponse du système optique (fibre et spectromètre) à la longueur d'onde  $\lambda_M$ ,

$[M_i^*]$  : concentration par unité de volume de l'espèce dans l'état  $M_i^*$ ,

$A_{ij}$  : probabilité de transition de l'état  $M_i^*$  à l'état  $M_j$ .

Dans toutes les mesures d'émission optique effectuées au cours de cette thèse, la fibre est positionnée sur le hublot du milieu de la chambre de diffusion (Figure II-7), ce qui permet d'étudier le rayonnement émis par le plasma entre l'anneau d'injection et le porte-substrat. Le facteur géométrique  $C_{exp}$  est donc toujours le même. La réponse spectrale  $C_{\lambda_M}$  des deux réseaux a été déterminée lors de la calibration du système optique par F. Nicolazo [NICOLAZO97].

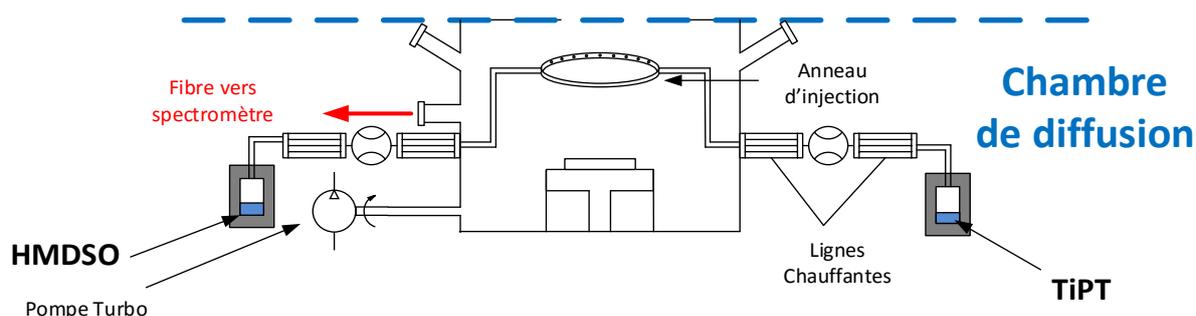


Figure II-7 Positionnement de la fibre optique sur le réacteur de dépôt

L'équation 2.1 indique que l'intensité lumineuse mesurée est proportionnelle à la concentration de l'espèce dans l'état excité émetteur. Or c'est le plus souvent la concentration des espèces dans leur état fondamental que l'on cherche à déterminer.

L'acquisition d'un spectre s'effectue en deux temps : la gamme 280-500 nm avec le réseau de 2400 traits/mm et les fentes de 400  $\mu\text{m}$ . En plasma  $\text{O}_2/\text{HMDSO}/\text{TIPT}$ , cette zone permet d'identifier les émissions de CO, OH, et  $\text{CO}_2^+$ . Puis la gamme 500-850 nm est balayée avec le réseau de 1200 traits/mm et les fentes de 200  $\mu\text{m}$ . En plasma  $\text{O}_2/\text{HMDSO}/\text{TIPT}$ , cette dernière permet notamment de suivre les atomes d'argon, d'oxygène et d'hydrogène qui émettent respectivement à 750 nm, 844 nm et 656 nm. La largeur de raie dans les deux cas est de 0,035 nm. Le Tableau II-2 récapitule les différentes émissions étudiées, et la Figure II-8 présente le spectre d'émission d'un plasma de  $\text{O}_2/\text{HMDSO}$  de dépôt d'oxyde de silicium.

Tableau II-2 Transitions radiatives étudiées par OES dans les plasmas  $O_2$  et  $O_2/HMDSO-TIPT$

Espèce	Symbole	Transition	Système	Emission (nm)	Energie du niveau supérieur (eV)
CO	CO*	$b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$	3 <sup>ème</sup> système positif	297,7	10,39
OH	OH*	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma$	Système 3065 Å	306,4	4,05
	H <sub>α</sub>	$n(> 2) \rightarrow n = 2$	Série de Balmer	656,3	12,06
H	H <sub>β</sub>			486,1	12,74
	H <sub>γ</sub>			434,0	13,05
Ar	Ar*	$4s \rightarrow 4p$		750,4	13,47
O	O*	$3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$		844,6	10,95

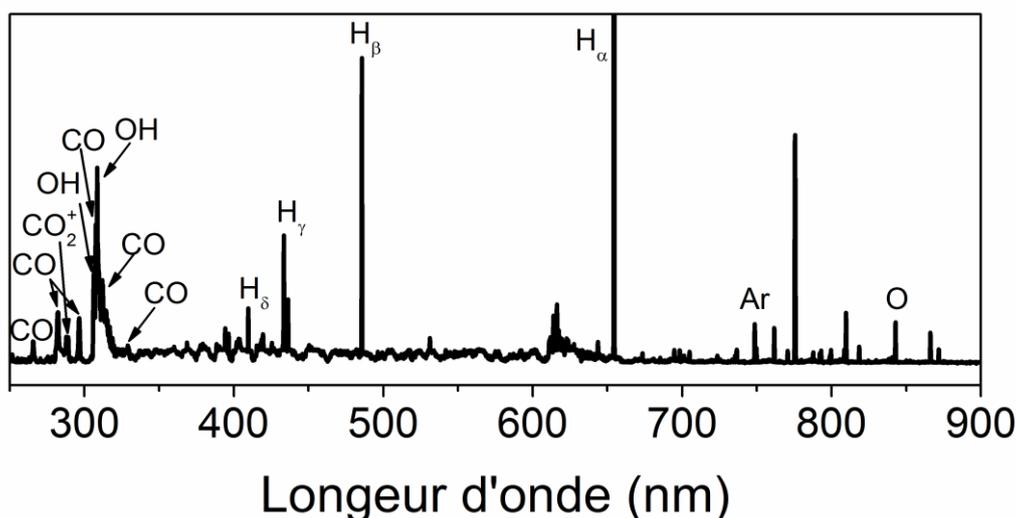


Figure II-8 Spectre d'émission d'un plasma de mélange  $O_2/HMDSO$  (98:2) à 400W et 3mTorr

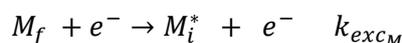
Il est à noter que le spectre présenté ci-dessus obtenu à d'un plasma de  $O_2/HMDSO$  est similaire à ceux obtenu en plasma  $O_2/TIPT$  et  $O_2/TIPT/HMDSO$ . Les espèces radiatives observables sont toute issues des molécules d'organométalliques. Un spectre d'émission d'un plasma de  $O_2$  ne présenterais aucune des raies d'espèces carboné et hydrogéné.

### 2.1.2.Principe de l'actinométrie

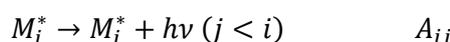
La technique d'actinométrie a été développée et proposée par Coburn et Chen [COBURN80] pour déterminer la densité d'une espèce  $M$  dans son état fondamental sans avoir besoin de connaître la densité électronique et la fonction de distribution en énergie des électrons. Pour cela, un gaz actinomètre, noté  $A$  possédant un état excité radiatif est introduit avec une concentration faible mais connue dans le plasma. L'actinométrie consiste à suivre les variations de la densité de  $M$  dans son état fondamental à partir des intensités d'émission de raies bien choisies des états excités de  $M$  et de  $A$ .

L'actinométrie repose sur les quatre hypothèses suivantes :

- Hyp 1 : l'introduction de l'actinomètre ne modifie pas la décharge. La densité de l'actinomètre doit être connue et constante.
- Hyp 2 : le peuplement des états radiatifs (de  $M$  et  $A$ ) est assuré par collision électronique à partir de l'état fondamental (excitation directe) par les électrons d'énergie supérieure à  $E_{seuil}$  ( $E_{seuil} = E(M_i^*) - E(M_f)$ ) :



- Hyp 3 : le dépeuplement des états radiatifs de  $M$  et  $A$ , dont la probabilité est  $A_{ij}$ , se fait uniquement par émission spontanée de photons. La désexcitation par quenching (désexcitation des états excités  $M^*$  et  $A^*$  par collision avec un autre atome ou molécule) est négligeable et l'intensité émise n'est pas réabsorbée :



- Hyp 4 : les sections efficaces d'excitation des atomes  $M$  et  $A$  (actinomètre) doivent avoir des seuils d'excitation proches et des formes similaires en fonction de l'énergie des électrons.

Les hypothèses 1 et 2 conduisent à l'écriture du bilan de  $M_i^*$  :

$$\frac{\partial[M_i^*]}{\partial t} = k_{exc_M} \cdot N_e \cdot [M] - A_{ij} \cdot [M_i^*] \quad II-2.2$$

Avec  $k_{exc_M}$  : coefficient d'excitation de  $M$  vers son état excité  $M_i^*$   
 $N_e$  : densité électronique  
 $[M_f]$  et  $[M_i^*]$  : concentration de  $M$  respectivement dans son état fondamental et excité.

Le coefficient d'excitation vaut, par définition :

$$k_{exc_M} = \int_{E_{seuil M}}^{\infty} \left(\frac{2 \cdot E}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sigma_{exc_M}(E) \cdot f(E) \cdot dE \quad II-2.3$$

Avec  $E$  : énergie cinétique des électrons  
 $m$  : masse de l'électron  
 $\sigma_{exc_M}(E)$  : section efficace d'excitation de  $M_i^*$  à partir de  $M$  à l'énergie  $E$

En régime permanent,  $\frac{\partial[M_i^*]}{\partial t} = 0$  d'où  $k_{exc_M} \cdot N_e \cdot [M] = A_{ij} \cdot [M_i^*]$

L'intensité du rayonnement émis aux longueurs d'onde  $\lambda_M$  et  $\lambda_A$  s'écrit alors :

$$I_{\lambda_M} = C_{exp} \cdot C_{\lambda_M} \cdot k_{exc_M} \cdot N_e \cdot [M] \quad II-2.4$$

$$I_{\lambda_A} = C_{exp} \cdot C_{\lambda_A} \cdot k_{exc_A} \cdot N_e \cdot [A] \quad II-2.5$$

L'intensité du rayonnement lumineux émis par  $M$  est ainsi liée à la concentration en espèces  $M$ , mais elle dépend aussi de la densité  $N_e$  et de  $f(E)$ .

En considérant l'hypothèse 3,  $\frac{k_{exc_M}}{k_{exc_A}}$  est une constante indépendante de  $N_e$  et  $f(E)$ . Le rapport  $I_{\lambda_M}/I_{\lambda_A}$  est alors proportionnel à  $[M]/[A]$  et on peut déterminer la densité des atomes  $M$  dans leur état fondamental selon l'équation :

$$[M] = \left( \frac{I_{\lambda_M}}{I_{\lambda_A}} \right)_{mesurée} \frac{C_{\lambda_A} k_{exc_A}}{C_{\lambda_M} k_{exc_M}} [A] \quad II-2.6$$

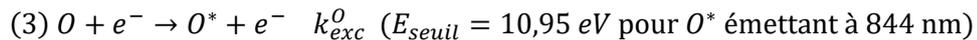
Dans le cas de notre étude, l'actinomètre est l'argon. Comme précédemment indiqué, Il est introduit de façon systématique puisque l'on utilise une bouteille de mélange Oxygène/Argon (95:5). Nous discuterons dans le paragraphe suivant de la validité de l'actinométrie pour la mesure de O dans nos conditions de plasma.

### 2.1.3. Mesure de O en plasma d'oxygène et de mélange O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO fortement dilué

En plasma d'oxygène les espèces neutres présentes sont la molécule de dioxygène O<sub>2</sub> et l'atome d'oxygène O. Pour mesurer la densité de O par actinométrie, il faut s'assurer que les hypothèses de l'actinométrie sont vérifiées.

Dans le cas de la mesure de O dans un plasma pression (qui assure la validité de l'hypothèse 3) l'hypothèse critique est l'hypothèse 2 : O\* créé uniquement par excitation électronique à partir de O. Cette hypothèse n'est en effet pas nécessairement vérifiée car O\* peut aussi être créé par excitation dissociative de O<sub>2</sub>. On s'attend donc aux 3 réactions suivantes pour la création de O\* et Ar\* :

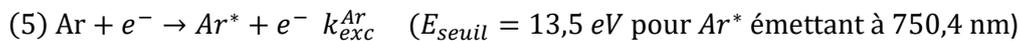
- Excitation de l'atome d'oxygène dans son état fondamental :



- Excitation dissociative de O<sub>2</sub> :



- Excitation de l'atome d'argon dans son état fondamental :



La problématique de la validité ou non validité de l'actinométrie pour la mesure de la densité de O en plasma basse pression d'oxygène a été largement discutée dans la littérature ([WALKUP86], [SADEGHI01], [BOOTH91], [GRANIER94], [GICQUEL98]...). Il a été montré que les raies d'émission de O et Ar les plus favorables sont les raies à 844 nm (O 3p<sup>3</sup>P → O 3s<sup>3</sup>S<sup>0</sup>) et 750.4 nm (Ar 3p<sup>5</sup>4p → 3p<sup>5</sup>4s). Il a aussi été montré que l'excitation dissociative de O<sub>2</sub> ne peut généralement pas être négligée et l'on ne peut donc pas appliquer l'actinométrie au sens strict. On peut cependant utiliser la même démarche mais en prenant en compte les 2 mécanismes de peuplement de O\*. Par « facilité », le terme d'actinométrie sera conservé par la suite bien qu'on ne soit pas dans les conditions idéales de l'actinométrie, telles que définies par Coburn [COBURN80].

Les intensités d'émission de O et Ar s'écrivent alors :

$$I_O = C_{exp} \cdot C_O \cdot (k_{exc}^O \cdot Ne \cdot [O] + k_{diss}^{O_2} \cdot Ne \cdot [O_2]) \quad II-2.7$$

$$I_{Ar} = C_{exp} \cdot C_{Ar} \cdot k_{exc}^{Ar} \cdot Ne \quad II-2.8$$

La densité des atomes d'oxygène s'obtient donc pour un plasma O<sub>2</sub>/Ar par l'équation 2.13 :

$$\frac{I_O}{I_{Ar}} = \frac{C(\lambda_{844})}{C(\lambda_{750})} \cdot \frac{k_{exc}^O [O] + k_{diss}^{O_2} [O_2]}{k_{exc}^{Ar} [Ar]} \quad II-2.9$$

Comme les sections efficaces d'excitation dissociative de  $O_2$  et d'excitation directe de  $O$  et  $Ar$  sont connues, les rapports  $\frac{k_{exc}^O [O]}{k_{exc}^{Ar} [Ar]}$  et  $\frac{k_{diss}^{O_2} [O_2]}{k_{exc}^{Ar} [Ar]}$  peuvent être calculés en fonction de la température électronique  $T_e$  si l'on fait l'hypothèse d'une fonction de distribution en énergie maxwellienne. Ces calculs ont été faits dans le cadre des thèses précédentes ([NICOLAZO97], [BOUSQUET05]) qui ont montré que (i) le terme de création de  $O^*$  par excitation dissociative contribue de façon non négligeable à la création de  $O^*$  (10 à 40% selon les conditions de pression, puissance) (ii) pour des températures électroniques comprises entre 3,5 et 5 eV  $\frac{k_{exc}^O [O]}{k_{exc}^{Ar} [Ar]}$  dépend peu de  $T_e$  et vaut 1,5.

Il a aussi été montré lors de la thèse d'Angélique Bousquet que les mesures en plasma pulsé permettaient de mettre en évidence expérimentalement de façon directe la contribution de l'excitation dissociative de  $O_2$ , et ainsi de la prendre en compte pour déterminer en valeur absolue la densité de  $O$  à partir de la mesure de  $I_O/I_{Ar}$ .

### 2.1.4. Mesure de $O$ en plasma pulsée par spectroscopie d'émission optique résolue en temps

Les mesures de  $O$  (dans l'état fondamental) en plasma pulsé par spectroscopie d'émission optique résolue en temps (TROES) reposent sur la mesure de  $I_O/I_{Ar}$  en fonction du temps. Ces mesures sont effectuées pour une fréquence de pulsation suffisamment petite pour que toutes les espèces actives créées pendant  $T_{on}$  disparaissent pendant le temps  $T_{off}$  afin que le mélange gazeux soit uniquement formé de  $O_2$  et  $Ar$  au moment de l'allumage du plasma ( $t=0$ ).  $T_{on}$  doit aussi être assez long pour que le plasma atteigne un état stationnaire. Pour satisfaire ces différentes conditions, une fréquence de 5 Hz, avec  $T_{on} = 20$ ms et  $T_{off} = 180$  ms a été choisie. Certaines mesures ont été effectuées à une fréquence plus faible, pour augmenter  $T_{off}$ , mais pas de façon systématique car outre le fait que ces mesures sont plus longues, une difficulté de réallumage du plasma peut apparaître quand  $T_{off}$  est de l'ordre de la seconde.

#### Cinétique de $O$ en décharge ( $T_{on}$ )

L'atome d'oxygène dans l'état fondamental est créé par dissociation électronique d' $O_2$  et perdu par recombinaison aux parois suivant les réactions suivantes :

(1)  $O_2 + e^- \rightarrow 2O + e^-$   $k_1$  : constante de réaction de dissociation de  $O_2$  par impact électronique,  $E_{seuil} = 6$  eV

(2)  $O(+parois) \rightarrow \frac{1}{2}O_2$   $k_p = \frac{1}{\tau_p}$  : fréquence de perte aux parois de  $O$

L'évolution temporelle de la concentration de  $O$ ,  $[O](t)$  pendant  $T_{on}$  suit la relation suivante :

$$\frac{\partial [O]_{on}}{\partial t} = N_e \cdot k_1 [O_2] - k_{pon} [O](t) \quad II-2.10$$

Si l'on considère que les molécules de dioxygène sont faiblement dissociées, la concentration en  $[O_2]$  est constante et  $[O]$  évolue au cours du temps selon la relation suivante :

$$[O]_{on}(t) = \frac{N_e \cdot k_1}{k_{pon}} \cdot [O_2] \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad //2.11$$

Le temps  $\tau_{on}$  est le temps caractéristique de perte des atomes d'oxygène aux parois pendant Ton. Au bout de quelques  $\tau$  (après l'allumage du plasma), la densité de [O] atteint l'état stationnaire :

$$[O] = \frac{N_e \cdot k_1}{k_{pon}} \cdot [O_2] \quad //2.12$$

### Variation temporelle de $I_O/I_{Ar}$ en plasma pulsé

En reprenant l'équation 2.9 ,  $I_O/I_{Ar}$  vaut à un instant t :

$$\left(\frac{I_O}{I_{Ar}}\right)(t) = \frac{C(\lambda_{844})}{C(\lambda_{750})} \cdot \left(\frac{k_{exc}^O [O](t)}{k_{exc}^{Ar} [Ar]} + \frac{k_{diss}^{O_2} [O_2]}{k_{exc}^{Ar} [Ar]}\right) \quad //2.13$$

A t=0, au moment de l'allumage du plasma,  $[O](t=0) = 0$  et la valeur de  $I_O/I_{Ar}$  est uniquement due à l'excitation dissociative de  $O_2$ . Dans le cas d'un plasma où  $O_2$  est faiblement dissocié,  $[O_2]$  peut en première approximation être considéré comme constant et la contribution de l'excitation dissociative est donc indépendante de t. Si on la soustrait des valeurs de  $I_O/I_{Ar}$  mesurées, on obtient la partie de  $I_O/I_{Ar}$  due à l'excitation électronique à partir de O, proportionnelle à [O]. Le rapport « corrigé » s'écrit alors :

$$\left(\frac{I_O}{I_{Ar}}\right)_{corr}(t) = \left(\frac{I_O}{I_{Ar}}\right)(t) - \left(\frac{I_O}{I_{Ar}}\right)(t=0) = \frac{C(\lambda_{844})}{C(\lambda_{750})} \cdot \frac{k_{exc}^O [O]}{k_{exc}^{Ar} [Ar]} \quad //2.14$$

La mesure temporelle de  $I_O/I_{Ar}$  permet donc de déterminer les contributions respectives de l'excitation directe de O et de l'excitation dissociative de  $O_2$  et, après « correction », de déterminer la variation temporelle de [O]. Comme nous avons vu précédemment que [O] varie comme  $\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$  (équation 2.11), on pourra déterminer le temps caractéristique de perte de O aux parois en décharge à partir de la variation temporelle de  $I_O/I_{Ar}$  mesurée par TROES.

### Cinétique de O en post-décharge ( $T_{off}$ )

Lors du passage de la décharge à la post-décharge, l'émission disparaît rapidement avec la perte des électrons énergétiques. Pour étudier la cinétique de perte des atomes en post décharge, nous étudions la technique du pulse de sonde proposée par Bouchoule et al [BOUCHOULE91]. Cette technique consiste à appliquer, à différents instants de la post-décharge, un pulse de sonde très court (20  $\mu$ s) qui permet de rallumer le plasma et de fournir les électrons nécessaires à l'excitation des atomes d'oxygène restant alors en post-décharge, sans en recréer de nouvelles. Rousseau et al ont ensuite montré qu'un pulse de sonde plus long de 1 ms pouvait également être utilisé [ROUSSEAU01].

De façon pratique, un deuxième créneau de 1 ms est ajouté sur le signal TTL envoyé pour piloter le générateur, après le pulse principal. On applique la même puissance RF pendant le pulse principal et le pulse de sonde. En déplaçant ce pulse dans la post-décharge de 0,5 ms à 50ms, on obtient des points de mesure de  $I_O/I_{Ar}$  en post décharge.

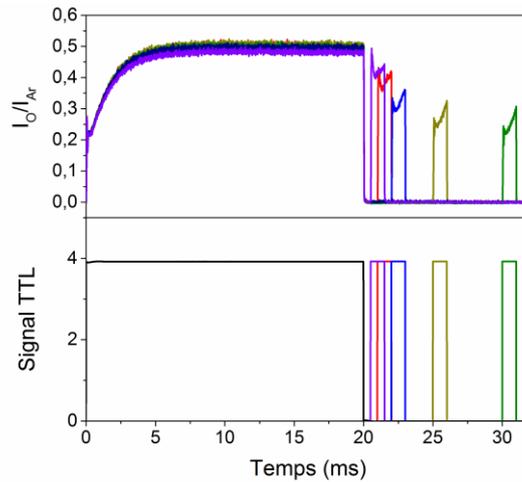


Figure II-9 Signal TTL complet appliqué à la source lors de mesures TROES et rapport d'intensité des raies d'oxygène à 844 nm et d'argon à 750 nm pour un plasma d'O<sub>2</sub> en décharge et post-décharge

Pendant la post-décharge, seules les réactions de perte perdurent. Il n'y a plus de création de O par dissociation de O<sub>2</sub>. [O]<sub>off</sub> évolue alors selon la loi :

$$\frac{\partial [O]_{off}}{\partial t} = -k_{p_{off}} [O]_{off}(t) \quad II-2.15$$

$$[O]_{off}(t) = [O]_{on}^{max} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{off}}} \quad II-2.16$$

Le temps  $\tau_{off}$  est le temps caractéristique de perte de O aux parois lors de la post-décharge.

### Exemple d'étude de O par TROES en plasma pulsé d'oxygène

Pour illustrer la méthode décrite ci-dessus, nous présentons la mesure de O en plasma d'oxygène (O<sub>2</sub>/Ar 95:5) créé en mode pulsé ( $f_p=5$  Hz,  $T_{on} = 20$  ms,  $T_{off} = 180$  ms) à 3 mTorr, 400W dans un réacteur dont les parois sont recouvertes de SiO<sub>2</sub>.

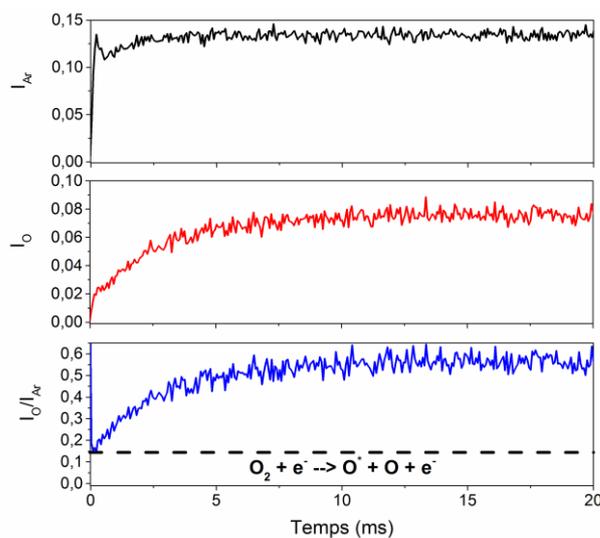


Figure II-10 Comparaison de l'évolution des intensités des raies I<sub>O</sub> et I<sub>Ar</sub> au rapport I<sub>O</sub>/I<sub>Ar</sub> en fonction du temps

## Chapitre II

---

La Figure II-10 présente les variations temporelles de  $I_{Ar}$  et  $I_O$  et du rapport  $I_O/I_{Ar}$  en décharge. La Figure II-9 présente la variation temporelle de  $I_O/I_{Ar}$ , mesuré par la technique du pulse de sonde, en post-décharge.

L'intensité de la raie d'argon présente un pic initial dû à la présence d'électrons énergétiques lors de l'allumage du plasma. Après 3ms, elle se stabilise. Ainsi, après ce délai, on peut considérer que la densité et la température électroniques sont stables. L'intensité de la raie d'oxygène présente une augmentation beaucoup plus lente et atteint sa valeur de saturation après une dizaine de ms.

Si l'on regarde la variation de  $I_O/I_{Ar}$  en décharge, on note que  $I_O/I_{Ar}$  a une valeur non nulle à  $t=0$ . Comme indiqué précédemment, cette valeur correspond à la création de  $O^*$  par excitation dissociative de  $O_2$ . L'augmentation qui suit est due à l'excitation directe des atomes d'oxygène progressivement créés.  $I_O/I_{Ar}$  atteint ensuite une valeur de saturation au bout d'une dizaine de millisecondes. Cette valeur de saturation correspond à la valeur de  $I_O/I_{Ar}$  mesurée en mode continu. Dans ces conditions, la contribution de l'excitation dissociative à  $I_O/I_{Ar}$  est de l'ordre de 20%, ce qui est non négligeable. Il est donc nécessaire de la prendre en compte pour étudier la cinétique de O.

Après soustraction de la contribution de l'excitation dissociative aux valeurs de  $I_O/I_{Ar}$  mesurées en décharge ou en post décharge, on peut déterminer les temps caractéristiques de perte de O en décharge et en post-décharge à partir des lois de variations de O en décharge et post-décharge données par les équations 2.11 et 2.15. On obtient dans ces conditions de décharge  $\tau_{on} = 2,8 \text{ ms}$  et  $\tau_{off} = 8,02 \text{ ms}$ . Ces résultats seront discutés au chapitre 3.

### 2.1.5. Conclusion sur les mesures de spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie optique nous renseigne sur le plasma de dépôt. Dans une approche qualitative, il est intéressant de comparer les intensités des raies observées dans plusieurs mélanges et d'étudier leurs évolutions. Quantitativement, on pourra évaluer la densité des atomes d'oxygène en plasma continu. De plus en puissance pulsée, on pourra mesurer les temps caractéristiques de création et de perte des atomes d'oxygène et d'hydrogène, et également déterminer la densité des atomes d'oxygène. Ceci est traité dans le chapitre 3 dans le cas de dépôt d'oxydes à base de titane et de silicium.

En se fixant sur une raie caractéristique d'un atome, d'une molécule ou d'un ion, il est possible de suivre cette raie temporellement. Ce suivi permet d'obtenir la variation de la raie suite au changement de conditions de dilution des précurseurs dans le plasma.

Ainsi, en utilisant l'actinométrie, la densité des espèces à l'état fondamental dans le plasma peut être obtenue. Lorsqu'elle peut être appliquée, cette méthode permet de s'affranchir de la densité électronique et de la température électronique en reliant la concentration  $[M]$  d'une espèce dans son état fondamental au rapport d'intensité  $\frac{I_{\lambda_M}}{I_{\lambda_A}}$  avec  $I_{\lambda_A}$  l'intensité de la raie liée à l'actinomètre. On considère que l'actinométrie est valable dans nos mesures, en décharge et en post-décharge.

Si les hypothèses de l'actinométrie sont vérifiées, la connaissance de  $N_e$  et de  $T_e$  n'est pas nécessaire pour le calcul des densités des espèces présentes dans le plasma à condition de connaître parfaitement les réactions de création et de perte des espèces excités dans leur état fondamental.

L'actinométrie a été utilisée et sa validité discutée dans le cas des atomes O et H. En prenant en compte le fait que les seuils d'excitation de l'oxygène et de l'argon sont différents et du fait que  $O^*$  est créé par excitation directe de O et par excitation dissociative de  $O_2$  des valeurs absolues de concentration des atomes d'oxygène peuvent être déterminées [NICOLAZO97].

Le plasma joue un rôle important dans le dépôt d'oxyde. Les renseignements fournis par l'OES permettent de mieux connaître le plasma et les mécanismes d'interaction plasma-surface, mais ils ne permettent pas d'apporter d'informations ni sur la structure et les propriétés de la couche mince déposée, ni sur la cinétique de croissance. Une deuxième technique *in situ*, l'ellipsométrie permet d'obtenir ces informations et est présentée dans la partie suivante.

### 2.2. Ellipsométrie

#### 2.2.1. Principe général

L'ellipsométrie est un outil de caractérisation optique très sensible, rapide, non destructif, non perturbateur et qui peut être pratiqué *in* ou *ex situ*. Cet outil permet d'accéder aux propriétés optiques et géométriques d'une couche mince. Le principe de l'ellipsométrie repose sur le changement d'état de polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion sur une surface. Lorsque les matériaux sont transparents ou peu absorbants sur l'ensemble ou une partie du spectre lumineux (1,5 - 5 eV ou 250 - 825 nm, dans notre configuration), il est possible d'accéder aux indices optiques des films, mais aussi à leur épaisseur.

La grande précision de cette méthode polarimétrique est liée au fait que l'on enregistre deux informations expérimentales  $\Delta$  et  $\Psi$  par longueur d'onde, à la différence des méthodes optiques plus classiques dites photométriques où seules les variations d'intensité du rayonnement lumineux sont enregistrées. Ces deux grandeurs, appelées *angles ellipsométriques*, sont respectivement liées au rapport des amplitudes et au déphasage entre les composantes  $p$  (parallèle) et  $s$  (perpendiculaire) du champ électrique. Le rapport  $\rho$ , mesuré par l'ellipsomètre, est relié à  $\Delta$  et  $\Psi$  par :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad //2.17$$

Les coefficients  $r_p$  et  $r_s$  sont les coefficients de Fresnel, liés aux constantes optiques du milieu par :

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = |r_p| e^{j\delta_p} = \frac{\widetilde{N}_2 \cos \phi_1 - \widetilde{N}_1 \cos \phi_2}{\widetilde{N}_2 \cos \phi_1 + \widetilde{N}_1 \cos \phi_2} \quad //2.18$$

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = |r_s| e^{j\delta_s} = \frac{\widetilde{N}_1 \cos \phi_1 - \widetilde{N}_2 \cos \phi_2}{\widetilde{N}_1 \cos \phi_1 + \widetilde{N}_2 \cos \phi_2} \quad //2.19$$

Avec  $\widetilde{N}_1$  et  $\widetilde{N}_2$  : indices complexes respectivement du milieu ambiant et de l'échantillon analysé considéré comme un matériau semi-infini, homogène et isotrope.

$\phi_1$  et  $\phi_2$  : angles d'incidence et de réfraction du signal optique.

Ces grandeurs sont liées par la relation de Snell Descartes :

$$\widetilde{N}_1 \sin \phi_1 = \widetilde{N}_2 \sin \phi_2 \quad //2.20$$

Le premier mode, dit *cinétique*, nous renseigne sur la croissance du film. Le deuxième mode, dit *spectroscopique*, permet d'évaluer les performances diélectriques des couches.

### 2.2.2. Dispositif expérimental

Il existe à ce jour différentes techniques de mesure ellipsométrique. Cependant, les instruments généralement utilisés comportent une source de lumière, un polarisateur, un analyseur et un détecteur. Une modulation du signal optique est opérée par rotation d'un élément sur la chaîne du faisceau optique (polariseur ou analyseur) ou par ajout d'un élément supplémentaire. Dans notre cas l'ellipsomètre UVISEL, développé et commercialisé par la société Jobin Yvon, fonctionne par modulation de phase. Il est équipé d'un barreau photoélastique modulé à la fréquence de 50 kHz. Cette fréquence élevée offre l'avantage de limiter considérablement le temps de mesure par rapport aux ellipsomètres modulés par élément tournant. Le déphasage produit varie de façon harmonique dans le temps selon  $\delta(t) = a \sin \omega t$ . Le principe de fonctionnement d'un tel appareil est présenté Figure II-11.

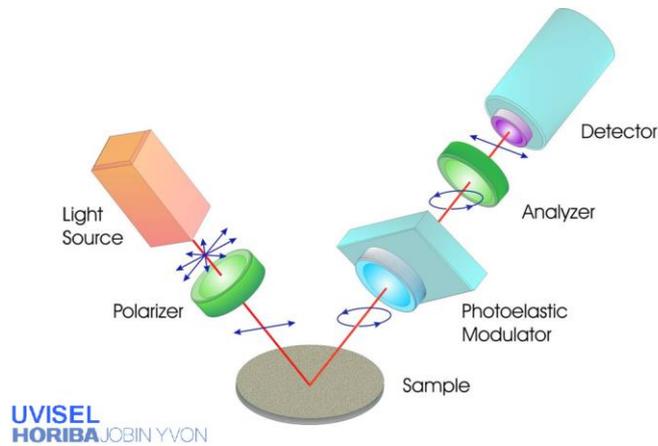


Figure II-11 Schéma du trajet lumineux dans l'ellipsomètre UVISEL

Le détecteur utilisé en sortie est un monochromateur couplé à un photomultiplicateur. Le monochromateur DH10 (double réseaux) assure un bon fonctionnement sur la gamme spectrale s'étendant de 1,5 à 5 eV (soit 248 à 826 nm). En appliquant le formalisme de Jones dans la base  $(\vec{p}, \vec{s})$ , propre à l'échantillon, et à chaque élément de la chaîne d'acquisition, le champ détecté peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_d = A \cdot R(A) \cdot E \cdot R(M) \cdot M \cdot R(P - M) \cdot P \cdot L \quad \text{II-2.21}$$

Avec  $A, P, M, L$  respectivement les matrices 2x2 de l'analyseur, du polarisateur, du modulateur, de la source ;  $R$  est une matrice de rotation assurant le passage du système d'axes propres d'un élément à l'autre élément adjacent sur la chaîne d'acquisition. La matrice  $E$  est caractéristique de l'échantillon et a pour définition :

$$E = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix}$$

On en déduit l'intensité lumineuse détectée :

$$I = |E_d|^2 = B(I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t)) \quad \text{II-2.22}$$

Avec  $\delta(t) = a \sin \omega t$

---

## Dispositifs de dépôt et moyens de caractérisation

---

Les composantes  $\sin \delta(t)$  et  $\cos \delta(t)$  peuvent être décomposées comme tout signal périodique de fréquence connue en série de Fourier.

On obtient donc :

$$I = B(I_0 + I_c J_0(a) + 2I_s J_1(a) \sin \omega t + 2I_c J_2(a) \cos 2\omega t) \quad II-2.23$$

Dans la pratique, le signal détecté est modulé à une fréquence de 50kHz permettant d'obtenir un signal périodique de la forme :

$$S(t) = S_0 + S_1 \sin \omega t + S_2 \cos 2\omega t + \dots \quad II-2.24$$

Ainsi, par identification de  $I(t)$  aux valeurs de  $S(t)$  mesurées par l'ellipsomètre, on peut en déduire les paramètres  $I_s$  et  $I_c$  caractéristiques de  $I(t)$ . Pour simplifier le traitement on fait en sorte d'asservir la loi de modulation de sorte que  $a = 2,405$  ( $J_0(a) = 0$ ). On obtient ainsi,  $S_0 = f(I_0)$  avec  $S_1 = f(I_s)$  et  $S_2 = f(I_c)$ .

Les angles du polarisateur, de l'analyseur et du modulateur sont fixés pour pouvoir simplifier au maximum les expressions des paramètres de  $I(t)$ .

$$P-M=45^\circ \text{ et } P=A=\pm 45^\circ.$$

En se plaçant dans la configuration dite II pour le modulateur, par rapport au polariseur, c'est-à-dire  $M = \pm 45^\circ$ , on obtient :

$$I_0 = 1, \quad II-2.25$$

$$I_s = \pm_A \sin 2\Psi \sin \Delta, \quad II-2.26$$

$$\text{et } I_c = \pm_M \pm_A \cos 2\Psi \quad II-2.27$$

$\pm_M$  et  $\pm_A$  correspondent au signe des angles du modulateur (M) et de l'analyseur (A).

Les données peuvent s'interpréter directement à partir de la connaissance de  $I_s$  et  $I_c$  pour chaque longueur d'onde. On peut remonter à  $\Psi$  et  $\Delta$  à partir des valeurs de  $I_s$  et  $I_c$  dont la détermination univoque impose une configuration supplémentaire de l'ellipsomètre où  $M=0\pm 90^\circ$ , ce qui conduit à un changement de la valeur de  $I_c$ .

$$I_c = \pm_A \cos 2\Psi \quad II-2.28$$

### 2.2.3. Mode d'acquisition et analyse associée

L'ellipsomètre peut fonctionner selon deux modes d'acquisition : le mode cinétique et le mode spectroscopique.

## Chapitre II

### Mode Cinétique

Le mode cinétique correspond à une acquisition en temps réel des paramètres ellipsométriques pendant la croissance du film. La mesure s'effectue à longueur d'onde fixe, dans la gamme de transparence des couches minces.

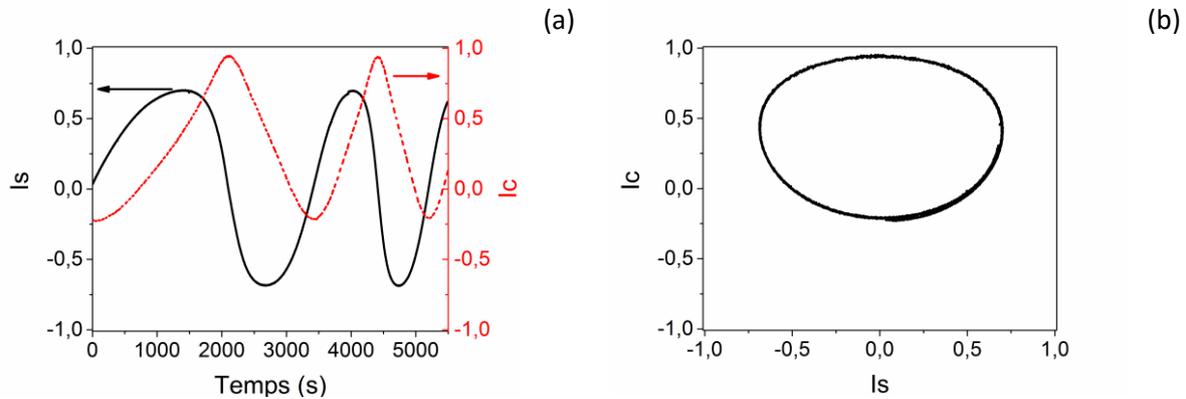


Figure II-12 Exemple d'évolution cinétique des paramètres ellipsométriques au cours d'un dépôt d'oxyde mixte  $Ti_{0.82}Si_{0.18}O_2$  (3 mTorr, 400W, 2h30 de dépôt). (a) paramètres  $I_s$  (en trait plein) et  $I_c$  (en pointillé) en fonction du temps - (b) Evolution de  $I_c$  en fonction de  $I_s$  au cours du dépôt

Un exemple de courbes obtenues est présenté en Figure 12 pour un dépôt de  $TiO_2$ . On peut tracer l'évolution des deux paramètres  $I_c$  et  $I_s$  en fonction du temps (Fig 12 (a)) ou la variation de  $I_s$  en fonction de  $I_c$  au cours du dépôt (2 (b)).

Le tracé temporel des mesures ellipsométriques présente des oscillations entre 1 et -1, valeurs maximale et minimale d'intensité mesurées par l'appareil. Ces oscillations sont périodiques du fait des interférences générées par la couche mince transparente sur le substrat. L'épaisseur  $d$  de la couche déposée pendant une période est donnée par :

$$d = \frac{\lambda}{2 * \sqrt{n^2 - \sin^2 \phi_0}} \quad \text{II-2.29}$$

Avec  $\phi_0$  : angle d'incidence du signal lumineux sur la couche,  
 $\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé,  
 $n$  : partie réelle de l'indice optique de la couche.

En se plaçant dans le domaine de transparence des couches, le suivi cinétique permet de contrôler l'homogénéité de la couche et son épaisseur au cours du temps. En effet une couche homogène et transparente est associée à une courbe  $I_c(I_s)$  cyclique (Figure 12(b)).

### Mode Spectroscopique

Afin de pouvoir déterminer la fonction diélectrique et l'épaisseur du (ou des) matériau(x), il est nécessaire de mettre en place un modèle morphologique avec un (des) modèle(s) de dispersion pour la(les) couche(s) déposées. L'ajustement des paramètres du modèle de dispersion et des épaisseurs de film, pour un échantillon donné, se fait par un processus d'itération entre les couples  $(I_s^M, I_c^M)$  mesurés pour chaque énergie de photon comprise entre 1,5 eV et 5 eV (826 et 248 nm correspondant à la gamme du visible et de l'ultraviolet) et  $(I_s^C, I_c^C)$  calculés par le modèle. Le logiciel *DeltaPsi 2* développé par Horiba Jobin Yvon permet d'effectuer ce processus à partir de paramètres initiaux jusqu'à minimiser le paramètre  $\chi^2$ , qui mesure la différence entre les valeurs de  $I_s$  et  $I_c$

mesurées et calculées. On peut considérer le paramètre  $\chi^2$  comme une fonction qui chiffre la précision du processus d'itération.

$$\chi^2 = \frac{1}{2N - P - 1} \sum_{i=1}^N [I_s^C(\lambda_i, \phi) - I_s^M(\lambda_i, \phi)]^2 + [I_C^C(\lambda_i, \phi) - I_C^M(\lambda_i, \phi)]^2 \quad \text{II-2.30}$$

Avec  $N$  le nombre de points mesurés, et  $P$  le nombre de paramètres inconnus.

Le résultat d'un ajustement est présenté Figure II-13 dans le cas d'une couche d'oxyde mixte de TiSiO.

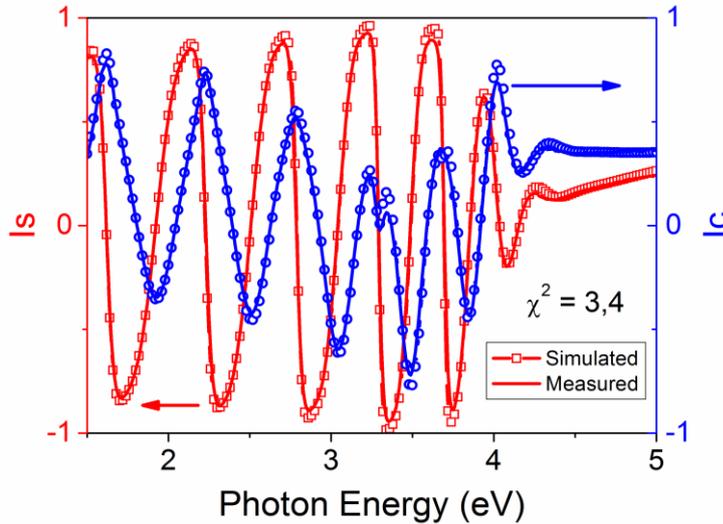


Figure II-13 Résultat de l'affinement du modèle ellipsométrique pour une couche d'oxyde mixte  $Ti_{0.7}Si_{0.3}O_2$  en puissance pulsée ( $f=1kHz$ , 3 mTorr, 400W, DC=50%) et comparaison aux valeurs mesurées

Les modèles permettant de décrire parfaitement les fonctions diélectriques des matériaux analysés diffèrent en fonction du type de matériau considéré, notamment en fonction de son gap. Les couches de  $SiO_2$  possèdent un gap élevé, hors de la plage d'analyse ( $E_g > 5eV$ ). Ainsi, le modèle retenu est un modèle dit «Classique» de type oscillateur de Drude. Les couches de  $TiO_2$  possèdent un gap (entre 3 et 3,5 eV) qui est dans la plage spectrale d'analyse (1,5-5 eV). On utilise alors le modèle de *Tauc-Lorentz*. De précédentes études ont montré que ce dernier était aussi adapté aux couches d'oxydes mixtes à base de titane et de silicium [LI12]. Le modèle de *Tauc-Lorentz* modélise la fonction diélectrique à partir d'une loi de dispersion basée sur l'oscillateur de Lorentz et la densité conjointe d'états de Tauc [JELLISON96].

La fonction diélectrique complexe est définie par :

$$\widetilde{\epsilon}_{TL} = \epsilon_{r,TL} + j\epsilon_{i,TL} \quad \text{II-2.31}$$

La partie imaginaire  $\epsilon_{i,TL}$  est donnée par 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 des bandes paraboliques, la fonction diélectrique de Tauc décrit les transitions inter-bandes pour des énergies supérieures au gap optique par la relation :

$$\varepsilon_{i,TL} = \varepsilon_{i,T} \cdot \varepsilon_{i,L} = \begin{cases} \frac{1}{E} \cdot \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 \cdot E^2} & \text{pour } E > E_g \\ 0 & \text{pour } E < E_g \end{cases} \quad \text{II-2.32}$$

Avec E l'énergie du photon,  
 Eg l'énergie du gap du matériau,  
 A est proportionnel à l'amplitude du pic de résonance (10 eV < A < 200 eV),  
 C est proportionnel à la largeur du pic (0 < C < 10 eV),  
 E<sub>0</sub> est l'énergie centrale de l'oscillateur telle que E<sub>0</sub> - E<sub>g</sub> > 0.

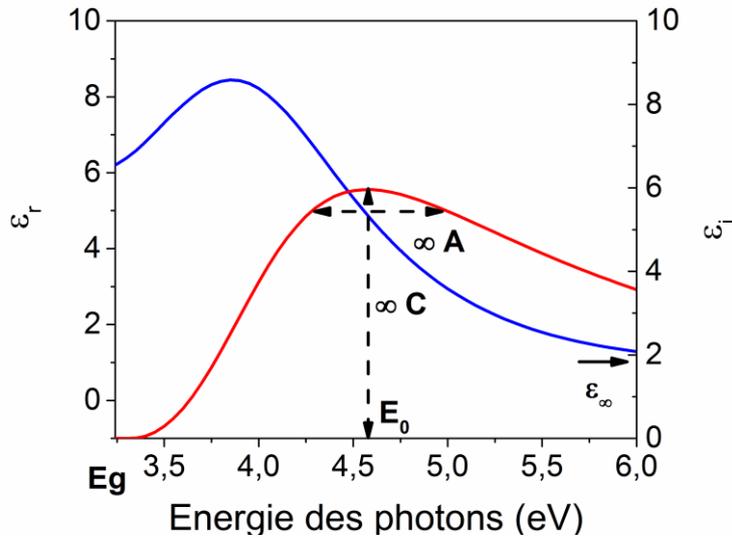


Figure II-14 Fonction diélectrique d'une couche de TiO<sub>2</sub> simulée par un modèle de Tauc-Lorentz

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue par le biais de la relation de Kramers-Kronig :

$$\varepsilon_r(E) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \cdot P \cdot \int_{E_g}^{\infty} \frac{\zeta \varepsilon_i(\zeta)}{\zeta^2 - E^2} d\zeta \quad \text{II-2.33}$$

La Figure II-14 représente le tracé de la fonction diélectrique d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> où sont indiqués les liens entre l'allure de la courbe et les différents paramètres du modèle de Tauc-Lorentz.

On peut en déduire l'indice et le coefficient d'extinction de la couche en fonction de l'énergie des photons :

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2}}{2}} \quad \text{et} \quad k = \frac{\varepsilon_i}{2 \cdot n} \quad \text{II-2.34}$$

Le modèle morphologique décrit les différentes couches à considérer le long de la tranche (couches d'interface, couche supérieure de rugosité...). Il est important pour réussir à obtenir un bon accord entre les valeurs mesurées et modélisées. Pour les couches de TiO<sub>2</sub>, la morphologie colonnaire

généralement observée en PECVD [GRACIA06] doit également être décrite. Pour ce faire, un modèle à gradient d'indice est utilisé. Ce modèle, développé par D. Li [LI15] permet de décrire les changements de fonction diélectrique avec l'élargissement du vide inter-colonnaire et donc l'augmentation de la part d'air dans les propriétés diélectriques de la couche.

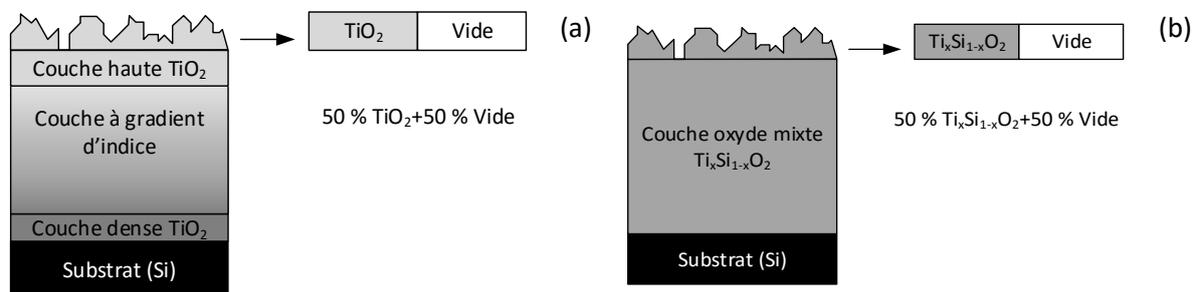


Figure II-15 Modèle morphologique selon le type de couche à analyser : (a) couche de type colonnaire, (b) couche amorphe homogène

Le modèle morphologique utilisé pour décrire une couche mince de  $\text{TiO}_2$  est présenté Figure II-15 (a). La couche est composée de 3 parties distinctes : une couche dense observée à l'interface avec le substrat (typiquement 100 nm), puis une couche à gradient d'indice où l'indice de réfraction diminue linéairement de la couche dense à la partie supérieure (typiquement 10 niveaux d'indice) et une couche de rugosité composée de 50% d'un matériau identique à la sous couche supérieure de la couche à gradient d'indice et de 50% de vide. Pour les couches d'oxyde mixte (amorphe, dense et homogène), le modèle présenté Figure II-15 (b) est utilisé. Ce modèle est composé de deux couches, une couche dense et une couche de rugosité composée à 50 % du matériau de la couche dense et de 50% de vide.

### 3. Techniques et moyens de caractérisation « ex situ »

Différentes techniques de caractérisation ex situ, ont été utilisées pour analyser les couches déposées. Les techniques utilisées de manière systématique et approfondie sont développées dans cette partie. D'autres techniques, utilisées de manière occasionnelle sont présentées avec les résultats correspondants dans les autres chapitres.

Ainsi, nous présentons dans un premier temps les techniques de microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique en transmission (MET) qui permettent d'observer la morphologie et la nanostructure des couches. Dans un second temps, seront décrits les moyens de caractérisation des propriétés physico chimiques des couches, tels que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie des photoélectrons X (XPS), les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman ainsi que la mesure de densité par gravimétrie. Enfin, dans un troisième temps, nous nous intéressons aux moyens de caractérisation électrique en présentant le banc de mesure et les propriétés électriques déterminées à partir de ces mesures.

#### 3.1. Microscopie électronique

##### 3.1.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse permettant d'observer la morphologie des couches minces. Dans certaines conditions, le canon à électrons du MEB permet aussi de faire de l'analyse dispersive en énergie (EDX) ou en longueur d'onde (WDS).

## Chapitre II

Elle a été réalisée à l'aide du microscope *Zeiss Merlin* opérant à 5 kV pour le cas de l'imagerie et à plusieurs tensions d'accélération : 20 kV, 10 kV et 7 kV pour le cas de l'analyse chimique.

L'analyse morphologique des échantillons est effectuée par observation de la surface mais également de la tranche des échantillons après clivage.

Le principe de la microscopie électronique à balayage est, comme son nom l'indique, de balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons. Des électrons secondaires provenant de la couche sont alors expulsés et analysés par différents détecteurs et l'image de la couche est reconstruite en niveaux de gris.

Le microscope utilisé possède deux moyens supplémentaires d'analyse utilisant le canon à électron du MEB : la WDS et l'EDX. Le principe de ces deux techniques est basé sur l'interaction des atomes d'un matériau avec les électrons primaires émis par le canon (Figure II-16). Les collisions inélastiques permettent d'ioniser les atomes. Ils passent ainsi de l'état fondamental à l'état excité par éjection d'un électron, en général de valence. Les atomes excités retournent à leur état fondamental en générant des rayons X. Ce rayonnement peut alors être détecté et analysé en plaçant un détecteur dans la chambre du microscope. Le détecteur peut effectuer une analyse en dispersion d'énergie (EDX) ou en dispersion de longueur d'onde (WDS).

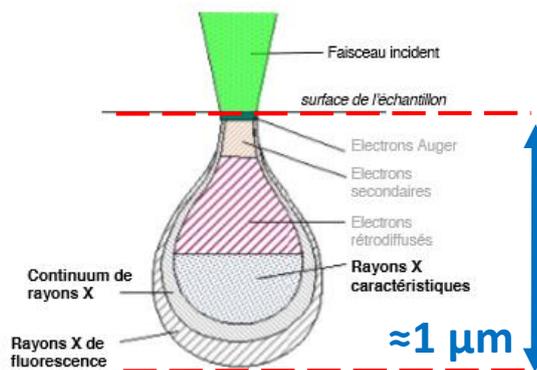


Figure II-16 Poire d'interaction des électrons issus du canon du MEB avec la couche mince

Ces deux techniques ont leurs avantages et leurs inconvénients. La principale différence des deux techniques réside dans la qualité du détecteur et sa résolution. Dans le cas de la WDS seuls 30 % des rayons X produits par l'impact des électrons sont analysés alors que 100% sont analysés dans le cas de l'EDX du fait de la proximité du détecteur et de l'échantillon (Figure II-17 (a) et (b)). Ainsi, le spot de mesure est de l'ordre de 2 µm pour la WDS, contre une cinquantaine d'Å pour l'EDX. Cependant, la résolution atomique de la WDS est bien supérieure à celle de l'EDX (Figure II-17 (c)).

Si l'on compare la résolution atomique des détecteurs, on constate que pour sonder des éléments légers tels que le carbone et l'oxygène, l'EDX ne peut fournir de mesure précise (limite de détection du Si(Li)). Or nos couches minces contiennent beaucoup d'oxygène dont le dosage en EDX se fait généralement en dosant les autres éléments et en complétant à 100%. Ici, cela ne peut pas être fait du fait de la présence du substrat de silicium qui interagit également avec le faisceau électronique.

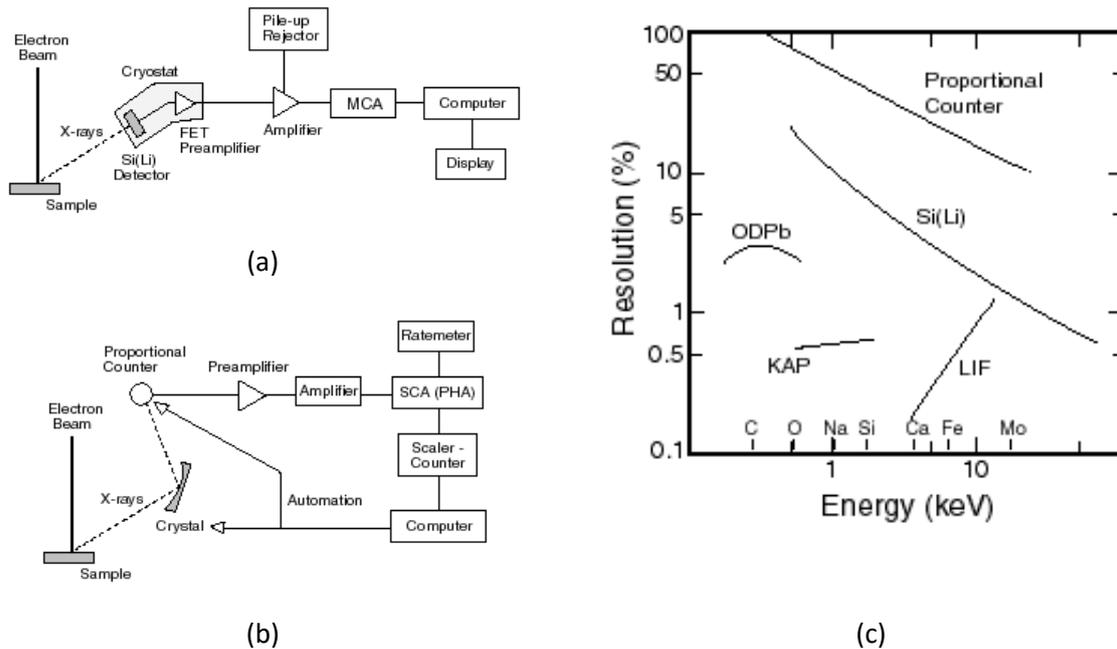


Figure II-17 Schémas de principe du spectromètre en énergie dispersive EDX (a) et en longueur d'onde dispersive WDS (b) [GOLDSTEIN81] et comparaison de la résolution des détecteurs (c) [MAURICE79]

Un autre critère de choix apparaît : la gamme spectrale à analyser. La WDS ne peut analyser qu'une longueur d'onde à la fois alors que l'EDX analyse la gamme spectrale entière. Cela vient du fait que pour l'analyse WDS, on utilise un cristal monochromateur permettant de séparer les rayonnements X par diffraction. Il est alors nécessaire d'étudier tous les angles  $\theta$  de diffraction pour chaque longueur d'onde, ce qui nécessite le déplacement de la partie mécanique du spectromètre. Ainsi, la plupart des phénomènes d'interférences spectrales produit par les rayons X et les électrons sont plus rares en WDS. Le détecteur EDX étant positionné près de l'échantillon souffre de distorsion des pics, de superposition des pics, d'effacement des pics et d'absorption. En général, l'analyse EDX est utilisée pour l'identification des éléments et pour une analyse qualitative des échantillons. L'analyse WDS est plus précise et est utilisée pour la quantification des espèces à une longueur d'onde donnée.

Il est possible d'estimer les épaisseurs et la composition des couches minces à partir des mesures WDS effectuées à différentes tensions d'accélération. En modifiant celle-ci (et donc l'énergie des électrons incidents) le volume d'interaction électron-matière au sein de l'échantillon évolue. A faible tension, la surface est sondée. Et plus la tension d'accélération est élevée, plus le volume sondé est important. Afin d'illustrer ce phénomène, un exemple de simulation de type Monte-Carlo des trajectoires électroniques dans un échantillon de fer est présentée Figure II-18.

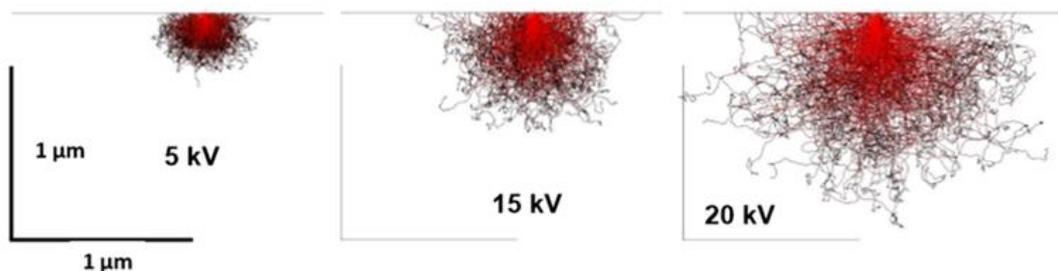


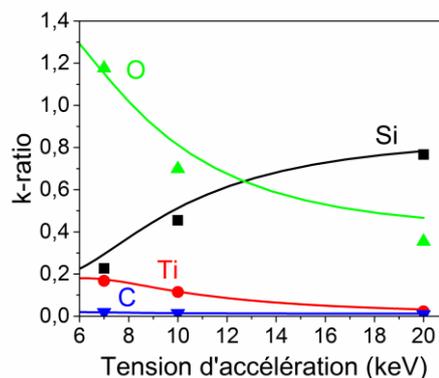
Figure II-18 Simulation Monte-Carlo de pénétration des électrons dans une cible de fer

## Chapitre II

Les spectres WDS des échantillons sont donc mesurés pour différentes tensions d'accélération, et par conséquent pour différentes profondeurs de pénétration. Pour déterminer l'épaisseur et la composition, on mesure les intensités des rayons X émis par l'échantillon et des témoins dans les mêmes conditions. Pour les atomes de silicium, le témoin est un cristal de silicium de même pour les atomes de titane. Pour les atomes de carbone et d'oxygène, des composés dont la teneur atomique est parfaitement connue, seront utilisés comme témoin, le TiC et le NiMnO<sub>3</sub> respectivement. On appelle « k-ratio » le rapport des intensités mesurées sur l'échantillon et sur le témoin pour l'élément considéré. Les résultats sont alors traités par le logiciel de calcul STRATagem©. A partir de l'architecture, de l'épaisseur et de la densité de la couche que l'on a définie (prise en compte de sa géométrie pour les effets de fluorescence et d'absorption (Figure II-19 (a)), le logiciel va, par un processus d'itération, calculer les k-ratios correspondant à des compositions de films possibles afin d'approcher au maximum les k-ratios expérimentaux mesurés (Figure II-19 (b)).

Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Epaisseur (nm)	Densité
1	O	k 0.4310	14.000	k 60.0	223.8	2.68
	Si	k 0.1081	2.0000			
	Ti	k 0.4609	5.0000			
Substrat	Si	k 1.0000	1.0000			

(a)



(b)

Figure II-19 Fenêtre de définition de l'architecture de la couche (a) et la figure d'affinement qui y est associé (b)

Dans le cas des couches minces d'oxyde mixte déposées sur substrat de silicium la technique présentée ci-dessus permet de bien différencier le silicium issu de la couche mince et le silicium issu du substrat, et donc de déterminer précisément la composition de la couche.

### 3.1.2. Microscopie électronique en transmission

Afin d'étudier la structure des couches minces à l'échelle nanométrique, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission (MET) avec un microscope Hitachi HNAR-9000 utilisant un filament de LaB<sub>6</sub> (hexaborure de lanthane) comme source d'électrons.

Il s'agit d'étudier l'énergie des électrons transmis après avoir traversé et interagi avec une couche ultramince de matière (quelques dizaines de nanomètres).

Les clichés peuvent atteindre des résolutions de l'ordre de 1,9 Å pour des tensions d'accélération de 300 kV. Cela permet donc de voir les zones cristallines de taille nanométrique

présentes dans des couches minces. Après un traitement d'image, il est possible de déterminer l'orientation de ces zones cristallines.

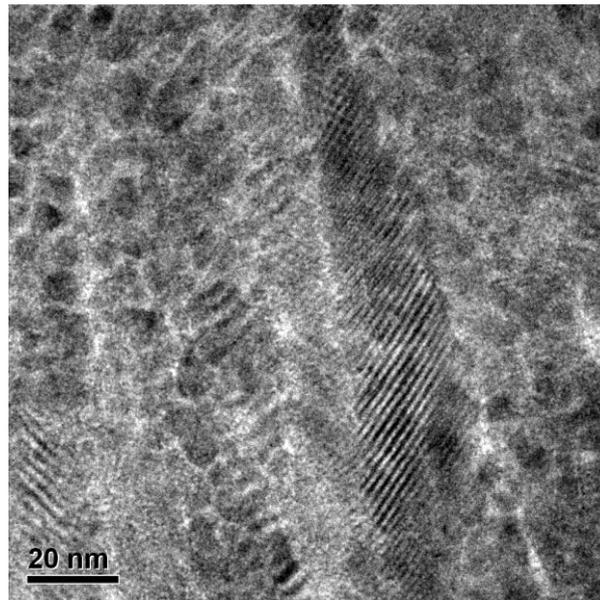


Figure II-20 Image TEM d'une couche de  $\text{TiO}_2$  ( $E=500$  kV) déposée par PECVD en plasma  $\text{O}_2/\text{TIPT}$  (98,5:1,5) (400W, 3mTorr)

L'image MET d'une couche de  $\text{TiO}_2$  est présentée sur la Figure II-20. Elle montre la présence de zones cristallines et de zones amorphes. Pour observer les couches minces de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{TiSiO}$  par MET, deux techniques de préparation ont été utilisées.

La première technique, présentée en Figure II-21, peut être réalisée à partir des couches déposées sur substrat de silicium. Elle consiste à amincir de façon mécanique les couches. Dans la pratique, la préparation se fait sur un « sandwich » composé de deux couches collées ensemble, qui est découpé (environ  $500 \mu\text{m}$ ) et aminci progressivement par ponçage sur papier abrasif de rugosité micrométrique. La finition est effectuée par amincissement ionique pour atteindre une épaisseur adéquate ( $<10$  nm) pour son étude en transmission.

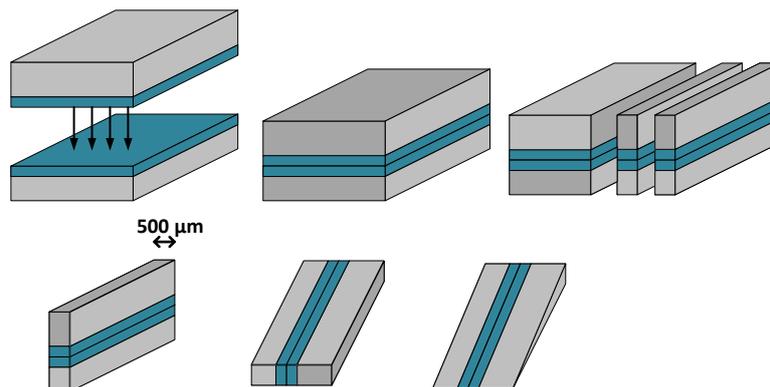


Figure II-21 Différentes étapes de préparation d'une couche mince déposée sur silicium pour l'observer en MET

Cette technique de préparation est délicate, longue et fastidieuse, notamment du fait de l'étape d'amincissement ionique qui présente un risque élevé de destruction de l'échantillon. Il est alors nécessaire de recommencer la préparation.

La seconde technique utilisée, consiste à découper des échantillons en tranche (de 80 à 100 nm d'épaisseur) par ultramicrotomie. Cependant, cette technique nécessite l'utilisation de substrats

## Chapitre II

de faible dureté pour ne pas endommager le couteau lors de la découpe. Pour pouvoir utiliser cette technique de préparation plus simple à mettre en oeuvre nous avons déposé des couches minces d'oxyde (de 200 à 300 nm d'épaisseur) sur substrat souple (Kapton, PET...). Comme la nature du substrat peut influencer sur la structure de la couche mince déposée, il faudra comparer les images MET obtenues pour des couches déposées dans les mêmes conditions plasma sur Si et sur substrat souple.

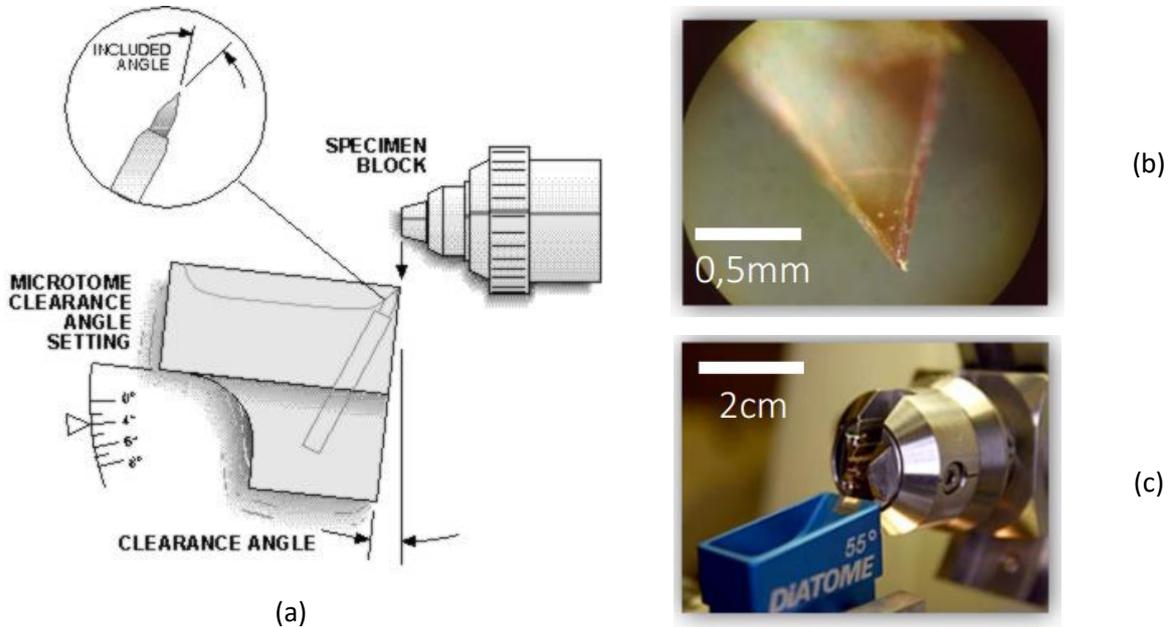


Figure II-22 Schéma de l'ultramicrotome (a) et observation de l'échantillon déposé sur kapton avant découpe (b) et pendant la découpe (c) pour l'observer en MET

Les analyses MET apportent des informations complémentaires à l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), présentée ci-après.

### 3.2. Diffraction des rayons X

Pour analyser les orientations cristallines et mettre en évidence la structure cristallographique de nos couches, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Brücker D5000 doté d'une source X utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre. Cette technique consiste à analyser la diffraction d'un faisceau de rayons X par l'échantillon et de mettre en évidence des phases cristallines au sein de l'échantillon en fonction de l'intensité et des angles de diffraction.

En effet, lorsque des domaines cristallins sont irradiés, les plans cristallins parallèles entre eux, conduisent à un phénomène d'interférences constructives entre l'onde incidente et l'onde réfléchie (Figure II-23 (b)), et à l'apparition d'un faisceau diffracté qui obéit à la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{II-3.1}$$

Où  $d_{hkl}$  : distance inter réticulaire,  
 $\theta$  : angle d'incidence,  
 $n$  : entier, ordre de la diffraction  
 $\lambda$  : longueur d'onde de l'onde incidente ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$  pour une source de cuivre radiation  $K\alpha_1$ ).

## Dispositifs de dépôt et moyens de caractérisation

Ainsi, à partir des angles pour lesquels le faisceau est diffracté, il est possible de déterminer les distances inter-réticulaires du cristal, et donc la structure du matériau cristallin.

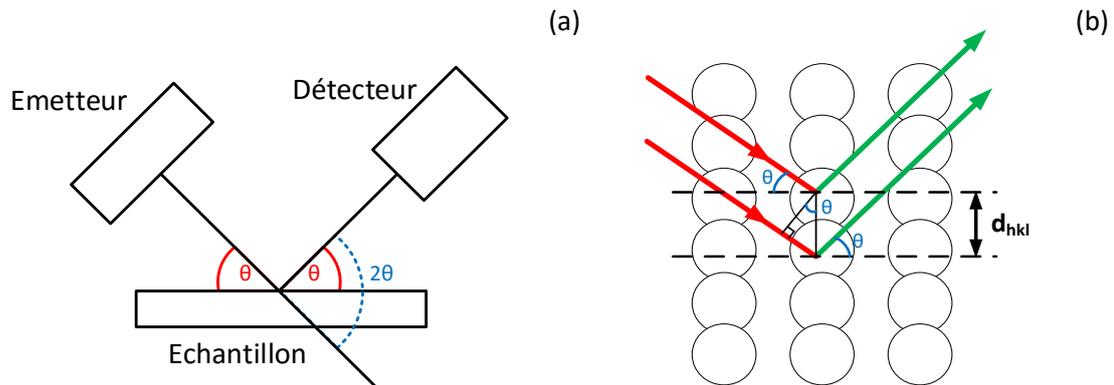


Figure II-23 Schéma du dispositif de mesure de diffraction en mode Bragg-Brentano (a) et illustration de la loi de Bragg (b)

Les mesures effectuées au cours de ce travail ont été réalisées en configuration de Bragg-Brentano (Figure II-23 (a)) où l'échantillon est fixe et où le détecteur et l'émetteur sont mobiles. Il y a ainsi un angle deux fois plus grand entre l'axe de l'émetteur et celui du détecteur. On appelle donc cette configuration «  $\theta$ - $2\theta$  ».

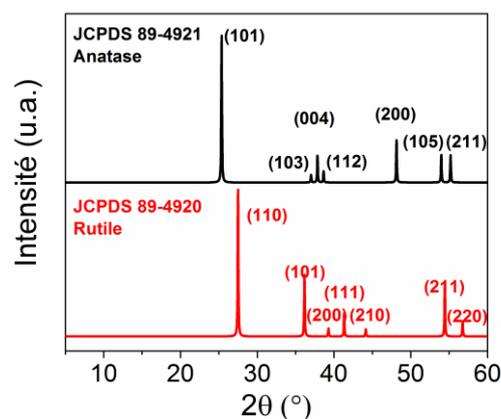


Figure II-24 Diffractogramme de couches de  $\text{TiO}_2$  sous forme rutile et anatase

Les diffractogrammes permettent de conclure quant à la structure cristalline des couches minces analysées. Le diagramme de diffraction de la variété anatase et rutile de  $\text{TiO}_2$  est reporté à la Figure II-24 (a) (JCPDS 89-4921 et JCPDS 89-4920). Les diffractogrammes des couches d'oxydes de titane présentent 7 pics caractéristiques pour chaque phase cristalline. Les positions des pics sont reportées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 Indexation des pics de diffractions

Type de phase	Position en $2\theta$ (°)	Indexation
Anatase	25,36	(101)
	37,01	(103)
	37,85	(004)
	38,64	(112)
	48,15	(200)
	53,97	(105)
	55,19	(211)
Rutile	27,50	(110)
	36,15	(101)
	39,28	(200)
	41,33	(111)
	44,14	(210)
	54,44	(211)
	56,76	(220)

Les pics de diffraction des deux phases stables du  $\text{TiO}_2$  présentent des pics de diffraction qui ne se superposent pas. Ainsi, il sera possible de déterminer toutes les orientations des couches minces déposées dans ce travail.

### 3.3. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est basée sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et les électrons du matériau à analyser. Elle repose sur l'effet photoélectrique décrit par Albert Einstein en 1905, qui consiste en l'éjection d'électrons d'un matériau sous l'effet d'une irradiation par un faisceau de photons.

L'absorption d'un photon incident, d'énergie  $h\nu$ , provoque l'éjection d'un électron issu de l'un des niveaux électroniques. Cette énergie dépend de la source de rayons X utilisée. Elle peut être en magnésium ( $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ) ou en aluminium ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ). L'électron éjecté parcourt une distance qui dépend de son énergie cinétique et du matériau (libre parcours inélastique moyen). Si son énergie cinétique est suffisante, il est extrait du matériau et passe dans le vide. La mesure de l'énergie cinétique de cet électron permet d'obtenir son *énergie d'ionisation* ou énergie de liaison par la relation de conservation de l'énergie, illustrée Figure II-25:

$$h\nu = E_C + E_B + \Phi_A$$

II-3.2

Avec  $h\nu$  : énergie du photon incident [eV]

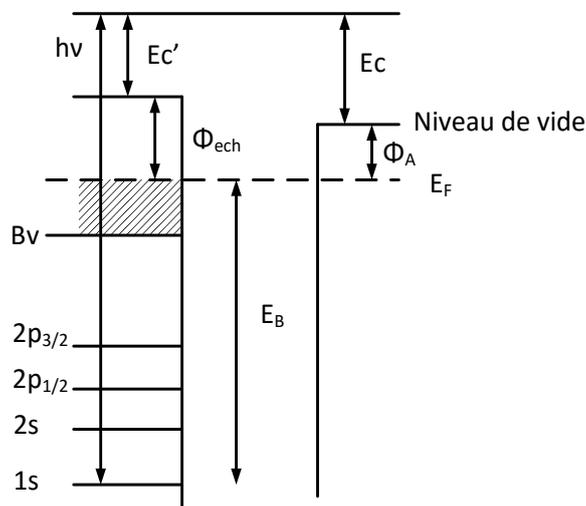
$E_B$  : énergie de liaison du photoélectron par rapport au niveau de Fermi [eV]

$\Phi_A$  : travail de sortie de l'analyseur [eV]

$E_C$  : énergie cinétique du photoélectron [eV]

## Dispositifs de dépôt et moyens de caractérisation

Les valeurs des énergies de liaison des électrons issus des niveaux de cœur sont propres à chaque élément. En identifiant les éléments présents dans le matériau sondé à l'aide de spectres de référence et en connaissant le facteur de sensibilité de chaque élément, il est possible de déterminer la composition chimique de surface du matériau à partir de l'intensité du pic relatif aux éléments détectés.



*Figure II-25 Principe de l'énergie des pics de photoélectrons*

Pour deux éléments A et B, le rapport des concentrations atomiques s'exprime comme suit :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \sigma_B \lambda_B T_B}{I_B \sigma_A \lambda_A T_A} \quad \text{II-3.3}$$

- Avec
- $N_i$  : concentration atomique de l'atome i
  - $I_i$  : intensité d'une raie de photoélectrons liée à l'atome i
  - $\sigma_i$  : section efficace de photo ionisation (probabilité d'ionisation du niveau de cœur considéré)
  - $\lambda_i$  : libre parcours moyen des électrons, fonction de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau
  - $T_i$  : fonction de transmission du spectromètre

On ne peut pas déterminer la concentration atomique absolue de chaque espèce, mais l'on obtient la concentration relative de chacun des éléments du matériau.

Dans un premier temps, il est possible de déterminer les espèces contenues dans la couche par un premier spectre dit *large* (Figure II-26). Les spectres larges sont réalisés avec une *pass energy* de 160 eV et un pas en énergie de 0,5 eV, conduisant à une résolution spectrale de 1,86 eV +/- 0,06 eV.

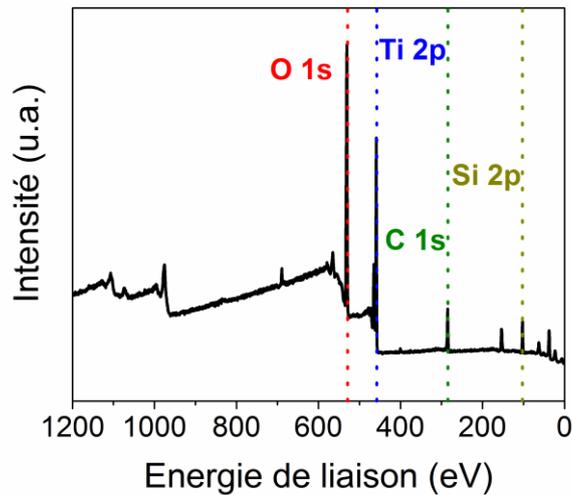


Figure II-26 Spectre large obtenue par analyse XPS d'une couche d'oxyde mixte TiSiO déposée en PECVD

Il est de plus possible dans certains cas d'obtenir des informations sur les liaisons interatomiques. Les énergies de liaison des niveaux de cœurs sont en effet sensibles à l'environnement chimique. Selon le type d'atomes voisin, l'énergie de liaison d'un atome A a un décalage par rapport à son énergie d'ionisation. Ce phénomène, appelé déplacement chimique, se traduit par des variations d'énergie de liaison, interprétées en terme de changement d'état électronique, de nature de liaisons chimiques ou de variation de degrés d'oxydation.

Dans un second temps, il est possible de mettre en évidence ces différences d'états chimiques dans un composé. Pour cela il est nécessaire de décomposer les spectres dits *de zone*. Les spectres de zone sont réalisés avec une *pass energy* de 20 eV, et un pas en énergie de 0,1 eV, conduisant à une résolution spectrale de 0,40 eV +/- 0,02 eV. La résolution spectrale est 4 fois plus petite que pour le spectre large.

La Figure II-27 présente les spectres de zone de couches de TiO<sub>2</sub> et de SiO<sub>2</sub> déposées respectivement par PECVD en plasma O<sub>2</sub>/TiPT et O<sub>2</sub>/HMDSO. Le pic de carbone C 1s de pollution est pris comme référence en énergie de liaison avec une énergie de 284,7 eV (Figure II-27 (c)). Il servira de référence en énergie pour toutes les analyses XPS présentées par la suite. Le pic O 1s caractéristique de l'oxygène dans un tétraèdre SiO<sub>4</sub> mesuré sur une couche de SiO<sub>2</sub> (Figure II-27 (a)) a une énergie de liaison de 532,8 eV, tel qu'il a été observé par Netterfield et al. [NETTERFIELD89]. Le pic O 1s caractéristique de l'oxygène dans un octaèdre TiO<sub>6</sub> mesuré sur une couche de TiO<sub>2</sub> (Figure II-27 (a)) a une énergie de liaison de 529,6 eV correspond au pic d'oxygène O 1s. On a également considéré le pic Si 2p à 103,1 eV mesuré sur une couche de SiO<sub>2</sub> (Figure II-27 (b)) et le pic Ti 2p à 458,3 eV (Figure II-27 (d)). La position du pic Ti 2p mesurée est en parfait accord avec celle mesurée par Stakheev et al. [STAKHEEV93] sur une couche de TiO<sub>2</sub>

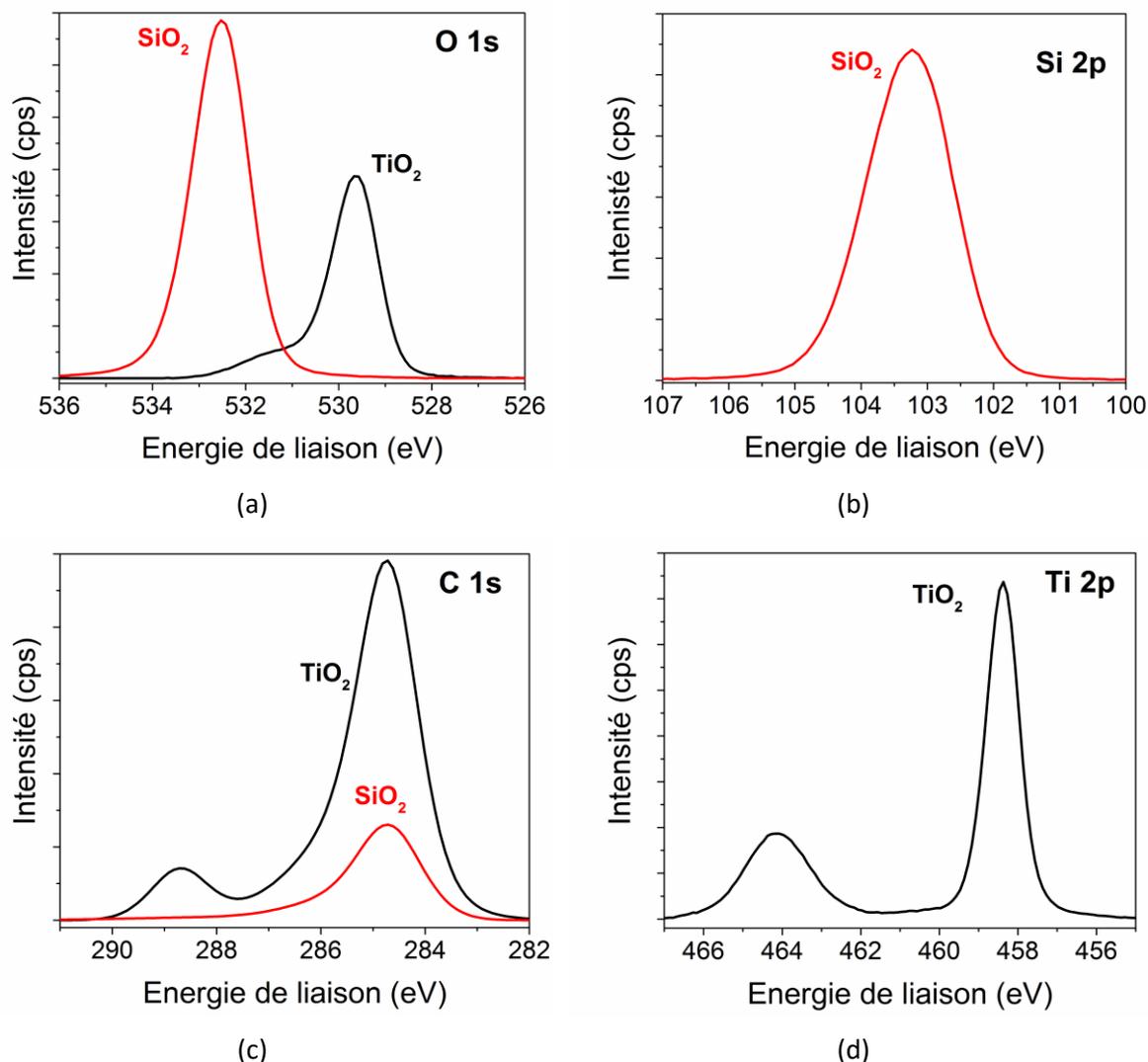


Figure II-27 Spectres de zone obtenus par analyse XPS d'une couche d'oxyde de titane et de silicium déposée par PECVD

Si l'on compare le pic de l'oxygène O 1s pour les couches de SiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub>, on observe un épaulement dans le cas du TiO<sub>2</sub> entre 533 et 531 eV correspondant aux hydroxyles (O-H) et aux liaisons carbone /oxygène (O-C) au sein de la couche. De même, sur le pic du carbone C 1s, on observe entre 288 et 290 eV un pic lié aux liaisons C-O-C et O-C=O uniquement sur les spectres de zones dans le cas du TiO<sub>2</sub>. Ainsi, on confirme que les couches de SiO<sub>2</sub> déposées par PECVD présentent peu de groupements carbonés et hydrogénés en surface.

Contrairement à la technique de la WDS décrite précédemment, la technique d'XPS ne permet d'analyser que la proche surface de l'échantillon jusqu'à 10 nm : les électrons subissent en effet des collisions inélastiques dans le matériau et n'atteignent pas tous la surface de l'échantillon.

Les analyses ont été menées sur un spectromètre Kratos Axis Nova avec une source monochromatique utilisant la raie K $\alpha$  de l'aluminium (1486,6 eV). Les spectres seront traités à l'aide du logiciel CasaXPS®.

## Chapitre II

### 3.4. Spectroscopies vibrationnelles

Sous le terme de spectroscopie vibrationnelle sont regroupées trois techniques que nous détaillons ici : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie Raman et la spectroscopie d'absorption UV-Visible.

#### 3.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet des analyses à la fois qualitative et quantitative sous certaines conditions. L'analyse qualitative permet d'identifier un composé à partir de sa signature spectrale ou d'établir, en utilisant les évolutions d'une zone restreinte de cette empreinte, des changements fins de structure.

Le principe de la technique repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge ( $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) lorsqu'il traverse l'échantillon. En traversant l'échantillon, le champ électrique infrarouge interagit avec les atomes d'un groupement moléculaire absorbant une partie de l'énergie lumineuse. Cette absorption se traduit par l'excitation des modes propres de vibration actifs dans l'infrarouge. La fréquence et la forme du pic d'absorption dépendent de la nature des atomes mis en jeu et de leur environnement.

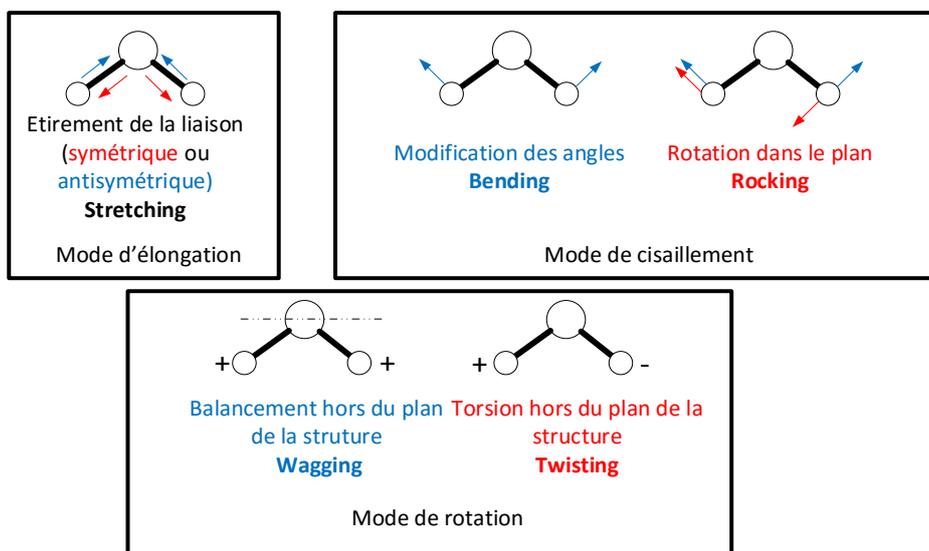


Figure II-28 Modes de vibration des molécules triatomiques

De façon générale, on peut classer les modes de vibration selon trois catégories (Figure II-28) :

- Les modes d'élongation ou étirement (*Stretching*) qui correspondent à un déplacement des atomes selon l'axe de la liaison.
- Les modes de cisaillement (*Bending* et *Rocking*), dans le plan des atomes, qui correspondent à un changement de direction des liaisons dans le plan, induisant une modification des angles qu'elles forment entre elles.
- Les modes de rotation, hors du plan des atomes (*Wagging* et *Twisting*), qui dérivent d'oscillation des liaisons autour d'un axe hors du plan sans déformation des liaisons ou des angles.

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier Brucker de type Vertex 70 d'une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , muni d'un détecteur infrarouge DTGS (Sulfate de triglycine deutéré). Cet instrument est basé sur un interféromètre de Michelson. Le balayage spectral (dans le domaine spatial) s'effectue par un mouvement à vitesse constante du miroir mobile, présenté comme l'interféromètre. Le détecteur placé en sortie mesure à intervalle régulier les intensités reçues. On obtient ainsi un interférogramme représentant l'évolution de l'intensité détectée en fonction de la distance entre le miroir mobile (Interféromètre) et la lame séparatrice. Il suffit alors de faire une transformée de Fourier sur ce signal pour obtenir un spectre de l'intensité en fonction du nombre d'onde.

La mesure de la transmission  $T$  d'un échantillon est effectuée à partir de l'intensité  $S$  rapportée à l'intensité incidente  $S_0$ .

$$T = \frac{S}{S_0} \quad \text{II-3.4}$$

Les spectres ont été mesurés en mode transmittance en incidence normale. Une mesure du substrat nu (silicium peu dopé, de faible résistivité ( $10\text{-}20 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ )) est effectuée au préalable afin de s'affranchir de sa contribution. En considérant la transmission au travers de la structure formée du substrat et de la couche à analyser  $T_{s+f}$  et  $T_s$  la transmission au travers du substrat nu, on peut considérer que la transmission au travers du film  $T_f$  est donnée par l'équation suivante, si l'on suppose qu'elle suit la loi de Beer-Lambert :

$$T_f = \frac{T_{s+f}}{T_s} \approx e^{-\alpha d} \quad \text{II-3.5}$$

Afin de comparer les spectres acquis pour différentes épaisseurs, on trace le spectre d'absorbance normalisée à l'épaisseur de la couche  $d$  correspondant au coefficient d'absorption  $\alpha$ .

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T_{s+f}}{T_s}\right) \quad \text{II-3.6}$$

Lors de l'acquisition d'un spectre, la ligne de base n'est généralement pas plate et présente des oscillations dues aux franges d'interférences formées par le système optique couche mince/substrat. L'enjeu consiste à simuler cette figure d'interférence en considérant un film transparent ayant les mêmes propriétés optique et géométrique pour en soustraire l'effet [VALLEE99].

On peut ainsi s'affranchir des effets d'interférences dans la couche comme le montre la Figure II-29. La limitation de la méthode se manifeste dans les zones spectrales, où le matériau est fortement dispersif où l'hypothèse de départ correspondant à une couche transparente n'est plus vérifiée.

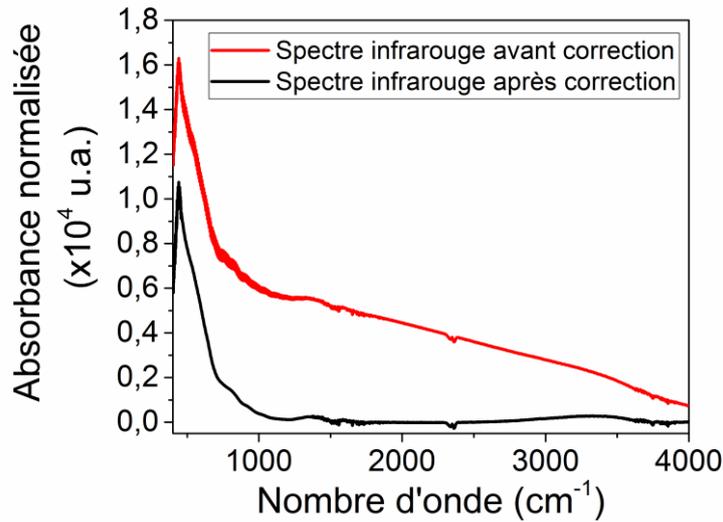


Figure II-29 Spectre d'absorption infrarouge en transmission avant (courbe rouge) et après (courbe noire) soustraction de la ligne de base d'une couche de  $\text{TiO}_2$  déposée sur silicium

Ainsi, l'aire d'une bande d'absorption étant proportionnelle à la densité du groupement d'atomes associé, il sera possible dans certains cas de quantifier le taux de liaisons à l'intérieur des couches.

### 3.4.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie de diffusion Raman, à l'instar de l'absorption infrarouge est une technique permettant l'observation des états vibrationnels d'une molécule. L'interaction entre la lumière caractérisée par un photon d'énergie  $h\nu$  et une molécule se trouvant dans un état donné peut engendrer différents phénomènes (Figure II-30).

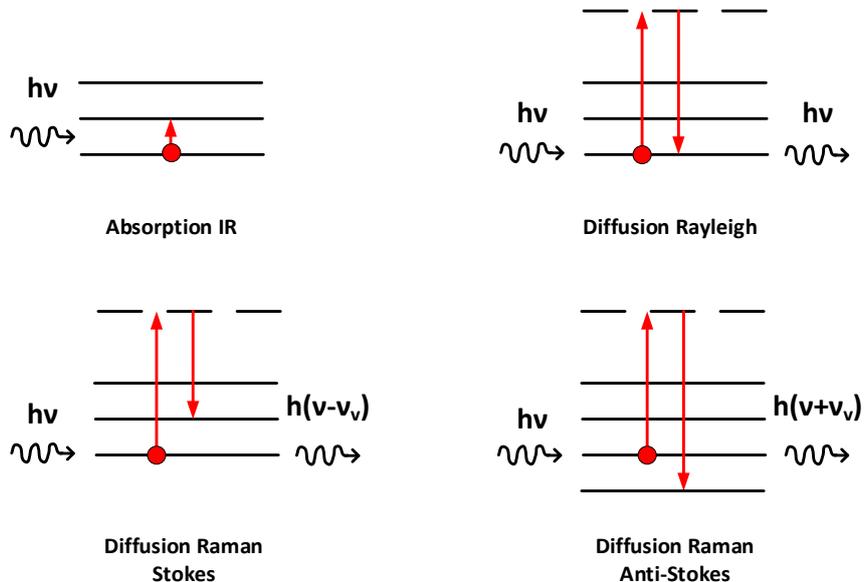


Figure II-30 Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle

A la différence de la spectroscopie infrarouge où il y a absorption directe du rayonnement pour les fréquences propres des oscillateurs, la spectroscopie Raman utilise une fréquence d'excitation par

une source monochromatique d'énergie  $h\nu_0$ , beaucoup plus élevée. Le phénomène observé est alors une diffusion avec ou sans changement de fréquence :

Lors de l'excitation le groupement moléculaire transite par un état virtuel avant de revenir à un niveau réel. On montre que seuls les niveaux  $h\nu_0$  (diffusion Rayleigh),  $h\nu_0 + h\nu_v$  (diffusion Raman Anti-Stokes), et  $h\nu_0 - h\nu_v$  (diffusion Raman Stokes) sont possibles. La diffusion Rayleigh, sans changement de fréquence, est la plus probable. Cependant pour moins d'un millième des photons diffusés, un changement de fréquence est observé : c'est l'effet Raman. Soit  $\nu_d$  la fréquence des photons ainsi diffusés, deux cas peuvent se présenter :

- La diffusion Raman Stokes :  $\nu_d < \nu_0$   $\nu_d = \nu_0 - \nu_v$
- La diffusion Raman Anti-Stokes :  $\nu_d > \nu_0$   $\nu_d = \nu_0 + \nu_v$

Dans les deux cas, les écarts de fréquences  $\nu_v$  sont égaux aux fréquences de vibration, actives en Raman, de la molécule concernée.

Le spectre Raman contient diverses informations. Chaque raie ou bande peut être caractérisée par :

- Sa position, liée à la fréquence d'un mode de vibration.
- Son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'au mode de vibration considéré
- Son état de polarisation, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant

Dans les représentations des spectres Raman, plutôt que de repérer les raies par leur nombre d'onde absolu  $\bar{\nu}_d = \bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_v$ , il est d'usage d'utiliser la grandeur  $\bar{\nu}_v$ , caractéristique de la molécule et indépendante du choix de la radiation excitatrice  $\bar{\nu}_0$ . Cette grandeur, égale à l'écart de nombre d'onde entre la raie Raman et la raie Rayleigh, est appelée *nombre d'onde relatif*.

Les spectroscopies Raman et infrarouge sont deux techniques complémentaires. Leur différence réside dans leurs réponses par rapport à la polarisation du matériau sondé. Les vibrations Raman sont sensibles à la modification de la polarisation, alors que la spectroscopie infrarouge est sensible au moment dipolaire. Ainsi, dans une molécule symétrique, les vibrations actives en Raman sont inactives en infrarouge et vice-versa : c'est ce que l'on appelle *l'exclusion mutuelle*. Dans une molécule avec plusieurs éléments de symétrie, certaines bandes peuvent être actives en infrarouge et/ou en Raman. Pour une molécule complexe qui n'a pas de symétrie, tous les modes sont actifs en infrarouge et en Raman. Cependant, leur observation dans l'une ou l'autre technique n'est pas systématique. En règle générale, les bandes d'absorption intenses en infrarouge correspondent à des bandes faibles en Raman, et inversement.

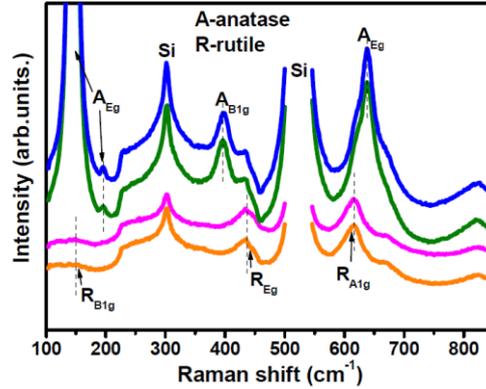


Figure II-31 Spectre Raman de couches minces de  $\text{TiO}_2$ . Travaux de Li et al. [LI15]

La Figure II-31 présente des spectres Raman de couches de  $\text{TiO}_2$  contenant différentes phases cristallines. Le spectre de l'anatase présente 6 pics liés à 3 modes actifs en diffusion Raman [OHSAKA78] :

- Mode  $E_g$ , à 144, 197 et  $639 \text{ cm}^{-1}$
- Mode  $B_{1g}$ , à 516 et  $400 \text{ cm}^{-1}$
- Mode  $A_{1g}$ , à  $516 \text{ cm}^{-1}$

Le mode  $E_g$  à  $144 \text{ cm}^{-1}$  est le mode le plus intense. On observe également deux pics de diffusion du silicium du substrat :

- Mode  $B_{1g}$ , à  $300 \text{ cm}^{-1}$
- Mode  $E_g$ , à  $520 \text{ cm}^{-1}$ , qui masque les pics d'anatase à  $516 \text{ cm}^{-1}$  sur la Figure II-31.

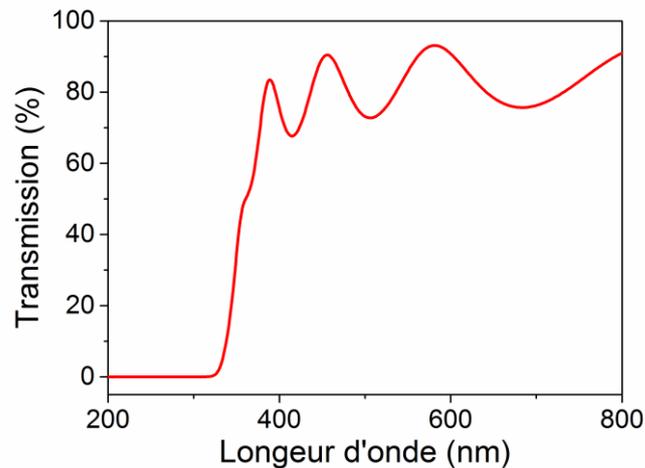
Le spectre du rutile présente 3 pics liés à 3 modes actifs en diffusion Raman [SWAMY06] :

- Mode  $B_{1g}$ , à  $143 \text{ cm}^{-1}$
- Mode  $E_g$ , à  $447 \text{ cm}^{-1}$
- Mode  $A_{1g}$ , à  $612 \text{ cm}^{-1}$

### 3.4.3. Spectroscopie UV-Visible

Le principe de la technique repose sur l'absorption du rayonnement par le matériau dans le domaine de l'UV visible allant de 190 nm à 800 nm.

Cette plage spectrale correspond des énergies de photon allant de 6,5 à 1,5 eV. Ces énergies correspondent aux énergies de transition électronique des molécules.



*Figure II-32 Spectre de transmission UV-Visible d'une couche de TiO<sub>2</sub> déposée par PECVD*

La courbe de transmission d'une couche mince d'oxyde homogène déposée sur un substrat transparent (quartz ou silice fondue) est présentée Figure II-32. C'est une fonction complexe de  $\alpha, \lambda, n, n_s, n_0, d$  où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption optique de la couche mince,  $n$  l'indice de réfraction,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $n_s$  et  $n_0$  les indices de réfraction du substrat et du milieu ambiant respectivement, et  $d$  l'épaisseur de la couche mince d'oxyde. En moyenne, on observe une évolution croissante en fonction de la longueur d'onde. Elle présente des franges d'interférences dues à l'épaisseur de la couche. Ces franges peuvent servir à évaluer l'épaisseur de la couche si l'on connaît l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

En utilisant les valeurs estimées pour l'indice de réfraction et l'épaisseur, il est possible de calculer le coefficient d'absorption de la couche en fonction de l'énergie des photons. On utilise pour cela la relation standard pour une couche mince absorbante sur un substrat transparent en négligeant les multi réflexions :

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)}{T} \quad \text{II-3.7}$$

Avec  $R_1, R_2, R_3$  les coefficients de réflexion à l'interface air-couche mince, couche mince-substrat, substrat-air respectivement.

Dans le cas des couches minces d'oxyde à base de titane et de silicium où la valeur quadratique de l'indice de réfraction est très supérieure à la valeur quadratique du coefficient d'extinction, les coefficients de réflexion peuvent s'écrire selon les formules de Fresnel pour une incidence normale de la lumière sur la couche :

$$R_1 = \left(\frac{n - n_0}{n + n_0}\right)^2, R_2 = \left(\frac{n - n_s}{n + n_s}\right)^2, R_3 = \left(\frac{n_s - n_0}{n_s + n_0}\right)^2 \quad \text{II-3.8}$$

Avec  $n, n_s$  et  $n_0$  l'indice de réfraction de la couche mesurée, du substrat et de l'air respectivement

De cette façon, le coefficient d'absorption calculé est une bonne approximation dans la gamme spectrale [UKHANOV77]. A partir du coefficient d'absorption, il est possible de déterminer la valeur du gap optique à partir du diagramme de Tauc en utilisant les équations de Tauc :

- Pour un semi-conducteur à bande interdite indirecte  $(\alpha h\nu)^{1/2} = B^{1/2}(h\nu - E_g)$
- Pour un semi-conducteur à bande interdite directe  $(\alpha h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g)$

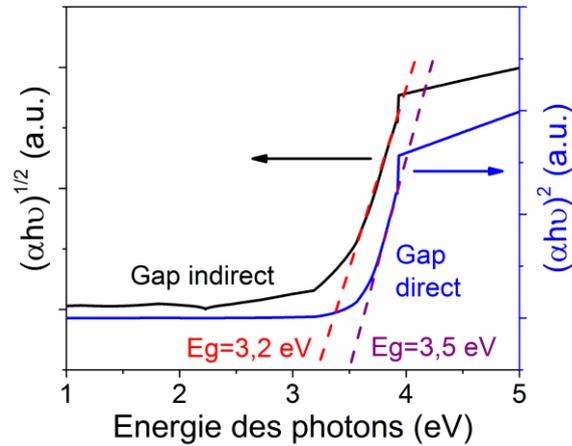


Figure II-33 Diagramme de Tauc pour une couche de  $\text{TiO}_2$  déposée en plasma  $\text{O}_2/\text{TIPT}$  (98,5:1,5) (400W, 3mTorr) en le considérant comme semi-conducteur à bande interdite directe ou indirecte

Le gap optique se déduit de l'intersection entre la droite obtenue par approximation linéaire de la région médiane d'absorption avec l'abscisse. La Figure II-33 montre le tracé du diagramme de Tauc pour une couche de  $\text{TiO}_2$  déposée par PECVD. La valeur du gap optique du  $\text{TiO}_2$  est de 3,2 eV et son gap est de type indirect [ZHANG14].

### 3.5. Mesure de densité par gravimétrie

La mesure de densité par gravimétrie consiste à peser l'échantillon avant et après le dépôt au moyen d'une balance de précision. La densité du matériau est déduite ensuite à partir de la masse du matériau déposé et de son épaisseur déterminée par ellipsométrie.

Si l'on note  $\rho_d$  la masse volumique du matériau déposé,  $m_s$  la masse du substrat et  $m_{sf}$  la masse de l'échantillon après dépôt, on aura :

$$\rho_s = \frac{m_{sf} - m_s}{V} \quad \text{II-3.9}$$

Pour cette caractérisation des substrats de surface  $S = 1,25 \text{ cm}^2$  ( $2,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$ ) découpés au laser ont été utilisés pour la précision de la surface considérée. Ainsi la densité est déduite de l'équation :

$$\rho_s = \frac{m_{sf} - m_s}{S * t_d} \quad \text{II-3.10}$$

Avec  $t_d$  l'épaisseur de matériau déposé obtenue par ellipsométrie.

Pour les couches d'oxydes à base de silicium et de titane, la densité varie entre 2,2 ( $\text{SiO}_2$ ) et 3,9 ( $\text{TiO}_2$ : anatase). Un dépôt de l'ordre de 300 nm donne alors une masse comprise entre 90  $\mu\text{g}$  et 142  $\mu\text{g}$ . La balance Radwag MYA 5.3Y.F utilisée ici ayant une précision de +/- 2  $\mu\text{g}$ , la masse de la couche

mince ainsi relevée reste bien au-dessus de la limite de précision de la balance. Compte tenu des erreurs de mesures sur les masses, et sur l'épaisseur de la couche mince (ellipsométrie), la précision sur la densité est au minimum de 0,1.

### 3.6. Caractérisation électrique

Le banc de caractérisation électrique se compose de plusieurs éléments. Une cage de faraday permet d'isoler les échantillons à mesurer de l'environnement extérieur (lumière, perturbations électromagnétique ...). De plus, elle permet d'assurer l'équipotentialité entre les appareils extérieurs et intérieurs à la cage. Etant données les dimensions des plots de mesure ( $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ ), la mesure s'effectue à l'aide de pointes de contact. Les mesures électriques sont réalisées à l'aide d'un analyseur de paramètres semi-conducteur Keithley 4200 SCS.

Afin d'évaluer les performances électriques des matériaux déposés, les couches minces déposées sont intégrées au sein de structures MIS (Métal-Isolant-Semi-conducteur, Figure II-34).

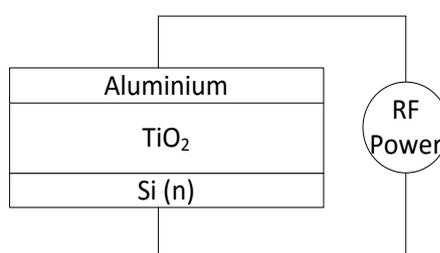


Figure II-34 Structure MIS

Contrairement à la structure MIM (Métal-Isolant-Métal) où seul le régime d'accumulation est accessible, les structures MIS, en mettant en jeu des matériaux ayant des structures de bandes différentes (Figure II-35), permettent d'observer les trois régimes capacitifs (accumulation, déplétion, inversion). La caractérisation du diélectrique est ainsi plus complète et peut mettre en évidence la présence de défaut, de charges fixes et mobiles. Le diélectrique testé doit être suffisamment épais pour éviter la propagation de courant au sein de la structure, mais suffisamment fin pour permettre l'effet capacitif, soit le couplage entre les deux armatures (Aluminium/Silicium).

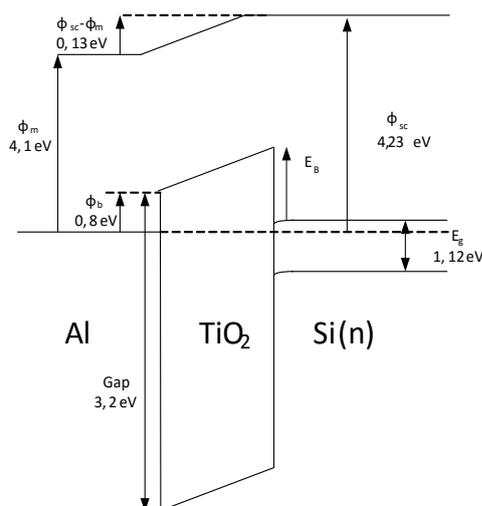


Figure II-35 Diagramme de bande de la capacité MIS, sans polarisation

La caractéristique principale d'une telle structure est capacitive. Elle est dite idéale lorsque plusieurs critères sont réunis :

## Chapitre II

- Egalité des travaux de sorties des électrodes inférieure (substrat) et supérieure. Ceci implique que les matériaux utilisés pour les deux électrodes soient les mêmes.
- Idéalité du diélectrique. Sa résistance et les barrières de potentiel à l'électrode infinies. Idéalité de l'interface isolant/semi-conducteur. Il n'y a aucune charge dans la structure à part celles présentes à la surface du métal ou dans le volume du semi-conducteur.

Les écarts par rapport à l'idéalité sont pris en compte pour l'analyse des caractéristiques électriques de ces structures. En particulier la tension de bande plate  $V_{FB}$  est la valeur de tension de grille qui permet de retrouver un diagramme énergétique plat, identique à celui d'une structure idéale non polarisée.

Dans ce qui suit, les différents régimes mentionnés se réfèrent aux porteurs majoritaires, à savoir les électrons pour les semi-conducteurs de type n.

L'application d'une tension à la structure MIS entraîne la modification de la structure de bande présentée Figure II-35.

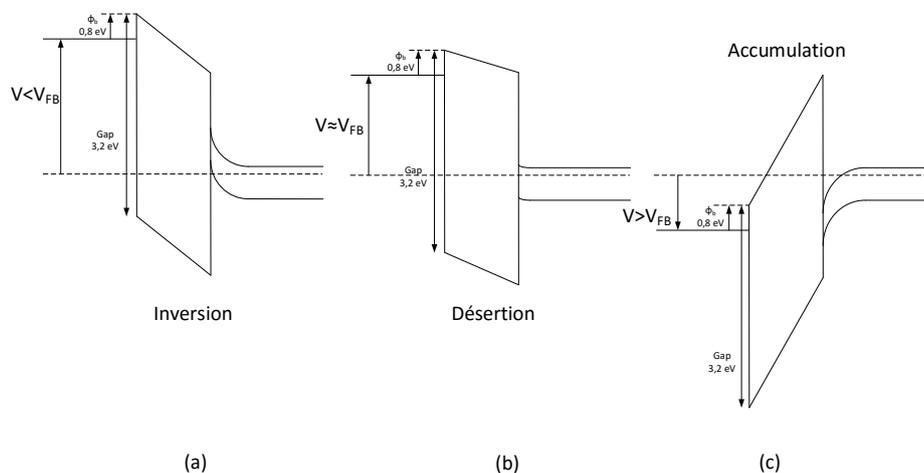


Figure II-36 Régime de polarisation de la capacité

Les trois régimes se traduisent au niveau de la courbe  $C(V)$  par trois zones distinctes (Figure II-37). Nous les décrivons ici succinctement dans le cas d'un semi-conducteur de type n. Pour un semi-conducteur de type p, la caractéristique est inversée dans l'enchaînement des régimes à savoir le régime d'accumulation dans les tensions inférieures à la tension de bande plate.

En partant des tensions positives, la première zone est la *zone d'accumulation* (Figure II-36 (c)), où les charges électroniques contenues dans le semi-conducteur se situent à l'interface avec l'oxyde. Si l'on ne constate aucun passage de courant dans ce régime, la capacité lue est celle du diélectrique uniquement :  $C_{max} = C_{ox}$ . La seconde zone est la *zone de désertion ou déplétion* (Figure II-36 (b)), où les charges mobiles majoritaires sont repoussées vers l'intérieur du matériau, on parle alors de *dépeuplement de la zone d'interface*. Cette zone est assimilable à une capacité  $C_{sc}$  supplémentaire, dont la valeur est proportionnelle à la taille de la zone de déplétion, en série avec  $C_{ox}$  représentant le diélectrique.

La capacité mesurée s'exprime alors par  $C = \frac{C_{sc} * C_{ox}}{C_{sc} + C_{ox}}$  et diminue ainsi avec l'augmentation de la zone de déplétion jusqu'à un minimum. Lorsque ce minimum est atteint, la MIS est *en régime*

d'inversion, (Figure II-36 (a)) régime qui tire son nom de l'accumulation des charges positives mobiles à l'interface diélectrique/semi-conducteur type n.

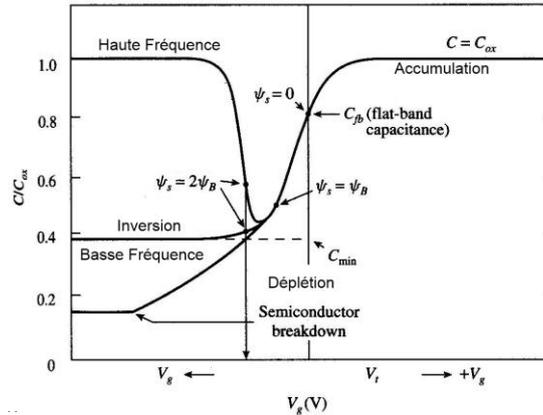


Figure II-37 Courbes  $C(V)$  idéales en haute et basse fréquence pour un semi-conducteur de type n

En pratique, les courbes obtenues diffèrent de ces courbes idéales du fait de la présence de charges dans le diélectrique en volume ou injectées par les électrodes, des états de surface au contact diélectrique/électrode et de la différence des travaux de sortie entre le métal et le semi-conducteur. Cependant, il est toujours possible d'en extraire les paramètres électriques de la structure MIS que sont la capacité maximale, la permittivité relative  $\epsilon_{ox}$ , le dopage du substrat et la tension de bande plate.

La permittivité relative  $\epsilon_{ox}$  se déduit de la capacité maximale par l'équation 3.1.

$$C_{ox} = \frac{C_{max}}{S} = \frac{\epsilon_{ox} * \epsilon_0}{t_{ox}} \quad //\text{-}3.11$$

En connaissant l'épaisseur déposée, mesurée soit par ellipsométrie soit au MEB ; on en déduit la permittivité.

Le dopage du substrat peut être obtenu à partir de la capacité minimale par itération sur la valeur de  $N_D$  selon la formule suivante :

$$N_D = \frac{4}{\epsilon_{sc} * \epsilon_0} * \frac{k * T}{q} * \left( \frac{C_{min} * C_{ox}}{C_{ox} - C_{min}} \right)^2 * \ln \frac{N_D}{n_i} \quad //\text{-}3.12$$

La capacité de bande plate  $C_{FB}$  se calcule à partir de la longueur de Debye (équation 8.) qui se déduit du dopage du substrat.

$$C_{FB} = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox} + \frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_{sc}} * L_D} ; L_D = \sqrt{\frac{k * T * \epsilon_{sc}}{N_D * q^2}} \quad //\text{-}3.13$$

Cette capacité permet de déduire de la courbe expérimentale la tension de bande plate. Cette tension nous donne accès aux charges présentes dans le diélectrique  $Q_0$ . Elles sont constituées des charges fixes localisées dans le diélectrique ou à proximité de l'interface avec le semi-conducteur, de charges ioniques mobiles et enfin des charges piégées sur les états à l'interface avec le semi-conducteur.

$$V_{FB} = \varphi_{ms} - \frac{Q_0}{C_{ox}}$$

II-3.14

La qualité d'un diélectrique ne résume pas à un simple coefficient (permittivité relative). Comme on l'a vu précédemment, une structure MIS est idéale lorsque qu'aucun courant n'en traverse la structure. Ainsi, d'autres critères de qualité entre en ligne de compte pour le diélectrique : il faut un faible courant de fuite et un fort champ de claquage.

La mesure  $I(V)$  peut, par conséquent, être considérée comme un test de qualité pour le diélectrique déposé. Elle fournit le champ de claquage et des valeurs de champs critiques du diélectrique ainsi que des informations de conduction se produisant dans la structure.

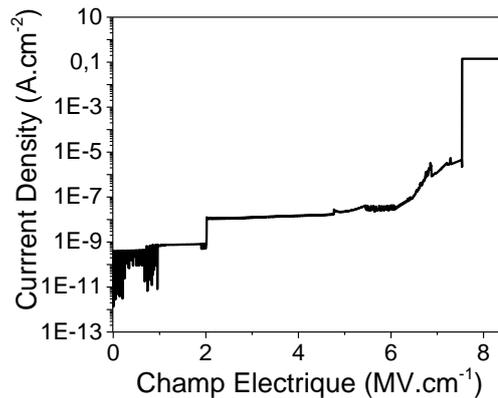


Figure II-38 Courbes  $I(V)$  pour une structure MIS ayant du  $SiO_2$  comme matériau de cœur

Son principe est d'appliquer un balayage en tension et d'enregistrer la réponse en courant. Afin de caractériser entièrement le diélectrique, la valeur de la tension a, dans certains cas, été poussée jusqu'à la dégradation du matériau diélectrique. De façon pratique, les mesures s'effectuent en deux temps : dans un premier temps à faible champ (inférieur à 1MV/cm typiquement) afin d'avoir le comportement de la structure sans trop la dégrader, puis un champ appliqué beaucoup plus important (2-3 MV/cm<sup>2</sup>) afin d'atteindre le claquage Figure II-38.

Chapitre III – Films d'oxyde  
mixte de titane et de silicium,  
dépôt en continu



## Introduction

Au chapitre 1, nous avons présenté un certain nombre de résultats de la littérature relatifs aux oxydes mixtes de titane et de silicium, notés TiSiO. Nous avons vu que ces couches de TiSiO sont homogènes et denses contrairement aux couches de TiO<sub>2</sub> déposées en PECVD, qui sont colonnaires et poreuses.

Dans ce chapitre, après un bref rappel des travaux réalisés ces dernières années dans l'équipe sur le dépôt PECVD d'oxyde de titane et d'oxyde de silicium, nous abordons l'effet de l'ajout de silicium dans les couches de TiO<sub>2</sub>. Dans une première partie, nous nous intéresserons au plasma de O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO de dépôt, et plus particulièrement aux modifications de celui-ci pour différentes dilutions de précurseurs au sein du plasma. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à la structure des films d'oxyde mixte de TiSiO. Nous étudierons leur morphologie, structure et composition ainsi que la cinétique de dépôt des films. Dans une troisième partie, les propriétés optiques seront investiguées pour déterminer le meilleur compromis en vue de l'utilisation de ces films en tant que guide d'onde pour des applications optiques.

## 1. Rappel sur les études antérieures sur les couches minces de SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> déposées par PECVD en plasma RF ICP

Les couches de SiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> déposées par PECVD RF ICP dans le réacteur de l'IMN décrit au chapitre II ont été largement étudiées dans les précédents travaux de l'équipe. Angélique Bousquet a étudié le dépôt de films de SiO<sub>2</sub> et SiOCH en plasma pulsé de O<sub>2</sub>/HMDSO 85:15 et 95:5 (3 mTorr, 300 W) [BOUSQUET05]. Dayu Li a étudié l'influence de l'énergie des ions sur la structure et les propriétés optiques des couches de TiO<sub>2</sub> déposées en plasma de mélange O<sub>2</sub>/TiPT 98,5:1,5 (3 mTorr, 400 W) [LI15]. Nous présentons ici quelques résultats importants obtenus dans ces deux études.

### 1.1. Dépôt en plasma pulsé de O<sub>2</sub>/HMDSO

Tous les films déposés en plasmas continus et pulsés de O<sub>2</sub>/HMDSO 85:15 et 95:5 sont homogènes, denses et amorphes.

A. Bousquet a étudié l'effet du temps de post-décharge,  $T_{off}$  (pour un temps de décharge  $T_{on}$  fixé à 5 ms) sur les couches minces déposées en plasma pulsé de O<sub>2</sub>/HMDSO 85:15. Elle a montré qu'il était possible d'obtenir des films inorganiques de type SiO<sub>2</sub> pour  $T_{off} \leq 31$  ms et organosiliciés, de type SiOCH, pour  $T_{off} \geq 45$  ms. Les spectres infrarouges caractéristiques des liaisons SiOH et des groupements CH<sub>x</sub> obtenus pour différents temps de post-décharge sont présentés sur la Figure III-1.

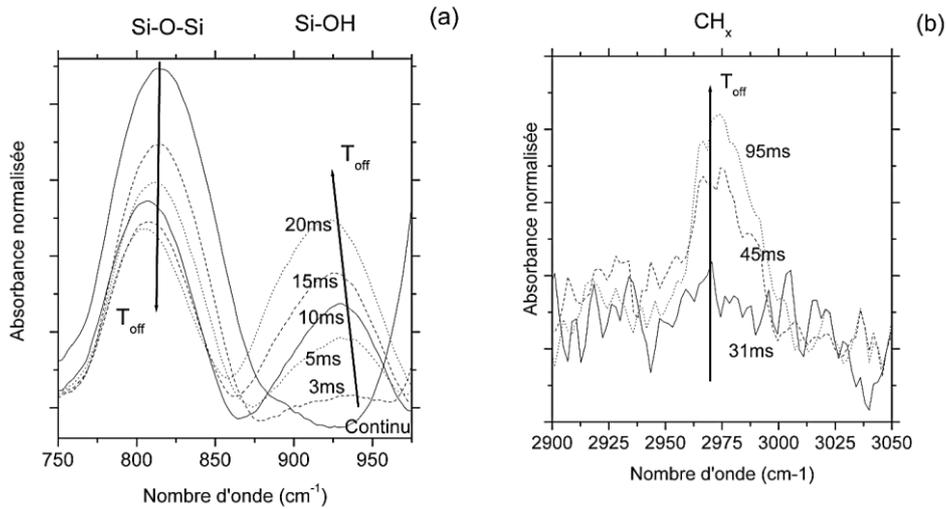


Figure III-1 Zones d'absorption des liaisons SiOH (a) et CH<sub>x</sub> (b) des spectres FTIR des films déposés en plasma O<sub>2</sub>/HMDSO 85:15 avec T<sub>on</sub>=5ms et différents T<sub>off</sub>. Travaux de Bousquet et al [BOUSQUET05]

En mode continu, le film ne présente pas de pic d'absorption caractéristique des liaisons Si-OH (Figure 2(a)). Cependant en augmentant le temps de post décharge, celui-ci apparaît en même temps qu'une décroissance du pic caractéristique des liaisons Si-O-Si et une augmentation de l'intensité du pic d'absorption à 2940 cm<sup>-1</sup> caractéristique des groupements CH<sub>x</sub> (Figure 2(b)). Ainsi, l'augmentation de la durée de post-décharge transforme les films inorganiques a-SiO<sub>2</sub>:OH en films organosiliciés de type SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H<sub>z</sub>.

Le passage d'un film inorganique de SiO<sub>2</sub> à un film organosilicié SiOCH en augmentant T<sub>off</sub>, se traduit jusqu'à T<sub>off</sub>=31 ms par une décroissance de l'indice optique, due à une augmentation de la porosité de la couche de SiO<sub>2</sub>, suivie, pour T<sub>off</sub> > 31 ms, d'une légère augmentation due à l'incorporation de carbone. La figure 4 présente les variations de l'indice optique mesuré à 1,96 eV (633 nm) en fonction du temps de post-décharge. L'indice passe ainsi de 1,46 en continu à 1,42 pour T<sub>off</sub> = 31 ms et 1,43 pour le film organosilicié obtenu pour le temps de post-décharge le plus long.

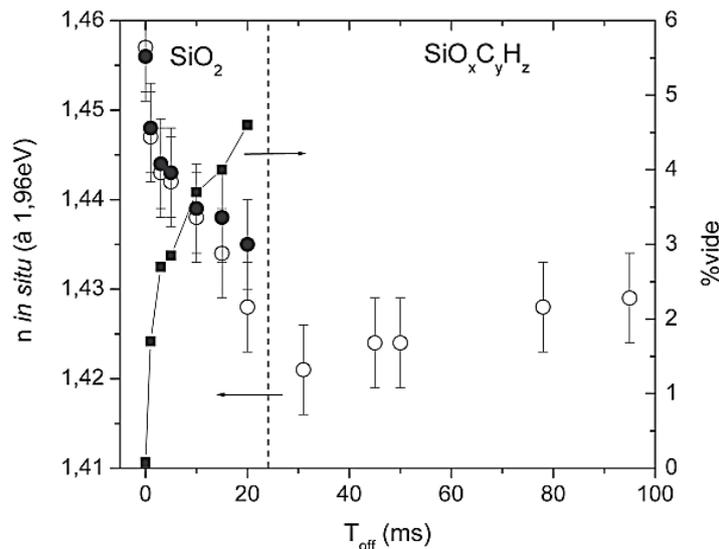


Figure III-2 Indice de réfraction à 1,96 eV déterminé par le formalisme de Cauchy (o) pour les films déposés en plasma O<sub>2</sub>/HMDSO à 300W et 3 mTorr avec T<sub>on</sub>=5 ms et différents T<sub>off</sub>. Travaux de Bousquet [BOUSQUET05]

---

## Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

---

A. Bousquet a de plus montré que déposer en puissance pulsée en plasma  $O_2$ /HMDSO 95:5 (3 mTorr, 300 W) permettait de réduire fortement les contraintes compressives dans les films de  $SiO_2$ , tout en conservant de très bonnes propriétés de dureté et d'élasticité. Ceci a été attribué à la l'absence de bombardement ionique en post-décharge qui permet la relaxation des contraintes. Dans ces mêmes conditions de plasma, elle a également montré que les propriétés diélectriques des couches étaient largement améliorées [BOUSQUET05].

Du fait des effets intéressants obtenus en plasma pulsé pour le dépôt de  $SiO_2$ , il nous a paru intéressant de mener une étude similaire en plasma de  $O_2$ /TiPT et  $O_2$ /TiPT/HMDSO.

### 1.2. Influence de l'énergie des ions en plasma continu de $O_2$ /TiPT

D. Li a étudié l'effet du bombardement ionique sur les films d'oxyde de titane déposés en plasma continu de mélange  $O_2$ /TiPT 98,5:1,5 (3 mTorr, 400W). Il a fait varier l'énergie des ions de 15 eV à 175 eV en polarisant le porte substrat en radiofréquence (du potentiel flottant à une tension de polarisation de -150 V).

La Figure III-3 montre l'évolution de la morphologie des films de  $TiO_2$  en fonction de l'énergie des ions bombardant le film en croissance. Ainsi les couches sont colonnaires pour un dépôt effectué au *potentiel flottant* ( $E_{ion} \approx 15$  eV) et les colonnes s'évasent progressivement dans la direction de croissance. Lorsque l'énergie des ions augmente (15-45 eV), l'organisation au sein de la couche s'accroît jusqu'à la disparition de l'aspect colonnaire au profit d'un aspect granulaire, pour une énergie des ions de 125 eV. En surface, les grains observés pour des énergies ioniques de 15 et 45 eV disparaissent pour  $E_{ion} \geq 75$  eV.

La variation de l'énergie des ions bombardant le film en croissance entre 15 et 125 eV n'a pas d'impact sur la composition des films de  $TiO_2$ . Par contre, les mesures d'absorption IR mettent en évidence une évolution de leur structure cristalline avec le passage de la phase anatase (seule phase observée pour  $E_{ion} = 15$  eV) à la phase rutile (seule phase observée pour  $E_{ion} \geq 75$  eV) et la présence simultanée des phases anatase et rutile pour  $E_{ion} = 45$  eV. Les diffractogrammes (DRX) et spectres Raman confirment le changement de phase cristalline, de l'anatase au rutile, en augmentant l'énergie des ions de 15 à 75 eV.

L'énergie de formation de la phase rutile est supérieure à celle de la phase anatase. Il est reporté dans la littérature qu'il faut un recuit à plus de 700°C pour transformer l'anatase en rutile. Ce passage d'une phase anatase à une phase rutile est ici observé en augmentant l'énergie des ions de 15 à 75 eV alors que la température du substrat (mesurée au dos du substrat de silicium) varie de 120 à 150°C. L'apport d'énergie par le bombardement ionique permet le dépôt de rutile sans nécessiter un recuit à haute température.

La variation de l'indice optique avec l'énergie mesuré par ellipsométrie est tracée sur la Figure III-4 pour une énergie des ions de 15 eV (dépôt au potentiel flottant), 45 eV ( $V_b = -20$  V) et 75 eV ( $V_b = -50$  V). On observe une augmentation de  $n$  entre le film déposé au potentiel flottant et les films déposés pour des énergies ioniques de 45 et 75 eV. On observe de plus un déplacement de l'énergie correspondant à la valeur maximale de l'indice de 4,13 eV pour les 2 premiers films vers une énergie plus faible (3,93 eV) pour le film déposé à  $E_{ion} = 75$  eV. Ce déplacement traduit le passage d'une couche d'anatase à une couche de rutile.

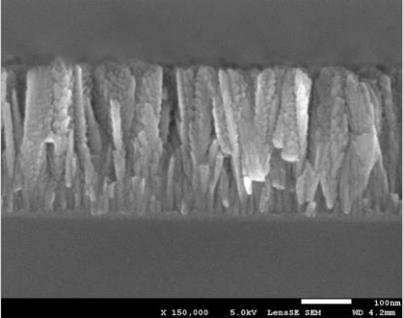
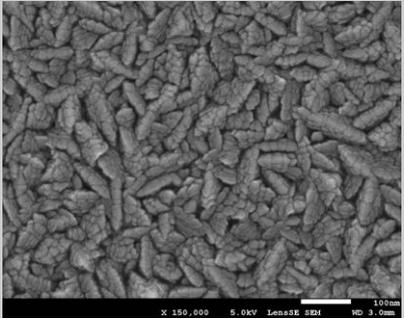
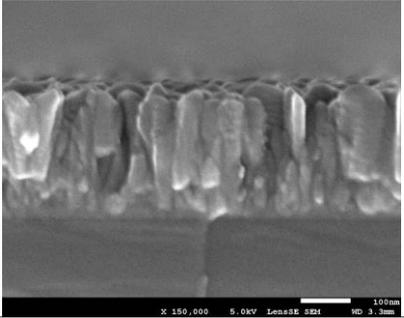
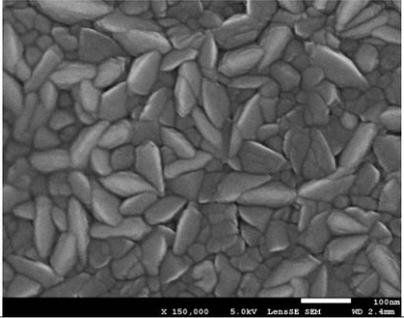
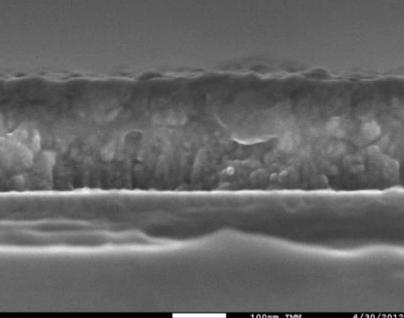
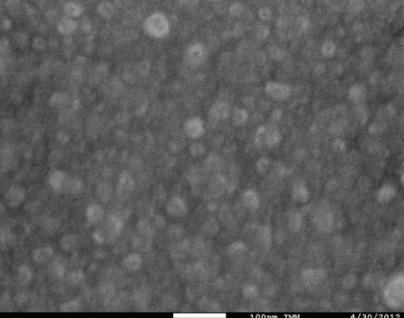
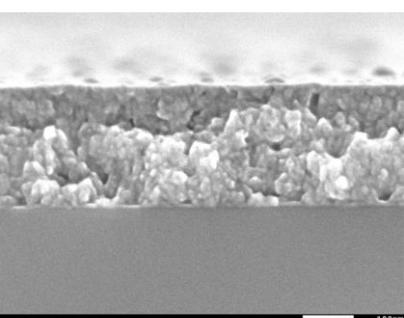
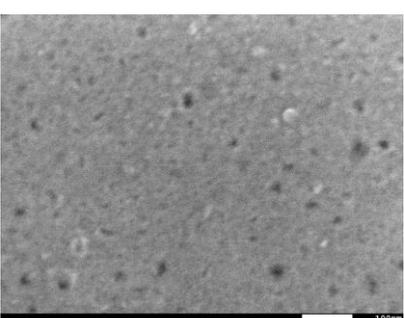
Image de la tranche	Image de la surface	Tension de polarisation (V)	Energie des ions (eV)
		Vf	15
		-20	45
		-50	75
		-100	125

Figure III-3 Images MEB des couches de  $TiO_2$  déposées en plasma  $O_2/TiPT(98,5 :1,5)$  (3 mTorr, 400 W) pour différentes valeurs de l'énergie des ions. [Li15]

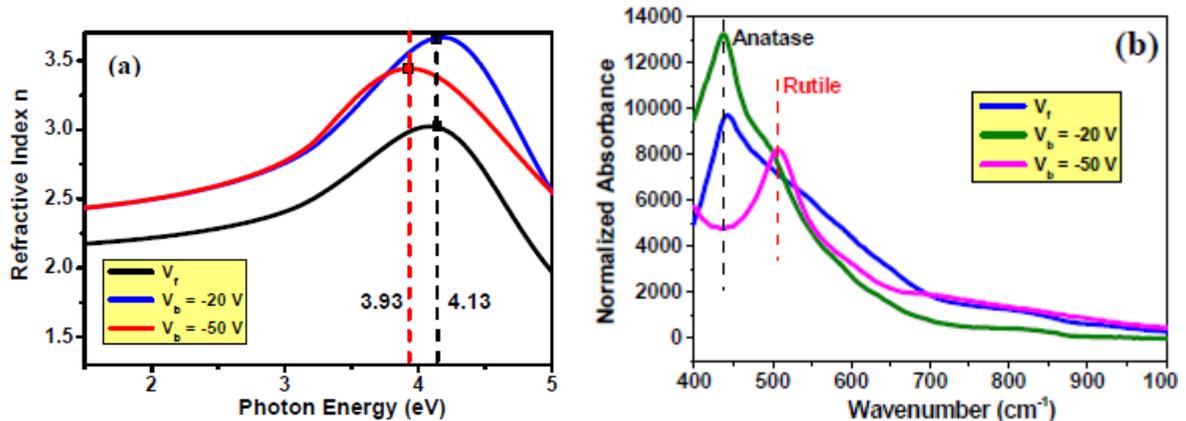


Figure III-4 Variation de l'indice de réfraction déterminé par une loi de dispersion de Tauc-Lorentz (a) et spectres d'absorption FTIR (b) des films de  $\text{TiO}_2$  déposés en plasma  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  (98,5:1,5) - 400W - 3mtorr pour différentes tensions de polarisation. Travaux de D. Li et al. [LI15]

Nous avons donc vu ici quelques propriétés des films de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  déposés dans le réacteur RF ICP de l'IMN. Plus précisément nous avons vu, dans le cas des films de  $\text{SiO}_2$  les possibilités apportées par le dépôt en mode de puissance pulsée. Dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , nous avons vu que la structure des films dépendait fortement de l'énergie des ions bombardant le film en croissance. Ces films correspondent aux deux extrêmes de la série des oxydes mixtes de titane et de silicium. Dans ce qui suit, nous étudions les films d'oxyde mixte de composition intermédiaire afin de déterminer l'influence de l'ajout de silicium dans la couche de  $\text{TiO}_2$ . Tout d'abord, nous nous intéressons au comportement du plasma.

## 2. Analyse des plasmas de $\text{O}_2/\text{TiPT}/\text{HMDSO}$

Dans le mécanisme de croissance des films d'oxyde de titane et de silicium en plasma basse pression de  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  ou  $\text{O}_2/\text{TiPT}/\text{HMDSO}$ , les atomes d'oxygène et les ions  $\text{O}_2^+$  jouent un rôle important. Les molécules de TiPT et HMDSO peuvent être dissociées par impact électronique et par réaction avec les atomes d'oxygène. Les atomes d'oxygène sont également susceptibles d'oxyder en volume ou en surface les fragments des précurseurs de TiPT et HMDSO. Les molécules de TiPT et HMDSO et leurs fragments peuvent réagir entre eux pour former de plus grosses molécules. Cependant, pour des pressions de l'ordre de quelques mTorr, les réactions de volume sont extrêmement limitées et dans nos conditions de dépôt (3 mTorr) nous n'observons pas de formation de poudres. On peut s'attendre également à ce que les réactions d'oxydation des fragments organométalliques aient préférentiellement lieu en surface. Le bombardement ionique par les ions  $\text{O}_2^+$  du plasma apporte pour sa part de l'énergie à la surface du film et peut lui aussi être à l'origine de réaction d'oxydation du film en croissance.

Ainsi les atomes d'oxygène (et les ions  $\text{O}_2^+$ ) vont-ils réagir en surface avec les groupements carbonés et/ou hydroxyles des fragments de TiPT et HMDSO qui se collent à la surface pour former des espèces volatiles telles que  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ...

Aussi est-il important de connaître la concentration et la durée de vie des atomes d'oxygène, afin de rendre compte des réactions mises en jeu lors de la croissance des films.

## Chapitre III

---

Par souci de lisibilité, les résultats sont présentés dans tout ce chapitre en fonction de  $x$  pour les matériaux de type  $Ti_xSi_{1-x}O_y$ . On rappelle que par définition  $x$  et  $y$ , déterminés par XPS sont respectivement égaux à  $\frac{[Ti]}{[Ti]+[Si]}$  et  $\frac{[O]}{[Ti]+[Si]+[O]}$ . La méthode de détermination de  $x$  et  $y$  est donnée paragraphe 4.3.1. On considère par la suite que  $y$  égal à 2 tout en sachant que sa valeur est légèrement supérieure.

### 2.1. Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique est ici utilisée en puissance pulsée afin d'étudier la cinétique de création et de perte des atomes d'oxygène en décharge et en post-décharge.

Dans ce chapitre, nous étudions le dépôt d'oxydes mixtes de silicium et de titane. L'étude de la cinétique des atomes d'oxygène en plasma pulsé d'oxygène et de  $O_2/HMDSO$  a été précédemment menée par A. Bousquet. Cette étude, très complète, avait montré que la probabilité de perte de O à la paroi était différente en plasma de  $O_2$  et de mélange  $O_2/HMDSO$ , et que la cinétique de perte de O aux parois pouvait être très différente en décharge et en post-décharge. Elle avait notamment montré le rôle majeur de la vapeur d'eau adsorbée sur les parois, qui limite considérablement la recombinaison de O en plasma de  $O_2/HMDSO$ . Il est important de souligner que cette étude avait été faite dans un réacteur dont les parois étaient recouvertes de  $SiO_2$  puisque le réacteur était alors dédié à l'étude du dépôt de  $SiO_2$  en plasma de  $O_2/HMDSO$ . Les conclusions étaient donc relatives à la recombinaison de O sur des parois de  $SiO_2$ .

Dans le cadre de cette thèse, qui porte sur le dépôt d'oxydes mixtes de silicium et de titane, les parois du réacteur sont recouvertes, selon les conditions de dépôt, de  $SiO_2$ , de  $TiSiO$  (de composition variable) ou de  $TiO_2$ . Comme l'on peut s'attendre à des différences importantes selon la nature de la paroi, il nous a paru intéressant de commencer par étudier la cinétique de recombinaison de O aux parois dans un plasma d'oxygène mais pour différentes natures de parois :  $SiO_2$ , oxydes mixtes  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  et  $TiO_2$ . Les études de la cinétique de perte de O en conditions de dépôt seront étudiées dans un deuxième temps. Notons également qu'il n'y a, à notre connaissance, aucune étude sur la cinétique de recombinaison de O sur  $TiO_2$  publiée dans la littérature.

#### 2.1.1. Influence de la nature de la paroi sur la cinétique de O en plasma d'oxygène

Pour étudier l'influence de la nature de la paroi sur la cinétique de recombinaison de O en plasma d'oxygène, nous avons procédé en deux étapes :

1. Chemisage du réacteur : dépôt, dans les conditions usuelles (3 mTorr, 400 W, potentiel flottant), de  $SiO_2$ ,  $TiSiO$  ou  $TiO_2$  sur l'ensemble des parois du réacteur en plasma de  $O_2/HMDSO/TIPT$  adapté à l'oxyde souhaité. Le temps de dépôt est choisi suffisamment long pour que toutes les parois du réacteur soient recouvertes de l'oxyde choisi.
2. mesure de O par TROES en plasma pulsé d'oxygène créé à 5 Hz ( $T_{on} = 20$  ms,  $T_{off} = 180$  ms), 3 mTorr (0,4 Pa) et 400W.

La technique de TROES, en décharge et en post-décharge, a été décrite en détail au chapitre II. On rappelle simplement que les intensités des raies de O (844 nm) et Ar (750,4 nm) sont mesurées en fonction du temps en décharge et lors d'un pulse de sonde appliqué en post-décharge. A partir de ces mesures il est possible de déterminer les temps caractéristiques de recombinaison de O en décharge et en post-décharge. Il est également possible de déterminer la concentration d'atomes d'oxygène.

## Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

Pour étudier l'influence de la nature des parois sur la cinétique de O en plasma d'oxygène nous avons recouvert les parois des quatre oxydes suivants :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ti}_{0,16}\text{Si}_{0,84}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti}_{0,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_2$  et  $\text{TiO}_2$  dans les conditions de dépôt regroupées dans le Tableau III-. La couche de  $\text{TiO}_2$  a été déposée en plasma  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  (98,5:1,5) ce qui conduit à un dépôt d'oxyde de titane cristallisé sous forme anatase (cf §1.2).

Tableau III-1 Conditions de chemisage des parois du réacteur pour l'étude de la cinétique de recombinaison de O en plasma d'oxygène par TROES

Conditions plasma				
3 mTorr (0,4 Pa), 400 W, 16 sccm $\text{O}_2$ , 60 min de dépôt				
Débit de TIPT(sccm)	0		0,24	
Débit HMDSO (sccm)	0,333	0,25	0,08	/
Composition de l'oxyde déposé	$\text{SiO}_2$	$\text{Ti}_{0,16}\text{Si}_{0,84}\text{O}_2$	$\text{Ti}_{0,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_2$	$\text{TiO}_2$

### Evolution de la raie Ar\*

La Figure III-5 présente la variation temporelle de l'intensité de la raie d'argon,  $I_{Ar}$  en plasma pulsé d'oxygène pour différentes natures de parois. On constate que la nature des parois n'a pas d'influence significative sur  $I_{Ar}$ , ce qui signifie qu'elle n'a pas d'influence notable sur les densités et températures électroniques.

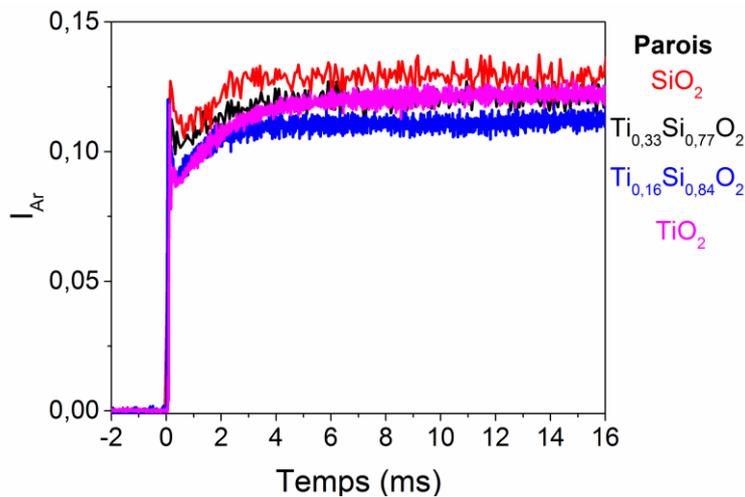


Figure III-5 Evolution de  $I_{Ar}$  pendant la décharge d'un plasma pulsé d' $\text{O}_2$  (3 mTorr, 400 W) pour des parois de différentes natures

La Figure III-6 présente les variations de  $I_O/I_{Ar}$  en décharge et en post-décharge pour des parois de différentes natures. La valeur initiale de  $I_O/I_{Ar}$  (mesurée à  $t=0$ ), qui correspond à l'excitation dissociative de la molécule d' $\text{O}_2$ , ne dépend pas de la nature de la paroi. Ceci est en accord avec le fait que les valeurs de densité et température électroniques sont indépendantes de la nature de la paroi.

Par contre,  $I_O/I_{Ar}$  atteint sa valeur de saturation beaucoup plus rapidement pour des parois de  $\text{Ti}_{0,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_2$  (2 ms) que pour des parois de  $\text{SiO}_2$  (10 ms) et la valeur de saturation atteinte est bien plus faible pour des parois de  $\text{Ti}_{0,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_2$  que pour des parois de  $\text{SiO}_2$ . Ceci suggère que la fréquence de recombinaison des atomes d'oxygène aux parois dans le cas d'oxyde mixte  $\text{Ti}_{0,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_2$  est plus importante que pour des parois de  $\text{SiO}_2$ . Les mesures de  $I_O/I_{Ar}$  en post-décharge (Figure III-6 (b)) montrent également une cinétique de perte de O beaucoup plus rapide dans le cas de parois de  $\text{Ti}_{0,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_2$ .

Evolution de  $I_{O}/I_{Ar}$

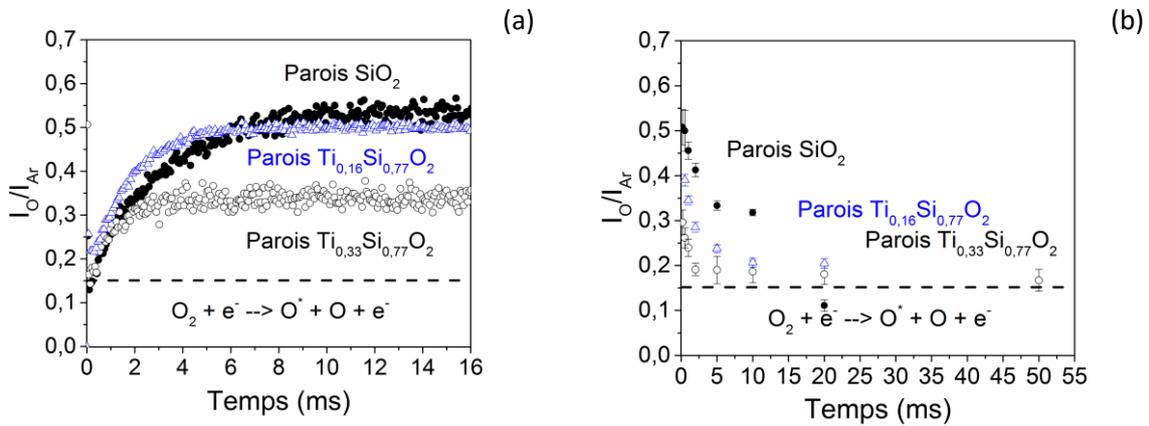


Figure III-6 Evolution de  $I_{O}/I_{Ar}$  pendant la décharge (a) et la post-décharge (b) en plasma d' $O_2$  à 400 W avec des parois recouvertes de  $SiO_2$  (●),  $Ti_{0.16}Si_{0.84}O_2$  (▲),  $Ti_{0.33}Si_{0.67}O_2$  (○)

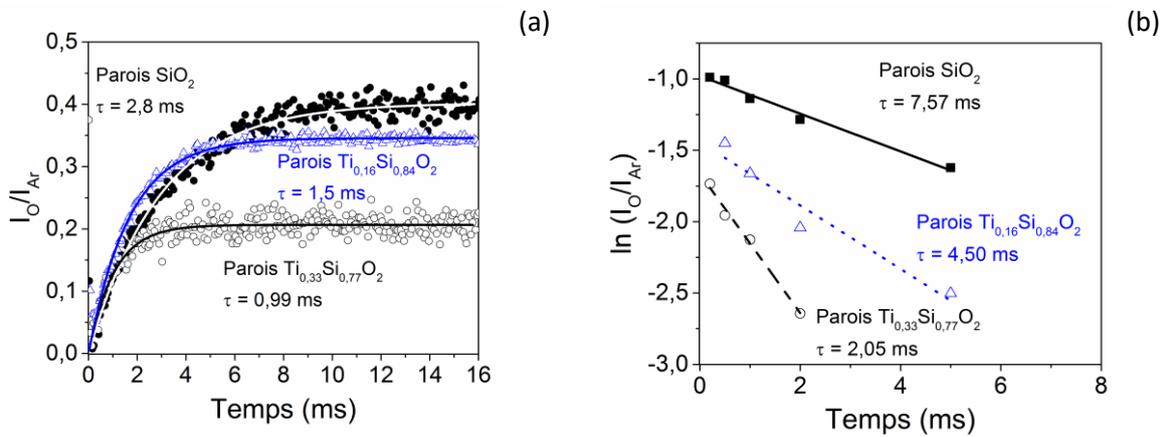


Figure III-7 Modélisation des évolutions de  $I_{O}/I_{Ar}$  pendant la décharge (a) et la post-décharge (b) en plasma d' $O_2$  à 400 W sur différentes parois :  $SiO_2$  (●) et oxyde mixte (○)

Les temps caractéristiques et les fréquences de recombinaison de O ( $k_p = 1/\tau$ ) mesurés sur les oxydes de  $SiO_2$ ,  $Ti_{0.16}Si_{0.84}O_2$ ,  $Ti_{0.33}Si_{0.67}O_2$  et  $TiO_2$  sont donnés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 Temps caractéristiques  $\tau$  et fréquences de recombinaison  $k_p$  mesurés en plasma pulsé de  $O_2$  selon la nature de la paroi

Nature de la paroi	$\tau$ on	$k_p$ (on)	$\tau$ off	$k_p$ (off)
$SiO_2$	$2,8 \pm 0,6$ ms	$350 \pm 70$ s <sup>-1</sup>	$8 \pm 2,4$ ms	$125 \pm 37$ s <sup>-1</sup>
$Ti_{0,16}Si_{0,84}O_2$	$1,5 \pm 0,3$ ms	$666 \pm 150$ s <sup>-1</sup>	$4,5 \pm 1,5$ ms	$222 \pm 66$ s <sup>-1</sup>
$Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2$	$1 \pm 0,2$ ms	$1000 \pm 200$ s <sup>-1</sup>	$2 \pm 0,6$ ms	$500 \pm 150$ s <sup>-1</sup>
$TiO_2$	$1 \pm 0,2$ ms	$1000 \pm 200$ s <sup>-1</sup>	$1 \pm 0,3$ ms	$1000 \pm 300$ s <sup>-1</sup>

Si l'on regarde les mesures effectuées pour des parois de  $SiO_2$ ,  $Ti_{0.16}Si_{0.84}O_2$  et  $Ti_{0.33}Si_{0.67}O_2$ , on note que : (i) la fréquence de recombinaison de O est 2 à 3 fois supérieure en décharge qu'en post-décharge ; (ii) la fréquence de recombinaison de O est d'autant plus forte que la teneur en titane de

---

## Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

---

l'oxyde est importante. Le fait que la recombinaison de O soit plus importante en décharge qu'en post-décharge a été observé par différents auteurs et est généralement attribué à la création de sites de recombinaison en surface par bombardement ionique [HITCHON99].

Dans le cas de parois de  $TiO_2$ , les fréquences de recombinaison en décharge et post-décharge sont identiques et sont similaires aux valeurs mesurées pour un oxyde mixte  $Ti_{0.33}Si_{0.67}O_2$ . Il semble donc que l'on obtienne une fréquence limite de perte de O ( $1000 \text{ s}^{-1}$ ) pour des taux de titane dans la couche d'oxyde mixte supérieurs 30%.

On note de plus que ces mesures sont parfaitement reproductibles. La fréquence de perte de O sur  $TiO_2$  a notamment fait l'objet d'une dizaine de mesures sur une période de deux ans, et a toujours conduit à une fréquence de perte de  $1000 \pm 200 \text{ s}^{-1}$ .

A partir des mesures, il est possible de déterminer la probabilité de recombinaison de O aux parois, notée  $\gamma$ .

### Calcul du coefficient de recombinaison de O à la paroi

La probabilité de recombinaison de O à la paroi,  $\gamma_0$  peut être déduite du temps caractéristique de perte de O mesuré dans un réacteur donné à une pression donnée, grâce au formalisme de Chantry [Chantry87] :

$$\tau = \frac{1}{k_p} = \tau_{diff} + \tau_{paroi} = \frac{\Lambda_0^2}{D} + \frac{V}{A} \cdot \frac{2(2 - \gamma)}{\bar{v}\gamma} \quad \text{III-2.1}$$

Avec  $k_p$  : fréquence de recombinaison des atomes aux parois,  
D : constante de diffusion de l'atome d'oxygène dans l'oxygène moléculaire,  
 $D = 8,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 300K et 3 mTorr [Morgan64].  
A : surface de recombinaison :  $A = 4,43 \cdot 10^3 \text{ cm}^2$  dans la chambre de diffusion.  
V : volume de la chambre de diffusion :  $V = 2,26 \cdot 10^4 \text{ cm}^3$ .  
 $\bar{v}$  : vitesse thermique des atomes diffusant vers les parois :  $\bar{v} = 6,3 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  à 300K.  
 $\Lambda_0$  : longueur de diffusion, déterminée par la géométrie du réacteur. Dans le cas de notre réacteur cylindrique (hauteur : 29 cm, rayon 15,75 cm),  $\Lambda_0^2 = 28,5 \text{ cm}^2$ , obtenu par :

$$\frac{1}{\Lambda_0^2} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2,405}{r}\right)^2 \quad \text{III-2.2}$$

Les variations de  $\gamma_0$  en fonction de  $\tau$ , obtenues dans nos conditions de pression et de réacteur, sont tracées Figure III-8. Nous avons indiqué, sur la courbe  $\gamma_0(\tau)$ , les valeurs de  $\gamma_0$  (Tableau III-3) correspondant aux valeurs de  $\tau_{on}$  et  $\tau_{off}$  mesurées en décharge (a) et en post décharge (b) pour des parois de différentes natures.

## Chapitre III

Tableau III-3 Probabilité de perte aux parois des atomes d'oxygène en plasma d'oxygène

Type de mesures	Surface	$\gamma_0$	Type de Plasma	Références
Décharge	Acier	0,5	Micro-onde ECR – 2 mTorr	[BOOTH91]
Post-Décharge	Acier	0,13	RF ICP – 1,6 à 20 mTorr	[STAFFORD08]
Décharge	$SiO_2$	0,3	RF Capacitif (CCP) 25 mTorr	[GOMEZ02]
Décharge et Post-décharge	$SiO_2$	0,09	RF ICP 2 et 5 mTorr	[BOUSQUET]
Décharge	$SiO_2$	0,12	RF ICP – 3 mTorr	cette étude
Post-Décharge	$SiO_2$	0,04		
Décharge	$Ti_{0,16}Si_{0,84}O_2$	0,27		
Post-Décharge	$Ti_{0,16}Si_{0,84}O_2$	0,07		
Décharge	$Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2$	0,42		
Post-Décharge	$Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2$	0,18		
Décharge	$TiO_2$	0,42		
Post-Décharge	$TiO_2$	0,42		

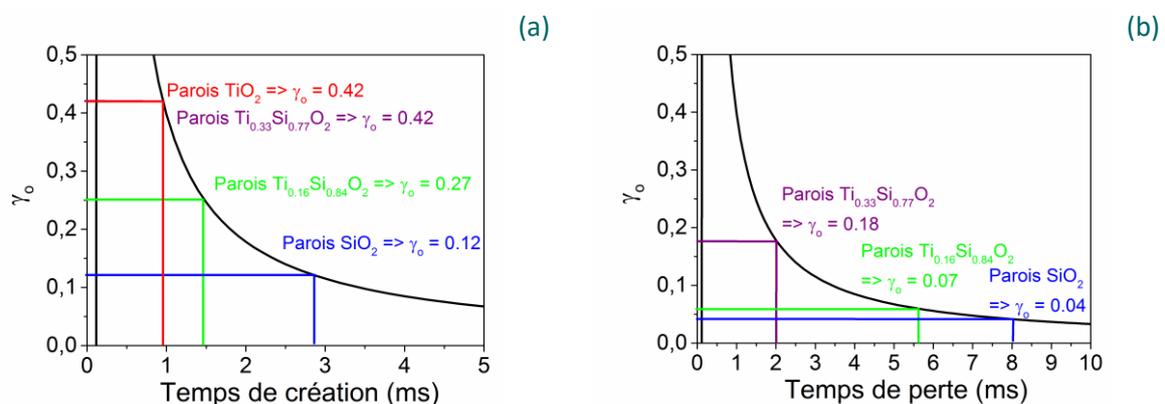


Figure III-8 Probabilité de recombinaison de O aux parois en décharge (a) et en post-décharge (b) d'un plasma pulsé d'oxygène à 400W et 3 mTorr pour différentes parois TiSiO

On constate que plus l'oxyde recouvrant les parois est riche en titane, plus la probabilité de recombinaison de O aux parois est élevée. Elle atteint une valeur de 0,42 pour des parois d'oxyde de titane, soit une valeur quatre fois plus élevée en décharge et 10 fois plus élevée en post-décharge que pour des parois d'oxyde de silicium.

### Calcul de la densité d'atomes d'oxygène [O]

Quand on passe d'une paroi de  $SiO_2$  à une paroi de  $TiO_2$ , le taux de perte de O par recombinaison aux parois augmente alors que son taux de création reste constant, si bien que la

densité d'atomes d'oxygène dans le plasma décroît.  $[O]$  est donc d'autant plus faible que l'oxyde  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  recouvrant les parois est riche en titane, que l'on soit en décharge ou en post-décharge.

A partir des valeurs de  $I_O/I_{Ar}$ , il est possible de déterminer la densité des atomes d'oxygène dans leur état fondamental en appliquant la technique d'actinométrie (à condition de prendre en compte l'excitation dissociative de  $O_2$ ), comme ceci a été expliqué au chapitre II. On obtient une densité d'atomes d'oxygène de  $1,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  pour des parois de  $SiO_2$  et de  $5,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  pour des parois d'oxyde mixte  $Ti_{0,33}Si_{0,77}O_2$  et de  $TiO_2$ .

### 2.1.2. Etude de la cinétique des atomes d'oxygène et d'hydrogène en plasma de dépôt

Une étude similaire a été menée pour des plasmas  $O_2/TiPT/HMDSO$  de dépôt dans des conditions de forte dilution de  $HMDSO$  et  $TiPT$ . Dans le cas de mesures effectuées en plasma de dépôt d'oxyde, la nature des parois recouvrant le réacteur est imposée par la composition du plasma.

L'étude présentée ci-dessus a montré que la probabilité de recombinaison de O en plasma d'oxygène dépend fortement de la composition de l'oxyde déposé aux parois. On peut donc s'attendre à ce que la cinétique de O dépende fortement de la composition du plasma de  $O_2/TiPT/HMDSO$ , qui impose la composition de l'oxyde aux parois.

En plasma d'oxygène, les atomes d'oxygène sont perdus par recombinaison de O à la paroi. Dans le cas d'un plasma de  $O_2/TiPT/HMDSO$ , O peut être perdu par recombinaison sous forme de  $O_2$  mais aussi par réaction de gravure avec des groupements organiques adsorbés en surface, c'est-à-dire par une réaction de gravure (avec formation de CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ...) ou par chimisorption dans la couche en croissance (i.e. par incorporation dans l'oxyde déposé). On parle donc d'un temps caractéristique de perte de O et d'une fréquence de perte de O, pour inclure tous les mécanismes possibles de perte de O à la paroi.

Les résultats obtenus sont présentés en donnant la composition du mélange gazeux et de la composition de l'oxyde déposé associé. La composition de l'oxyde chemisant les parois du réacteur est supposée identique à celle de la couche mince déposée sur les échantillons placés sur le porte-substrat. Cette hypothèse a été vérifiée par mesure XPS, bien que la vitesse de dépôt soit dix fois plus rapide sur le porte substrat que sur les parois.

Les évolutions des raies d'oxygène et d'hydrogène (raie  $H_\gamma$  à 656 nm) en décharge et post décharge de plasmas pulsés de  $O_2/TiPT/HMDSO$  (5 Hz,  $T_{on} = 20$  ms,  $T_{off} = 180$  ms, 3 mTorr, 400W) ont été mesurées. En utilisant la même démarche qu'en plasma pulsé d'oxygène, on détermine les temps caractéristiques de perte et la densité d'atomes d'oxygène pour différentes conditions de plasma de mélange  $O_2/TiPT/HMDSO$ . Dans le cas de H, on présentera uniquement une évolution de la densité relative, mais pas de mesure de densité en valeur absolue.

#### *Evolution de $I_O/I_{Ar}$ et de $I_H/I_{Ar}$*

La Figure III-9 présente l'évolution des rapports d'intensité  $I_O/I_{Ar}$  [(a) ; (b)] et  $I_H/I_{Ar}$  [(c) ; (d)] mesurée pour les raies à 844 nm (O), 656 nm ( $H_\alpha$ ), et 750 nm (Ar) en décharge et en post-décharge pour différentes conditions de mélange et d'oxyde aux parois. Comme précédemment, la contribution due à l'excitation dissociative d' $O_2$  se mesure à  $t=0$  pour l'évolution de  $I_O/I_{Ar}$ . En post-décharge, on observe le même comportement qu'en plasma d' $O_2$ .

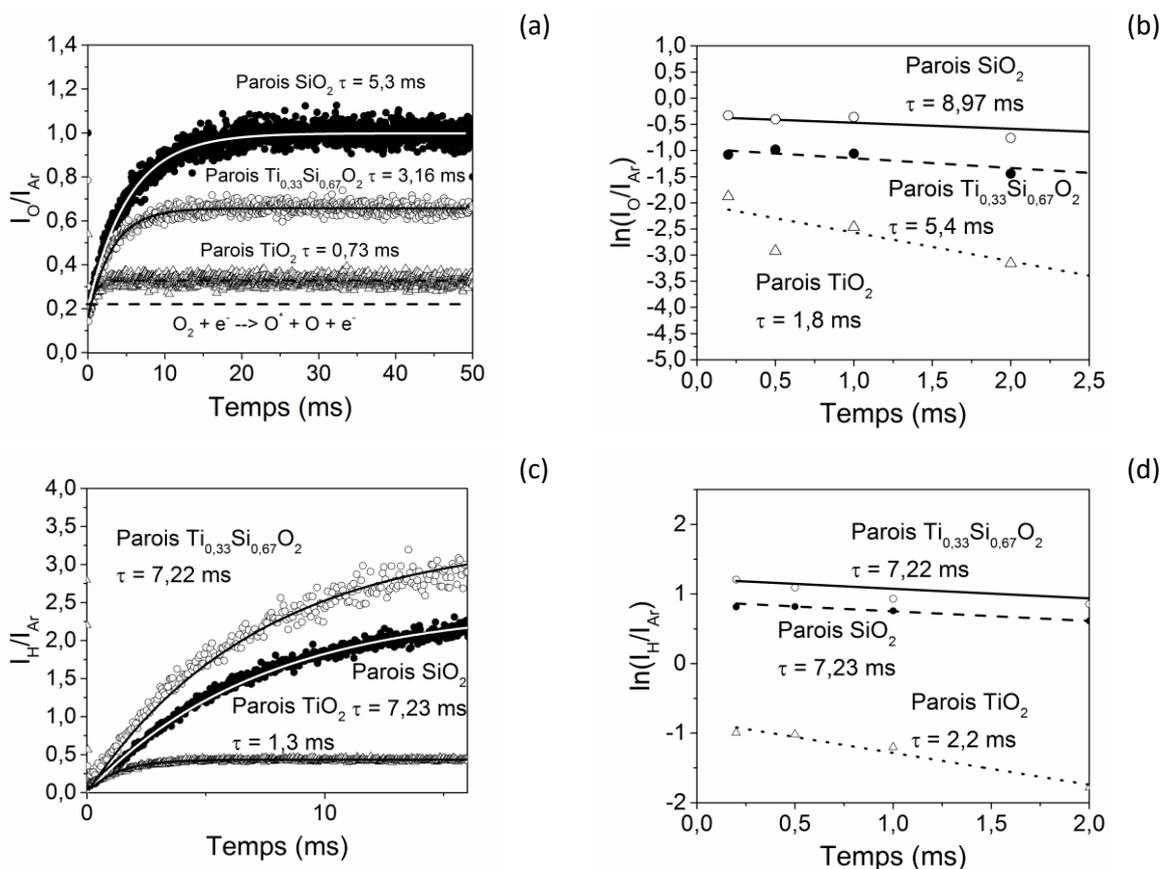


Figure III-9 Evolution de  $I_O/I_{Ar}$  et de  $I_H/I_{Ar}$  pendant la décharge (a, c) et la post-décharge (b, d) en plasma d' $O_2$ /TIPT/HMDSO à 400 W en parois recouvertes de  $SiO_2$  (●), d'oxyde mixte (o) et de  $TiO_2$  ( $\Delta$ )

Le Tableau III-4 rassemble les temps caractéristiques et fréquences de perte de O et de H en décharge et post-décharge déterminés à partir des variations temporelles de  $I_O/I_{Ar}(t)$  et  $I_H/I_{Ar}(t)$ .

Tableau III-4 Temps caractéristiques et fréquences de recombinaison mesurés dans des plasmas pulsés de différents mélanges  $O_2$ /TIPT/HMDSO

Conditions de mélange / oxyde aux parois	O				H			
	$\tau$ on (ms)	$k_p$ (on) ( $s^{-1}$ )	$\tau$ off (ms)	$k_p$ (off) ( $s^{-1}$ )	$\tau$ on (ms)	$k_p$ (on) ( $s^{-1}$ )	$\tau$ off (ms)	$k_p$ (off) ( $s^{-1}$ )
$O_2$ /HMDSO	5,3	350	9,0	125	7,2	138	12	83
99,5:0,5 - $SiO_2$	$\pm 0,1$	$\pm 70$	$\pm 2,7$	$\pm 37$	$\pm 1,5$	$\pm 28$	$\pm 4$	$\pm 25$
$O_2$ /TIPT/HMDSO	3,2	1000	5,4	500	7,2	138	12	83
98:1,5:0,5- $Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2$	$\pm 0,6$	$\pm 200$	$\pm 1,6$	$\pm 150$	$\pm 1,5$	$\pm 28$	$\pm 4$	$\pm 25$
$O_2$ /TIPT 98,5:1,5 $TiO_2$	0,7 $\pm 0,2$	1000 $\pm 200$	1,8 $\pm 0,54$	1000 $\pm 300$	1,3 $\pm 0,26$	769 $\pm 154$	2,2 $\pm 0,4$	454 $\pm 150$

## Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

Tableau III-5 Temps caractéristiques et coefficients de perte de O et H en décharge et post-décharge selon le mélange O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO utilisé

Type de parois en Plasma O <sub>2</sub>	O		En plasma de dépôt	O		H	
	$\gamma_{on}$	$\gamma_{off}$		$\gamma_{on}$	$\gamma_{off}$	$\gamma_{on}$	$\gamma_{off}$
Parois SiO <sub>2</sub>	0,12	0,04	O <sub>2</sub> /HMDSO 99,5:0,5 SiO <sub>2</sub>	0,06	0,04	0,011	6,8 10 <sup>-3</sup>
Parois Ti <sub>0,33</sub> Si <sub>0,67</sub> O <sub>2</sub>	0,42	0,18	O <sub>2</sub> /TiPT/HMDSO 98:1,5:0,5- Ti <sub>0,33</sub> Si <sub>0,67</sub> O <sub>2</sub>	0,11	0,06	0,011	6,8 10 <sup>-3</sup>
Parois TiO <sub>2</sub>	0,42	0,42	O <sub>2</sub> /TiPT 98,5:1,5 TiO <sub>2</sub>	0,59	0,2	0,065	0,038

Les valeurs de probabilité de perte de O et H déduites de ces mesures en utilisant le formalisme de Chantry dont données dans le Tableau III-5 où les valeurs de probabilité de recombinaison de O en plasma d'oxygène pour les mêmes natures de paroi sont également reportées.

Pour les atomes d'oxygène, on constate que la fréquence de perte de O augmente quand on passe d'un plasma de dépôt de SiO<sub>2</sub> à un plasma de dépôt de TiO<sub>2</sub>, soit qualitativement la même variation que celle précédemment observée en plasma d'oxygène en changeant la nature des parois. On note cependant, pour une même nature de paroi, des valeurs différentes de la probabilité de perte de O en plasma d'oxygène et en plasma de dépôt. On note ainsi une probabilité de perte de O de 0,06 en plasma de O<sub>2</sub>/HMDSO 99,5:0,5 deux fois plus faible qu'en plasma d'oxygène sur paroi de SiO<sub>2</sub>. Cette réduction de la probabilité de perte de O aux parois (de SiO<sub>2</sub>) avait déjà été observée par A. Bousquet qui avait montré que ceci était dû à la présence de molécule d'eau et/ou radicaux OH : il y a compétition entre O et OH (ou H<sub>2</sub>O) pour réagir sur les sites de surface ce qui réduit la probabilité de perte de O. On note le même effet, sur parois de Ti<sub>0,33</sub>Si<sub>0,67</sub>O<sub>2</sub> avec une probabilité de perte de O de 0,11 en plasma de O<sub>2</sub>/HMDSO/TIPT 98:1,5:0,5 quatre fois plus faible qu'en plasma d'oxygène sur paroi de Ti<sub>0,33</sub>Si<sub>0,67</sub>O<sub>2</sub>. Par contre pour des parois de TiO<sub>2</sub>, on note une probabilité de perte élevée et similaire (0,5 ± 0,1) en plasma de O<sub>2</sub>/TiPT 98,5:1,5 et en plasma d'oxygène sur parois de TiO<sub>2</sub>. Il semble donc qu'on n'ait pas la même réactivité de OH (ou l'eau) avec une paroi de TiO<sub>2</sub> qu'avec une paroi de SiO<sub>2</sub>.

A partir des valeurs de  $I_O/I_{Ar}$  on peut calculer la densité d'atomes d'oxygène dans les plasmas de dépôt. [O] vaut respectivement  $2,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  et  $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  en plasmas de O<sub>2</sub>/HMDSO 99,5:0,5, O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO 98:1,5:0,5 et O<sub>2</sub>/TiPT 98,5:1,5.

Pour les atomes d'hydrogène, on note tout d'abord que le rapport  $I_H/I_{Ar}$  est nul à  $t=0$ , (cf figure 9), ce qui indique qu'aucune espèce excitée de H n'est formée à l'allumage par excitation dissociative de TiPT ou de HMDSO. On observe ensuite que la probabilité de perte de H à la paroi augmente d'un facteur 6 quand on passe d'un plasma de dépôt de SiO<sub>2</sub> ( $\gamma_{on}(H)=0,011$ ) à un plasma de dépôt de TiO<sub>2</sub> ( $\gamma_{on}(H)=0,065$ ). On mesure de plus une valeur identique de la probabilité de perte de H en plasma de dépôt de SiO<sub>2</sub> et Ti<sub>0,33</sub>Si<sub>0,67</sub>O<sub>2</sub>.

On note de plus que les valeurs de  $\gamma$  en post-décharge sont toujours inférieures aux valeurs de  $\gamma$  mesurées en décharge, ce que l'on attribue à nouveau à l'absence de bombardement ionique en post-décharge.

## Chapitre III

### 2.1.3. Suivi temporel du taux d'atomes d'hydrogène et d'oxygène en changeant de parois

Pour vérifier les effets de la nature de l'oxyde recouvrant la paroi précédemment mis en évidence, nous avons tout d'abord mesuré les variations temporelles des intensités des raies de Ar, O et H lors des étapes suivantes :

1. dépôt d'une couche de  $\text{TiO}_2$  sur les parois,
2. allumage d'un plasma pulsé de  $\text{O}_2/\text{HMDSO}$  99,5:0,5 (5 Hz,  $\text{DC}_{\text{puiss}}=10\%$ ) de sorte à recouvrir les parois de l'ensemble du réacteur de  $\text{SiO}_2$  (temps de l'ordre d'une heure),
3. arrêt de l'injection de HMDSO et injection de TiPT (plasma  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  98,5 :1,5) de sorte à passer d'une paroi de  $\text{SiO}_2$  à une paroi de  $\text{TiO}_2$  (temps de l'ordre d'une heure).
4. arrêt de l'injection de TiPT et injection de HMDSO (plasma  $\text{O}_2/\text{HMDSO}$  99,5 :0,5) de sorte à passer d'une paroi de  $\text{TiO}_2$  à une paroi de  $\text{SiO}_2$  (temps de l'ordre d'une heure).

Comme les mesures sont faites avec un spectromètre équipé d'un photomultiplicateur et d'un réseau, les mesures sont faites successivement sur les raies de Ar, O et H en attendant d'atteindre la valeur de saturation de la raie sur le pulse principal avant de changer de raie. Concrètement, les évolutions des raies d'oxygène, d'argon et d'hydrogène sont relevées à intervalle régulier au cours d'un plasma dont la composition est modifiée

La Figure III-10 présente les variations de  $I_{\text{O}}/I_{\text{Ar}}$  et  $I_{\text{H}}/I_{\text{Ar}}$  au cours du temps. On observe une diminution rapide de  $I_{\text{O}}/I_{\text{Ar}}$  et  $I_{\text{H}}/I_{\text{Ar}}$  quand on passe d'un plasma de  $\text{O}_2/\text{HMDSO}$  à un plasma de  $\text{O}_2/\text{TiPT}$ , soit d'un plasma de dépôt de  $\text{SiO}_2$  à un plasma de dépôt  $\text{TiO}_2$ . Lorsque l'on passe ensuite d'un plasma de  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  à un plasma de  $\text{O}_2/\text{HMDSO}$  on observe une augmentation de  $I_{\text{O}}/I_{\text{Ar}}$  et  $I_{\text{H}}/I_{\text{Ar}}$  qui est cependant beaucoup plus lente. On retrouve bien ici les variations qui correspondent à une probabilité de perte de O et H plus élevée sur  $\text{TiO}_2$  que sur  $\text{SiO}_2$ . Le fait que la variation soit observée très rapidement en passant d'un plasma de  $\text{O}_2/\text{HMDSO}$  à un plasma de  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  et lentement en passant d'un plasma de  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  à un plasma de  $\text{O}_2/\text{HMDSO}$  est plus difficile à expliquer.

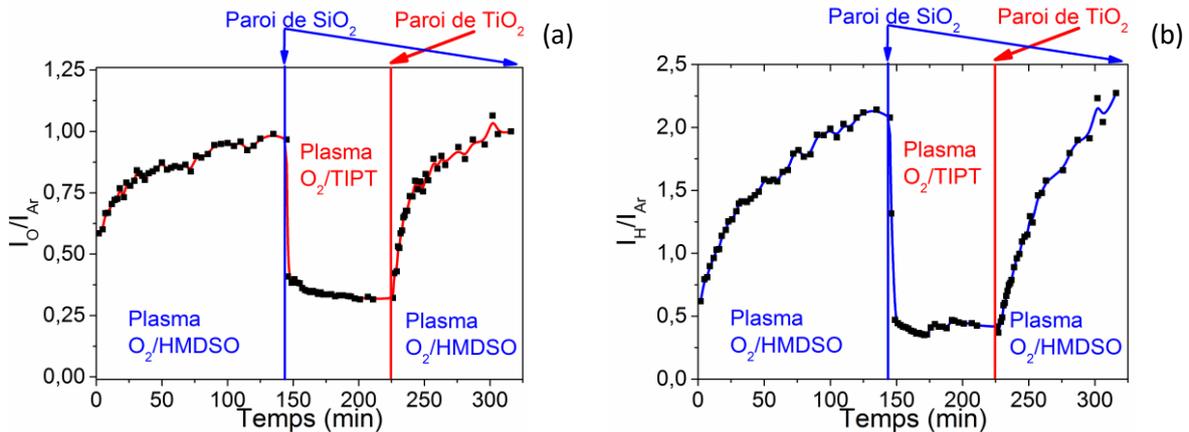


Figure III-10 Suivi temporel des rapports  $I_{\text{O}}/I_{\text{Ar}}$  et  $I_{\text{H}}/I_{\text{Ar}}$  lors de changement de parois :  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$  [(a);(b)]

### 2.2. Bilan

## Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

L'étude du plasma par spectroscopie d'émission optique, nous a permis de mettre en évidence le rôle des parois sur la cinétique de perte et la densité d'atomes d'oxygène en plasmas d'oxygène et de dépôt de TiSiO en mélange O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO. A titre de bilan, nous rassemblons les valeurs de densité des atomes d'oxygène dans le Tableau III-6 et avons tracé la densité d'atomes d'oxygène en fonction de la valeur de x (Figure III-11). Il est intéressant de noter que les paramètres électriques du plasma (n<sub>e</sub>, T<sub>e</sub>) changent très peu du fait de la forte dilution des précurseurs organométalliques dans l'oxygène.

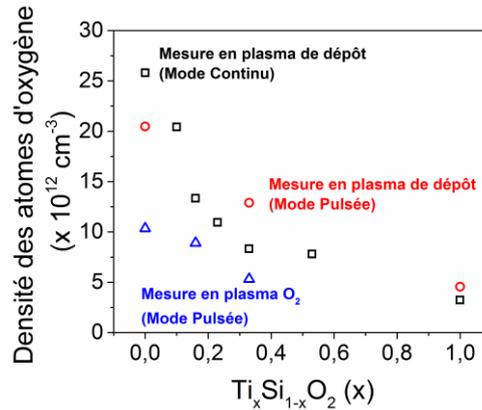


Figure III-11 Valeurs de densité des atomes d'oxygène en fonction du type d'oxyde mixte Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> recouvrant les parois du réacteur et du type de plasma : O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO (mode pulsé), O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO (mode continu)

Tableau III-6 Valeurs de densité des atomes d'oxygène en fonction du type d'oxyde mixte Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> recouvrant les parois du réacteur et du type de plasma : O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO (mode puissance pulsée)

Type de paroi (plasma O <sub>2</sub> )	Densité d'atomes d'oxygène
SiO <sub>2</sub>	1,0.10 <sup>13</sup> cm <sup>-3</sup>
Ti <sub>0,16</sub> Si <sub>0,74</sub> O <sub>2</sub>	9,0.10 <sup>12</sup> cm <sup>-3</sup>
Ti <sub>0,33</sub> Si <sub>0,67</sub> O <sub>2</sub>	5,2.10 <sup>12</sup> cm <sup>-3</sup>
Plasma de dépôt et type de paroi correspondant	Densité d'atomes d'oxygène
O <sub>2</sub> /HMDSO 99,5:0,5 - SiO <sub>2</sub>	2,0.10 <sup>13</sup> cm <sup>-3</sup>
O <sub>2</sub> /TiPT/HMDSO 98:1,5:0,5 - Ti <sub>0,33</sub> Si <sub>0,67</sub> O <sub>2</sub>	1,2.10 <sup>13</sup> cm <sup>-3</sup>
O <sub>2</sub> /TiPT 98,5:1,5 - TiO <sub>2</sub>	5,0.10 <sup>12</sup> cm <sup>-3</sup>

En plasma de O<sub>2</sub>, on a montré que le coefficient de perte des atomes d'oxygène aux parois en décharge et en post-décharge était fonction du type de parois vu par le plasma. Plus la couche d'oxyde est riche en titane, plus les atomes d'oxygène se perdent vite aux parois. Ceci implique que la densité des atomes d'oxygène, que nous avons déterminée à partir des mesures de IO/I<sub>Ar</sub>, est d'autant plus faible que l'oxyde qui recouvre les parois est riche en titane.

En plasma de dépôt O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO, nous avons également déterminé la probabilité de perte aux parois et la densité des atomes d'oxygène en fonction du mélange gazeux. Nous avons effectué les mêmes mesures pour les atomes d'hydrogène, mais sans déterminer la densité des atomes d'hydrogène, car la cinétique de création des atomes excités de H est plus complexe que celle des atomes de O. Seul le coefficient de perte de H aux parois a été déterminé en fonction de la dilution des précurseurs.

En ce qui concerne les atomes d'oxygène, on constate comme en plasma d'oxygène pur, une probabilité de perte de O à la paroi d'autant plus importante que la quantité de TiPT dans le mélange O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO est importante, i.e. que la paroi est riche en titane. Ceci s'accompagne, d'une densité d'atomes d'oxygène d'autant plus faible que le mélange et la paroi sont riches en titane. La densité de O est cependant plus importante en plasma de O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO qu'en plasma de O<sub>2</sub> (pour des parois d'oxyde de même composition) vraisemblablement du fait de la réactivité des radicaux OH (ou molécules d'eau) avec la paroi, tant que celle-ci contient des atomes de silicium.

La probabilité de perte des atomes d'hydrogène aux parois est similaire en plasmas de O<sub>2</sub>/HMDSO et O<sub>2</sub>/HMDSO/TIPT mais est multipliée par 7 en passant d'un mélange O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO à O<sub>2</sub>/TiPT. Il semble cette fois que c'est l'absence d'atomes de silicium à la paroi, et pas la présence d'atomes de titane, qui entraîne la forte recombinaison des atomes d'hydrogène.

Pour être en mesure d'interpréter les mécanismes responsables de ces grandes différences de réactivité de O et H aux parois de Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> en plasma de dépôt (où de la vapeur d'eau est créée par oxydation des précurseurs organométalliques), il serait intéressant de réaliser des études complémentaires par TROES en plasmas de vapeur d'eau sur des parois de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> et Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.

### 3. Dépôts d'oxydes mixtes de titane et de silicium

Les films d'oxyde mixte sont déposés en plasma O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO à 3 mTorr (0,4 Pa) pour une puissance RF de 400W. Des films Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> de différentes compositions, sont obtenus en variant les débits de TiPT et HMDSO. Le débit d'oxygène est fixé à 16 sccm.

Deux séries d'échantillons ont été réalisées afin de couvrir toute la gamme d'oxyde accessible entre SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>. La première série d'échantillons, appelée dans ce qui suit *série 1*, permet d'explorer les faibles teneurs en titane, jusqu'à x=50%. Pour réaliser ces dépôts, le débit d'HMDSO varie de 0,033 (limite basse accessible par le débitmètre d'HMDSO) à 0,33 sccm, en maintenant constant le débit de TiPT à 0,24 sccm. Pour explorer les teneurs en titane supérieures à 50%, la *série 2* a été réalisée en variant le débit de TiPT de 0,24 à 0,5 sccm pour un débit de HMDSO fixé à 0,033 sccm. Le dépôt effectué avec des débits d'HMDSO et de TiPT respectivement égaux à 0,033 sccm et 0,24 sccm de TiPT marque donc le passage de la série 1 (débit de TiPT fixe) à la série 2 (débit HMDSO fixe). Les extrêmes, x=0 (SiO<sub>2</sub>) et x=1 (TiO<sub>2</sub>), pris comme référence pour les comparaisons ont été déposés, en plasma O<sub>2</sub>/HMDSO : 16 sccm/0,33 sccm (98 :2) pour le SiO<sub>2</sub>, et O<sub>2</sub>/TiPT : 16 sccm/0,24 sccm (98,5 :1,5) pour le TiO<sub>2</sub>. Dans les paragraphes qui suivent, nous présenteront les images MEB et la vitesse de dépôt pour la couche mince de TiO<sub>2</sub> déposée en plasma de mélange O<sub>2</sub>/TiPT - 16 sccm/0,5 sccm (97 :3). Par contre nous présenterons les analyses MET, FTIR, Raman des films de TiO<sub>2</sub> déposés en plasma O<sub>2</sub>/TiPT 98,5:0,5 qui sont les conditions de mélange retenues pour la plupart des études de dépôt de TiO<sub>2</sub> dans cette thèse. Les images MEB du film obtenus dans ces conditions (O<sub>2</sub>/TiPT 98,5:0,5) ont été présentées sur la Figure III-3 de ce chapitre.

#### 3.1. Conditions de dépôt

Les conditions de débit et de plasma sont regroupées dans le Tableau III-7. Pour la série 1, le débit de TiPT est fixé à une valeur de 0,24 sccm et seul le débit de HMDSO varie, de 0,333 à 0,3 sccm. Inversement, pour la série 2, le débit d'HMDSO est fixé à 0,033 sccm et seul le débit de TiPT varie de 0,24 à 0,5 sccm.

# Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

Tableau III-7 Conditions de dépôt des films d'oxyde mixte

	Série 1					Série 2				
Conditions de dépôt fixées	400 W (source) - 3 mTorr - 16,4 sccm O <sub>2</sub> – substrat Si (100)									
Débit HMDSO (sccm)	0,333	0,250	0,167	0,083	0,033	0,033				
Débit de TiPT (sccm)	0,24					0,24	0,3	0,4	0,5	

Afin de relier les quantités de Ti (Si) disponibles dans le plasma à la composition du film déposé, nous avons défini le rapport  $R_{Ti}$  qui rend compte du nombre d'atomes de titane par rapport au nombre d'atomes de silicium dans le plasma. Comme la molécule de HMDSO contient deux atomes de silicium, alors que la molécule de TiPT ne possède qu'un seul atome de titane,  $R_{Ti}$  vaut :

$$R_{Ti} = \frac{F[TiPT]}{F[TiPT] + 2 * F[HMDSO]} \quad III-3.1$$

Où  $F[TiPT]$  désigne le débit de TiPT et  $F[HMDSO]$  le débit d'HMDSO.

Par ailleurs, la composition du film de  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  est définie par la valeur  $x$ , précédemment définie comme le rapport entre la concentration atomique de titane et la somme des concentrations atomiques de titane [Ti] et de silicium [Si] dans le film.

$$x = \frac{[Ti]}{[Ti] + [Si]} \quad III-3.2$$

Rappelons également que, dans un souci de lisibilité, les valeurs de  $x$  présentées ici sont issues de l'analyse XPS des couches minces déposées, analyse que nous détaillerons au §3.3.1.

Les débits utilisés et la composition des films sont regroupés dans le Tableau III-8.

Tableau III-8 Composition des films obtenus par dépôt en plasma O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO pour différents débits de HMDSO et de TiPT injectés (400 W, 3mTorr, mode continu)

	SiO <sub>2</sub>		Série 1			Série 2				TiO <sub>2</sub>
Débit d'HMDSO (sccm)	0,33	0,33	0,25	0,167	0,083	0,033	0,033	0,033	0,033	0
Débit de TiPT(sccm)	0	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,3	0,4	0,5	0,5
Taux de titane (XPS)	0	0,1	0,16	0,23	0,33	0,53	0,59	0,77	0,82	1

Les concentrations [Ti] et [Si] ont été déterminées à partir des spectres XPS et WDS.

La Figure III-12 présente la composition des films d'oxyde obtenus par analyses XPS et WDS en fonction de  $R_{Ti}$ . On note tout d'abord un assez bon accord entre les compositions déterminées par XPS (analyse de l'extrême surface) et WDS (analyse en volume). La valeur de  $x$  déterminée par XPS est cependant systématiquement inférieure à celle déterminée par WDS. On observe ensuite que  $x$  n'est pas proportionnel à  $R_{Ti}$  : la proportion de Ti dans le film ( $x$ ) est inférieure à la proportion de Ti en phase gazeuse ( $R_{Ti}$ ). Ceci signifie que la vitesse de dépôt des fragments contenant du Ti est inférieure à celle des fragments contenant du Silicium.

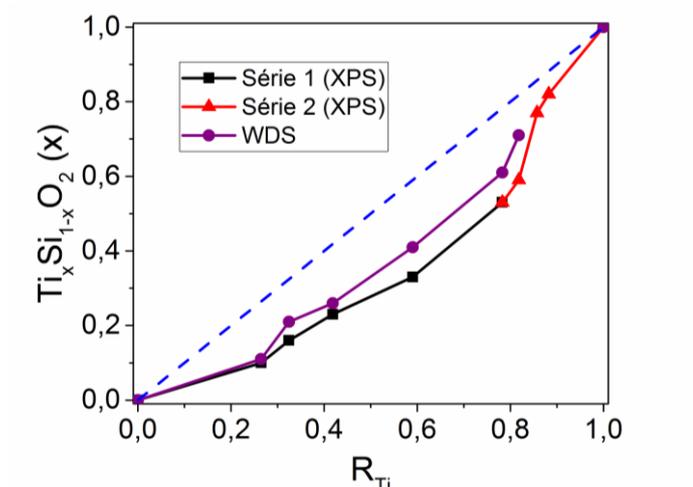


Figure III-12 Proportion de titane par rapport au silicium dans l'oxyde mixte ( $x$ ) en fonction de la proportion de titane en phase gazeuse ( $R_{Ti}$ )

Cette tendance concorde avec la différence de vitesse de dépôt observée entre l'oxyde de silicium ( $6,5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et l'oxyde de titane ( $1,3 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) dans des conditions de plasma  $O_2$  (400W, 3 mTorr) et débits de précurseur équivalents (respectivement 0,33 sccm pour HMDSO et 0,24 sccm pour TiPT).

### 3.2. Microstructure et cinétique de dépôt

#### 3.2.1. Morphologie

Les surfaces et les tranches des films ont été observées par MEB (Figure III-13). L'influence de l'incorporation du silicium au sein de la couche a pu être mise en évidence pour les deux séries de dépôt.

On constate tout d'abord un bon accord dans l'évolution de la morphologie entre la série 1 et la série 2 : à mesure que le taux de titane dans la couche augmente, la morphologie homogène du  $SiO_2$  laisse progressivement la place à une structuration en grains puis à une morphologie colonnaire, typiquement observée en PECVD pour le  $TiO_2$  [BORAS04].

En effet, il a été précédemment [LI13] montré que, pour des taux de titane inférieurs à 50%, les oxydes mixtes  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  sont homogènes, plus ou moins denses et exempts de colonnes, tels que le film  $Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2$  de la série 1. La série 2 confirme ici l'apparition de la morphologie colonnaire pour les valeurs de  $x$  comprises entre 50 et 100 %, d'autant plus marquée que le taux de titane augmente. En surface, la rugosité semble de moins en moins importante avec l'incorporation du silicium.

La morphologie observée sur les couches  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  pour  $x \geq 0,5$  pourrait résulter d'une compétition entre le mode de croissance colonnaire de l'oxyde de titane et l'homogénéité de l'oxyde de silicium. Lorsque l'on augmente la quantité de Si, on observe une diminution de la rugosité de surface, qui s'explique par la diminution de la taille des grains. De plus, il a été prouvé [LEE14] que l'ajout de silicium dans la couche retarde la cristallisation du  $TiO_2$ . En effet, les résultats de diffraction des rayons X montrent une disparition des pics liés aux cristaux d'anatase, typiquement observés sur les couches d'oxyde de titane déposées par PECVD, et cela même pour les plus faibles taux de silicium. Ici, les couches ne laissent pas apparaître de grains en surface.

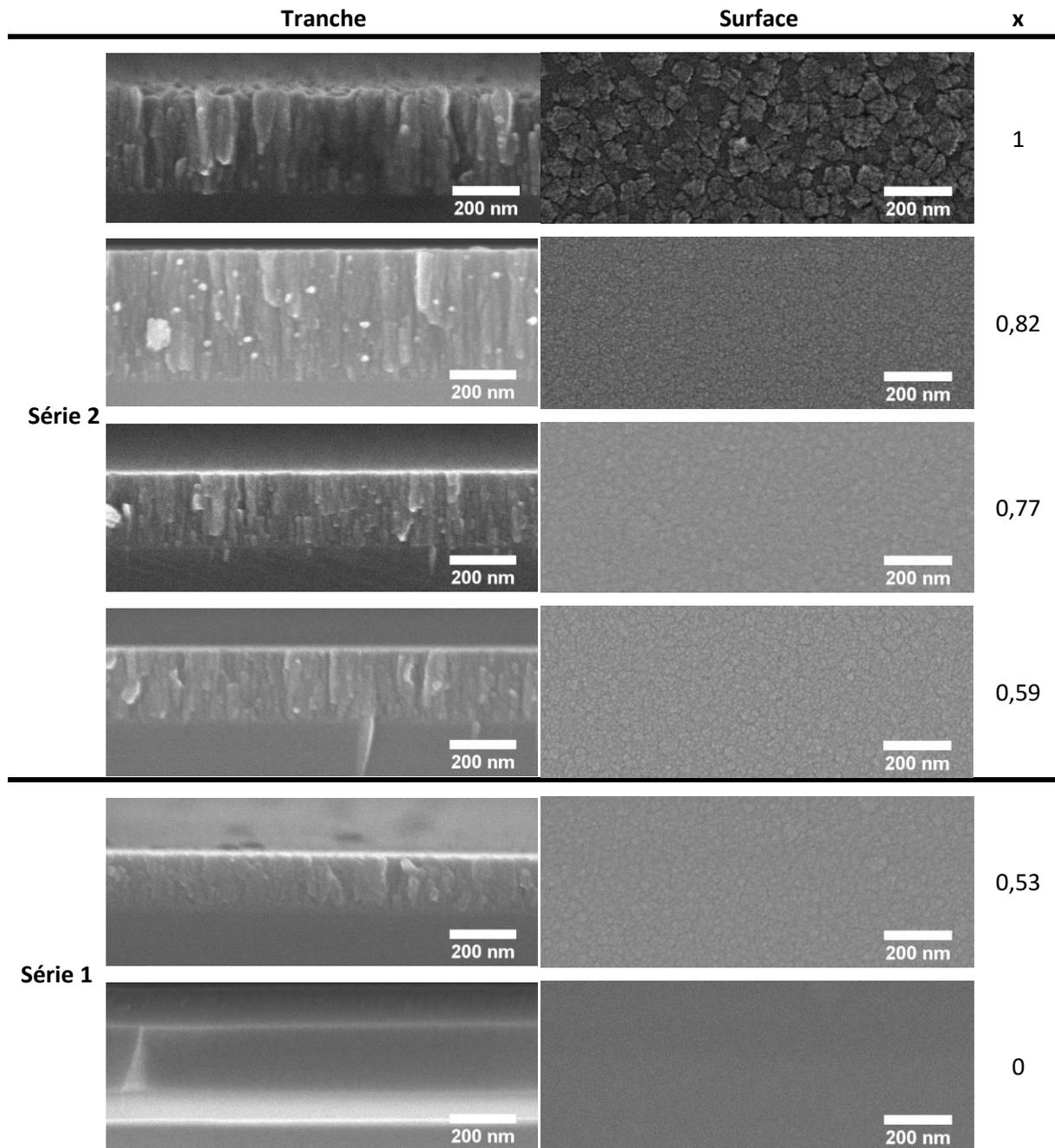


Figure III-13 Morphologie des couches déposées en plasma  $O_2$ /TIPT/HMDSO en changeant le rapport de débit HMDSO/TIPT

### 3.2.2. Etude MET du $TiO_2$ et des oxydes mixtes

Pour observer les couches à des échelles inférieures à la centaine de nanomètres, des analyses par microscopie électronique en transmission ont été menées. Ces analyses permettront de révéler la présence ou non de phases cristallisées dans les couches minces étudiées.

L'étude de la cristallinité a dans un premier temps été effectuée sur  $TiO_2$ , seule couche présentant une structure cristalline par analyses de DRX. L'objectif premier est bien entendu d'approfondir notre connaissance de cet « extrême » de notre gamme d'oxydes. Le second objectif est de valider, sur un échantillon que l'on sait cristallin, l'équivalence des résultats entre les deux méthodes de préparation MET présentées chapitre II : la méthode dite du *sandwich*, utilisant un

## Chapitre III

---

substrat de silicium, et la préparation par *ultramicrotome*, qui nécessite d'utiliser un substrat moins dur (PET+silicone dans notre cas).

La troisième et dernière partie de ce paragraphe est consacrée à l'effet du silicium sur le caractère cristallin des oxydes mixtes TiSiO. Les analyses DRX sur ces couches n'ont révélé aucun pic de diffraction, ce qui signifie l'absence de zones cristallisées en taille et/ou nombre suffisant pour conduire à un pic de diffraction observable. Les analyses MET permettront de prouver ou on la présence de cristallites.

### *Morphologie à l'échelle nanométrique du TiO<sub>2</sub>*

Les films de TiO<sub>2</sub> déposés sur silicium en plasma O<sub>2</sub>/TiPT (16 sccm/0,24 sccm (98,5:1,5), 400 W, 3 mTorr) ont été préparés par la méthode dite du *sandwich*, présentée chapitre II. Les couches ont donc été polies jusqu'à être assez fines pour l'étude en transmission.

L'observation MET de la tranche réalisée met en évidence la présence de plusieurs domaines cristallins. La Figure III-14 se focalise sur la partie haute des colonnes de TiO<sub>2</sub>. Le cliché a été pris à une tension d'accélération de 300kV et des grandissements de 60k et 500k.

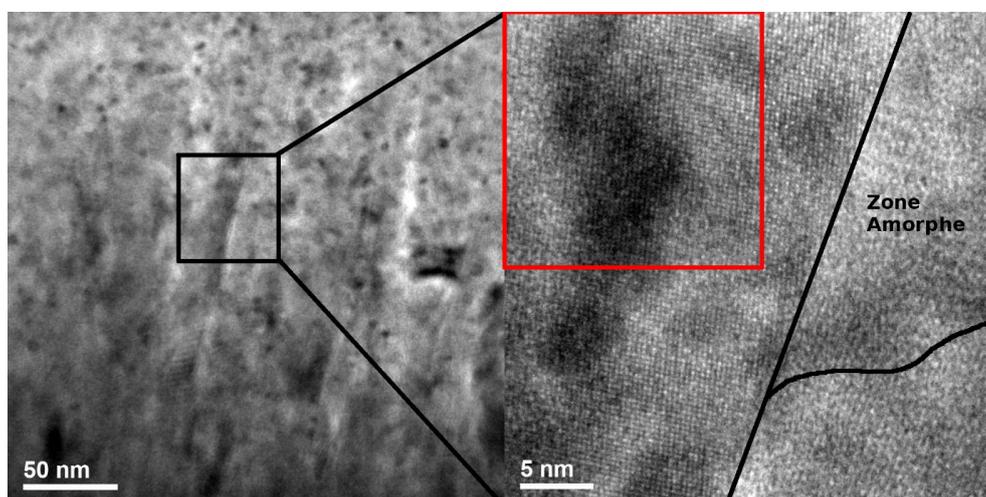


Figure III-14 Images MET de la couche de TiO<sub>2</sub> déposée sur silicium en plasma O<sub>2</sub>/TiPT (98,5:1,5)

Les zones cristallines sont difficilement distinguables à 60 k, et n'apparaissent réellement que pour un grandissement de 500 k. Le second cliché met ainsi en évidence la présence de deux zones cristallines et d'une zone amorphe. Par soucis de lisibilité, les contours des cristallites ont été mis en évidence par un trait noir.

Afin de déterminer la variété et les orientations cristallines présentes dans le grain principal mis en évidence ici, on a effectué un traitement d'image par le logiciel DigitalMicrograph® sur la zone encadrée en rouge, selon le cheminement présenté Figure III-15 et décrit ci-après.

La zone sélectionnée subit dans un premier temps une transformée de Fourier, permettant de passer dans le domaine réciproque. Le cliché ainsi obtenu Figure III-15 b, présente les *nœuds du réseau réciproque*. Ces nœuds sont associés aux plans réticulaires présents dans la zone étudiée et l'espace entre chaque nœud et le centre de la zone donne accès aux distances inter réticulaires (*D spacing*).

## Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

Tableau III-9 Distances inter réticulaires relevées sur la transformée de Fourier et les références associées

Indexation	D spacing (Å)		[(a) - (b)]/(b) (%)
	Couche Mince (a)	Diffraction sur poudre (b)	
{ 1 0 1 } / { 0 1 1 }	3,48 / 3,49	3,509	-1,42
{ 1 1 0 }	2,61	2,7	-3,70
{ 1 1 2 }	2,29	2,328	-1,63
{ 2 0 0 }	1,94	1,889	2,70

Le Tableau III-9 rassemble les distances interatomiques obtenues par mesure sur la FFT et les indexations associées. Ces indexations ont été confirmées en comparant la position des nœuds du réseau réciproque, obtenue par transformée de Fourier, au cliché de diffraction simulé selon l'axe de zone [1 1 1] de l'anatase par le logiciel CaRIne© (Figure III-15 b).

Compte tenu des indexations observées, la cristallite considérée est donc une cristallite d'anatase orientée selon l'axe de zone [1 1 1]. Une transformée de Fourier inverse permet de passer de nouveau dans l'espace direct Figure III-15 c, sur lequel nous avons indexé les directions cristallines visibles sur le cliché.

Les plans principaux accessibles en surface pour ce cristal sont donc vraisemblablement les plans de famille {101}.

Sur cette partie de cristal, l'étude MET confirme et complète les mesures de diffraction X réalisées sur les couches de TiO<sub>2</sub> (Figure III-15 (e)). Si tous les cristaux étaient orientés dans une même direction, le diagramme de diffraction X ne présenterait qu'un seul pic d'indexation (101). Or ici, le diagramme présente plusieurs pics, sans être celui d'un échantillon aléatoirement orienté. Il est à noter qu'il présente les pics d'indexation (200) et (211). La couche n'est donc pas texturée mais est constituée de grains orientés selon les axes (101), (200) et (211).

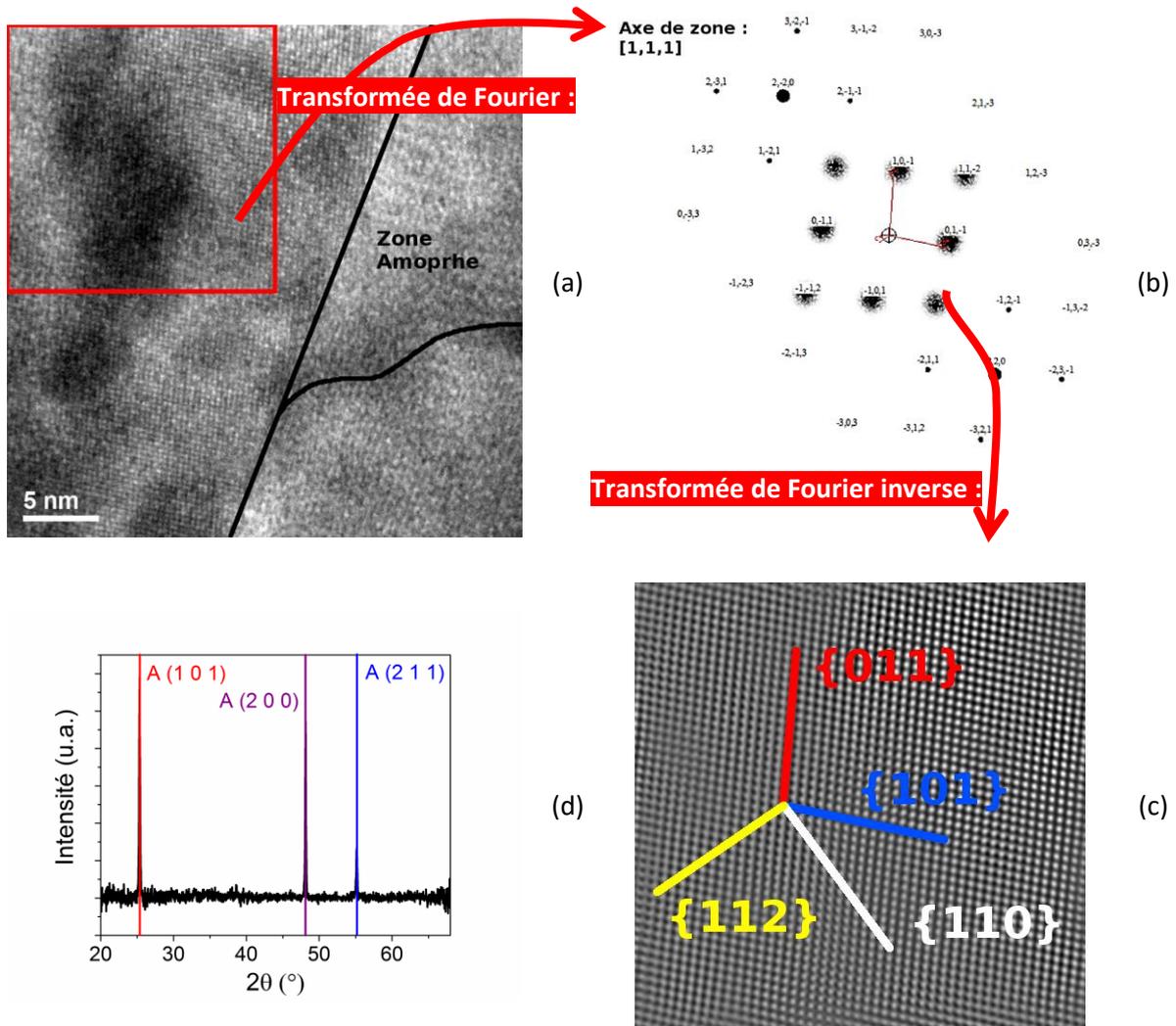


Figure III-15 Traitement des clichés MET par Digitalmicrograph pour l'identification des plans cristallins [(a) ;(b) ;(d)]. FFT sur le domaine cristallin (b) et diffractogramme de la couche de  $\text{TiO}_2$  [L13] (c) : Comparaison entre la transformée réalisée sur le domaine

L'analyse MET étant une analyse extrêmement localisée (échelle nanométrique), il faudrait avant de généraliser nos observations à l'ensemble de la couche de  $\text{TiO}_2$ , réaliser une étude en plusieurs endroits de la couche. Cependant, la mise en évidence de la face cristalline (100) sur le diagramme de diffraction des rayons X est intéressante pour les applications de type photocatalyse, pour lesquelles ce plan est particulièrement actif.

#### Comparaison des méthodes de préparation des échantillons MET

Les préparations sur silicium étant longues et délicates, la préparation par ultramicrotomie serait plus adaptée à l'étude de notre gamme d'oxyde mixte. Cependant, ce type de préparation nécessite l'emploi d'un substrat souple, dans notre cas un substrat de PET recouvert d'une couche de silicone. Il est donc nécessaire de vérifier que les dépôts sur PET sont semblables à ceux effectués sur silicium, qui sont étudiés dans le cadre de cette thèse. Les mesures MET ont été réalisées par N. Gautier à l'IMN à partir d'échantillons préparés par T. Leclercq dans le cadre d'un stage INSA (été 2015).

Pour ce faire, un dépôt de  $\text{TiO}_2$  a été effectué sur substrat PET+silicone dans les mêmes conditions que précédemment. Afin d'améliorer l'adhérence du film sur le substrat et de se rapprocher au maximum d'un dépôt sur silicium (comportant bien entendu son oxyde natif en surface), un plasma

## Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

O<sub>2</sub> est réalisé avant le dépôt. D'une durée de 10 min, il permet dans le cas du PET+silicone de transformer la surface du polymère en une fine couche de SiO<sub>2</sub>.

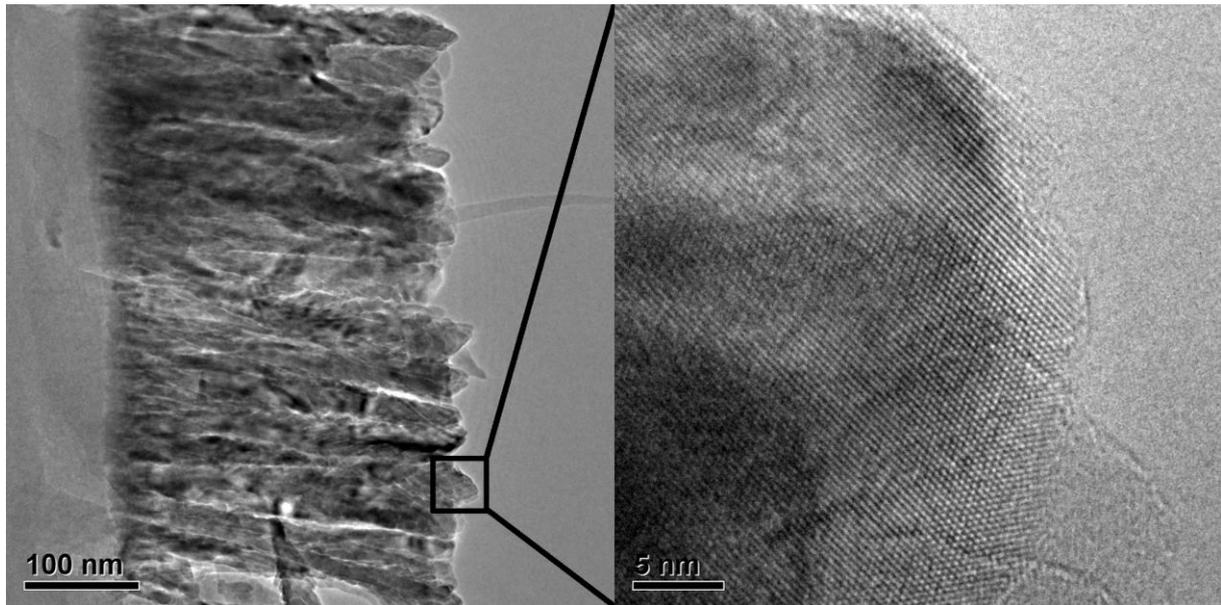


Figure III-16 Observation au MET de la couche de TiO<sub>2</sub> déposée sur PET+silicone par plasma O<sub>2</sub>/TIPT

Le film de TiO<sub>2</sub> a été observée au MET à plusieurs grossissements. Les images présentées Figure III-16 ont été prises avec un grossissement de 30k et de 500k respectivement. A 30k, on observe la totalité des colonnes composant le film. La croissance en épis traditionnellement constatée au MEB sur substrat de silicium se retrouve ici, sur le substrat PET+silicone. A 500k, on distingue un cristal d'anatase en bout de colonne.

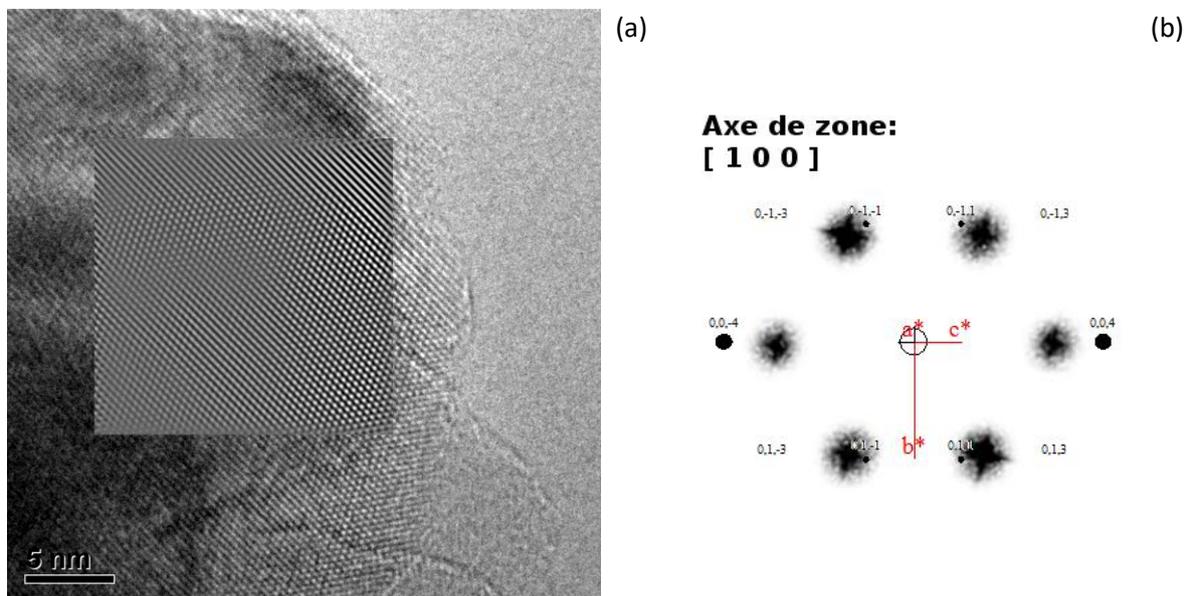


Figure III-17 Observation au MET de la couche de TiO<sub>2</sub> déposée sur PET + silicone par plasma O<sub>2</sub>/TiPT traités par DigitalMicrograph® FFT inverse filtrée superposée à l'image haute résolution (a) FFT de la zone cristalline et simulation du cliché de diffraction selon l'axe [100] (b)

Par traitement d'image du cliché MET de la Figure III-17 (a), on obtient par FFT la figure d'interférence présentée Figure III-17 (b). L'accord entre la FFT et la simulation de l'axe de zone [100]

## Chapitre III

est correct pour les indexations de type  $[0kl]$ ,  $k \neq 0$  mais pas selon  $[00l]$ . L'interprétation est rendue délicate en raison de la superposition de grains qui rend difficile l'adéquation entre la simulation et la FFT. Cela dit, la couche révèle toujours la présence de cristallites et les directions cristallines principales sont toujours visibles.

La croissance des films est donc équivalente pour le  $\text{TiO}_2$  sur silicium et sur PET+silicone, et la préparation des films par ultramicrotome a donc été employée pour les films de  $\text{TiSiO}$ .

### *Structure nanométrique des films d'oxydes mixtes.*

Pour les films de type  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ , les analyses DRX semblent montrer des couches amorphes quelle que soit la valeur de  $x$  puisqu'on ne distingue aucun pic de diffraction. Il existe deux raisons possibles à cette absence de pic : (i) les couches sont complètement amorphes et le silicium prévient toute cristallisation, (ii) les zones cristallines existent mais ont des volumes trop faibles pour diffracter les rayons X.

L'effet de l'ajout de silicium sur la morphologie des couches a donc été étudié pour différentes compositions d'oxyde mixte. Les préparations MET des couches minces d'oxydes mixtes ont été réalisées sur substrat de PET+silicone. La Figure III-18 présente les images MET pour  $x=0,82$  (a) et  $x=0,33$  (b).

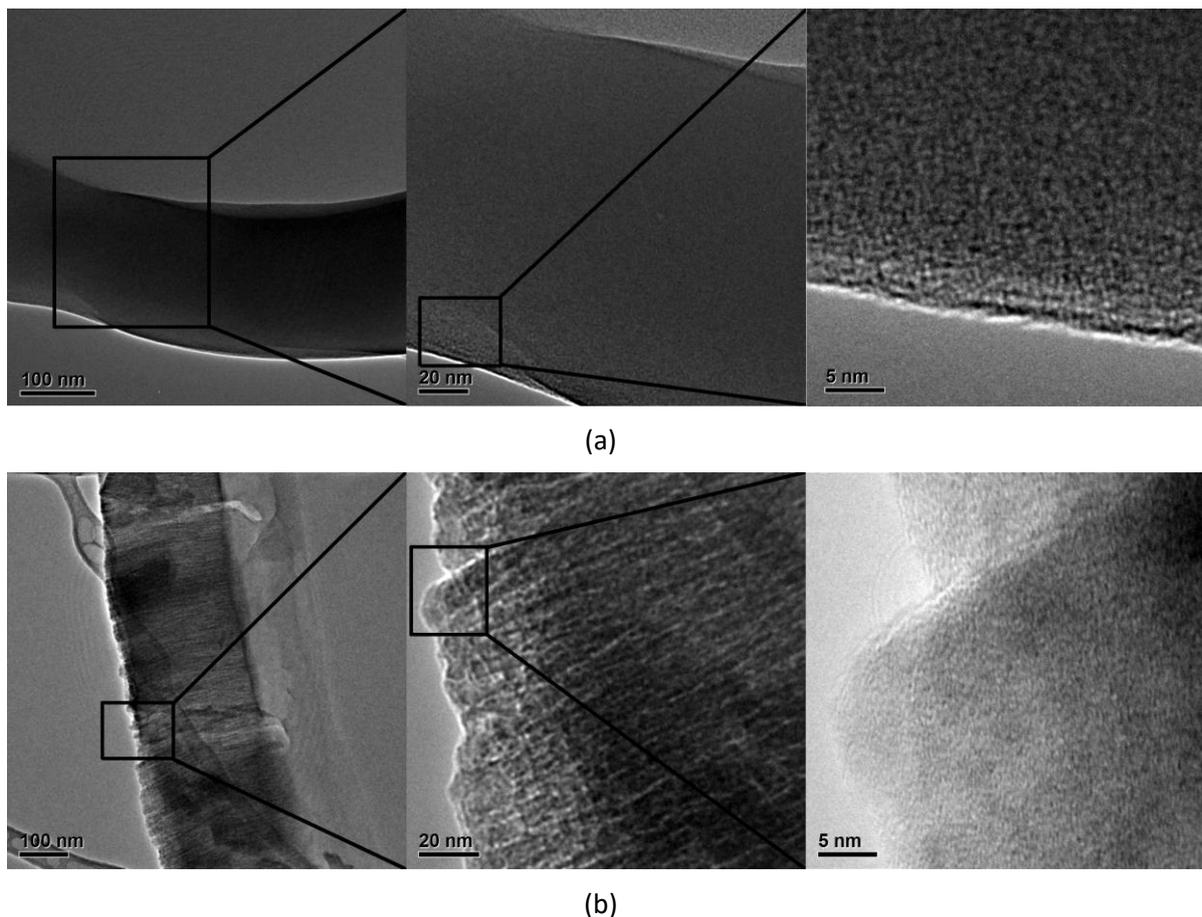


Figure III-18 Observation au MET des couches minces d'oxyde mixte déposées sur PET+silicone par plasma  $\text{O}_2/\text{TIPT}/\text{HMDSO}$  (98 :1,4 :0,6) ( $x=0,33$ ) (a) et (96,9 :2,9 :0,2) ( $x=0,82$ ) (b)

Les observations ont été faites à trois grossissements : 20k, 120k et 500k. A 20k, on constate que les deux couches déposées ont deux modes de croissance différents. La couche à  $x=0,33$  présente

## Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

un aspect dense et homogène. A  $x=0,82$ , la croissance colonnaire observée au MEB se confirme avec des colonnes très compactes et fines. En changeant le grandissement à 120k, aucune différence dans les couches n'est observable par rapport à 20k. A 500k, on constate que les films sont amorphes sans présence de cristallites.

La présence de silicium inhibe la cristallisation des films. Les couches  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  avec des valeurs de  $x$  élevées ne contiennent aucune cristallite. Cependant la croissance colonnaire est bien présente pour les taux de titane élevés.

### 3.2.3. Cinétique de dépôt et densité

La Figure III-19 présente la vitesse de dépôt (déterminée à partir du temps de dépôt et de l'épaisseur mesurée par ellipsométrie) des couches minces de  $Ti_xSi_{1-x}O_2$ .

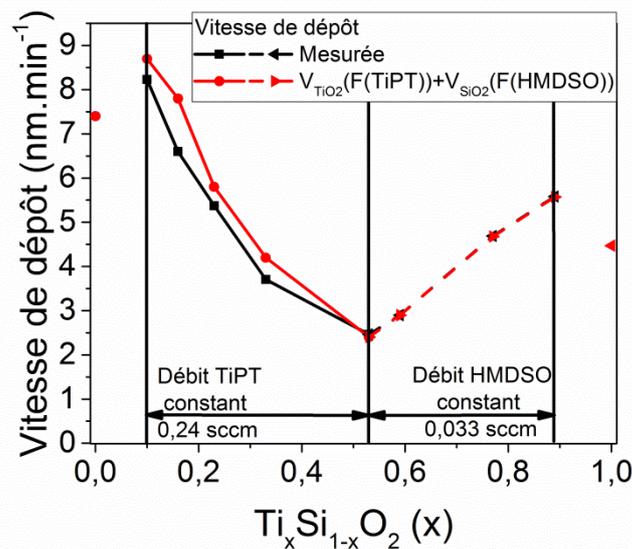


Figure III-19 Vitesse de dépôt des films de  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  en plasma  $O_2$ /TIPT/HMDSO en fonction de  $x$

Les points extrêmes sont mesurés en dépôt de  $SiO_2$  ( $F(HMDSO)=0,33$  sccm) et en dépôt de  $TiO_2$  ( $F(TIPT)=0,5$  sccm). On constate ensuite une diminution des vitesses que l'on soit en débit d'HMDSO constant ou de TIPT constant jusqu'au point commun aux deux séries (0,033 sccm de HMDSO et 0,24 sccm de TIPT). Si l'on compare les évolutions :

- A débit de TIPT constant, si on divise par 10 le débit d'HMDSO, la vitesse de dépôt est divisée par 3.
- A débit de HMDSO constant, en doublant le débit de TIPT, on double la vitesse de dépôt.

La vitesse de dépôt du  $SiO_2$  avec 0,33 sccm HMDSO ( $7,4$  nm.min<sup>-1</sup>) est nettement plus élevée que la vitesse de dépôt du  $TiO_2$  avec 0,3 sccm de TIPT ( $1,8$  nm.min<sup>-1</sup>).

Nous avons mesuré les vitesses de dépôt de  $SiO_2$  en plasma de  $O_2$ /HMDSO et de  $TiO_2$  en plasma de  $O_2$ /TIPT pour les différentes valeurs de débit de HMDSO et TIPT utilisées dans les séries 1 et 2. Nous avons ensuite comparé les vitesses de dépôt obtenues en dépôt d'oxyde mixte à la somme de vitesses de dépôt mesurées pour des dépôts de  $SiO_2$  et  $TiO_2$  avec les mêmes débits d'HMDSO et TIPT. Le Tableau III-10 rassemble les valeurs de vitesses de dépôt (mesurées) des oxydes mixtes des séries 1 et 2 ainsi que les vitesses de dépôt de couches de  $SiO_2$  et  $TiO_2$  pour les différents débits de HMDSO et TIPT. La

## Chapitre III

vitesse de dépôt d'un oxyde mixte est en première approximation égale à la somme des vitesses en dépôt de  $TiO_2$  et de  $SiO_2$  dans les conditions de débit respectif identiques.

$$V = V_{TIPT}(F_{TIPT}) + V_{HMDSO}(F_{HMDSO}) \quad III-3.2$$

Où  $V_{TIPT}(F_{TIPT})$  est la vitesse de dépôt du  $TiO_2$  réalisé avec un débit de TIPT  $F_{TIPT}$ ,  
 $V_{HMDSO}(F_{HMDSO})$  est la vitesse de dépôt du  $SiO_2$  réalisé avec un débit de HMDSO  $F_{HMDSO}$ .

Tableau III-10 Comparaison des vitesses mesurées et modélisées pour les dépôts d'oxydes mixtes en plasma  $O_2/TIPT/HMDSO$  (400W, 3mTorr)

	Série 1					Série 2				
<b>Débit d'HMDSO (sccm)</b>	0,33	0,33	0,25	0,167	0,083	0,033	0,033	0,033	0,033	0
<b><math>V_{SiO_2}</math> = Vitesse de dépôt de <math>SiO_2</math> (nm.min<sup>-1</sup>)</b>	7,4	7,4	6,5	4,5	2,9	1,1	1,1	1,1	1,1	0
<b>Débit de TIPT (sccm)</b>	0	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,3	0,4	0,5	0,5
<b><math>V_{TiO_2}</math> = Vitesse de dépôt de <math>TiO_2</math> (nm.min<sup>-1</sup>)</b>	0	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,8	3,6	4,5	4,5
<b><math>V_{SiO_2} + V_{TiO_2}</math> (nm.min<sup>-1</sup>)</b>	7,4	8,7	7,8	5,8	3,2	2,4	2,9	4,7	5,6	4,5
<b>Vitesse de dépôt de l'oxyde mixte mesurée (nm.min<sup>-1</sup>)</b>	7,40	8,23	6,60	5,37	3,70	2,46	2,90	4,69	5,58	4,47

Le calcul étant basé sur la somme des vitesses de dépôt de  $TiO_2$  et de  $SiO_2$  au débit considéré pour le dépôt d'oxyde mixte, la bonne adéquation entre cette dernière et les valeurs mesurées montre que tout se passe comme si les deux précurseurs servant à déposer de l'oxyde de titane et de l'oxyde de silicium lors du dépôt d'oxyde mixte étaient sans interaction entre eux. Cela provient sûrement de la forte dilution des précurseurs dans le mélange gazeux  $O_2/TIPT/HMDSO$ .

La densité du  $SiO_2$  est de 2,24. La densité de  $TiO_2$ , sous forme anatase est de 3,9. En augmentant x, c'est-à-dire en allant de  $SiO_2$  à  $TiO_2$  on augmente la proportion de titane dans la couche et on s'attend à une augmentation de la densité. La densité des couches  $\rho_f$  est mesurée par pesée du substrat avant et après dépôt (cf chapitre 2). Les densités mesurées pour les différents oxydes mixtes sont données dans le Tableau III-10. Connaissant la vitesse de dépôt, il est possible de déterminer la masse déposée par unité de surface et de temps sur l'ensemble des conditions de dépôt. Le taux de dilution des précurseurs dans le plasma est calculé de la façon suivante :

$$R_p = \frac{F[TIPT] + F[HMDSO]}{F[TIPT] + F[HMDSO] + F[O_2]} \quad III-3.3$$

Où  $F[TIPT]$ ,  $F[HMDSO]$  et  $F[O_2]$  sont les débits respectifs de TIPT, d'HMDSO et d' $O_2$ .

## Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

La Figure III-20 donne le tracé de la densité mesurée en fonction de  $x$  (figure 24 a)) et la masse déposée par unité de temps et de surface en fonction du taux de dilution des précurseurs (figure 24 b)). On constate que la densité varie linéairement avec  $x$ . De même, la masse déposée par unité de surface et de temps varie linéairement avec le taux de dilution des précurseurs dans le mélange gazeux.

Tableau III-11 Mesure de densité par gravimétrie pour différentes conditions de dilution de précurseurs (3mTorr, 400 W)

$Ti_xSi_{1-x}O_2 (x)$	0	0,1	0,16	0,23	0,33	0,53	0,59	0,77	0,82	1
$R_{Ti}$	0	0,26	0,32	0,42	0,59	0,78	0,82	0,86	0,88	1
$R_p$ (%)	1,98	3,36	2,88	2,41	1,92	1,63	1,98	2,56	3,13	2,94
Densité $d_f$	2,24 $\pm 0,1$	2,33 $\pm 0,1$	2,46 $\pm 0,1$	2,47 $\pm 0,2$	2,69 $\pm 0,1$	3,11 $\pm 0,4$	2,82 $\pm 0,2$	3,09 $\pm 0,2$	3,6 $\pm 0,3$	3,46 $\pm 0,4$
Vitesse $V_d$ ( $nm.min^{-1}$ )	7,4	8,23	6,6	5,4	3,7	2,5	2,9	4,7	5,6	4,5
Produit $V_d \rho_f$ ( $\mu g.cm^{-2}.min^{-1}$ )	1,65	1,92	1,63	1,33	0,99	0,78	0,83	1,45	2,03	1,55

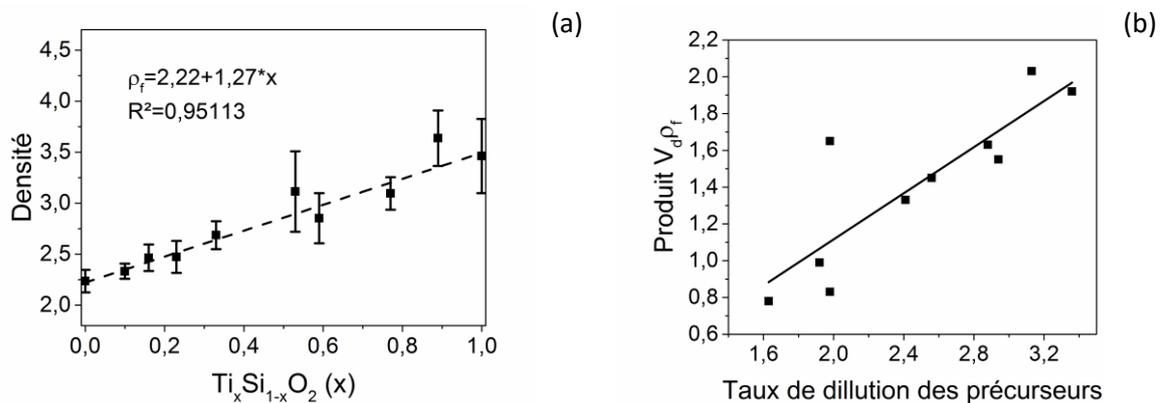


Figure III-20 Densité des couches de  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  déposées en fonction de  $x$  (3 mTorr, 400 W)

Ainsi, la masse d'oxyde déposée par unité de surface et de temps semble ne dépendre que du taux de dilution des précurseurs dans le plasma. Cependant, si l'on prend en compte les masses molaires des atomes de silicium et de titane et les vitesses de dépôt du  $SiO_2$  et du  $TiO_2$  à débit et conditions de plasma identique, on constate que les atomes de silicium sont plus légers mais se déposent plus vite que les atomes de titane, d'où un effet de compensation qui finalement donne une vitesse de dépôt massique peu sensible à la composition du plasma. La variation de densité obtenue par variation de la composition montre que celle-ci est fonction exclusivement de la composition des films. Cette relation de proportionnalité vient de la relation entre la masse de la couche et le nombre d'atome de chaque élément via leur masse molaire. Pour la couche mince de  $TiO_2$ , on obtient une densité de  $3,4 \pm 0,3$ , plus faible que celle de l'anatase massif (3,9) mais les couches minces polycristallines sont toujours moins denses que le matériau massif, du fait des joints de grains (amorphes le plus souvent). Une telle valeur atteste cependant d'une couche polycristalline d'anatase dense. Gracia *et al* ont en effet rapporté une densité de 2,37 pour des couches minces de  $TiO_2$

déposées par PECVD à partir de  $\text{TiCl}_4$  (2,37) en plasma microonde [GRACIA06]. Nos conditions de pression, de température et de puissance font que la densité de nos films de  $\text{TiO}_2$  (3,4) se rapproche plus de l'anatase massif.

### 3.3. Etude physico-chimique des couches d'oxydes

#### 3.3.1. Etude de la composition

Les films déposés ont été analysés par 3 techniques différentes (XPS, RBS et WDS) dans le but de connaître leur composition. Ces trois techniques donnent la composition en sondant le matériau sur des profondeurs différentes. En effet, alors que la technique d'XPS analyse la surface (quelques nm), les analyses RBS et WDS donnent des informations en volume. Ainsi, il est possible de comparer les résultats des différentes techniques entre elles sachant que les mesures XPS peuvent être faussées par les atomes de carbone de pollution de surface. Les mesures RBS (analyse nucléaire, spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford) ont été effectuées par l'équipe de L. ZAJICKOVA de l'université de Brno (République Tchèque) sur un nombre limité de couches minces.

Tout d'abord, nous présentons sur la Figure III-21 les spectres de zones du titane Ti 2p, du silicium Si 2p et de l'oxygène O 1s mesurés par XPS à partir desquels la composition des échantillons est déduite. Une analyse sur la profondeur par érosion ionique est également présentée. Les spectres de zones ont été calibrés à partir de la position du carbone de pollution fixée à 284,7 eV [ANDRULEVICIUS08].

Lorsque l'on diminue le taux de titane de 77 à 0 %, on constate un déplacement du pic Si 2p vers les hautes énergies de liaison, de 101,7 eV à 103,4 eV. Ce déplacement s'accompagne d'une augmentation de l'aire du pic Si2p. Simultanément, l'énergie de liaison du pic de titane Ti 2p se déplace vers les hautes énergies de liaison de 458,6 eV à 459,3 eV quand le taux de titane varie de 100 à 10 %. Le pic caractéristique de l'atome d'oxygène O 1s se déplace vers les fortes énergies de liaison, de 529,9 eV à 532,7 eV lorsque l'on réduit le taux de titane de 100 à 0 %. De plus, contrairement aux pics de titane et de silicium, dont la position varie sans que leur forme ne change, le pic d'oxygène change de forme. Enfin, on note une diminution de l'aire du pic de carbone lié à la liaison O-C=O à 288,7 eV avec la diminution du taux de titane de 100 à 0 %.

Les positions extrêmes des pics caractéristiques de l'oxygène O 1s, du titane Ti 2p et du silicium Si 2p sont cohérentes avec celles observées pour les couches de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  obtenues par PECVD ([GRACIA06], [ROWLETTE09]). On peut expliquer le changement de forme du pic caractéristique de l'atome d'oxygène O 1s par une décomposition de celui-ci par 3 contributions distinctes des liaisons de type Si-O-Si, Ti-O-Ti et Ti-O-Si.

La décomposition des pics en leurs composantes sera détaillée paragraphe 4.3.2, en vue de déterminer l'arrangement atomique au sein des couches. Nous nous concentrons tout d'abord sur la composition des films.

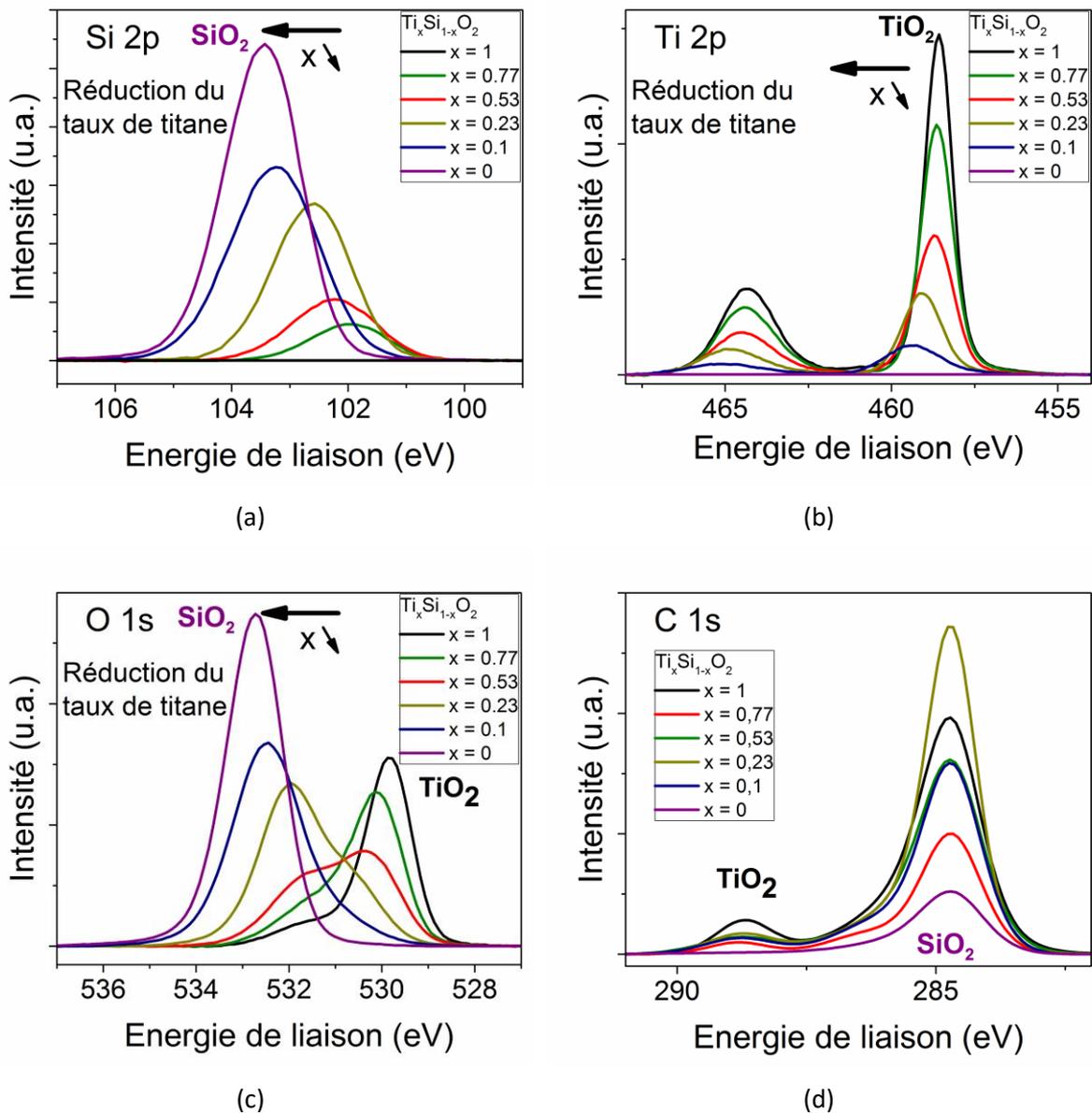


Figure III-21 Pics caractéristiques des atomes de silicium Si 2p (a), de titane Ti 2p (b) et d'oxygène O 1s (c) pour différentes valeurs de  $x$  dans  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  variant de 0 ( $SiO_2$ ) à 1 ( $TiO_2$ ). Films déposés par plasma d' $O_2$ /TIPT/HMDSO (400W, 3 mTorr)

La composition des différentes couches de  $Ti_xSi_{1-x}O_y$ , avec  $y = \frac{[O]}{[Ti]+[Si]}$  où [A] représente l'aire du pic lié à l'espèce A, a été déterminée à partir de l'aire des pics Si 2p, Ti 2p et O 1s. Le Tableau III-12 regroupe les pourcentages atomiques des espèces présentes pour les couches et mesurées par XPS. Il présente également les compositions obtenues par RBS et WDS sur certains échantillons. Les analyses RBS ont été effectuées sur deux films déposés en même temps que ceux analysés en XPS. Les mesures WDS ont été réalisées sur des films déposés dans les mêmes conditions (mais pas simultanément) que ceux mesurés en XPS.

La Figure III-22 présente la valeur de  $x$  dans les films de  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  en fonction de  $R_{Ti}$ .

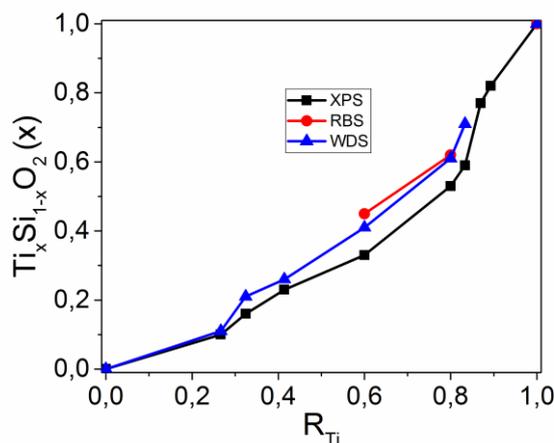


Figure III-22 Proportion de titane dans la couche évaluée par XPS ( $\square$ ), WDS ( $\Delta$ ) et RBS ( $\bullet$ ) en fonction de la proportion de titane dans le plasma

On note un excellent accord entre les valeurs mesurées par RBS et WDS. On constate par contre une différence de 10 à 15% entre les valeurs de  $x$  obtenues par XPS et WDS qui peut être liée à la différence de volume analysée. Malgré cette différence, la valeur de  $x$  sera par la suite déterminée à partir des analyses XPS qui ont été faites de façon systématique, alors que les mesures WDS n'ont été effectuées que sur certains échantillons.

La valeur de  $y$  obtenue est presque stœchiométrique. Les couches de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  présentent respectivement deux atomes d'oxygène pour un atome de silicium et plus de deux atomes d'oxygène pour un atome de titane, et une évolution monotone dans les oxydes mixtes. L'évolution observée peut être due à la présence croissante du carbone à partir du  $\text{SiO}_2$  mais également à la présence d'hydrogène qui ne peut pas être quantifié par XPS, WDS et RBS ou par la présence de groupements hydroxyles en surface visibles par XPS. Les analyses RBS confirment la décroissance du taux de carbone dans les couches d'oxydes mixtes en allant de  $\text{TiO}_2$  à  $\text{SiO}_2$  puisque la teneur de carbone passe de 7 at.% dans  $\text{TiO}_2$  à moins de 1% dans  $\text{Ti}_{0,45}\text{Si}_{0,55}\text{O}_2$ . On rappelle que, dans un souci de lisibilité, les couches d'oxydes mixtes sont nommées  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  malgré cet écart à la stœchiométrie.

Pour pouvoir étudier en profondeur la composition des films par XPS, il est possible d'utiliser un procédé d'érosion ionique. Ce procédé, destructeur et perturbateur dans certains cas, permet d'éroder la surface pour éliminer les atomes de carbone de surface mais aussi de graver la couche pour évaluer la composition à l'intérieur de la couche. Dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , ce procédé ne permet pas une analyse précise des couches car on observe une réduction des ions titane  $\text{Ti}^{4+}$  composant la couche en ions  $\text{Ti}^{3+}$  voire  $\text{Ti}^{2+}$  due à l'érosion préférentielle des atomes d'oxygène ([GUILLOTO6], [NAGUIB75]). La résolution temporelle de la mesure ne permet pas de mesure précise des spectres de zones. Ainsi, à intervalle régulier, un spectre large est enregistré. Les spectres larges sont ensuite traités pour déterminer la composition au cours du temps.

# Les films d'oxydes à base de titane et de silicium

Tableau III-12 Composition chimique des couches minces d'oxydes mixtes déterminé par XPS, RBS et WDS

HMDSO	Débit de précurseur (scm)	XPS (% at.)						WDS (% at)					RBS (u.a.)						
		TI	SI	O	C	x	y	TI	SI	O	C	x	TI	SI	O	C	x	y	[Cl]/[Ti]+[Si]+[O]+[Cl]
0	0,24	26,4	0	61,5	12,1	1	2,32						2519		5738	637	1	2,28	7,16
0,03	0,5	23,8	5,0	65,4	5,8	0,82	2,26												
0,03	0,4	22,3	6,7	65,5	5,5	0,77	2,24												
0,03	0,3	16,7	11,6	62,4	9,2	0,59	2,20	0,26	0,01	0,72	0,013	0,71							
0,03	0,24	15,7	13,2	62,5	8,6	0,53	2,14	0,22	0,06	0,71	0,014	0,61	1694	1060	6414	140	0,62	2,33	1,50
0,08	0,24	9,0	20,6	62,0	8,4	0,33	2,08	0,16	0,08	0,75	0,009	0,41	1306	1567	6546	45	0,45	2,28	0,48
0,17	0,24	6,9	23,1	62,8	7,2	0,23	2,07	0,10	0,13	0,76	0,011	0,26							
0,25	0,24	5,0	25,9	64,1	5,0	0,16	2,03	0,08	0,15	0,76	0,010	0,21							
0,33	0,24	3,0	28,4	65,1	3,5	0,1	2,02	0,04	0,21	0,74	0,010	0,11							
0,33	0	0	32,3	66,8	0,9	0	1,95	0	0,23	0,77	0,007	0							

## Chapitre III

La Figure III-23 (c) présente un exemple d'évolution de la composition au fil de l'érosion ionique. Celle-ci a été réalisée à l'aide d'un canon ionique d'argon, dont l'énergie a été fixée à 4 kV, sur une couche mince d'oxyde mixte  $Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2$ . Il est possible de travailler à énergie plus faible afin de réduire l'effet de réduction des ions titane  $Ti^{4+}$ , mais pour une première approche une énergie standard de 4 kV a été prise. Les spectres de zones centrés sur le pic de titane 2p, avant et pendant l'érosion sont présentés Figure III-23 (a) et (b).

Le carbone (20 at. %) n'est observé qu'avant érosion. Il disparaît dès les premiers instants de l'érosion. La composition déterminée après érosion de la couche de carbone de surface donne une augmentation de la valeur de x qui passe de 0,3 à 0,4. Il apparaît un signal du pic caractéristique de l'argon sur les spectres larges (2 at.%). A la fin de l'érosion de la couche de  $TiSiO$ , l'aire du pic de silicium augmente puis atteint un palier (~26 at.%) avant de passer à une valeur proche de 90 at.%. L'aire du pic d'oxygène diminue vers un palier à 10 at.% avant de s'annuler. Enfin, l'aire du pic de titane décroît brutalement au même moment.

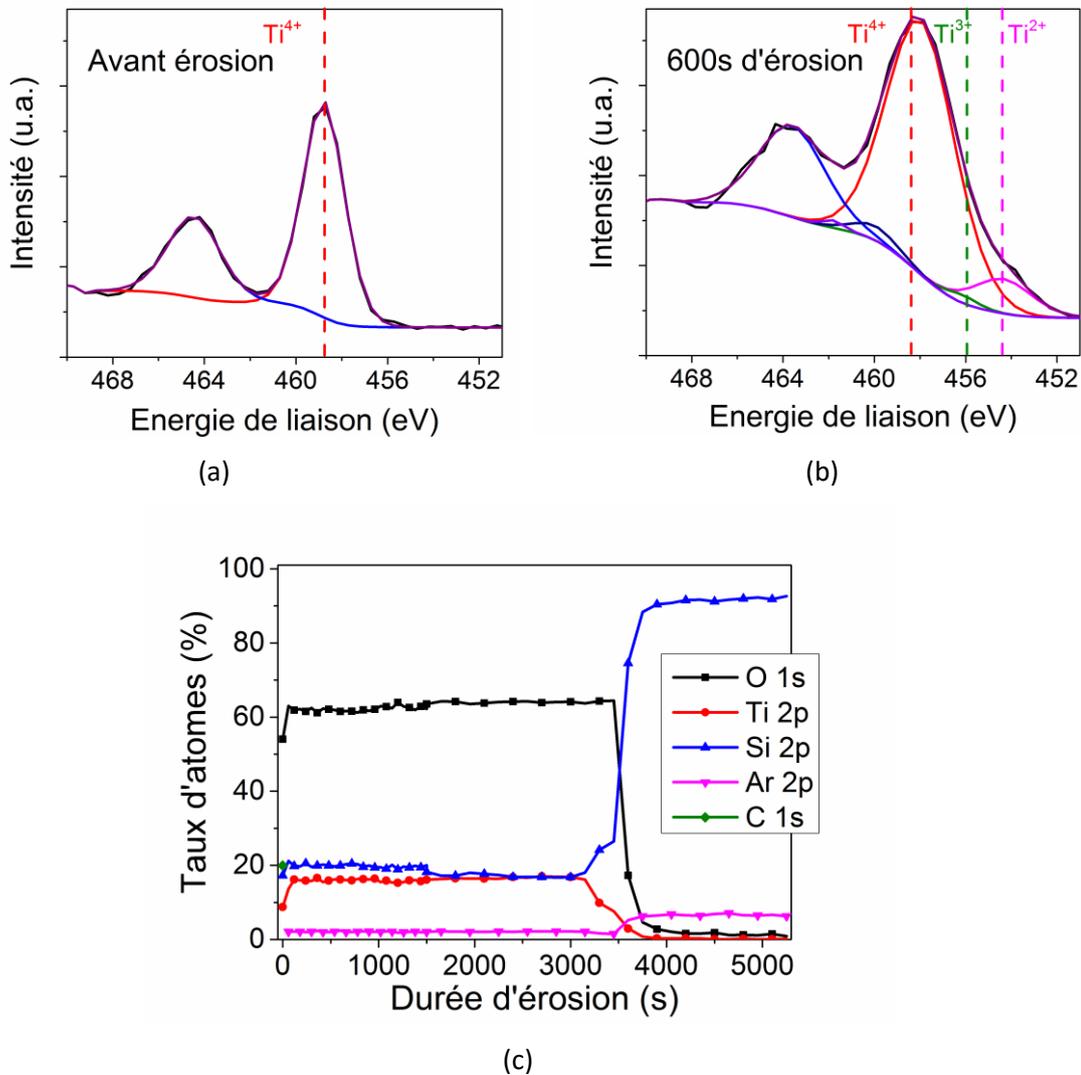


Figure III-23 Analyse temporelle de la composition au cours d'une érosion ionique ( $E=4kV$ ) d'une couche  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  avec x voisin de 0,3 déposée par plasma  $O_2/TIPT/HMDSO$  [98:1,5:0,5] (400W, 3mTorr) : Spectre de zone du titane avant (a) et pendant érosion (b), et évolution de la composition atomique au cours de l'érosion (c)

---

## Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

---

Le long de la couche, la composition est constante prouvant l'homogénéité en composition des couches d'oxyde déposées. A la fin de l'érosion de la couche, on atteint le substrat de silicium. Dans les instants précédents l'érosion du substrat, les changements des taux de silicium et d'oxygène correspondent à la mesure de la couche d'oxyde natif de silicium présent sur les substrats avant le dépôt des couches d'oxydes mixtes.

La mesure XPS après élimination du carbone de surface donne une composition plus proche de celle obtenue par analyses RBS et WDS. La forme des pics d'oxygène O 1s et Si 2p ne change pas au cours de l'érosion des couches d'oxydes mixtes. Par contre, on constate un élargissement du pic de titane Ti 2p au cours de l'érosion et surtout l'apparition de  $Ti^{3+}$  (à 456,3 eV) et  $Ti^{2+}$  (à 454,5 eV) à côté du pic  $Ti^{4+}$  toujours présent (458,1 eV), comme cela est largement reporté dans la littérature [ZHANG97]. La réduction de Ti sous faisceau d'ions Argon est moins marquée dans le cas d'un oxyde mixte que dans le cas du  $TiO_2$ . Il est cependant difficile de conclure si l'augmentation du taux de titane mesuré après érosion ionique est due au fait que la couche de carbone de pollution fausse la mesure du taux de Ti ou si l'érosion ionique a modifié la composition de la couche mince en surface. Dans d'autres études de l'érosion de couches minces d'oxyde mixte  $TiSiO$ , l'élimination du carbone de surface ne conduit pas à une augmentation du taux de titane [CHEN13] comme dans le cas présent. Il serait intéressant de faire des mesures XPS avant et après bombardement par des ions  $Ar^+$  de plus faible énergie.

### 3.3.2. Détermination des liaisons interatomiques

Cette partie est consacrée à l'étude des spectres d'absorption infrarouge et des analyses XPS afin de déterminer la nature des liaisons interatomiques dans les oxydes mixtes. Les analyses infrarouges permettront une étude en volume des liaisons Si-O-Si et Si-O-Ti. Les analyses XPS permettront une étude en surface des liaisons Si-O-Si, Ti-O-Ti et Si-O-Ti. Nous comparerons dans cette partie l'évolution des taux de liaisons en fonction de la technique utilisée. Nous comparerons les taux de liaisons obtenus aux valeurs prédites par un modèle simple développé par Larouche et al. [LAROUCHE04].

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux spectres d'absorption infrarouge FTIR. La Figure III-24 présente les spectres infrarouges après soustraction de la ligne de base entre 400 et 850  $cm^{-1}$ . Les valeurs d'intensité transmise ont été normalisées à l'épaisseur pour pouvoir comparer les différents films entre eux.

Pour les couches d'oxyde de titane, les spectres infrarouges diffèrent selon le type de cristaux composant les films. Pour les films d'anatase, on observe un pic à 445  $cm^{-1}$ , tandis que pour les films de rutile, on observe un pic à 500  $cm^{-1}$  [LI15]. Aucun autre pic caractéristique des liaisons Ti-O-Ti n'est observable dans la gamme de longueur 400-4000  $cm^{-1}$ . Les films de  $TiO_2$  amorphes ne présentent aucun pic dans la gamme 400-850  $cm^{-1}$ .

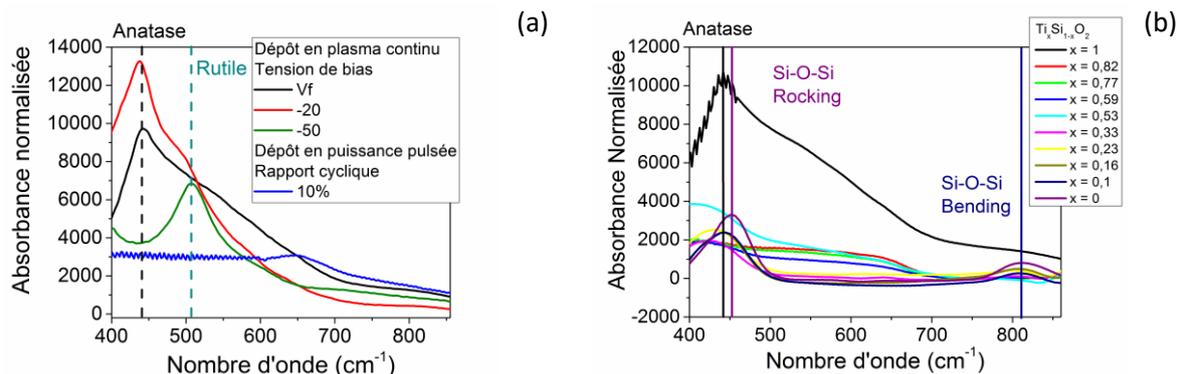


Figure III-24 Spectres infrarouges des couches de  $\text{TiO}_2$  (a) déposées en plasma  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  (400W, 3mTorr) pour différentes tensions de polarisation  $V_b$  [LI13] et des couches d'oxydes mixtes (b) déposées au potentiel flottant pour différentes conditions de mélange  $\text{O}_2/\text{TiPT}/\text{HMDSO}$  (400W, 3mTorr)

Pour les couches d'oxyde de silicium, les spectres infrarouges présentent 2 pics dans la gamme 400-850  $\text{cm}^{-1}$  :

- 810  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique du mode de cisaillement avec modification des angles de la liaison Si-O-Si (Bending)
- 455  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique du mode de cisaillement avec rotation dans le plan de la liaison Si-O-Si (Rocking)

On constate que les liaisons caractéristiques de Si-O-Si et des cristaux d'anatase vibrent dans une gamme de longueur d'onde commune (autour de 450  $\text{cm}^{-1}$ ). Par conséquent une couche présentant des cristaux d'anatase dans une matrice d'oxyde de silicium peut conduire à une superposition de ces pics. De plus, les deux pics caractéristiques de la liaison Si-O-Si (Bending et Rocking) dans la zone 400-850  $\text{cm}^{-1}$  ont une faible intensité et sont donc difficilement exploitables pour la quantification.

Nous nous intéressons donc plutôt à la zone spectrale 800-1400  $\text{cm}^{-1}$ .

La Figure III-25 présente les spectres infrarouges des couches minces d'oxyde mixte dont la ligne de base a été retirée, dans la gamme 800-1400  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour les couches d'oxyde de silicium, les spectres montrent 2 pics à :

- 1200  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de l'élongation antisymétrique et en opposition de phase de la liaison Si-O-Si (Asymmetric Out Phase)
- 1075  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de l'élongation antisymétrique et en phase de la liaison Si-O-Si (Asymmetric In Phase)

Pour les oxydes mixtes  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ , une absorption apparaît autour de 940  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité de ce pic croît avec l'ajout de titane dans la couche, jusqu'à atteindre une valeur maximale pour  $x=0,23$ , avant de décroître jusqu'à disparaître pour les films de  $\text{TiO}_2$ .

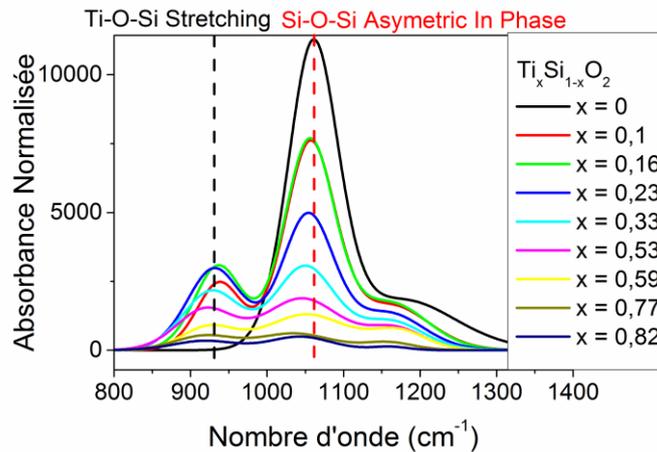


Figure III-25 Spectres infrarouges centrés sur les pics caractéristiques des liaisons Ti-O-Si et Si-O-Si après soustraction de la ligne de base pour chaque condition de dépôt d'oxyde mixte

Dans la littérature, la bande autour de  $940\text{ cm}^{-1}$  est généralement attribuée aux liaisons Ti-O-Si [BRASSARD04, LAROUCHE04, GRACIA05]. Sa variation selon la composition des films semble coïncider avec une intégration des atomes de titane dans la maille de  $\text{SiO}_2$  avant de saturer et de décroître jusqu'à disparaître pour le  $\text{TiO}_2$ . L'absence d'un pic à  $450\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des cristaux d'anatase, n'exclut pas la possibilité de présence de nano cristaux de  $\text{TiO}_2$ . Il n'est également pas possible d'exclure l'éventualité que les liaisons Ti-O-Ti dans une phase amorphe vibrent aux environs de  $450\text{ cm}^{-1}$ . Les pics caractéristiques des liaisons Si-O-Si à  $1075\text{ cm}^{-1}$  et des liaisons Ti-O-Si à  $950\text{ cm}^{-1}$  étant bien distincts et d'intensité élevée, ils sont particulièrement adaptés à la quantification.

Larouche *et al.* ont proposé une modélisation du taux de liaison basée sur une répartition aléatoire des atomes de silicium et de titane dans la couche [LAROUCHE04]. En considérant que la couche est constituée soit de liaisons Ti-O, soit de liaisons Si-O, on peut considérer deux cas différents.

Le premier cas considère une couche présentant deux phases séparées de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$ . Les probabilités d'avoir des liaisons de type Si-O-Si et des liaisons de type Ti-O-Ti valent respectivement :

$$P_{\text{Si-O-Si}} = C \cdot (1 - x) \text{ et } P_{\text{Ti-O-Ti}} = D \cdot x \quad \text{III-3.4}$$

Avec  $x$  le taux de liaisons Ti-O, par extension le taux de titane (puisque l'on considère qu'il n'y a pas de liaisons Ti-O-Si), et  $C, D$  les facteurs de sensibilité des liaisons considérées.

Ces deux facteurs,  $C$  et  $D$ , dits de sensibilité, représentent respectivement l'aire qu'aurait le pic caractéristique de la liaison considérée si l'on sondait une couche de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$ .

Le second cas considère une solution solide qui regroupe trois types de liaisons dans une même couche. Concrètement, dans le cas des couches d'oxyde mixte : Ti-O-Ti, Si-O-Si et Ti-O-Si. Les probabilités valent alors :

$$P_{\text{Si-O-Si}} = C \cdot (1 - x)^2, P_{\text{Ti-O-Ti}} = D \cdot x^2 \text{ et } P_{\text{Ti-O-Si}} = 2A \cdot x(1 - x) \quad \text{III-3.5}$$

Avec  $A$  le facteur de sensibilité de la liaison Ti-O-Si

Le facteur  $A$  représente l'aire du pic caractéristique de la liaison Ti-O-Si dans le cas d'une mixité parfaite au sein de la couche soit 25% de liaisons Ti-O-Ti, 25% de liaisons Si-O-Si et 50% de liaisons Ti-O-Si.

Pour déterminer les aires des pics associés aux liaisons Si-O-Si et Si-O-Ti, on décompose le spectre d'absorption entre 850 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  en trois contributions de forme gaussienne (Figure III-26 (a)). Elles sont positionnées à 940, 1060 et 1150  $\text{cm}^{-1}$  et correspondent respectivement à la vibration Ti-O-Si stretching (ou mode transversal), Si-O-Si Asymmetric In phase (ou mode transversal) et Si-O-Si Asymmetric Out phase (ou mode longitudinal).

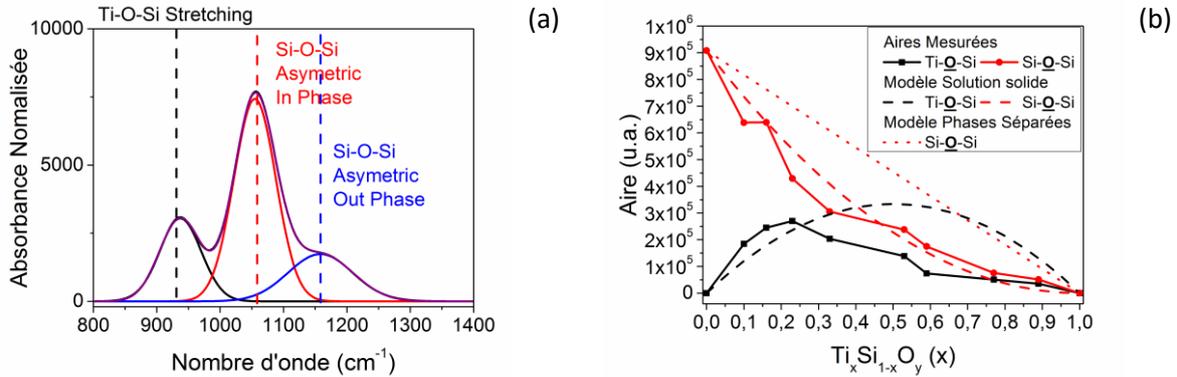


Figure III-26 Décomposition de l'absorption infrarouge centrée sur les pics caractéristiques des liaisons Ti-O-Si et Si-O-Si (a) et aires associées tracées en fonction du taux de titane dans la couche (b)

Les aires des modes transverses des liaisons Ti-O-Si et Si-O-Si sont ensuite tracées en fonction de  $x$  sur la Figure III-26 (b). Les courbes correspondant aux deux modèles décrits ci-dessus sont tracées en fonction du taux de titane.

On constate une décroissance de type parabolique de l'aire du pic caractéristique des liaisons Si-O-Si avec l'augmentation de la proportion de titane. Pour les liaisons Ti-O-Si, l'aire du pic caractéristique passe par un maximum pour  $x=0,23$ . Pour les taux de titane plus importants, l'aire du pic Ti-O-Si décroît jusqu'à atteindre zéro pour les couches de  $\text{TiO}_2$ . L'évolution des aires de Si-O-Si correspond à la probabilité des liaisons Si-O-Si dans le cas d'une solution solide pour l'ensemble des compositions. Pour les liaisons Ti-O-Si, la première partie correspond à la probabilité des liaisons Ti-O-Si dans le cas d'une solution solide.

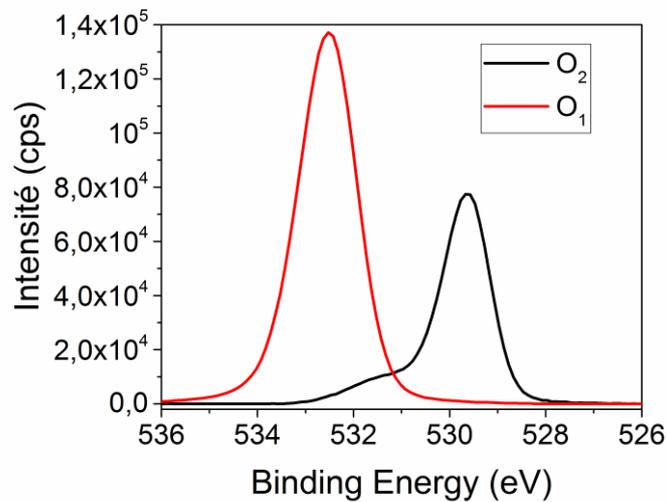
D'après les résultats de modélisation et les mesures d'aires, il semble que l'on soit en présence d'une solution solide pour les couches minces contenant avec  $x \leq 0,23$ . Pour  $x > 0,23$ , il est plus difficile d'avoir une idée précise, cependant il apparaît que l'on n'est pas en présence d'une couche avec deux phases séparées de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ . Une des limitations de cette technique est l'impossibilité de déterminer le taux de liaisons Ti-O-Ti du fait de l'absence de signature infrarouge des liaisons Ti-O-Ti. Ainsi, il n'est pas possible de vérifier l'exactitude des résultats avec les seuls spectres d'absorption infrarouge.

Les spectres XPS permettent d'apporter l'information complète sur les liaisons Si-O-Si, Ti-O-Si, et Ti-O-Ti. Pour cela, on réalise une décomposition des spectres de l'oxygène O1s. La décomposition du pic caractéristique de l'atome d'oxygène O 1s permet en effet de distinguer les atomes d'oxygène dans des environnements de type Ti-O-Ti, Si-O-Si et Ti-O-Si. Pour ce faire, on utilise une méthode de décomposition basée sur la définition de forme de raies à partir de spectres des extrêmes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) considérés comme références. Dans notre cas, on décompose les spectres O 1s pour les couches d'oxydes mixtes par deux composantes représentant le pic caractéristique de O 1s dans  $\text{SiO}_2$  et dans  $\text{TiO}_2$ . Pour pouvoir appliquer cette méthode, on considère que la forme des pics reste inchangée avec le changement de composition des films. On note respectivement  $O_1$ ,  $O_2$ , et  $O_3$ , les composantes de O

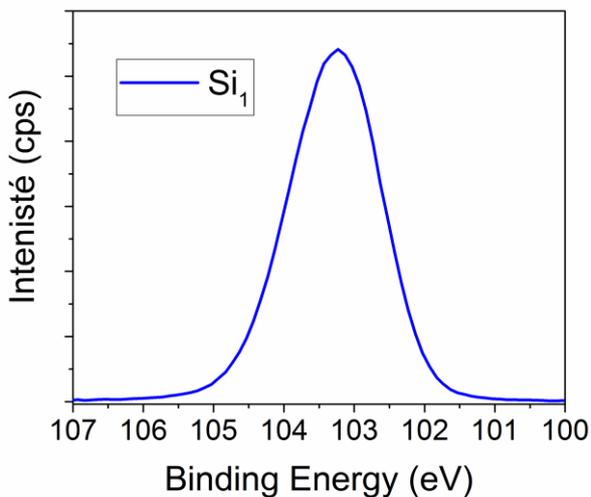
## Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

dans  $\text{SiO}_2$ , O dans  $\text{TiO}_2$  et O dans Ti-O-Si. De même, on note respectivement  $\text{Si}_1$ ,  $\text{Si}_3$ ,  $\text{Ti}_2$ , et  $\text{Ti}_3$ , les composantes de Si dans  $\text{SiO}_2$ , Si dans Ti-O-Si, Ti dans  $\text{TiO}_2$ , et Ti dans Ti-O-Si.

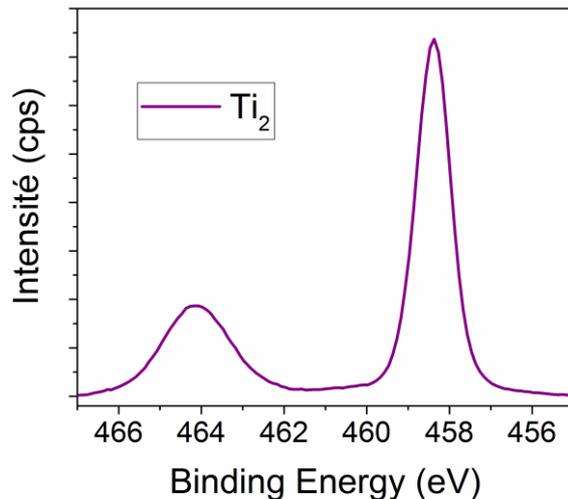
La Figure III-27 présente les formes de raie des spectres de référence que l'on considère pour la décomposition des spectres de zones. Le pic caractéristique des liaisons Si-O-Si correspond au pic d'oxygène O 1s (Figure III-27 (a)) à 532,7 eV dans un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  mesuré sur une couche de  $\text{SiO}_2$ . Le pic caractéristique des liaisons Ti-O-Ti correspond au pic d'oxygène O 1s (Figure III-27 (a)) à 529,9 eV dans un octaèdre  $\text{TiO}_6$  mesuré sur une couche de  $\text{TiO}_2$ , avec une contribution liée aux hydroxyles. On a également considéré une référence en silicium Si 2p à 103,4 eV mesurée sur une couche de  $\text{SiO}_2$  (Figure III-27 (b)) et une référence en titane Ti 2p à 458,6 eV mesurée sur une couche de  $\text{TiO}_2$  (Figure III-27 (c)). Les énergies de liaison des pics de O 1s, Si 2p et Ti 2p sont en parfait accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  [NETTERFIELD89], [STAKHEEV93].



(a)



(b)



(c)

Figure III-27 Forme de raies considérées pour la décomposition des spectres de zones de l'oxygène (a), du silicium (b) et du titane (c)

## Chapitre III

La référence pour les liaisons Si-O-Si a une forme proche d'une gaussienne-lorentzienne à 30% que l'on utilise usuellement. Pour la référence des liaisons de type Ti-O-Ti, la forme diffère légèrement de la gaussienne-lorentzienne. On constate un épaulement constitué de deux pics à 532,5 eV et 531,5 eV, qui correspondent respectivement aux liaisons de type O-H et C-O [JIMENEZ07]. Ce dernier peut être dû à la présence de carbone de pollution. Pour tenir compte des liaisons Ti-O-Si, une troisième contribution sur l'oxygène O 1s doit être ajoutée. On lui impose la forme usuelle d'une gaussienne-lorentzienne à 30%.

Il y a plusieurs façons d'approximer la forme des pics d'oxygène O 1s, de silicium Si 2p et de titane Ti 2p. Nous traiterons trois approches différentes.

La première approche consiste à considérer que l'on est en présence de trois phases bien distinctes dans nos oxydes mixtes et que les effets de l'environnement visibles sur l'oxygène O 1s, le titane Ti 2p et le silicium Si 2p ne sont pas liés. Cela implique que les positions des références  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  sont fixes sur le pic d'oxygène. Ainsi, la structure du film peut être décrite uniquement par le pic d'oxygène O 1s.

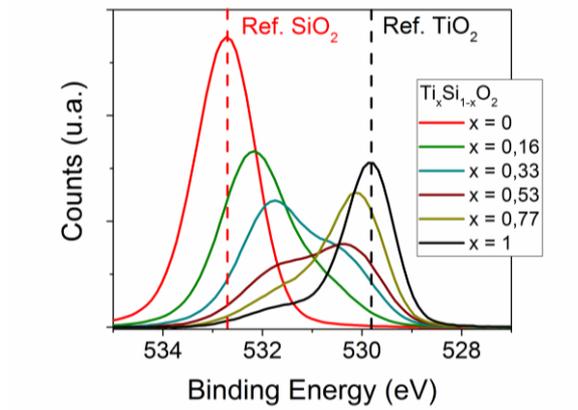


Figure III-28 Pics d'oxygène O 1s pour différentes couches  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  déposées

La Figure III-28 montre l'évolution de la forme du pic d'oxygène en fonction de la composition des films déposés. Le changement de forme révèle un déplacement de l'énergie de liaison du pic d'oxygène dans une configuration tétraédrique  $\text{SiO}_4$  vers l'énergie de liaison de l'oxygène dans une configuration octaédrique  $\text{TiO}_6$ . En fixant les positions des contributions liées aux liaisons Ti-O-Ti dans  $\text{TiO}_2$  et Si-O-Si dans  $\text{SiO}_2$ , l'ajout d'une contribution supplémentaire liée aux liaisons mixtes Ti-O-Si dont l'énergie de liaison est fixe et comprise entre 532,7 eV ( $\text{SiO}_2$ ) et 529,9 eV ( $\text{TiO}_2$ ) ne suffit pas à décrire la forme globale du pic d'oxygène O 1s notamment pour  $x=0,53$ .

La deuxième approche consiste à considérer que les effets de l'environnement visibles sur l'oxygène O 1s, le titane Ti 2p et le silicium Si 2p sont liés. Ainsi, on formule deux hypothèses sur les pics O 1s, Si 2p et Ti 2p de référence :

- Les positions relatives des références seront gardées constantes. La différence d'énergie entre le pic O 1s de référence pour O ( $O_1$ ) et le pic Si 2p de référence pour Si ( $Si_1$ ) dans un environnement tétraédrique  $\text{SiO}_4$  est constante. Il en est de même pour le pic  $O_2$  par rapport au pic  $Ti_2$ .

$$E_i(O_1) - E_i(Si_1) = C = 429,3 \text{ eV} \quad \text{III-3.6}$$

$$E_i(O_2) - E_i(Ti_2) = C' = 71,3 \text{ eV} \quad \text{III-3.7}$$

## Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

- Les rapports d'aire entre les pics  $O_1/Si_1$  et  $O_2/Ti_2$  sont constants.

$$\frac{A(O_1)}{A(Si_1)} = K = 2,03 \quad \text{III-3.8}$$

$$\frac{A(O_2)}{A(Ti_2)} = K' = 2,31 \quad \text{III-3.9}$$

Où  $K$  et  $K'$  sont deux constantes.

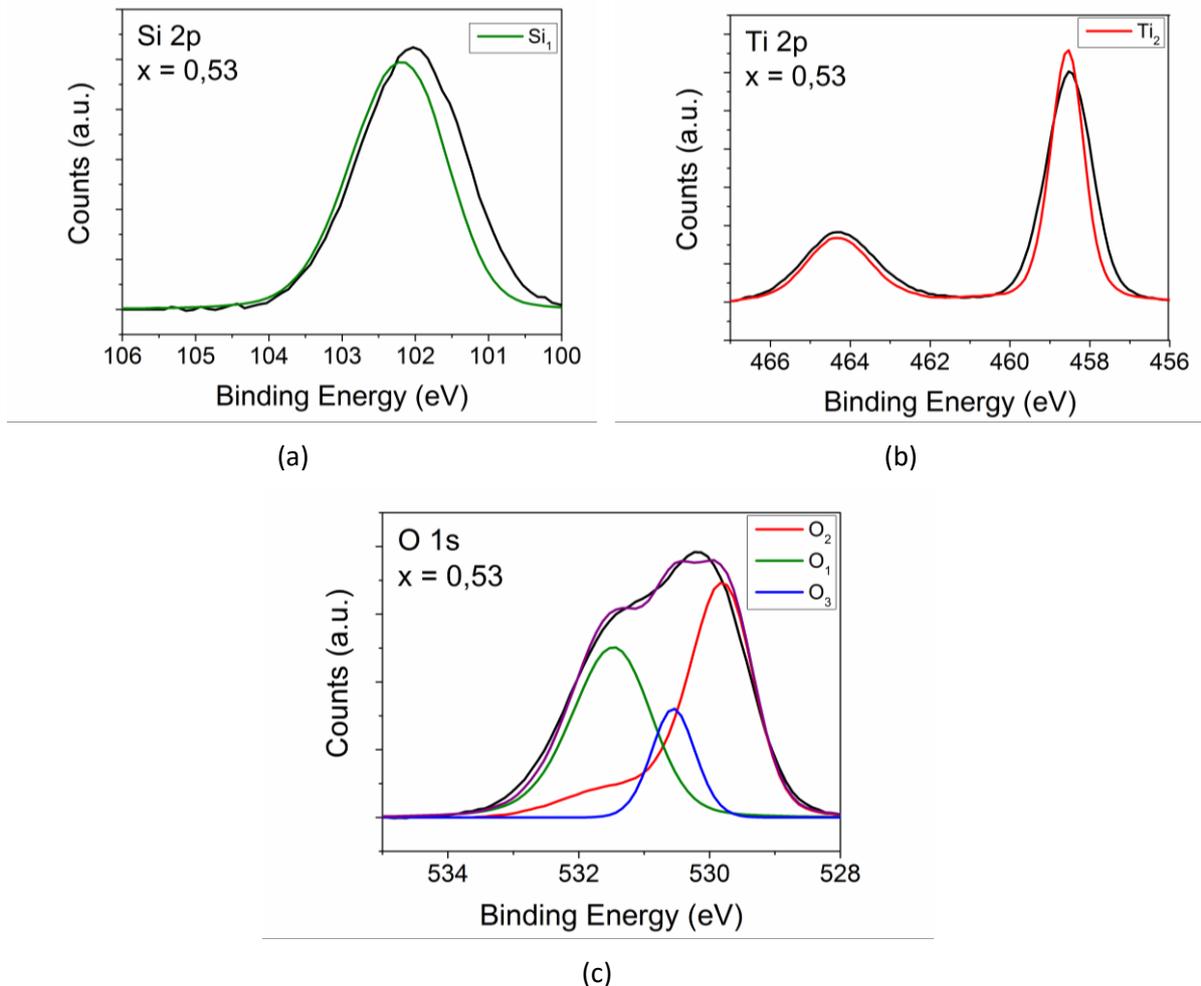
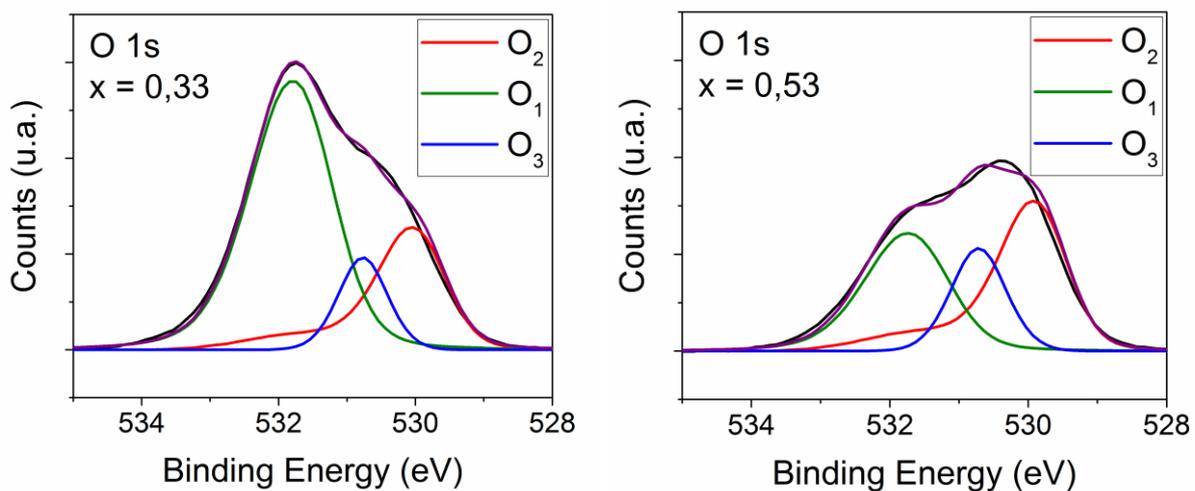


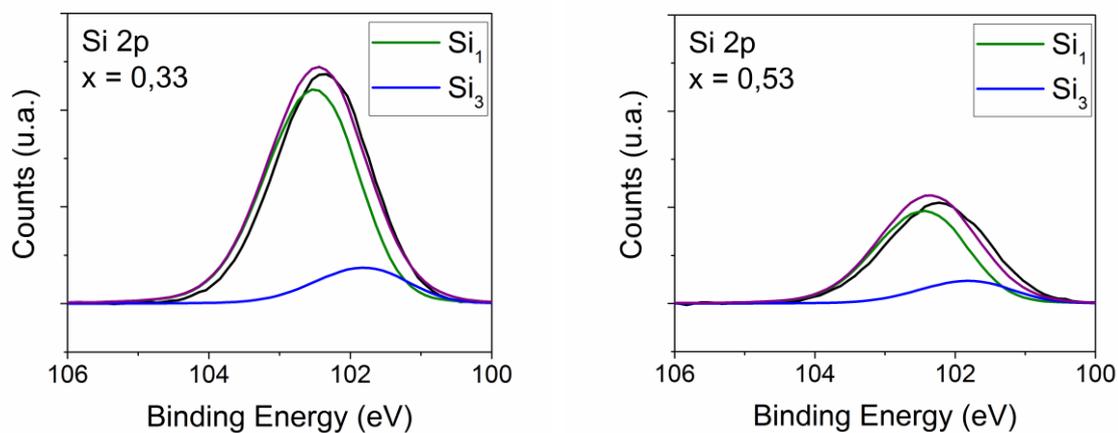
Figure III-29 Décomposition des spectres de zone autour du silicium (a), du titane (b) et de l'oxygène (c) pour  $x=0,53$

La Figure III-29 montre la décomposition des pics d'oxygène O 1s, de titane Ti 2p et de silicium Si 2p. Sur le pic caractéristique de l'oxygène O 1s, les contributions varient selon le taux de titane et rendent bien compte de la forme des pics. L'erreur d'approximation est principalement due aux pics du titane Ti 2p et du silicium Si 2p. Sur le pic de titane Ti 2p et de silicium Si 2p, on constate que, avec les contraintes que l'on s'est fixé, un seul pic sur le titane Ti 2p et sur le silicium Si 2p ne suffisent pas à décomposer la forme des pics. Il est nécessaire d'ajouter une contribution supplémentaire sur le pic de silicium Si 2p et sur le pic de titane Ti 2p.

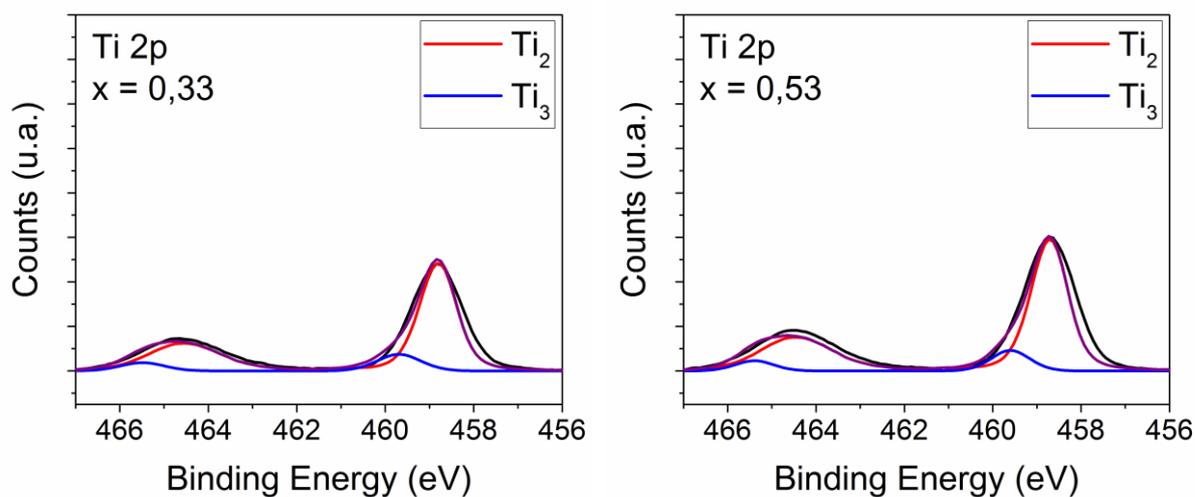
Ainsi, sur les pics de titane Ti 2p et silicium Si 2p, une contribution supplémentaire correspondant aux liaisons Ti-O-Si est ajoutée, d'où la troisième approche qui consiste donc à introduire une contribution supplémentaire sur les pics Si 2p et Ti 2p.



(a)



(b)



(c)

Figure III-30 Décomposition des spectres de zone de l'oxygène (a), du silicium (b) et du titane (c) pour deux conditions de dépôt en plasma  $O_2$ /TIPT/HMDSO (400W, 3mTorr)

## Films d'oxydes mixtes de titane et de silicium, dépôt en continu

Tableau III-13 Positions des contributions sur le pic caractéristique de l'oxygène O 1s, du titane Ti 2p et du silicium Si 2p

x	Position des pics caractéristiques (eV)						Position relative (eV)		
	O <sub>1</sub>	Si <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	Ti <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub>	Ei(O <sub>3</sub> ) - Ei(Ti <sub>3</sub> )	Ei(O <sub>3</sub> ) - Ei(Si <sub>3</sub> )
<b>0</b>	532,73	103,43	0	0	0	0	0	-	-
<b>0,1</b>	532,51	103,21	530,4	459,1	531,2	460	101,98	71,10	429,30
<b>0,16</b>	532,23	102,93	530,4	459,10	531,2	460	102,11	71,08	429,29
<b>0,23</b>	532	102,71	530,31	459,01	530,99	459,91	101,87	71,08	429,30
<b>0,33</b>	531,8	102,50	530,09	458,79	530,77	459,69	101,81	71,12	429,31
<b>0,53</b>	531,75	102,45	529,96	458,66	530,72	459,56	101,50	71,05	429,30
<b>0,59</b>	531,58	102,28	529,99	458,69	530,64	459,59	101,68	70,97	429,30
<b>0,77</b>	531,38	102,08	529,95	458,65	530,52	459,55	101,51	71,20	429,30
<b>0,82</b>	531,39	102,09	530,15	458,85	530,7	459,75	101,09	71,10	429,30
<b>1</b>	0	0	529,87	458,57	0	0	0	-	-

Tableau III-14 Aires des contributions sur le pic caractéristique de l'oxygène O 1s, du titane 2p et du silicium Si 2p

x	Aire des pics caractéristiques						Aire relative		
	O <sub>1</sub>	Si <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	Ti <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub>	A(O <sub>3</sub> ) / A(Ti <sub>3</sub> )	A(O <sub>3</sub> ) / A(Si <sub>3</sub> )
<b>0</b>	281232	138413	0	0	0	0	0	-	-
<b>0,1</b>	180082	88480	13026	5642	25276	3186	6352	7,93	3,98
<b>0,16</b>	164814	80979	25567	11074	27421	3981	10936	6,89	2,51
<b>0,23</b>	131640	64679	36906	15984	21104	2829	9479	7,46	2,23
<b>0,33</b>	115650	56823	48940	21197	22410	3543	9538	6,33	2,35
<b>0,53</b>	50059	24596	59351	25706	27387	3837	6046	7,14	4,53
<b>0,59</b>	45808	22507	77093	33390	19899	2180	7428	9,13	2,68
<b>0,77</b>	28040	13777	108120	46829	18377	1297	2843	14,17	6,46
<b>0,82</b>	19411	9537	121220	52503	14023	1233	4186	11,37	3,35
<b>1</b>	0	0	148550	63828	0	0	0	-	-

La Figure III-30 montre la décomposition des pics d'oxygène O 1s, de titane Ti 2p et de silicium Si 2p. Sur le pic caractéristique de l'oxygène O 1s, les contributions attribuées aux liaisons Ti-O-Ti et Si-O-Si ont une aire qui varie selon la valeur de x. L'aire caractéristique des liaisons Si-O-Si diminue alors

que l'aire caractéristique des liaisons Ti-O-Ti augmente en fonction de  $x$ . En ajoutant une troisième contribution liée aux liaisons Ti-O-Si, le pic O 1s est correctement décomposé. Les valeurs des positions et d'aires de chaque contribution sont reportées dans les Tableau III-13 et Tableau III-14. Selon la valeur de  $x$ , on constate une évolution de la position des différentes composantes des pics d'oxygène, de titane et de silicium. Plus on augmente la proportion de titane dans la couche, plus les pics se déplacent vers les faibles énergies de liaisons. Cependant, si l'on considère les positions relatives, on constate que la position de la contribution liées aux liaisons Ti-O-Si sur l'oxygène O 1s reste constante par rapport à la contribution sur le titane Ti 2p,  $\Delta E_B=71$  eV. Les aires relevées donnent la tendance de chaque contribution lors du changement de composition du mélange de gaz. En relatif, l'aire des contributions liées aux liaisons Ti-O-Si dans le pic caractéristique de l'atome d'oxygène O 1s pour chaque condition est constante par rapport à l'aire de la contribution sur le pic de titane et de silicium. Cette observation tend à indiquer que la stœchiométrie de cette phase mixte est unique et répond à la formulation  $Ti_{0,3}Si_{0,7}O_2$ . Au point  $x=0.53$ , la phase mixte est enrichie en titane, on obtient la stœchiométrie  $Ti_{0,4}Si_{0,6}O_2$ .

L'introduction de la contribution liée aux liaisons Ti-O-Si permet de décrire correctement les pics caractéristiques des atomes d'oxygène O 1s, de titane Ti 2p et de silicium Si 2p. Sa présence est vérifiée par l'évaluation de la position et de l'aire relative de la contribution sur l'atome d'oxygène par rapport aux contributions sur l'atome de titane et de silicium. Comme la différence de position et le rapport des aires sont pratiquement constants, on peut dire que notre hypothèse de décomposition est vérifiée. Le déplacement global des pics vers les énergies de liaison plus faibles quand  $x$  diminue serait dû à un effet. L'augmentation des potentiels interatomique due à la diminution de la valence du titane et de la diminution de la longueur des liaisons Ti-O. Cela suggère une insertion des ions  $Ti^{4+}$  dans des sites tétraédrique de type  $SiO_4$  [CHEN12].

Le modèle présenté par Larouche et al peut être appliqué aux mesures par XPS. On peut ici déterminer expérimentalement les trois types de liaisons présentes dans les couches minces, à savoir Ti-O-Ti, Si-O-Si et Ti-O-Si. L'étude comparative entre la modélisation et les mesures est alors plus précise dans ce cas. Chaque mesure a été normalisée à l'aire totale du pic d'oxygène pour chaque condition de dépôt. De cette façon, on trace le taux de liaisons de chaque type en fonction de la composition des films obtenus.

La Figure III-31 présente la totalité des informations sur l'arrangement atomique au sein de nos couches selon la composition. Les liaisons de type Ti-O-Ti et Si-O-Si semblent avoir une évolution décrivant des phases séparées de  $TiO_2$  et de  $SiO_2$ . Cependant, la présence d'un taux de liaisons de type Ti-O-Si non négligeable suggère que nous ne sommes pas en présence d'une couche n'ayant que deux phases séparés. Les valeurs mesurées pour les liaisons Ti-O-Si ne coïncident pas avec les valeurs calculées pour une phase unique d'oxyde mixte.

Les taux mesurés de liaisons Ti-O-Ti, Si-O-Si et Ti-O-Si suggèrent que l'on est en présence d'une couche contenant trois phases, une phase de type  $TiO_2$ , une phase de type  $SiO_2$  et une phase mixte. On aurait ainsi une présence marquée de domaines de type  $TiO_2$  et  $SiO_2$ , mais également des zones mixtes. Cette interprétation est cohérente avec le faible taux de liaisons mixte (Ti-O-Si) au sein de la couche. La taille de ces domaines reste encore à déterminer. La présence de zones de type  $TiO_2$  ne nous permet pas d'écarter la possibilité de présence de petites cristallites (<5nm) ou de  $TiO_2$  amorphe qui serait invisible par analyses DRX et FTIR.

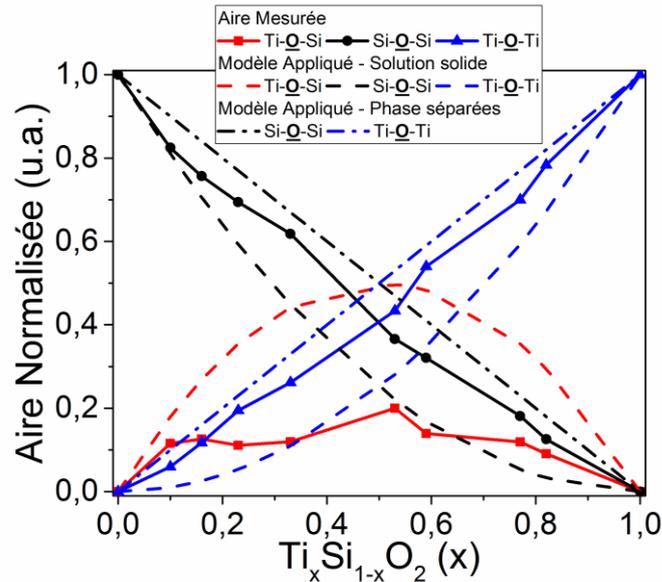


Figure III-31 Aire des pics caractéristiques des liaisons Ti-O-Si, Si-O-Si et Ti-O-Ti en fonction de x dans les couches de  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  déposées

En changeant le mélange gazeux, nous avons pu moduler le taux de titane dans la couche. Les couches sont amorphes à l'échelle de la diffraction des rayons X, excepté la couche d'oxyde de titane, et présentent une mixité partielle. Le matériau étant décrit, nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés optiques de ces couches.

### 3.4. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous présentons les propriétés optiques des films déposés en plasma  $O_2$ /TIPT/HMDSO et essayons de les relier à leurs propriétés structurales.

#### 3.4.1. Détermination de l'indice optique par ellipsométrie

Les propriétés optiques des couches minces d'oxyde ont été obtenues par analyse ellipsométrique sur la plage 1,5-5 eV. On obtient ainsi le comportement des paramètres diélectriques optiques (indice de réfraction, coefficient d'extinction et gap optique) sur la plage de longueur d'onde associée.

Les modèles présentés au chapitre II§2.2.3 ont été appliqués sur chaque couche. Le Tableau III-15 regroupe les résultats obtenus après analyse des données ellipsométriques. L'erreur calculée permet d'apprécier la validité du modèle morphologique utilisé.

La Figure III-32 reprend les valeurs d'indice et de gap optique du Tableau III-15 et présente ces paramètres diélectriques en fonction de la composition des films. L'indice optique à 633 nm évolue de façon monotone en fonction de x entre 1,46 ( $SiO_2$ ) et 2,22 ( $TiO_2$ ). Le gap optique décroît en fonction de x. Le modèle simple composé d'une couche d'oxyde et d'une couche de rugosité semble être correct pour les couches jusqu'à  $x=0,77$ . Il est ensuite nécessaire de considérer un modèle à gradient d'indice pour  $x>0,77$ .

## Chapitre III

Tableau III-15 Résultats des mesures ellipsométriques en utilisant les deux modèles morphologiques

$Ti_xSi_{1-x}O_2$ x	Epaisseur de couche (nm)	Rugosité (nm)	Indice de réfraction (n@1,96eV)	Gap Optique (eV)	$\chi^2$	
					Modèle (a)	Modèle (b)
0	410,4	0,01	$1,46 \pm 0,01$	-	2,12	-
0,1	376,4	0,04	$1,47 \pm 0,01$	$3,99 \pm 0,03$	2,50	-
0,16	351,3	0,01	$1,61 \pm 0,02$	$3,86 \pm 0,06$	7,60	-
0,23	358,5	1,8	$1,63 \pm 0,01$	$3,79 \pm 0,01$	8,48	-
0,33	242,5	2,16	$1,81 \pm 0,01$	$3,50 \pm 0,03$	4,36	-
0,53	175,5	5	$2,00 \pm 0,03$	$3,38 \pm 0,04$	7,63	-
0,59	230	4,9	$2,02 \pm 0,03$	$3,37 \pm 0,06$	7,93	-
0,77	209,4	5	$2,1 \pm 0,02$	$3,37 \pm 0,06$	4,63	-
0,82	351	7,2	$2,15 \pm 0,02$	$3,40 \pm 0,05$	76,96	11,99
1	310,1	26,3	$2,22 \pm 0,04$	$3,10 \pm 0,05$	-	18,80

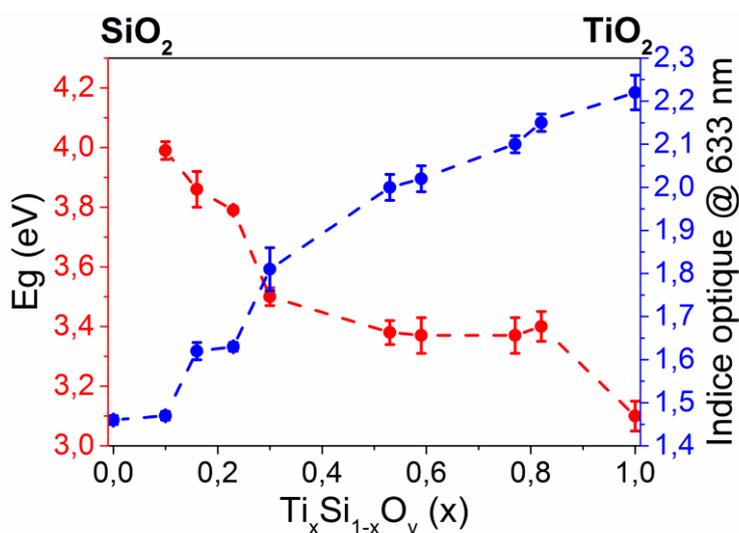


Figure III-32 Evolution de l'indice de réfraction et du gap optique en fonction de x dans les couches de  $Ti_xSi_{1-x}O_2$

La relation monotone entre l'indice optique et x montre que seule la composition des films influe sur cette propriété, alors que le gap optique est moins affecté par la composition. Son évolution serait l'effet de la structure des films. Ainsi, selon la composition du mélange gazeux du plasma, il est possible de moduler la composition des films et donc de moduler l'indice optique en fonction des besoins. L'erreur calculée pour chaque modèle utilisé montre bien l'importance d'un modèle morphologique décrivant parfaitement la couche considérée. En effet, l'utilisation d'un modèle à gradient pour les couches montrant des colonnes bien espacées sur les observations au MEB est nécessaire pour une bonne approximation des paramètres diélectriques. Ainsi, le modèle nous permet d'obtenir la courbe d'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour chaque composition.

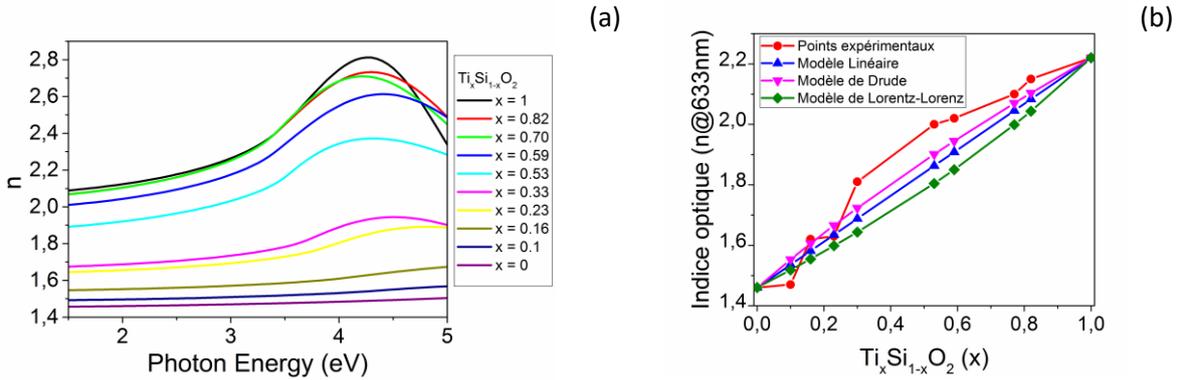


Figure III-33 Courbe d'Indice de réfraction (a) et évolution de l'indice de réfraction à 633nm (b) des couches minces d'oxyde mixte selon leurs compositions respectives. Courbes expérimentales et lois de mélange

La Figure III-33 (a) donne l'évolution de l'indice de réfraction dans la gamme d'énergie des photons utilisée par ellipsométrie. On constate une réduction de l'indice de réfraction avec la réduction du taux de titane dans la couche. L'indice de réfraction est modulé entre la courbe d'indice du SiO<sub>2</sub> au TiO<sub>2</sub>. On observe également, en allant de TiO<sub>2</sub> à SiO<sub>2</sub>, un déplacement de l'énergie correspondant à la valeur maximale de l'indice vers les hautes énergies dans la gamme mesurée. Pour tenter de décrire l'évolution de l'indice de réfraction on peut utiliser une loi des mélanges. Trois modèles sont généralement utilisés :

- Une loi de mélange linéaire :

$$n = x * n_{TiO_2} + (1 - x) * n_{SiO_2} \quad III-3.10$$

- Un modèle de Drude :

$$n^2 = x * n_{TiO_2}^2 + (1 - x) * n_{SiO_2}^2 \quad III-3.11$$

- Un modèle de Lorentz-Lorentz :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = x * \left( \frac{n_{TiO_2}^2 - 1}{n_{TiO_2}^2 + 2} \right) + (1 - x) * \left( \frac{n_{SiO_2}^2 - 1}{n_{SiO_2}^2 + 2} \right) \quad III-3.12$$

Avec  $n$  l'indice de réfraction totale de la couche mince,  
 $n_{TiO_2}$  l'indice de réfraction de l'oxyde de titane,  
 $n_{SiO_2}$  l'indice de réaction de l'oxyde de silicium.

Le modèle linéaire est généralement utilisé pour sa simplicité, mais il n'existe aucune justification physique pour sa validité. Cependant, il décrit assez bien l'évolution des indices de réfraction des oxydes mixtes dans une première approche. Les deux autres modèles sont plus complexes. Le modèle de Drude considère que les atomes constituant la couche sont polarisés par un champ électrique extérieur. Les champs dus aux atomes voisins sont considérés comme négligeables. Le modèle de Lorentz-Lorentz ne considère plus que seul le champ électrique externe influe sur les atomes constituant la couche, mais que le champ électrique des atomes voisins influe également sur ces derniers.

Les indices de réfraction du TiO<sub>2</sub> et du SiO<sub>2</sub> sont déterminés à partir des analyses des films à  $x=1$  et  $x=0$ . Ces trois modèles sont représentés sur la Figure III-33 (b) pour comparaison à la courbe expérimentale. On observe que les valeurs expérimentales d'indice sont assez bien décrites par les

trois modèles pour les faibles valeurs de  $x$ . On constate ensuite un écart important entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales.

A mesure que  $x$  augmente, les liaisons de type Ti-O-Ti augmentent au détriment des liaisons Si-O-Si, en laissant une part de liaisons mixte de type Ti-O-Si constante. L'augmentation de l'indice par rapport aux modèles serait due à la présence de ces dernières. En effet, dans les modèles, la valeur totale de l'indice de réfraction est issue d'une combinaison des indices de réfraction de deux oxydes sans prendre en compte leur possible mixité atomique.

Précédemment, il a été montré que la largeur du pic observé pour les hautes énergies est fonction de la cristallinité de la couche. Plus le pic est fin et plus la phase anatase est présente. Ici, l'élargissement observé dès l'introduction du silicium dans la couche indique une cristallinité très faible voire inexistante dans les couches d'oxydes mixtes. Le pic est visible dans la gamme mesurée jusqu'à  $x=0,2$ . On constate qu'en diminuant le taux de titane dans l'oxyde le pic de la courbe d'indice est de moins en moins prononcé. D'après les résultats sur l'arrangement atomique au sein de la couche, l'élargissement serait alors fonction de la présence de domaine de type  $TiO_4$ . Les valeurs d'indice mesurées à 633 nm peuvent être comparées aux valeurs reportées dans la littérature pour des oxydes mixtes déposés par PECVD [GRACIA06, LAROCHE04]. On trouve, à composition identique, sensiblement les mêmes valeurs d'indice et de gap optique que les valeurs publiées dans la littérature.

### 3.4.2. Mesure du gap optique par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible permet d'évaluer la transmission de la lumière à travers les couches minces d'oxyde. Pour réaliser les mesures, il a été nécessaire de faire des dépôts sur des substrats de silice fondue. Après avoir mesuré la transmission du signal à travers un substrat seul, les substrats recouverts des couches déposées sont analysés. Le signal obtenu pour le substrat seul est alors soustrait pour fournir le signal de transmission des couches minces d'oxydes.

L'avantage du substrat est que c'est un matériau à base de silicium. L'insensibilité du dépôt au type de substrat a été vérifiée pour la couche la plus critique ( $TiO_2$ ), il s'avère que la couche déposée sur le substrat de silice fondue est identique à celle déposée sur silicium.

La Figure III-34 présente les mesures de transmission obtenues à travers nos couches minces. Les interférences présentes sont dues et à l'épaisseur déposée sur le substrat. On observe un déplacement du seuil de transmission avec l'augmentation du taux de titane dans la couche.

La longueur d'onde étant inversement proportionnelle à l'énergie des photons, le déplacement vers les hautes valeurs de longueur d'onde indique que la valeur du gap diminue avec l'augmentation du taux de titane, ce qui corrobore les résultats de l'analyse ellipsométrique.

A partir de ces résultats en transmission, il est possible d'extraire le coefficient d'absorption des couches en fonction de l'énergie des photons, cela nous permet enfin de tracer le graph de  $Tauc$  défini dans le chapitre 2§3.4.2.

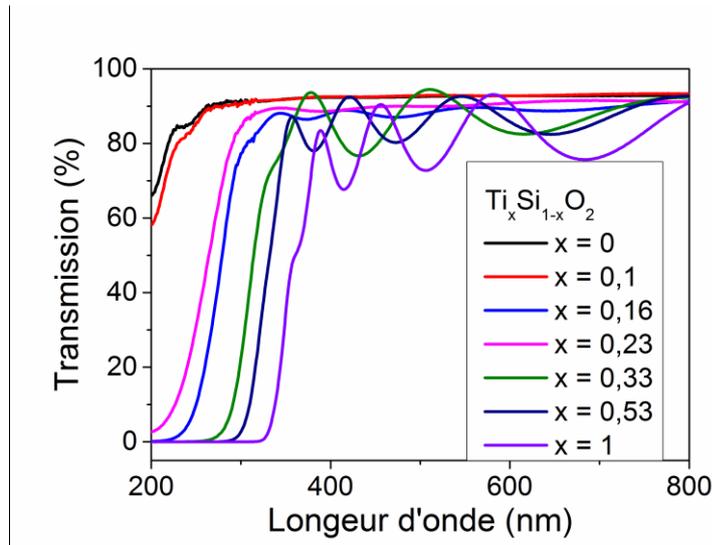


Figure III-34 Résultats de transmission à travers les différentes couches d'oxydes mixtes

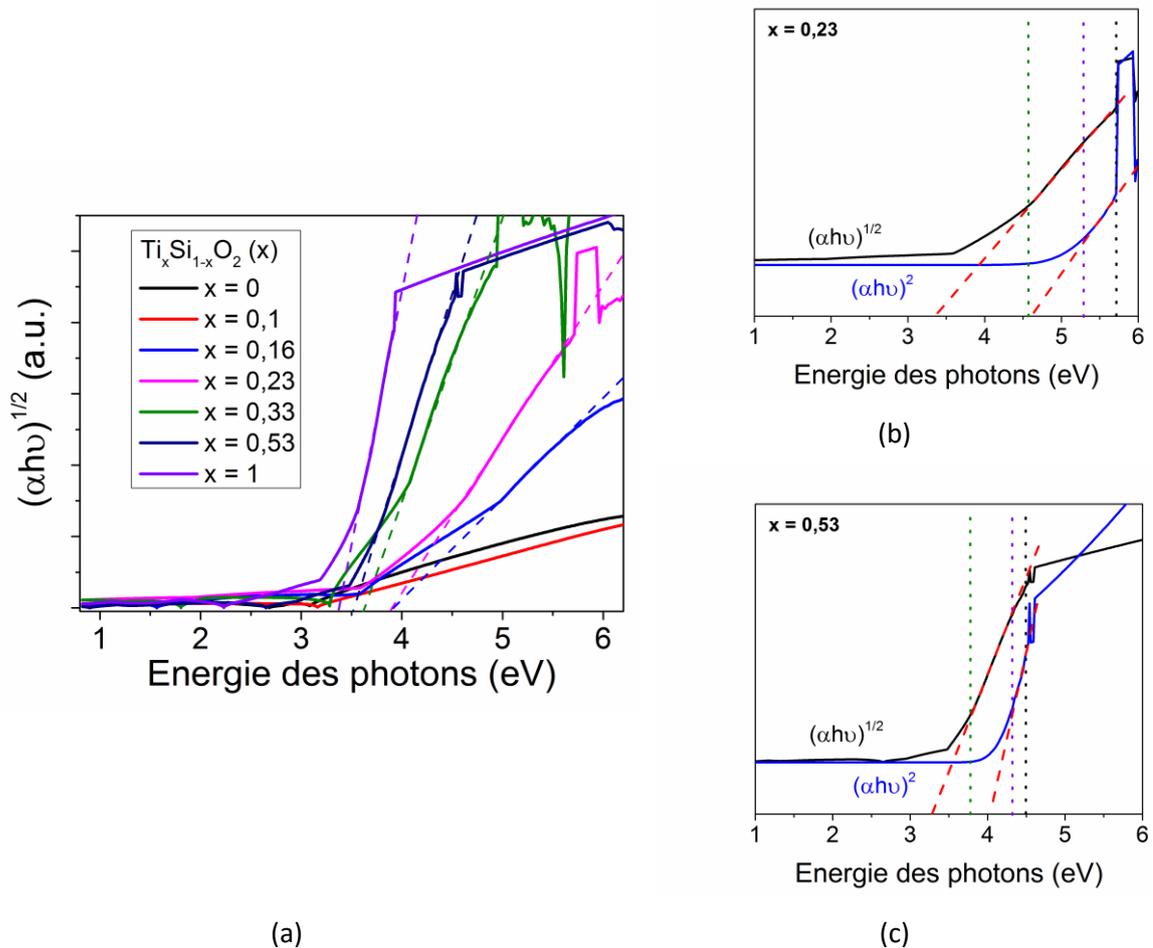


Figure III-35 Graphique de Tauc des couches d'oxydes mixtes (a) déposées en continu en plasma  $O_2$ /TIPT/HMDSO. Comparaison des plages de détermination pour un gap direct et indirect pour  $x=0,23$  (b) et  $x=0,53$  (c)

La Figure III-35 présente les graphiques de Tauc pour chaque condition de dépôt. On a tracé ici le graphique de Tauc pour une énergie de bande interdite indirecte. Nous avons en effet comparé les plages de linéarité dans les tracés correspondant à un gap direct et un gap indirect et conclu que le

gap était indirect. Nous présentons sur la Figure III-35 (b) et (c), les courbes obtenues pour  $x=0,23$  et  $x=0,53$ . Les droites tangentes à la courbe ont les expressions suivantes (cf chapitre 2) :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = B^{\frac{1}{2}}(h\nu - E_g) \text{ pour le cas indirect et } (\alpha h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g) \text{ pour le cas direct.}$$

Ces courbes montrent que la plage de linéarité est beaucoup plus grande dans le cas d'un gap indirect. Les graphiques de Tauc permettent de mesurer la valeur de l'énergie de bande interdite, qui correspond à l'intersection avec l'axe des abscisses de la droite tangente à la courbe dans l'intervalle entre la valeur médiane et la valeur maximale de l'absorption.

La Figure III-36 donne les valeurs de  $E_g$  déduites du graphique de Tauc pour un gap direct et un gap indirect, ainsi que les valeurs déterminées par ellipsométrie.

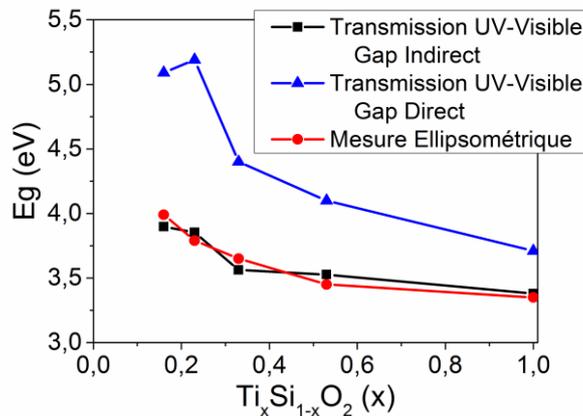


Figure III-36 Comparaison des largeurs de bandes interdites mesurées par ellipsométrie et par transmission UV-visible en fonction de  $x$  dans les couches de  $Ti_xSi_{1-x}O_2$

L'accord est quasi parfait entre les valeurs de  $E_g$  déterminées par ellipsométrie et par transmission UV-visible pour un gap indirect. En condition de gap direct, la valeur de  $E_g$  est surestimée. La valeur du gap diminue avec l'augmentation du taux de titane, de 4 eV pour  $x=0,18$  et 3,3 eV pour  $TiO_2$ .

Le  $TiO_2$  est connu pour être un semi-conducteur à grand gap indirect [ROBERTSON00]. Ainsi, la mesure de transmission UV-visible est cohérente avec la littérature pour le  $TiO_2$ . Enfin, pour les couches d'oxyde mixte, on confirme le caractère indirect du gap grâce aux mesures de transmission UV-visible et ellipsométriques.

### 3.5. Etude des bandes énergétiques

Pour les semi-conducteurs et les isolants, la connaissance du diagramme de bande permet de d'apporter un éclairage sur les mécanismes électroniques. La détermination du diagramme de bande passe par plusieurs techniques différentes donnant chacune une information menant à une partie celui-ci. Nous avons vu précédemment que le gap optique pouvait être obtenu par ellipsométrie. La détermination de l'écart de la bande de valence au niveau de Fermi peut se faire par analyse XPS. Enfin ces deux informations acquises permettent de reconstruire le diagramme de bande moyennant la détermination de la position de la bande de conduction par rapport au niveau de vide. Cette dernière donnée n'a pas pu être déterminée dans les conditions actuelles.

Une autre potentialité offerte par l'analyse XPS est la mesure des énergies de liaisons proche du niveau de Fermi. Cette mesure est faite sur un intervalle d'énergie généralement compris entre 12 et -5 eV. Le type de graphique que l'on obtient est présenté Figure III-37.

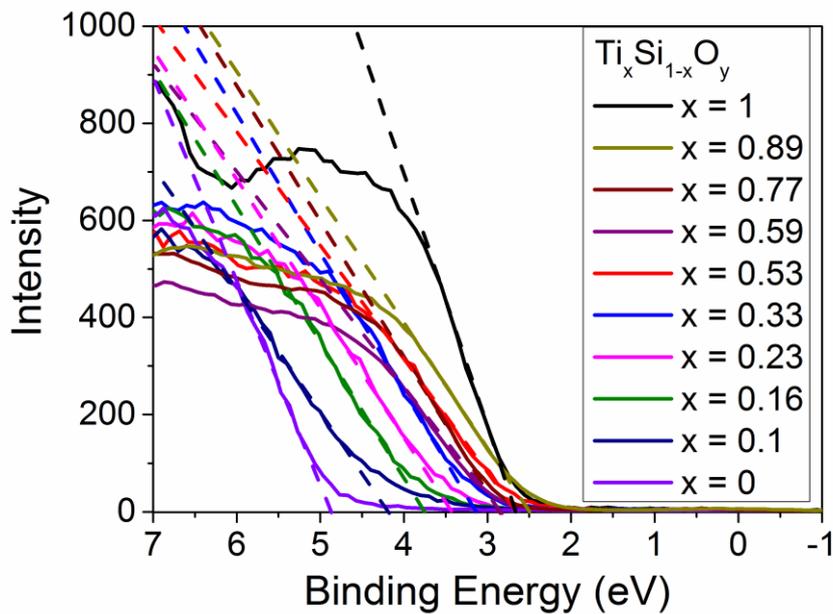


Figure III-37 Analyse XPS proche du niveau de Fermi pour les différentes couches de  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  déposées

Le zéro de l'analyse étant le niveau de Fermi, en traçant la tangente à la courbe pour les énergies de liaisons supérieures à 2 eV, il est possible de déterminer la position de la bande de valence. Celui-ci étant l'intersection entre la droite et l'axe des abscisses. En faisant cela pour chaque condition de dépôt, il est possible de tracer  $E_F - E_V$  en fonction de la composition (x).

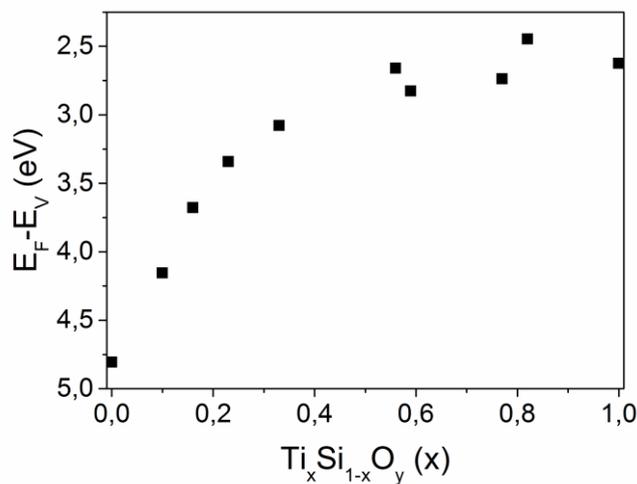


Figure III-38 Position de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi pour chaque échantillon

La Figure III-38 donne donc la position de la bande de valence dans le diagramme énergétique. On constate que sa position varie bien en fonction de la proportion de titane. La position de la bande de valence ainsi mesurée, il devrait être possible de déterminer le diagramme de bande énergétique des oxydes. En effet, on est en possession du gap optique dont la valeur est défini par :

$$E_g = E_C - E_V$$

III-3.13

## Chapitre III

Cependant, il manque une donnée essentielle au positionnement correct de ces bandes énergétiques qui est la position de la bande de conduction. Cette donnée peut être obtenue dans la littérature pour les matériaux de compositions extrêmes, à savoir le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{SiO}_2$ . Pour le  $\text{TiO}_2$ , la bande de conduction se place à -4,2 eV du niveau de vide [IM12]. Pour le  $\text{SiO}_2$ , la bande de conduction se place à -0,9 eV du niveau de vide [WILLIAMS65]. Ainsi, on obtient le diagramme de bande présenté Figure III-39.

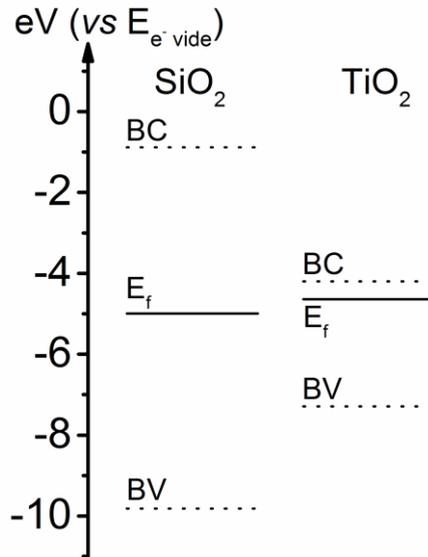


Figure III-39 Positions relatives des principaux niveaux d'énergie des films de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  déposés par PECVD sous plasma HMDSO/ $\text{O}_2$  (2 :98) et TiPT/ $\text{O}_2$  (1,5 :98,5)

Le diagramme de bande ainsi réalisé permet de déduire certains comportements de la couche mince. En effet, le diagramme de bande de l'oxyde de silicium montre qu'il est effectivement un excellent isolant du fait de la position du niveau de Fermi qui est pratiquement au milieu du gap. Dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , la position du niveau de Fermi est à quelques dixièmes eV de la bande de conduction si bien que  $\text{TiO}_2$  très mauvais isolant. Sa position révèle que le  $\text{TiO}_2$  peut être considéré comme un matériau semi-conducteur de type n [KIRNER91].

### 3.6. Bilan

La caractérisation des oxydes à base de titane et de silicium de type  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  a montré l'intérêt de l'ajout de silicium dans les couches de  $\text{TiO}_2$  afin d'en améliorer les propriétés.

Nous avons pu ainsi réaliser un panel de matériaux allant du  $\text{SiO}_2$  au  $\text{TiO}_2$  contenant entre 82 et 10 % de titane par rapport au silicium. Cette variabilité dans la composition offre une structure allant de l'amorphe et de l'homogène, au colonnaire en passant par le granulaire. Cependant dans le processus, nous avons perdu l'intérêt des cristaux d'anatase puisque le silicium fait office de retardateur de cristallisation. Bien que nous n'ayons pas de cristallite, nous avons pu mettre en évidence des domaines séparés d'oxyde de titane (Ti-O-Ti), d'oxyde de silicium (Si-O-Si) et d'oxydes mixtes.

Ainsi, ces matériaux  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  s'avèrent prometteurs du point de vue des propriétés optiques. Le changement de composition est également à l'origine de la modulation de la valeur de l'indice de réfraction à 633 nm et du gap optique. En passant du  $\text{SiO}_2$  au  $\text{TiO}_2$ , nous pouvons faire varier l'indice des couches et la valeur du gap de 1,46 et 9 eV à 2,2 et 3,2 eV respectivement. Il pourrait être

intéressant de réaliser un recuit de la couche à des températures variant de 100 à 1000 °C et d'observer les changements au sein des couches. Ce serait un moyen de pouvoir augmenter l'indice de réfraction des couches en précipitant les zones de type  $\text{TiO}_2$  [LEE14].

### 4. Conclusion

Cette étude des films d'oxydes mixtes de titane et silicium déposés en mode continu en plasma  $\text{O}_2/\text{TiPT}/\text{HMDSO}$  a mis en évidence l'apport du silicium dans la croissance de films d'oxyde mixte à base de titane et de silicium tant du point de vue structural que des propriétés optiques.

Par une étude de spectroscopie optique d'émission résolue en temps menée nous avons caractérisé les plasmas de mélange  $\text{O}_2/\text{TiPT}/\text{HMDSO}$  créés en puissance pulsée à une fréquence de 5 Hz. Nous avons déterminé les probabilités de perte des atomes d'oxygène et d'hydrogène aux parois ainsi que la densité des atomes d'oxygène. Les atomes d'oxygène sont responsables de l'oxydation des fragments organométalliques qui se collent à la surface du film en croissance. Nous avons montré que les probabilités de perte de O et H à la paroi dépendent fortement de la composition de l'oxyde déposé sur les parois. Ces probabilités de perte sont, aussi bien pour O que pour H, beaucoup plus élevées sur des parois de  $\text{TiO}_2$  que des parois de  $\text{SiO}_2$ .

La structure et la composition des films ont été étudiées de façon approfondie en mettant en œuvre différentes techniques d'analyse complémentaires : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission, spectroscopie de photoélectrons, spectroscopie Raman et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Elles ont mis en évidence la structure fortement cristallisée sous forme anatase des couches de  $\text{TiO}_2$  déposées en plasma de  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  fortement dilué à une température de l'ordre de 120°C. Il a ensuite été montré que toutes les couches minces  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  déposées par PECVD dans le cadre de cette thèse étaient amorphes et aucune cristallite de  $\text{TiO}_2$  n'a été mise en évidence par MET. Des analyses XPS et FTIR poussées ont été menées sur une série de films  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  de composition variable entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ , avec l'objectif de déterminer si les couches présentaient une seule phase de type solution solide ou bien des phases séparées d'oxyde de silicium et d'oxyde de titane. L'analyse XPS met en évidence des domaines de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et d'oxyde mixte (liaisons Ti-O-Si) au sein de la couche. L'analyse de ces couches de  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  par ellipsométrie montre de plus que l'indice optique évolue continument de 1,456 pour  $\text{SiO}_2$  à 2,3 pour  $\text{TiO}_2$ . La couche de composition  $\text{Ti}_{0,33}\text{Si}_{0,77}\text{O}_2$ , homogène et d'indice optique élevé ( $n=1,8$ ) apparaît comme une bonne candidate pour la fabrication de guides d'onde optiques.



# Chapitre IV – Etude des dépôts en puissance pulsée



## Introduction

Le chapitre III était consacré l'étude de la structure et des propriétés des films d'oxydes mixtes à base de titane et de silicium déposés en mode continu. Nous avons préparé et caractérisé des couches minces contenant différents taux de titane par rapport au silicium et évalué l'impact de ce paramètre sur les propriétés des films.

Ici nous étudions les films déposés en puissance pulsée en nous intéressant notamment à l'effet du *rapport cyclique* (défini par la suite) sur les propriétés des films. Une première partie évalue l'impact de ce paramètre sur les propriétés des couches minces de  $\text{TiO}_2$  : après un rappel des conditions de dépôt, nous nous intéressons à la structure des couches déposées (morphologie, cristallinité), en étudiant successivement la cinétique de dépôt et les propriétés physico-chimiques et optiques des films.

La seconde partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de l'effet du rapport cyclique sur la structure et sur les propriétés des films d'oxyde mixte déposés en puissance pulsée. Nous concentrons notre étude sur deux mélanges  $\text{O}_2/\text{TiPT}/\text{HMDSO}$ , 98,4:1,4:0,2 et 98:1,5:0,5, choisis pour les propriétés optiques intéressantes des films  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x=0,53$  et  $x=0,33$ ) déposés en mode continu dans ces conditions.

## 1. Etude des films de $\text{TiO}_2$ déposés en puissance pulsée

Le chapitre III a montré que les films de  $\text{TiO}_2$  déposés en plasma  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  en mode continu possèdent une structure colonnaire et présentent des cristallites de type anatase. Ces cristallites d'anatase donnent au  $\text{TiO}_2$  des propriétés photocatalytiques. En effet, il a été montré ([LOPEZ05], [ZHANG10]) que le  $\text{TiO}_2$  pouvait être utilisé pour la décontamination et la destruction d'hydrocarbures sous illumination UV. Cette propriété est d'autant plus prononcée que le taux d'anatase est élevé dans la couche mince considérée. Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  contenant de l'anatase présentent de plus un fort intérêt pour des applications électriques et optique du fait des valeurs élevées d'indice (2,2) et de permittivité ( $\sim 80$ ) de l'anatase. Il a été montré qu'il était possible d'augmenter le taux de cristaux d'anatase d'une couche mince déposée par PECVD en réalisant une étape de recuit (60 minutes à 600 °C) [MAEDA05] post-dépôt et ainsi augmenter les performances photocatalytiques de la couche. La phase rutile apparaît à la suite de recuit à haute température (typiquement à partir de 800 °C) ou par dépôt sur substrat chauffé. Le rutile possède des propriétés électriques (permittivité de 160) et optiques (indice de 2,91) plus intéressantes encore que l'anatase. Sa formation nécessite un apport d'énergie plus important que celle de l'anatase et le  $\text{TiO}_2$  sous forme rutile est généralement obtenu à haute température ou en plasma sous bombardement d'ions ou neutres énergétiques. Les conditions de dépôt de couches minces de rutile ne permettent généralement pas le dépôt sur des substrats fragiles thermiquement. Dans l'équipe, D. Li a récemment montré qu'augmenter l'énergie des ions en polarisant le porte-substrat favorise la formation de cristaux de rutile [LI13]. D. Li a aussi montré qu'augmenter l'énergie des ions qui bombardent la couche en croissance, entraîne une augmentation de la température du substrat et conduit, pour des énergies ioniques supérieures à une centaine d'eV, à la création de porosités.

Pour réduire la température du substrat lors du dépôt tout en conservant un apport d'énergie suffisant pour obtenir du  $\text{TiO}_2$  sous forme cristallisée, nous avons mis en place le dépôt PECVD en mode puissance pulsée. En pulsant la puissance RF appliquée au plasma, on découple la phase de dépôt (décharge) de la phase de « relaxation » (post-décharge) ce qui permet de réduire l'impact du bombardement ionique sur la couche. On espère ainsi conserver la structure cristalline du dépôt tout en réduisant la température de dépôt.

## Chapitre IV

Les films d'oxyde de titane sont déposés en plasma O<sub>2</sub>/TiPT 98,5:1,5. Le plasma est créé dans les conditions « standard » de pression (3 mTorr) et de débits (16 sccm d'oxygène, 0,24 sccm de TiPT). La puissance RF (400W) est appliquée à l'antenne de façon pulsée en appliquant un signal carré de fréquence  $f$  et de rapport cyclique  $DC_{puiss}$ . Le rapport cyclique est défini comme suit :

$$DC_{puiss} = \frac{T_{on}}{T} = T_{on} * f = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \quad IV-1.1$$

Avec  $T_{on}$  : le temps où le plasma est allumé (décharge),  
 $T_{off}$  : le temps où le plasma est éteint (post-décharge).

La fréquence est fixée à 1 kHz (période de 1 ms), sauf mention contraire. Nous avons fait varier le rapport cyclique de 10% à 100% (mode continu, noté CW (Continuous Wave) »). Les dépôts sont faits sans polarisation du porte substrat (potentiel flottant noté  $V_f$ ). L'énergie des ions en phase de décharge est alors de l'ordre de 15 eV.

### 1.1. Conditions de dépôt

Les conditions de dépôt en mode puissance pulsée sont regroupées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 Conditions de dépôt des films d'oxyde de titane en puissance pulsée

Conditions fixées	Si (100), 400 W, 3 mTorr, 16,4 sccm O <sub>2</sub> et 0,24 sccm TiPT – f=1 kHz					
	Rapport Cyclique (%)	100 (CW)	75	50	40	25
Température du substrat (°C)	121-127	82-77	40-43	< 40		

Comme expliqué au chapitre II, la température du substrat en cours de dépôt est mesurée par une pastille thermosensible collée sur la face arrière du substrat. Ceci permet de mettre en évidence l'effet de la réduction du temps d'exposition au plasma sur la température du substrat. Lors du dépôt de TiO<sub>2</sub>, la température du substrat décroît d'environ 120 °C en mode continu à moins de 40 °C pour des rapports cycliques inférieurs à 40%.

Dans cette partie, l'influence du rapport cyclique sur la structure et les propriétés des films de TiO<sub>2</sub> est étudiée. Tout d'abord, nous étudions la morphologie des films par MEB.

### 1.2. Analyse de la structure des films et de la vitesse de dépôt

#### 1.2.1. Morphologie

L'influence du rapport cyclique  $DC_{puiss}$  sur la morphologie a été étudiée en imageant par MEB les surfaces et les tranches (Figure IV-1) des couches minces déposées en puissance pulsée à 1kHz.

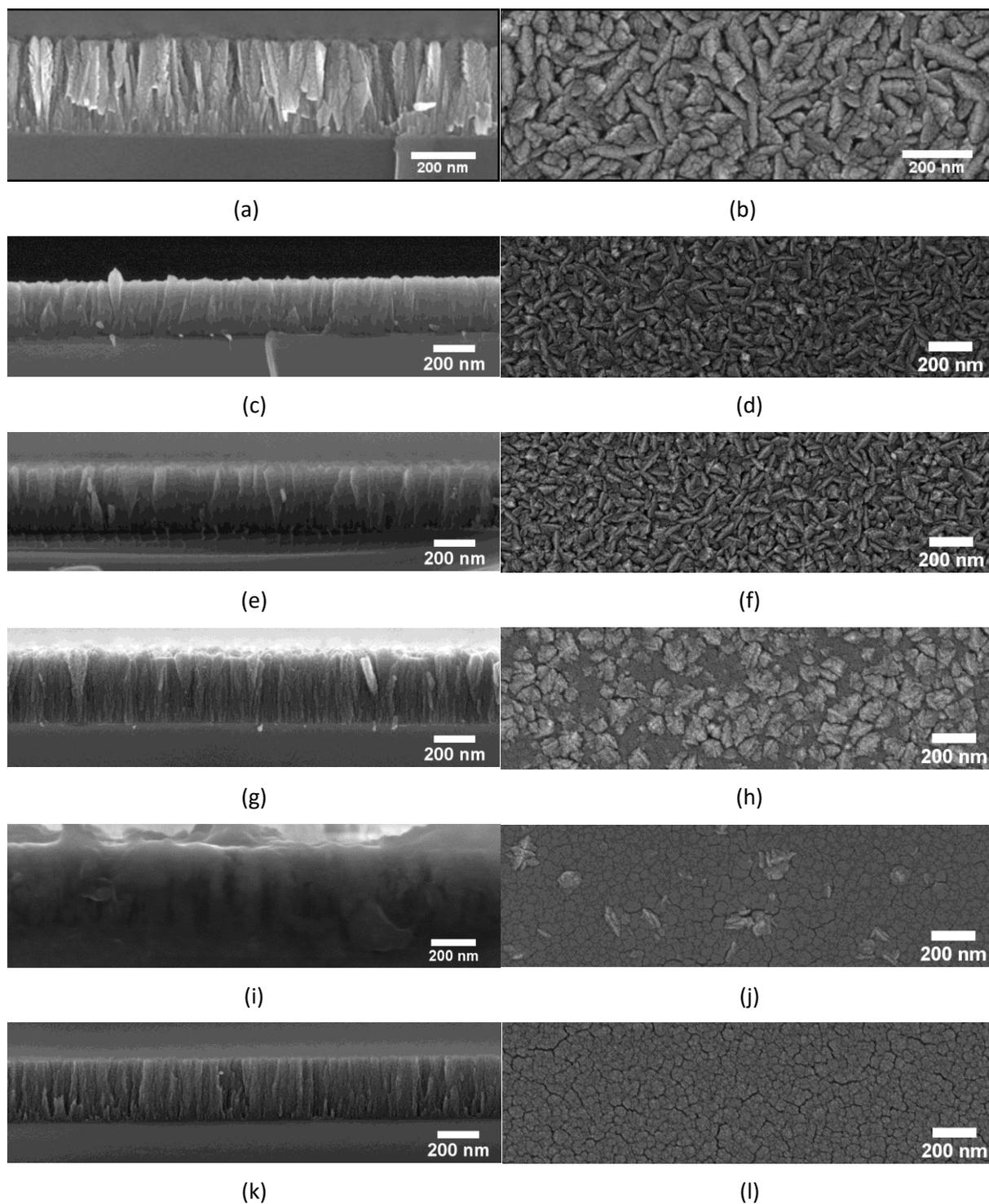


Figure IV-1 Images MEB des couches déposées en plasma  $O_2/TiPT$  (98,5:1.5) en pulsant à  $f=1kHz$  la puissance RF de 400W couplée au plasma avec des rapports cycliques de 100 % (Continu) [a, b], 75 % [c, d], 50 % [e, f], 40 % [g, h], 25 % [i, j], et 10 % [k, l]

Quelle que soit la valeur de  $DC_{puiss}$ , les images MEB des tranches montrent une croissance colonnaire, comme celle généralement observée pour les films de  $TiO_2$  synthétisés par PECVD [GRACIA06]. Cependant, les colonnes apparaissent d'autant plus serrées que le rapport cyclique est faible (Figure IV-1).

## Chapitre IV

Cette évolution se traduit également sur la morphologie de surface des échantillons. Ainsi, pour  $DC_{puiss} \geq 50\%$ , la morphologie de surface typiquement observée pour le  $TiO_2$  déposé par PECVD, c'est-à-dire une morphologie constituée de « grains de riz » apparaît similaire (taille des grains de l'ordre de la centaine de nm). La couche obtenue pour  $DC_{puiss}=40\%$  marque une transition avec la disparition des grains de riz. Pour  $DC \leq 25\%$  la surface devient « lisse » mais présente des craquelures.

Ainsi, la réduction du rapport cyclique et donc du temps de dépôt sous plasma permet une réduction globale de la largeur des colonnes, qui se resserrent également, et une diminution de la rugosité de surface des films.

### 1.2.2. Cinétique de dépôt

Nous nous intéressons à l'effet du rapport cyclique sur la vitesse de dépôt en mode puissance pulsée. On note  $R_{on}$  et  $R_{off}$  les vitesses de dépôt en décharge et en post-décharge. En phase de décharge, le dépôt se fait a priori comme en mode continu, et on note  $R_{CW}$  la vitesse de dépôt en continu.

$$R_{on}(t) = R_{CW} \quad IV-1.2$$

L'hypothèse la plus naturelle est de considérer que la vitesse de dépôt en post-décharge est nulle ( $R_{off}(t) = 0$ ) puisqu'en l'absence de plasma, les espèces énergétiques actives ne sont pas créées et le TiPT ne peut a priori pas être décomposé.

La vitesse moyenne de dépôt pour un rapport cyclique  $DC_{puiss}$  varie alors linéairement avec  $DC_{puiss}$  (Figure IV-2 a, courbe en tiret-point) selon la formule IV-1.3.

$$R(DC_{puiss}) = DC_{puiss} * R_{CW} = \frac{1}{1 + \frac{T_{off}}{T_{on}}} * R_{CW} \quad IV-1.3$$

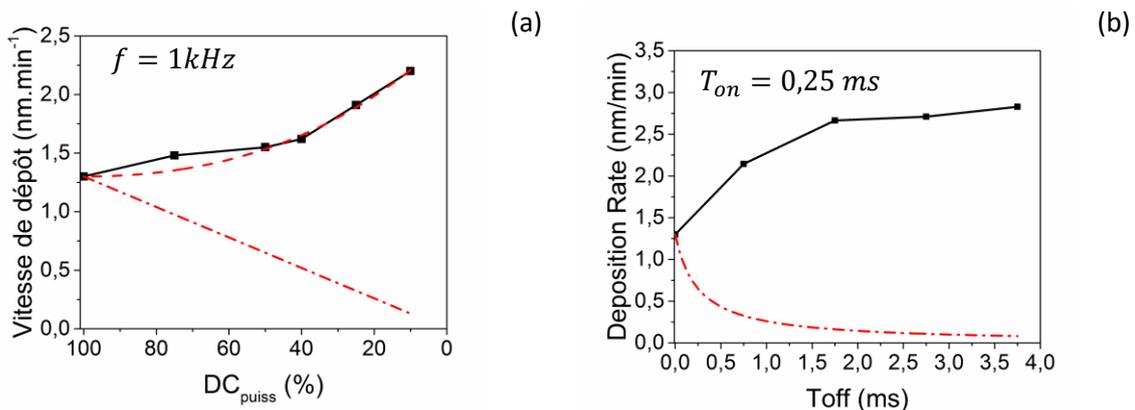


Figure IV-2 Evolution de la vitesse de dépôt mesurée (points) et calculée avec la relation IV-1.3 (tirets-points) en fonction du rapport cyclique DC appliqué à la puissance RF couplée au plasma (400W) à fréquence constante (1kHz) (a) et à  $T_{on}$  constant (i.e. fréquence variable (1-0,25 kHz)) (b) (3 mTorr, plasma TiPT/O<sub>2</sub> (98,5:1,5))

La mesure de la vitesse de dépôt  $R$  en fonction du rapport cyclique (Figure IV-2 (a)) invalide cette hypothèse : la vitesse de dépôt augmente lorsque le rapport cyclique diminue, indiquant que le dépôt s'effectue également en post-décharge. On note d'ailleurs, que ceci signifie a priori une vitesse de dépôt plus élevée en post-décharge qu'en décharge.

Afin de mieux comprendre les mécanismes responsables du dépôt en post décharge, des mesures de vitesse de dépôt ont été effectuées à fréquence variable pour un temps de décharge fixé. Le temps de décharge a été fixé à 0,25 ms et nous avons fait varier le temps de post décharge de 0 à 3,75 ms en variant la fréquence de 1 kHz à 250 Hz. Les vitesses de dépôt mesurées dans ces conditions sont tracées sur la Figure IV-2 b. On met ainsi en évidence une augmentation de la vitesse de dépôt avec le temps de post décharge, jusqu'à saturation au-delà de 2 ms.

L'augmentation globale de la vitesse de dépôt que l'on soit à fréquence fixe ou non, montre que l'hypothèse de l'absence de dépôt lors de la phase de post décharge est fautive. Si l'on souhaite rendre compte de la vitesse de dépôt mesurée, il est nécessaire de considérer une vitesse de dépôt non nulle en post-décharge. Lors de l'étude du dépôt d'oxyde de silicium en plasma pulsé dans ce même réacteur, Angélique Bousquet avait proposé une modélisation de la vitesse de dépôt en fonction des paramètres temporels [BOUSQUET05]. Cette modélisation est basée sur la décroissance du taux d'espèces actives en phase de post décharge. La décroissance du taux d'espèces actives est exponentielle dans le temps de post-décharge. Ainsi, la vitesse de dépôt considérée dans cette phase avait été estimée par l'équation suivante :

$$R_{off}(t) = R_{CW} * e^{-\frac{t-T_{on}}{\tau_{off}}} \quad IV-1.4$$

Avec  $t$  : temps écoulé depuis le début de la décharge

$\tau_{off}$  : temps caractéristique de la vitesse de dépôt lors de la post décharge

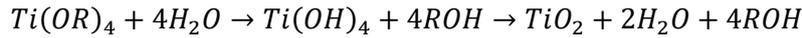
Dans le cas du dépôt de  $TiO_2$  en puissance pulsée, l'augmentation de la vitesse de dépôt observée en post-décharge ne permet pas d'utiliser ce modèle qui est adapté à une décroissance des espèces actives, et donc de la vitesse de dépôt, en phase de post-décharge.

Une deuxième hypothèse serait une augmentation de la longueur de diffusion des espèces en surface, due à l'absence de flux énergétique sur le substrat en post-décharge, qui permettrait une meilleure incorporation du titane dans la couche [AHNOOD12]. Cette augmentation de la longueur de diffusion n'est pas quantifiable. Durant la phase de post-décharge, les radicaux ont une fenêtre de temps plus grande qu'en continu pour chercher le site thermodynamiquement stable et interagir avec la surface de dépôt avant l'arrivée des prochains radicaux.

Enfin une dernière hypothèse pour expliquer l'augmentation de la vitesse de dépôt serait liée à la présence d'eau, formée en phase gazeuse pendant  $T_{on}$  : l'eau induirait pendant la post-décharge l'hydrolyse du  $TiPT$ , injecté en continu. Le temps de résidence des molécules d'eau dans la chambre (300 ms) étant beaucoup plus long que  $T_{off}$ , cette hypothèse, même si elle est difficile à démontrer, apparaît très probable. On aurait alors de l'eau retenue dans les couches qui nécessiterait un recuit thermique comme c'est le cas pour le dépôt de  $TiO_2$  par voie sol-gel. Cette dernière hypothèse pourra être vérifiée par des mesures d'absorption infrarouge.

### 1.2.3. Cristallisation des films obtenus en puissance pulsée

Les films synthétisés en mode continu présentent une structure cristalline de type anatase : les ions présents en continu favorisent le transfert d'énergie qui participe à la cristallisation du film en croissance. En puissance pulsée, le flux d'ions n'existe plus en post décharge : on peut s'attendre à une réduction du taux de cristallisation en augmentant le temps d'extinction du plasma. De plus, le probable phénomène d'hydrolyse en post-décharge peut également participer à la diminution du taux de cristaux. En effet, en présence d'eau, les molécules d'alcooxydes réagissent selon la réaction [HANAOR12] :



Avec  $R$ , un radical de type  $C_xH_y$ .

Cette réaction s'effectue à l'équilibre thermodynamique et tend à créer du  $TiO_2$  amorphe. La formation de cristaux d'anatase nécessite alors un recuit à une température supérieure à 200 °C.

Les diffractogrammes obtenus en configuration  $\theta - 2\theta$  pour les films de  $TiO_2$  déposés en puissance pulsée sont présentés Figure IV-3. Les mesures ont été réalisées sur des couches de  $TiO_2$  d'environ 300nm d'épaisseur déposées sur substrat de silicium (100).

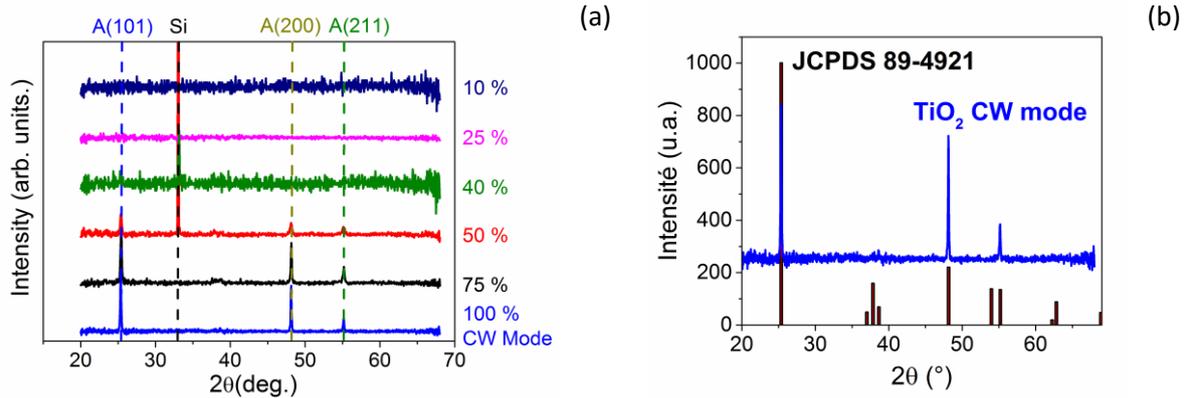


Figure IV-3 Diffractogrammes en configuration  $\theta - 2\theta$  de couches minces synthétisées en mode puissance pulsée à  $f=1kHz$  pour différentes valeurs de rapport cyclique (plasma  $TiPT/O_2$  (98,5:1,5), 3 mTorr) (a) et comparaison avec les diffractogrammes d'un film de  $TiO_2$  déposé en continu et d'une poudre d'anatase orientée aléatoirement (fiche JCPDF 89-4921)

Les diffractogrammes montrent que les films déposés pour  $DC_{puiss} \leq 40\%$  sont amorphes à l'échelle de la diffraction des rayons X.

Pour  $DC_{puiss} \geq 50\%$ , et par comparaison avec le diagramme de diffraction de la variété anatase de  $TiO_2$  reporté à la Figure IV-3 (a) (JCPDS 89-4921), il est clairement visible que les diffractogrammes des couches d'oxydes de titane présentent trois pics caractéristiques de l'anatase, situés à :

- 25,5 °, d'indexation (101)
- 48,1°, d'indexation (200)
- 55,1 °, d'indexation (211)

L'intensité de ces trois pics augmente avec le rapport cyclique. Les autres pics ne sont pas présents ce qui indique que les dépôts ne sont pas orientés aléatoirement. On retrouve trois pics caractéristiques des trois orientations visibles dans le plan de mesure du diffractomètre pour les couches minces de  $TiO_2$  déposées en pulvérisation magnétron [MIAO03].

Globalement, on constate une réduction de l'intensité diffractée lorsqu'on diminue le rapport cyclique, ce qui traduit une diminution du volume diffractant des cristaux présents dans la couche. Cela pourrait être dû à la réduction du flux ionique moyen sur la couche. L'apport d'énergie étant réduit, la température du substrat diminue avec le rapport cyclique ( $T_{sub} < 40^\circ C$  pour  $DC_{puiss} < 40\%$ , cf Tableau IV-1), ce qui n'est a priori pas favorable au processus de cristallisation. De plus, la présence de vapeur d'eau (formée dans le temps de décharge  $T_{on}$ ) dans la chambre favorise la formation de  $TiO_2$  par hydrolyse du  $TiPT$ , mécanisme qui nécessite généralement un recuit de la couche pour éliminer les groupements OH et la cristalliser. Pour compléter cette analyse structurale, les analyses FTIR et Raman sont utilisées.

Dans un premier temps, intéressons-nous aux spectres infrarouges normalisés à l'épaisseur des films obtenus pour différents rapports cycliques (Figure IV-4).

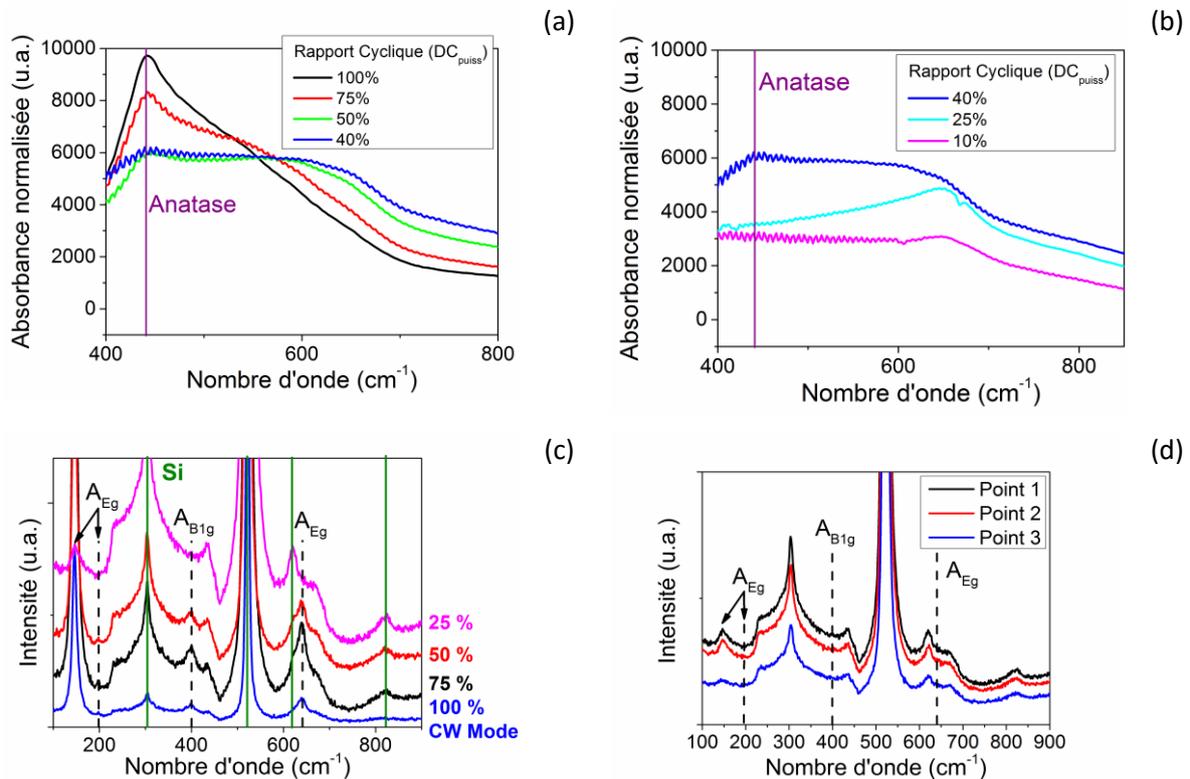


Figure IV-4 Spectroscopie vibrationnelle des films de  $\text{TiO}_2$  en plasma  $\text{TiPT}/\text{O}_2$  (98,5 : 1,5) à puissance pulsée à 1kHz : spectres d'absorption infrarouge pour  $DC_{\text{puiss}}$  de 100 % (CW) à 40 % (a) et de 40 % à 10 % (b), Spectres Raman pour  $DC_{\text{puiss}}$  de 100 % (CW) à 25 % (c) et mesure Raman multipoint pour  $DC_{\text{puiss}} = 25$  % (d)

Les films déposés pour des rapports cycliques compris entre 100% (CW) et 40%, ont des spectres d'absorption FTIR similaires. On observe un pic à  $445 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de l'anatase. Celui-ci diminue avec la diminution du rapport cyclique. En réduisant le rapport cyclique de 40 % à 10 %, le pic s'estompe et disparaît.

La Figure IV-4 (c) présente les spectres Raman des couches de  $\text{TiO}_2$  déposées pour différents rapports cycliques. Ces mesures ont été faites par l'équipe de S. BULOU de l'institut des sciences et de technologie du Luxembourg (LIST) sur un nombre limité de couches minces de  $\text{TiO}_2$ . La longueur d'onde d'excitation Raman est de 532 nm et il est possible de faire des cartographies Raman.

Le spectre de l'anatase présente cinq pics dont un doublet liés à trois modes actifs en diffusion Raman [OHSAKA78] : (i) mode  $Eg$ , à  $144, 197$  et  $639 \text{ cm}^{-1}$ , (ii) mode  $B1g$ , à  $516$  et  $399 \text{ cm}^{-1}$  (iii) mode  $A1g$ , à  $516 \text{ cm}^{-1}$ . Le mode  $Eg$  à  $144 \text{ cm}^{-1}$  est le mode le plus intense. Tous ces pics sont visibles pour les couches de  $\text{TiO}_2$  déposées en continu. On note une diminution globale de l'intensité des pics avec la réduction du rapport cyclique.

Pour le rapport cyclique de 25 %, on constate une disparition des pics caractéristiques des modes  $B1g$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $Eg$  à  $639 \text{ cm}^{-1}$ . Seul le mode  $Eg$  à  $144 \text{ cm}^{-1}$  est visible. En réalisant plusieurs points de mesure sur cette couche mince déposée pour  $DC_{\text{puiss}}=25\%$  (Figure IV-4 (b)), on constate qu'à certains endroits, cette signature liée aux cristaux d'anatase est plus faible. Le film est donc constitué de nanocristaux d'anatase dispersés dans une matrice amorphe.

## Chapitre IV

---

En s'appuyant sur la présence de cristallites d'anatase à  $DC_{puiss} = 25\%$  révélée par analyse Raman, on peut supposer que les films à  $DC_{puiss} = 50, 40$  et  $25\%$  contiennent tous des cristallites d'anatase, mais en quantité et/ou en taille vraisemblablement trop petites pour générer un pic d'absorption infrarouge détectable à  $445\text{ cm}^{-1}$  et des pics de diffraction sur le diffractogramme DRX.

Ainsi, en réduisant le flux ionique moyen sans modifier l'énergie des ions, on réduit le taux d'anatase dans la couche de  $\text{TiO}_2$  déposée. On note cependant que pour  $DC_{puiss} = 40\%$ , il est possible de déposer, à une température de substrat inférieure à  $40^\circ\text{C}$ , un film de  $\text{TiO}_2$  contenant de l'anatase.

### 1.3. Analyse physico chimique des films

Par la réduction du rapport cyclique (i.e. flux énergétique), nous avons vu que le taux d'anatase pouvait être modulé. Cependant, un temps de post-décharge plus long pourrait mener à des films plus riches en « impuretés » (carbone, groupements hydroxyles) qui sont responsables de la dégradation des performances applicatives des matériaux [ANDERSON68]. Les groupements OH peuvent en effet participer au transport de charges dans la couche, impliquant une augmentation des courants de fuite. Une augmentation de groupements à base de carbone de type  $\text{CH}_x$  est responsable d'une haute densité de charges d'interfaces et d'un taux élevé de charges fixes [VATHULYA98]. Il est donc nécessaire d'étudier la composition et les liaisons présentes dans le film afin de déterminer les taux d'impuretés carbonées et hydroxyles présents.

La quantité de carbone dans les couches d'oxyde déposées en plasma continu a été mesurée précédemment par RBS et WDS au chapitre III. L'étude a montré que les couches de  $\text{TiO}_2$  contenaient au plus  $6\%$  de carbone. Ces mesures n'ont pas été faites pour les couches de  $\text{TiO}_2$  déposées en puissance pulsée. Cependant, les spectres d'absorption infrarouge peuvent fournir une information qualitative sur la présence d'espèces carbonées dans les films.

En effet, les spectres d'absorption infrarouge sont sensibles à la présence de groupements carbonés et hydroxyles. La Figure IV-5 présente deux zones des spectres d'absorption infrarouge, l'une centrée sur l'absorption des carbonates entre  $1200$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$  et l'autre centrée sur l'absorption des groupements méthyles et hydroxyles entre  $2500$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

La présence de carbone se révèle dans les films d'oxydes par cinq pics caractéristiques des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  : trois pics dans la gamme  $1200$ - $1700\text{ cm}^{-1}$  et deux pics dans la gamme  $2600$ - $4000\text{ cm}^{-1}$  [SOCRATES01] :

- $1385\text{ cm}^{-1}$  : C-H cisaillement symétrique dans  $\text{CH}_3$
- $1480$ - $1440\text{ cm}^{-1}$  : C-H cisaillement asymétrique dans  $\text{CH}_3$
- $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  : élongation asymétrique
- $2880\text{ cm}^{-1}$  : C-H élongation symétrique dans  $\text{CH}_3$
- $2960\text{ cm}^{-1}$  : C-H élongation asymétrique dans  $\text{CH}_3$

Pour les films d'oxyde de titane déposés en mode continu, la présence de structures carbonées est très peu visible sur les spectres infrarouges. On constate une augmentation du taux de groupements carbonés pour les films déposés avec un rapport cyclique inférieur à  $50\%$ .

La présence de groupements hydroxyles dans un film d'oxyde se traduit par une bande d'absorption large entre  $2800$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$ , liée à l'élongation des liaisons O-H. On distingue généralement les groupements O-H isolés (pic d'absorption autour de  $3670\text{ cm}^{-1}$ ) et les groupements O-H associés, qui présentent un spectre d'absorption infrarouge similaire à celui de l'eau (large bande d'absorption entre  $2800$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ ).

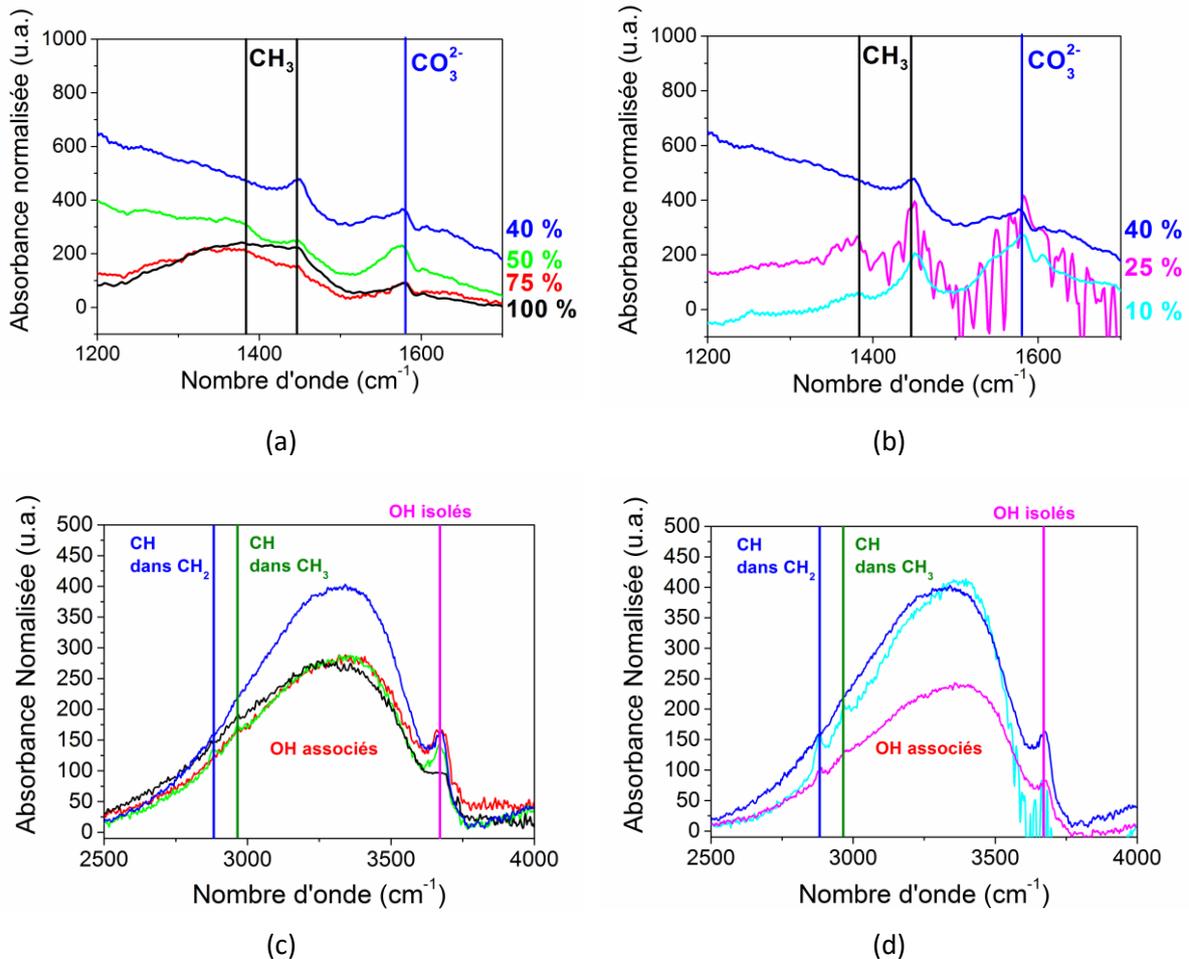


Figure IV-5 Spectres d'absorption infrarouge des films de TiO<sub>2</sub> déposés en puissance pulsée à différents rapports cycliques ( $f=1\text{kHz}$ ,  $400\text{W}$ ,  $3\text{ mTorr}$ ) : Zone carbonate pour DC<sub>puiss</sub> de 100% (CW) à 40% (a) et de 40% à 25% (b), zone hydroxyle pour DC<sub>puiss</sub> de 100% (CW) à 40% (c) et de 40% à 25% (d)

Les groupements OH sont toujours présents quel que soit le mode de dépôt du TiO<sub>2</sub> (continu ou puissance pulsée). L'intensité de la bande d'absorption des groupements OH est similaire pour les films déposés à DC=100,75 et 50%. Elle augmente lorsque l'on diminue le rapport cyclique de 50 à 25 % avant de diminuer pour le film déposé à DC=10 %.

En diminuant le rapport cyclique, on a simultanément une diminution de la température à la surface du film et réduction du bombardement ionique. Ceci rend vraisemblablement plus difficile la désorption des espèces volatiles formées par oxydation et certaines restent incorporées. Le mode puissance pulsée favorise également l'hydrolyse du TiPT, et vraisemblablement la formation de groupements OH piégés dans la couche, comme on l'observe dans le cas du dépôt de TiO<sub>2</sub> par sol-gel qui nécessite un recuit à une température supérieure à 100°C pour les éliminer.

Les films d'oxyde de titane déposés pour différentes valeurs de rapport cyclique ont été analysés par XPS. Cette étude n'a pas mis en évidence de différences significatives entre les spectres. Nous en déduisons que le mode puissance pulsée influe peu sur la composition des films de TiO<sub>2</sub> : le rapport des concentrations de O et Ti est de l'ordre de 2 quelle que soit la valeur du rapport cyclique.

## Chapitre IV

### 1.4. Etude des propriétés optiques par ellipsométrie

Nous avons vu précédemment que la composition des films changeait peu avec la diminution du rapport cyclique. De plus, dans le chapitre III, il a été mis en évidence que l'énergie de bande interdite et l'indice optique sont fonction de la structure des films. Nous avons donc étudié les propriétés optiques des couches de TiO<sub>2</sub> déposées en puissance pulsée par ellipsométrie. L'indice optique à 633 nm et le gap optique sont tracés en fonction de DC<sub>puiss</sub> sur la Figure IV-6 (a). La variation de l'indice de réfraction avec l'énergie pour chaque condition de rapport cyclique est présentée Figure IV-6 (b).

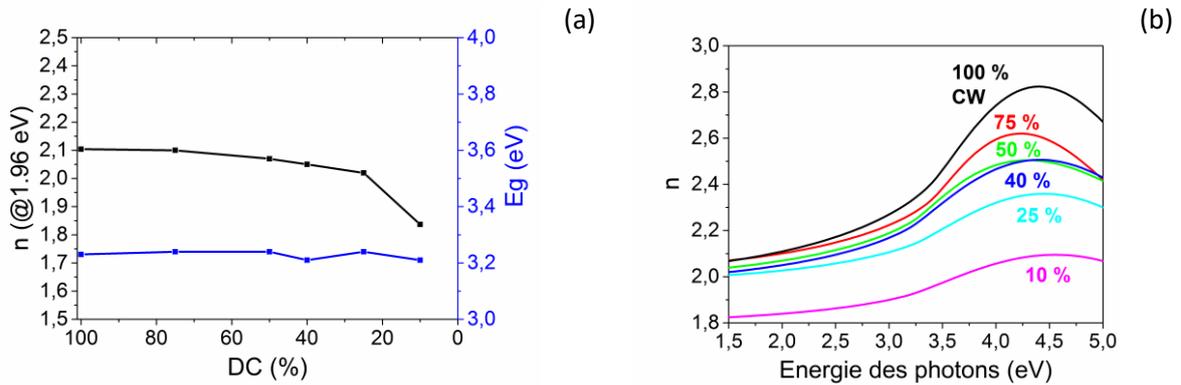


Figure IV-6 Evolution du gap optique et de l'indice de réfraction (@633 nm) (a) et de la courbe d'indice des couches de TiO<sub>2</sub> déposées en puissance pulsée (1 kHz, 400W, 3 mTorr) avec le rapport cyclique DC<sub>puiss</sub>

La valeur du gap optique ne dépend pas du rapport cyclique utilisé pour le dépôt en puissance pulsée. Par contre l'indice optique décroît de façon significative lorsque le rapport cyclique diminue, sur toute la gamme de longueurs d'onde mesurée. L'indice optique du film déposé pour DC<sub>puiss</sub> = 25% est inférieur de 20 % à celui d'une couche de TiO<sub>2</sub> déposée en continu pour des énergies de photons supérieur à 3,5 eV. De plus, on constate un élargissement du pic d'indice.

Dans le cas des couches de TiO<sub>2</sub> cristallisées, le taux et le type de cristaux régissent les performances diélectriques notamment l'indice optique [KIMO2]. La diminution de la valeur de l'indice à 633 nm entre 25 % et 10 % pourrait être due à l'amorphisation de la couche ou à l'augmentation de porosité [FUERTES12]. Plus la couche est amorphe et poreuse, plus l'indice optique diminue. Lee et al ont montré que des films de TiO<sub>2</sub> déposés à basse température (110°C et P<sub>RF</sub> = 100W) par PECVD [LEE94] présentent une structure amorphe et poreuse dont l'indice optique est voisin de celui que nous avons obtenu pour un rapport cyclique de 10 %.

Il a par ailleurs été montré que le modèle de Tauc-Lorentz est fortement relié au modèle à une seule oscillation de Wemple-DiDomenico [WEMPLE71]. Ce modèle démontre que l'indice de réfraction  $n$  en fonction de l'énergie des photons  $E$  est directement relié à l'énergie de dispersion au sein du matériau par l'équation suivante :

$$n(E)^2 - 1 = \frac{E_d * E_0}{E_0^2 - E^2} \quad \text{IV-1.5}$$

Avec  $E_d$ , l'énergie de dispersion du matériau,  
 $E_0$ , l'énergie de l'oscillateur.

Ainsi, en traçant  $\frac{1}{n(E)^2 - 1}$  en fonction de  $E^2$ , on doit trouver un domaine de linéarité sur une plage d'énergie restreinte, typiquement pour  $E < E_g$  (gap optique). Cela a été démontré pour des

couches minces de différentes formes (polycristallines, amorphes...) [CHEN05]. L'énergie de dispersion d'un matériau est fonction de sa nature mais également de sa densité massique. Ainsi, en appliquant cette loi à l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de titane déposées en puissance pulsée à différents rapports cycliques, on peut espérer avoir une idée de l'évolution du taux de porosité dans les films minces (Figure IV-7).

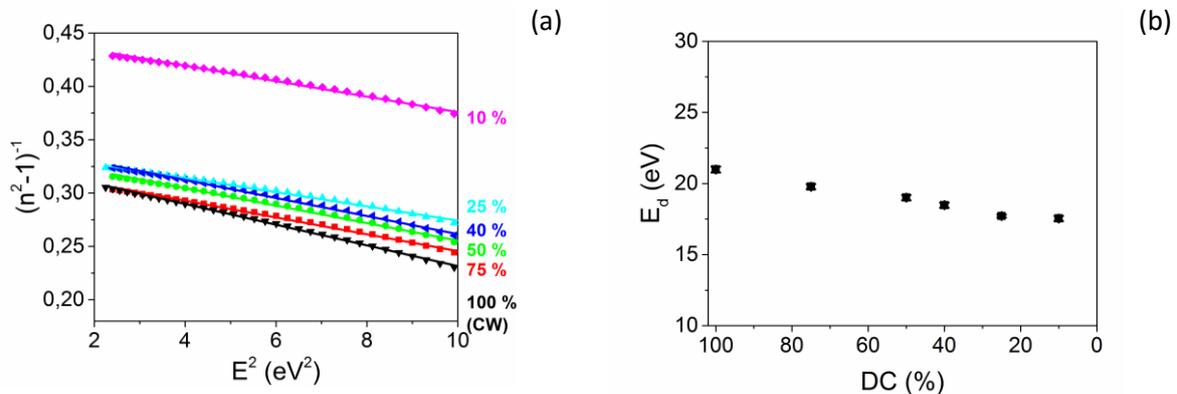


Figure IV-7 Tracé du facteur  $\frac{1}{n(E)^2 - 1}$  en fonction de  $E^2$  pour les valeurs d'énergies inférieures au gap optique (a) et évolution de l'énergie de dispersion en fonction du rapport cyclique (b).

Afin de déterminer l'énergie de dispersion des matériaux, on réalise une approximation linéaire sur les courbes Figure IV-7 (a). La courbe d'approximation a pour équation :

$$\frac{1}{n(E)^2 - 1} = A - B * E^2 \quad \text{IV-1.6}$$

Avec  $A = \frac{E_0}{E_d}$ , et  $B = \frac{1}{E_0 * E_d}$ .

On obtient alors les valeurs d'énergie de dispersion reportées Figure IV-7 (b) en fonction du rapport cyclique utilisé pour le dépôt en puissance pulsée. La tendance observée est une réduction de l'énergie de dispersion à mesure que l'on réduit le rapport cyclique.

L'énergie de dispersion étant proportionnelle à la densité massique du matériau, on constate une diminution de la densité avec le rapport cyclique montrant ainsi l'augmentation de la porosité et l'incorporation de groupements hydroxyles à l'intérieur du matériau.

## 2. Etude des dépôts d'oxyde mixte en puissance pulsée

Le dépôt d'oxydes mixtes TiSiO en puissance pulsée a été étudié en détail pour les deux conditions de dépôt qui conduisent, en mode continu, au meilleur compromis en termes de morphologie, d'indice optique et de gap optique pour les applications visées : électrique et optique. Ces conditions de plasma de mélange O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO 98,4:1,4:0,2 et 98:1,5:0,5 correspondent aux couches x=0,53 et x=0,33 déposées en continu qui ont été présentées au chapitre III. Nous les appelons série « x=0,53 » et série « x=0,33 » dans ce qui suit.

Les conditions de dépôts des films des séries « x=0,53 » et « x=0,33 » ainsi que les températures du substrat mesurées sont regroupées dans le Tableau IV-2.

Nous avons vu que le premier intérêt du dépôt en puissance pulsée par rapport au dépôt en mode continu est de réduire le flux ionique sur le substrat sans modifier l'énergie des ions et de réduire la température du substrat. Dans cette partie nous cherchons à voir s'il y a aussi un effet du rapport

## Chapitre IV

cyclique sur la morphologie, la vitesse de dépôt, la composition et les propriétés des films d'oxyde mixte.

Tableau IV-2 Conditions de dépôt des films d'oxydes mixtes déposés en puissance pulsée

Conditions fixées	Si (100), 400 W, 3 mTorr, 16 sccm O <sub>2</sub> et 0,24 sccm TiPT – f=1 kHz			
Débit HMDSO	0,03 et 0,08 sccm			
Rapport Cyclique (%)	100 (CW)	75	50	25
Température du substrat (°C)	116-110	102-104	88-82	65-60

### 2.1. Effet du rapport cyclique sur la morphologie et la vitesse de dépôt des oxydes mixtes

La Figure IV-8 présente les images MEB des tranches et surfaces des films de la série x=0,53.

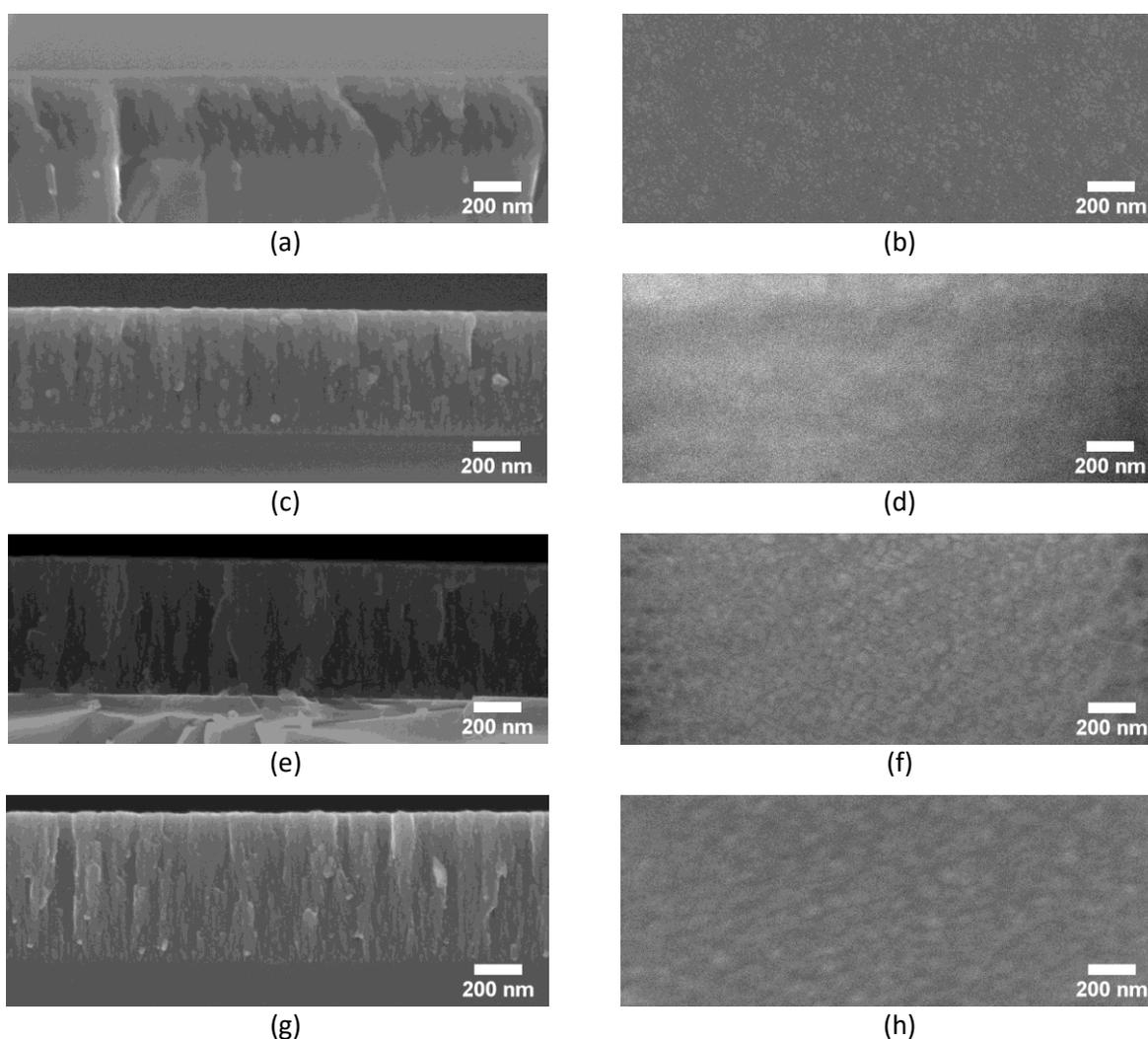


Figure IV-8 Images MEB des couches déposées en plasma O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO (98.4 :1.4 :0.2) en pulsant à f=1kHz la puissance RF de 400W couplée au plasma avec des rapports cycliques de 100 % (Continu) [a ; b], 75 % [c ; d], 50 % [e ; f], et 25 % [g ; h]-cette condition de dépôt en mode continu conduit à un film de composition Ti<sub>0,53</sub>Si<sub>0,47</sub>O<sub>2</sub> (x=0,53)

On peut observer les grains en surface. En diminuant le rapport cyclique, la croissance devient de plus en plus colonnaire. Pour  $DC_{\text{puiss}} = 75 \%$ , on observe un mélange de structures granulaire et colonnaire. Il semble que ce point soit la transition entre les deux types de croissance. Pour  $DC_{\text{puiss}} < 75 \%$ , la structure semble revenir vers la structure colonnaire observée pour les couches de  $TiO_2$  déposées en PECVD.

Le retour de la morphologie colonnaire pourrait résulter d'une incorporation plus importante des atomes de titane en réduisant le rapport cyclique. Cette hypothèse reste à valider.

La Figure IV-9 présente les images MEB de la tranche et de la surface des films de la série «  $x=0,33$  ». Pour cette série, qui correspond à des films plus riches en silicium que la série «  $x=0,53$  », la morphologie présente un aspect dense et sans colonnes quel que soit le rapport cyclique utilisé.

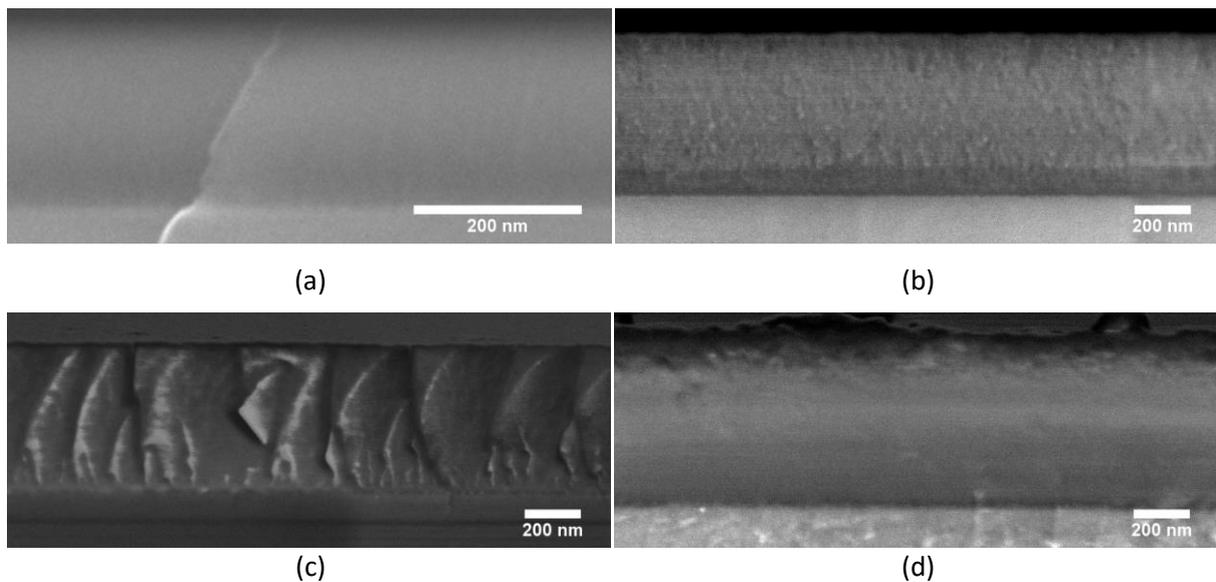


Figure IV-9 Images MEB des couches déposées en plasma  $O_2/TiPT/HMDSO$  (98 :1.5 :0.5) en pulsant à  $f=1kHz$  la puissance RF de 400W couplée au plasma avec des rapports cycliques de 100 % (Continu) [a], 75 % [b], 50 % [c], et 25 % [d]- cette condition de dépôt en mode continu conduit à un film de composition  $Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2$  ( $x=0,33$ )

La Figure IV-10 montre, pour les deux séries de films, la vitesse de dépôt mesurée et la vitesse de dépôt calculée en faisant l'hypothèse d'absence de dépôt en post-décharge en fonction du rapport cyclique. Pour la série  $x=0,53$ , on observe une croissance de la vitesse de dépôt suivie d'une stabilisation à  $3 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour les rapports cycliques supérieurs à 75 %. Pour la série  $x=0,33$ , la vitesse de dépôt diminue de 10 % entre un dépôt en mode continu et un dépôt à  $DC_{\text{puiss}} = 25\%$ , passant de  $4,1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $3,5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . On observe donc un comportement différent selon la composition du mélange gazeux injecté dans le réacteur et donc la teneur en titane de l'oxyde mixte.

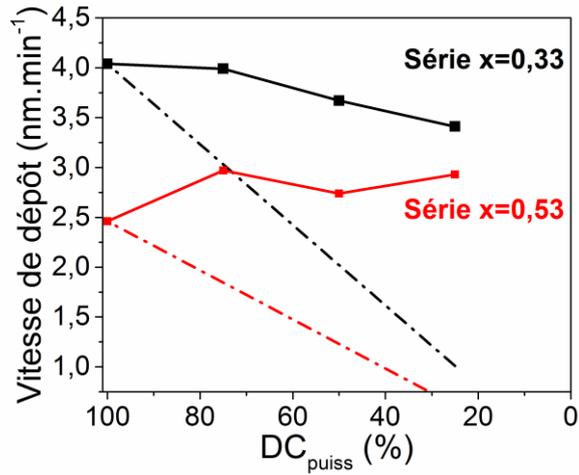


Figure IV-10 Vitesse de dépôt des couches minces d'oxydes déposées par puissance pulsée en plasma O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO (98:1,5:0,5) (Série x =0,33) et (98,4:1,4:0,2) (Série x=0,53)

Il a été montré précédemment que la vitesse de dépôt de TiO<sub>2</sub> en puissance pulsée augmentait avec la réduction du rapport cyclique, ce que nous avons attribué à l'hydrolyse du précurseur TiPT. Dans le cas du SiO<sub>2</sub>, la vitesse de dépôt diminue avec le rapport cyclique avec une évolution du type exponentielle décroissante [BOUSQUET05].

$$R = R_c + R_c \left( 1 - e^{-\frac{t-T_{on}}{\tau_{off}}} \right) \quad \text{IV-2.1}$$

Avec  $R_c$  : la somme des vitesses de dépôt du SiO<sub>2</sub> et du TiO<sub>2</sub> dans les mêmes conditions de débit,  $T_{on}$  : le temps de la décharge.

Dans le cas des oxydes mixtes, on observe deux évolutions différentes selon le mélange gazeux en présence. Il semble qu'il y ait une compétition entre les deux évolutions décrites plus haut pour les vitesses de dépôt du TiO<sub>2</sub> et du SiO<sub>2</sub> en puissance pulsée. Pour la série x=0,53, lorsque l'on diminue le rapport cyclique, la vitesse de dépôt du TiO<sub>2</sub> semble dominée par l'augmentation de vitesse de dépôt précédemment observée en dépôt de TiO<sub>2</sub>. Pour la série x=0,33, la vitesse semble gouvernée par la diminution de la vitesse de dépôt observée en dépôt de SiO<sub>2</sub>.

Afin d'évaluer l'homogénéité du dépôt, nous avons suivi la croissance du film in situ par ellipsométrie à 1,96 eV.

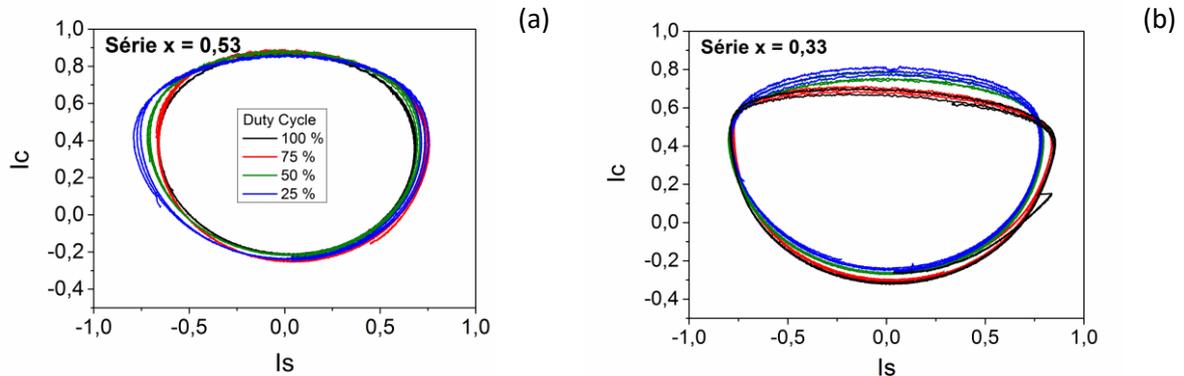


Figure IV-11 Mesures ellipsométriques (Ic vs Is) en cours de dépôt des films de la série x=0,53 (a) : plasma O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO (98,4:1,4:0,2) et x=0,33 : plasma O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO (98:1,5:0,5) en puissance pulsée pour différentes conditions de rapport cyclique (1 kHz, 400W, 3 mTorr)

## Etude des dépôts en puissance pulsée

La Figure IV-11 présente les courbes  $I_c = f(I_s)$  au cours du dépôt des couches minces d'oxyde mixte de la série « x=0,53 » (a) et « x=0,33 » (b) pour différentes valeurs de  $DC_{\text{puiss}}$ . On note tout d'abord que toutes les trajectoires  $I_c = f(I_s)$  bouclent sur elles-mêmes, ce qui signifie que tous les films sont transparents et homogènes (selon l'épaisseur). On note cependant une influence de DC sur ces courbes, ce qui signifie une évolution de leur composition. Si l'on associe cette variation de composition avec  $DC_{\text{puiss}}$  suggérée par les courbes  $I_c = f(I_s)$  au fait que les images MEB ont montré, pour x=0,53, une structure plus colonnaire pour les faibles valeurs de  $DC_{\text{puiss}}$  (50 et 25 %), ceci pourrait traduire une augmentation du taux de titane par rapport au silicium (x) dans la couche déposée en réduisant le rapport cyclique.

Afin de déterminer si l'utilisation de la puissance pulsée favorise en effet l'incorporation du titane dans la couche, les compositions des couches des séries x=0,53 et x=0,33 sont étudiées dans la partie suivante.

### 2.2. Etude physico-chimique des couches d'oxydes

Pour déterminer l'influence du rapport cyclique sur la composition des films, des analyses XPS ont été menées. Les rapports d'aires entre les pics caractéristiques des éléments composant les couches sont donnés dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 Composition des films d'oxydes mixtes des séries « x=0,53 » et « x=0,33 » déposés pour différentes conditions de rapport cyclique

	Rapport cyclique (%)	Taux de titane (%at.)	Taux de silicium (%at.)	Taux d'oxygène (%at.)	x = [Ti]/[Ti]+[Si]
<i>Plasma</i> <i>O<sub>2</sub>/TiPT/HDMSO</i> <i>(98,4:1,4:0,2)</i> <i>Série "x=0,53"</i>	<b>100</b>	15,3	10,6	54,4	0,59
	<b>75</b>	13,9	10,6	54,3	0,57
	<b>50</b>	16,1	9,4	50,4	0,63
	<b>25</b>	15,2	9,3	49	0,62
<i>Plasma</i> <i>O<sub>2</sub>/TiPT/HDMSO</i> <i>(98:1,5:0,5)</i> <i>Série "x=0,33"</i>	<b>100</b>	8,6	16,9	53,4	0,34
	<b>75</b>	8,5	17,7	54,7	0,32
	<b>50</b>	7,9	17,4	53,1	0,31
	<b>25</b>	8,6	16,1	52,1	0,35

Les rapports des taux de titane et de silicium (déterminés à partir des pic *Ti 2p* et *Si 2p*) semblent peu dépendre de  $DC_{\text{puiss}}$  et sont très proches des rapports obtenus en continu dans les mêmes conditions de plasma, soit 59 % pour la première série et 34% pour la seconde. Le taux d'oxygène déterminé à partir du pic *O 1s* reste lui aussi constant.

L'utilisation de la puissance pulsée ne semble pas modifier de façon significative la composition de la couche d'oxyde mixte déterminée par XPS. Les faibles variations obtenues en fonction du  $DC_{\text{puiss}}$  ne permettent pas de conclure quant à l'hypothèse d'enrichissement en titane pour les petites valeurs de  $DC_{\text{puiss}}$  avancée pour expliquer l'apparition de la morphologie colonnaire et les variations observées en ellipsométrie cinétique.

## Chapitre IV

Comme les mesures de composition par XPS ne mettent pas en évidence de variations importantes selon la valeur du rapport cyclique  $DC_{\text{puiss}}$ , nous avons recherché d'éventuelles variations d'environnement chimique en décomposant les spectres XPS et FTIR en suivant les procédures décrites au chapitre 3.

La Figure IV-12 présente l'évolution des pics  $O\ 1s$  pour les séries «  $x=0,53$  » et «  $x=0,33$  ». Les pics  $Ti\ 2p$  et  $Si\ 2p$  ne sont pas présentés car ils ne présentent aucun changement significatif selon la valeur de  $DC_{\text{puiss}}$ .

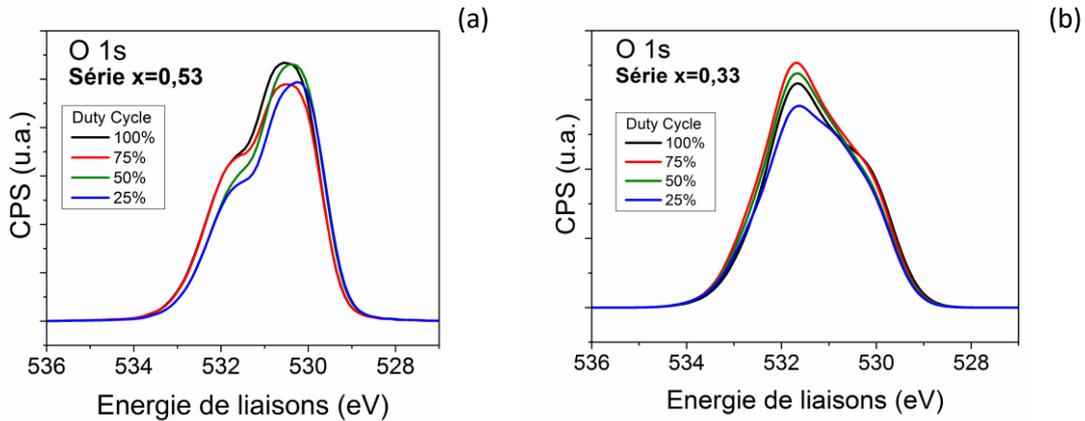


Figure IV-12 Evolution des spectres de zones XPS centrés sur le pic d'oxygène  $O\ 1s$  pour des couches minces  $TiSiO$  déposées en puissance pulsée sous plasma  $O_2/TIPT/HMDSO$  (98 :1,5 :0,5) (a) et (98,4 :1,4 :0,2) (b)

On constate, avant toute décomposition, un léger changement de forme du pic  $O\ 1s$  avec la réduction du rapport cyclique. La contribution liée aux liaisons  $Ti-O-Ti$ , située aux alentours de 529,9 eV, varie avec le rapport cyclique pour  $x=0,33$ . La contribution liée aux liaisons  $Si-O-Si$  (532,7 eV) voit son intensité varier avec le rapport cyclique pour  $x=0,53$ . La contribution liée aux liaisons  $Ti-O-Si$  ne peut être déterminée qu'après décomposition du pic  $O\ 1s$  en trois composantes. Nous aurons ainsi une idée plus précise de la variation des aires des contributions.

En décomposant les pics caractéristiques de chaque élément suivant la méthode présentée au chapitre III, il est possible d'en déduire la variation du taux de liaisons au sein de la couche en fonction du rapport cyclique. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-13 pour les séries «  $x=0,53$  » et «  $x=0,33$  ».

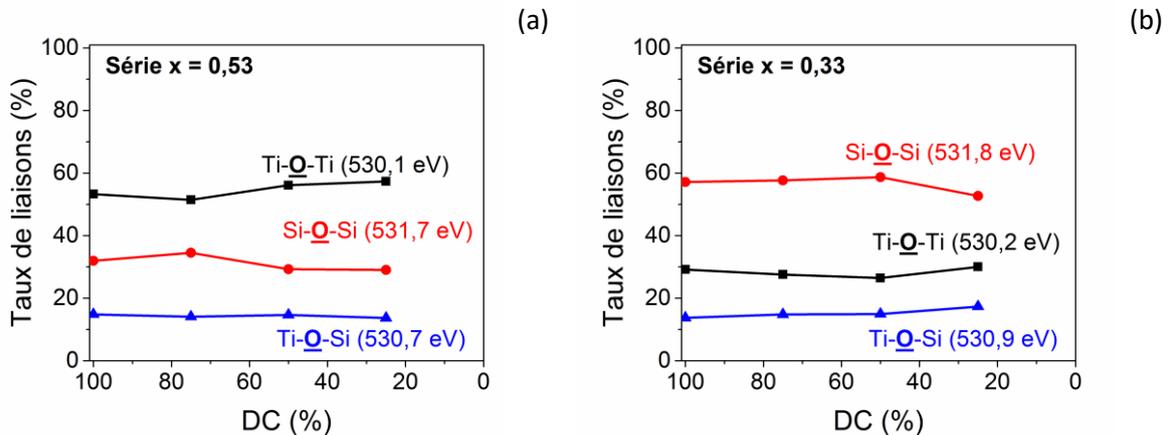


Figure IV-13 Evolution du taux de liaisons autour de l'oxygène en fonction du rapport cyclique utilisé pour le dépôt en puissance pulsée en plasma  $O_2/TIPT/HMDSO$  (98:1,5:0,5) (a) et (98,4:1,4:0,2) (b)

En réduisant le rapport cyclique, la décomposition XPS ne met pas en évidence de variation mesurable des taux de liaisons Si-O-Si, Si-O-Ti et Ti-O-Ti composant les couches d'oxydes mixtes TiSiO selon le rapport cyclique.

Nous avons également effectué des analyses de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sur ces deux séries de films.

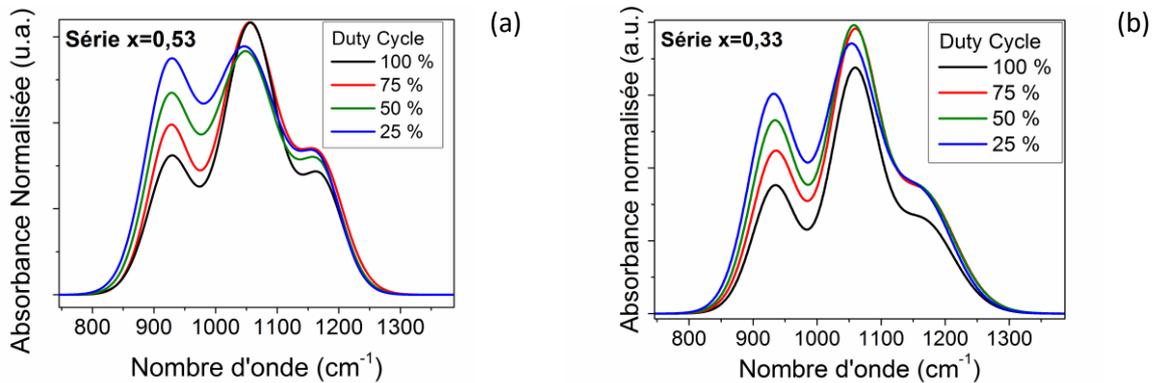


Figure IV-14 Spectres infrarouges des couches déposées en puissance pulsée (1 kHz, 400W, 3 mTorr) en plasma  $O_2$ /TIPT/HMDSO (98:1,5:0,5) (a) et (98,4:1,4:0,2) (b)

La Figure IV-14 présente les spectres infrarouges des couches minces d'oxyde mixte dont la ligne de base a été retirée, dans la gamme 800-1400  $cm^{-1}$ . Ils montrent trois pics à :

- 1200  $cm^{-1}$ , caractéristique de l'élongation antisymétrique et en opposition de phase de la liaison Si-O-Si (Asymetric Out Phase)
- 1075  $cm^{-1}$ , caractéristique de l'élongation antisymétrique et en phase de la liaison Si-O-Si (Asymetric In Phase)
- 940  $cm^{-1}$ , caractéristique de l'élongation antisymétrique de la liaison Ti-O-Si

L'aire du pic lié aux liaisons Si-O-Si semble peu dépendre du rapport cyclique. Par contre, la contribution des liaisons Ti-O-Si semble être d'autant plus importante que le rapport cyclique est petit.

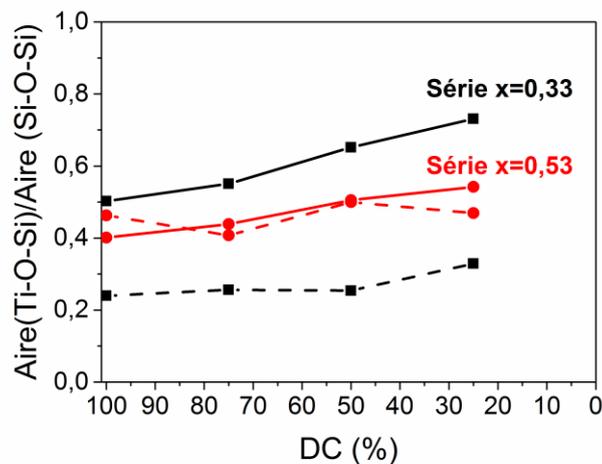


Figure IV-15 Evolution du rapport des aires des pics caractéristiques des liaisons Ti-O-Si et Si-O-Si : Comparaison entre les résultats FTIR (trait plein) et XPS (trait pointillé ---)

## Chapitre IV

La Figure IV-14 donne les rapports des aires des pics caractéristiques des liaisons Ti-O-Si et Si-O-Si déterminés à partir des analyses XPS et FTIR. Les rapports d'aires déterminés à partir des spectres infrarouge montrent une augmentation des liaisons Si-O-Ti par rapport aux liaisons Si-O-Si qui n'est pas aussi clairement mise en évidence par les rapports d'aires déterminés à partir des décompositions des pics XPS.

Il est à ce stade difficile d'attribuer les évolutions de structure granulaire vers colonnaire observées par MEB dans la série  $x=0,53$  à des changements de composition.

### 2.3. Etude des propriétés optiques et énergétique

Nous avons vu que la composition et l'arrangement au sein des couches pouvait être responsable de la modification des propriétés diélectriques du matériau. Nous allons étudier ici les propriétés optiques des couches d'oxydes mixtes déposées dans les deux conditions de dilution de précurseur.

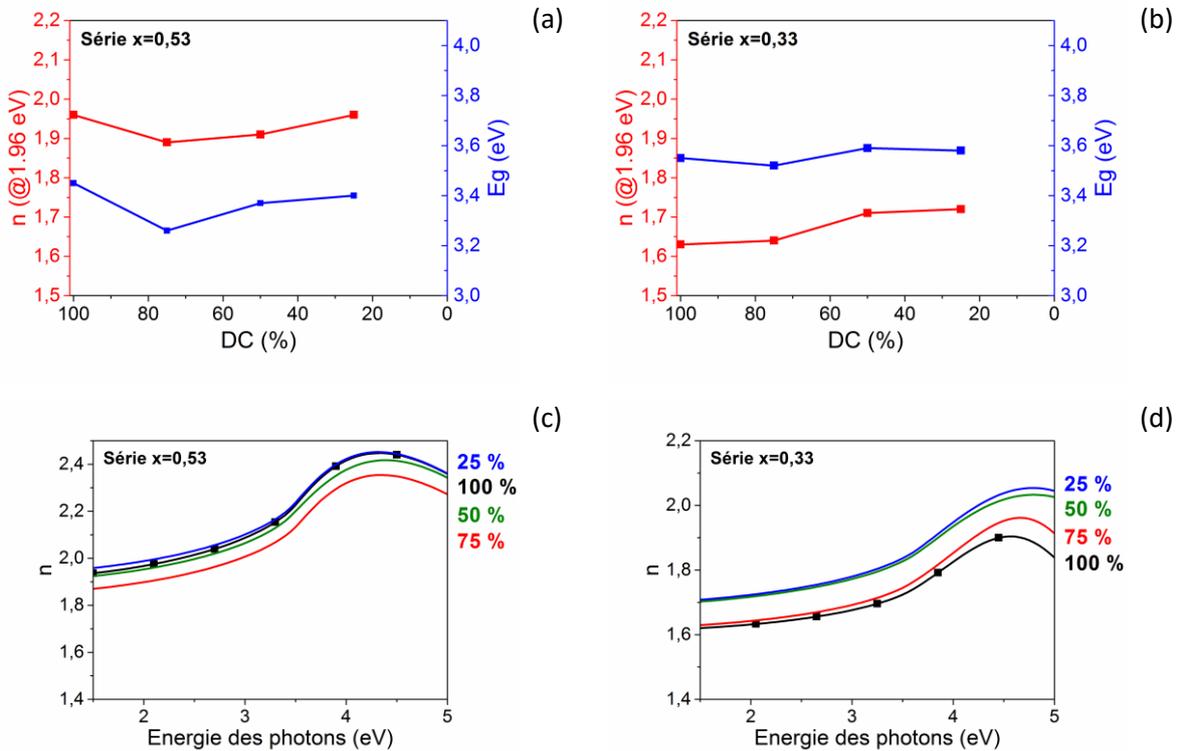


Figure IV-16 Evolution des paramètres diélectriques des couches d'oxyde mixtes déposées en puissance pulsée sous plasma  $O_2$ /TiPT/HMDSO (98.4 :1.4 :0.2) [a ;c] et (98 :1.5 :0.5) [b ;d] (1 kHz, 400W, 3 mTorr)

La Figure IV-16 (a) et (b) présente l'évolution de l'indice à 633 nm (1.96 eV) pour les deux séries étudiées ici en puissance pulsée. Pour la série  $x=0,53$ , on observe des variations assez faibles de l'indice de réfraction sans pouvoir dégager de variation interprétable en fonction du rapport cyclique. Pour la série  $x=0,33$ , on observe une augmentation régulière et significative de l'indice de réfraction avec la diminution du rapport cyclique. On n'observe pas de variation forte du gap optique avec le rapport cyclique.

L'augmentation d'indice observée sur la série  $x=0,33$  sur toute la gamme d'énergie des photons, pourrait être attribuée à une densification des couches. Ce résultat reste à ce stade difficile à interpréter, d'autant plus qu'il a été montré ci-dessus que dans le cas du dépôt de  $TiO_2$  on avait une

diminution de la densité en augmentant le rapport cyclique, et qu'un résultat similaire avait été obtenu par A. Bousquet dans le cas du dépôt de films de SiO<sub>2</sub> en plasmas pulsés.

Afin d'avoir une idée sur la densité, on utilise à nouveau le modèle de Wemple-DiDomenico en lien avec la densité massique des matériaux. La Figure IV-17 montre le tracé de la courbe  $\frac{1}{n(E)^2-1}$  en fonction de  $E^2$ .

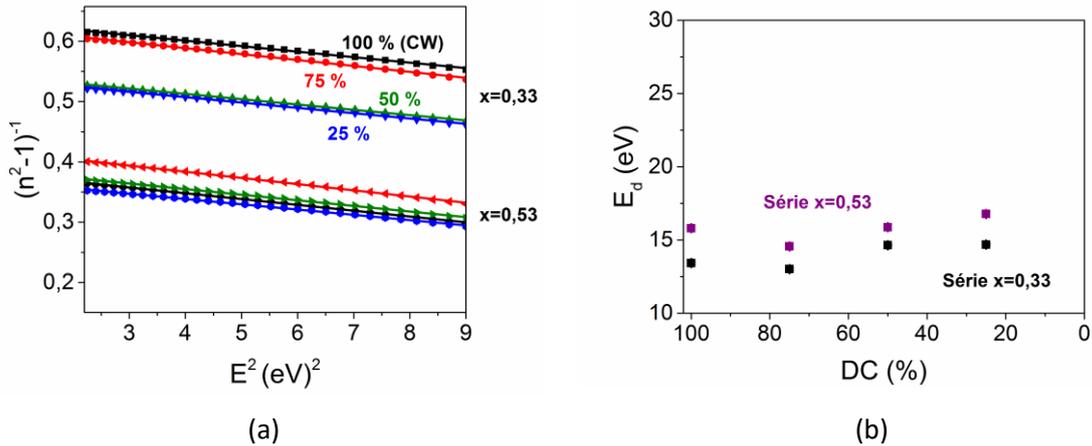


Figure IV-17 Tracé du facteur  $\frac{1}{n(E)^2-1}$  en fonction de  $E^2$  pour les valeurs d'énergies inférieures au gap optique (a) et évolution de l'énergie de dispersion en fonction du rapport cyclique pour les deux séries ( $x=0,53$  et  $x=0,33$ ) (b)

On retrouve la tendance observée sur les courbes d'indice (Figure IV-16) avec une très légère augmentation de la densité massique du matériau en diminuant le rapport cyclique.

L'analyse ellipsométrique a montré que le gap reste inchangé avec la réduction du rapport cyclique et du changement du mode de dépôt. Ainsi, la position du niveau intrinsèque par rapport au niveau de Fermi reste à la même distance. En évaluant la position de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi à l'aide des spectres XPS, on peut déterminer si le diagramme de bande des matériaux déposés diffère selon le rapport cyclique utilisé.

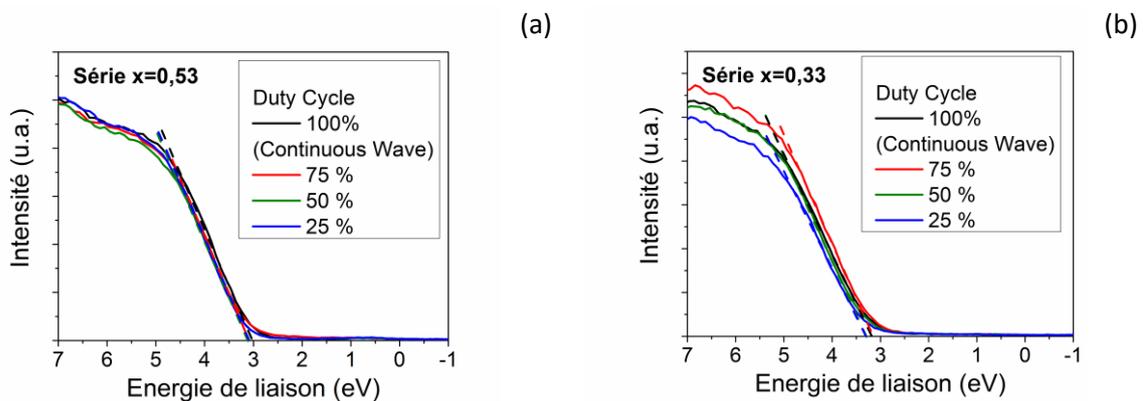


Figure IV-18 Mesure de la position de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi pour les oxydes déposées en puissance pulsée sous plasma O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO (98,4 :1,4 :0,2) (a) et (98 :1,5 :0,5) (b) (1 kHz, 400W, 3 mTorr)

La Figure IV-18 ne montre aucun changement dans la position du niveau de Fermi par rapport à la bande de valence. L'utilisation du plasma en puissance pulsée influe peu sur le diagramme

énergétique des couches d'oxydes mixtes. Sans l'information sur la position du niveau de conduction par rapport au niveau de vide, la détermination totale du diagramme de bande n'est pas possible.

### 3. Conclusion

Cette étude des films déposés en mode puissance pulsée en plasma  $O_2$ /TiPT (99.5 :0.5) et  $O_2$ /TiPT/HMDO ((98,4:1,4:0,2) ( $x=0,53$ ) et (98:1,5:0,5) ( $x=0,33$ )) a tout d'abord montré que déposer en mode puissance pulsée permettait de réduire la température de dépôt de façon conséquente : des températures de substrat inférieures à 60°C peuvent facilement être obtenues.

En plasma de  $O_2$ /TiPT, le premier résultat est l'obtention de couches contenant une forte quantité d'anatase pour des températures de substrat de 40°C (correspondant à un rapport cyclique de 40%). D'un point de vue applicatif, notamment pour la photocatalyse et le dépôt sur substrats souples, la possibilité d'obtenir la phase anatase à des températures de dépôt d'une cinquantaine de degrés est très prometteuse. Globalement, on note une augmentation de la porosité et de la quantité de groupements hydroxyles et carbonés incorporés dans la couche de  $TiO_2$ . Il semble donc, que l'apport énergétique n'est alors plus suffisant pour déposer un matériau dense et cristallisé. Un second résultat extrêmement surprenant est l'augmentation de la vitesse de dépôt lors de la réduction du rapport cyclique (i.e. du temps de décharge par rapport au temps de post-décharge) qui passe de 1,3  $nm.min^{-1}$  en continu à 2,3  $nm.min^{-1}$  pour un rapport cyclique de 10 %. Nous attribuons cet effet à l'hydrolyse du TiPT en post-décharge par les molécules d'eau créées pendant le temps de décharge et qui ne sont pas perdues en post-décharge (temps de résidence  $\gg$  période de pulsation de la puissance). Il ressort de cette étude que la structure des films de  $TiO_2$  déposés en mode puissance pulsée en plasma  $O_2$ /TiPT peut être contrôlée par le choix des paramètres de pulse.

En plasma de  $O_2$ /TiPT/HMDSO, déposer en mode puissance pulsée ne semble pas permettre de varier de façon importante la composition et les propriétés optiques des films. Les deux effets observables de la puissance pulsée sont la réduction de la température de dépôt (jusqu'à 40°C) et la confirmation du fait que l'augmentation de la vitesse de dépôt observée en post-décharge lors du dépôt de  $TiO_2$  était bien liée au précurseur TiPT. Cet effet est en effet d'autant plus fort que la proportion de TiPT dans le mélange gazeux est importante.

**Chapitre V – Caractérisation  
des films synthétisés en  
injection pulsée**



## Introduction

Dans le but d'avoir un contrôle plus poussé de la morphologie, voire même d'avoir la possibilité de texturer le dépôt à l'échelle nanométrique, nous avons mis en place un mode de dépôt par injection intermittente (ou pulsée). Le principe est de venir alternativement injecter un précurseur, selon le type de couche souhaitée, pendant un temps donné. A la suite de ce dépôt de l'ordre du nanomètre, il est possible de changer de type de couche ou de traiter la couche avant de recommencer le dépôt. Ce procédé se rapproche de l'ALD mais sans l'étape de purge, nécessaire dans cette technique de dépôt.

De précédentes études [L113] ont montré que la couche de  $\text{TiO}_2$  se structure en couche dense dans les premiers instants de sa croissance. A la suite de cette couche dense, la croissance devient colonnaire. Le mode de dépôt par couche intermittente, n'étant finalement que la succession de dépôts de très courte durée, devrait permettre de favoriser la croissance de la couche dense et d'en augmenter l'épaisseur.

De plus, ce mode de dépôt devrait également contribuer à augmenter la densité des couches. En effet, en coupant l'injection de TiPT, le plasma d' $\text{O}_2$  restant devrait permettre la restructuration des couches, et la gravure des groupements OH et carbonés. Certes, nous avons vu par mesure RBS que le taux de carbone ne dépasse pas la dizaine de pourcent, mais il serait peut-être possible de réduire ce taux.

La première partie de ce chapitre explore l'utilisation de l'injection pulsée pour le dépôt d'oxyde de titane. L'étude s'intéresse plus particulièrement à l'effet de la période d'injection, à rapport cyclique constant de 50 %, sur la morphologie, la cinétique de dépôt, la composition et les propriétés optiques des films des couches de  $\text{TiO}_2$ . La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la possibilité de nanostructuration des couches offertes par le mode d'injection pulsée, via l'étude de films nanostructurés à base d'oxyde de titane et d'oxyde mixte. Après avoir présenté la manière dont les films sont réalisés, la morphologie des matériaux est étudiée par analyses MEB et MET. Ensuite, la composition « moyenne » et la structure des couches sont explorées par analyses XPS et FTIR. Enfin, les propriétés optiques de ces films sont présentées.

## 1. Etude des dépôts de $\text{TiO}_2$ effectués en injection pulsée

Pour le dépôt d'oxyde de titane en injection pulsée le débit de  $\text{O}_2$  et la puissance RF sont respectivement fixés à 16 sccm et 400 W. L'injection du précurseur de titane dans la chambre de diffusion est contrôlée temporellement par l'ouverture de la vanne interne du débitmètre (cf chapitre 2 §1.2.2). La consigne de débit de TiPT est fixée à 0,24 sccm. On modifie le temps d'ouverture et de fermeture de la vanne en gardant un rapport cyclique constant égal à 50%. Une période de dépôt se décompose donc en deux phases de même durée :

- *phase d'injection* : le TiPT est introduit dans la chambre, il y a dépôt de  $\text{TiO}_2$  en plasma  $\text{O}_2/\text{TiPT}$
- *phase de post-injection* : la couche mince est exposée à un plasma d' $\text{O}_2$ .

### 1.1. Conditions de dépôt

Les conditions de dépôt sont regroupées dans le Tableau V-1.

## Chapitre V

Tableau V-1 Conditions de dépôt des films d'oxydes de titane en injection pulsée

<b>Substrat</b>	Si (100)			
<b>Puissance injectée à la source ICP (W)</b>	400			
<b>Pression de travail (Pa [mTorr])</b>	0,4 [3]			
<b>Débit d'O<sub>2</sub> (sccm)</b>	16,4			
<b>Débit de TiPT (sccm)</b>	0,24			
<b>Température du substrat (°C)</b>	< 120			
<b>Temps d'ouverture/fermeture de la vanne d'injection (s)</b>	40	80	200	400
<b>Fréquence d'injection (mHz)</b>	12,5	6,25	2,5	1,25

Le système permettant de pulser l'injection des précurseurs a été décrit au chapitre 2. L'arrêt de l'injection se fait par la fermeture de la vanne interne au débitmètre. Cependant l'arrivée du précurseur au débitmètre n'est pas stoppée ; la pression en amont du débitmètre remonte provoquant un débit plus important à la réouverture de la vanne. Le débit réel est alors décrit par la courbe présentée Figure V-1.

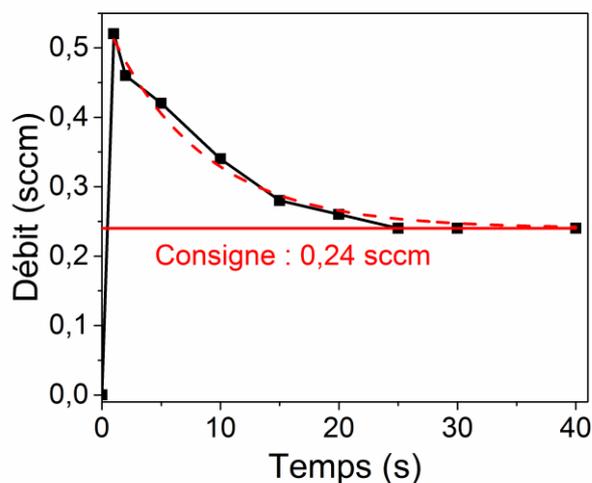


Figure V-1 Débit réel lors de l'ouverture de la vanne interne au débitmètre avec une consigne de 0,24 sccm

On constate un débit deux fois supérieur à la consigne à l'ouverture. Il est suivi par une décroissance exponentielle vers la valeur de débit de consigne. Cette valeur est atteinte après environ 25s à partir de l'ouverture de la vanne. En moyenne, on obtient un débit de 0,30 sccm pour une période de 40s et de 0,27 sccm pour une période de 80s, ce qui représente un dépassement de 25% pour une période de 40s.

## Caractérisation des films synthétisés en injection pulsée

### 1.2. Analyse du plasma par OES – Suivi de raies

Dans le but de comprendre le comportement du plasma lors du dépôt par injection intermittente, nous avons suivi temporellement les différentes raies atomiques ou systèmes moléculaires d'émission observables lors d'un dépôt d'oxyde de titane en plasma  $O_2$ /TiPT soit les émissions de  $CO_2^+$  et  $CO$ ,  $OH$ , les raies des atomes d'hydrogène ( $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ) et d'oxygène. Le Tableau V-2 rappelle les positions des différentes raies et systèmes d'émission.

Tableau V-2 Positions des raies mesurées

<b>Raie d'émission</b>	<b>Longueur d'onde de mesure (nm)</b>	
$CO_2^+$	288,8	290,1
$CO$	297,3	
$H_\alpha$	656,2	
$H_\beta$	486,5	
$H_\gamma$	434,4	
$OH$	309,5	
$O$	777,3	844,5

Les raies étant éloignées les unes des autres, elles sont mesurées successivement en fixant le monochromateur sur une longueur d'onde caractéristique d'une raie d'émission d'une espèce radiative du plasma. Chaque espèce est mesurée pendant trois périodes d'injection. Concrètement, on se place à une longueur d'onde d'émission d'une espèce, on mesure trois périodes et on passe à l'espèce suivante. Quelle que soit la durée observée entre le début du dépôt et le début de la mesure, les mesures sont reproductibles. En effet, la période de dépôt est tellement grande que l'on peut supposer que le système a le temps de revenir à une position d'équilibre à chaque changement de condition.

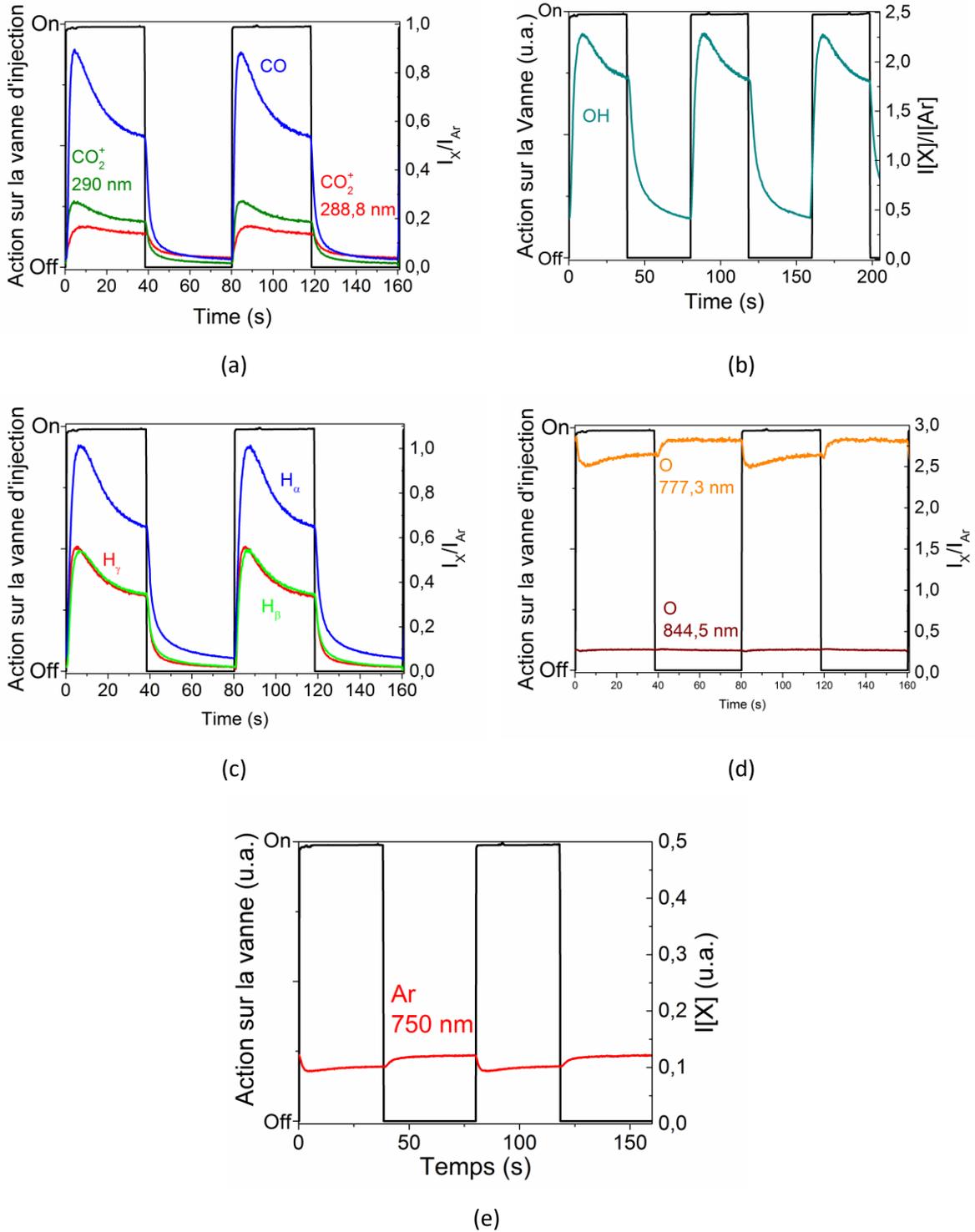


Figure V-2 Suivi des raies d'émission caractéristiques de (CO, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>) (a), OH (b), H (c), O (d) et Ar (e) sur deux périodes

L'intensité des raies d'oxygène (Figure V-2 (d)) ne varie que légèrement lors de l'ouverture de la vanne d'injection du TiPT. Nous avons vu au chapitre 3 que le coefficient de perte aux parois des atomes d'oxygène varie peu entre le plasma d'O<sub>2</sub> et le plasma O<sub>2</sub>/TiPT en parois de TiO<sub>2</sub>. La densité des atomes d'oxygène dans leur état fondamental est donc sensiblement égale. Ainsi, les faibles variations des intensités des raies d'oxygène à 844 nm et d'argon à 750 nm indiquent que l'introduction des précurseurs influe peu sur la température et la densité électronique du plasma.

L'influence du TiPT est plus marquée sur les autres raies : celles-ci ne sont en effet pas présentes dans un plasma d'oxygène, sauf s'il y a d'importantes traces d'eau dans la chambre (faible vide), ce qui n'est pas notre cas.

La présence des molécules de  $CO$  et  $CO_2$  est le fruit de réactions d'oxydation en surface et/ou en volume des parties organiques du TiPT et de ses fragments par les atomes d'oxygène du plasma. Leur concentration, et donc l'intensité des raies émises par ces deux molécules, augmente fortement à l'ouverture de la vanne pour disparaître rapidement à sa fermeture (Figure V-2 (a)). On observe un pic après l'ouverture suivi d'une décroissance vers une valeur correspondant à celle observée en plasma  $O_2$ /TiPT continu avec un débit consigne à 0,24 sccm. La décroissance observée à l'arrêt de l'injection correspond au temps de pompage du TiPT présent dans le réacteur au moment où on coupe l'injection.

Les atomes d'hydrogène (Figure V-2 (c)), produits par les différentes réactions de fragmentation de la molécule de TiPT en plasma d'oxygène, suivent une évolution semblable à  $CO$  et  $CO_2$  : ils ne sont présents qu'en phase d'injection et sont totalement consommés en phase de post injection, pour la formation d'eau. L'eau par contre est plus difficile à évacuer de la chambre, ainsi, on observe des temps de disparition de l'émission des radicaux  $OH$  (Figure V-2b) plus longs que 40s. Les radicaux  $OH$  sont, dans le cas présenté ci-dessus, toujours présents malgré la fermeture de la vanne d'injection. Des périodes plus longues devraient permettre d'évacuer la totalité de l'eau créée en phase d'injection. La densité de radicaux  $OH$  serait alors quasiment nulle en phase de post injection ; Seuls ceux issus de la gravure de la couche par le plasma d'oxygène resteraient présents, permettant de quantifier ce phénomène.

Enfin, du fait de la diminution de la présence des espèces  $CO_2$ , les ions  $CO_2^+$ , qui sont le produit de leur ionisation, disparaissent immédiatement à la fermeture de la vanne bien que le plasma d' $O_2$  soit toujours présent.

### 1.3. Analyse de la structure des films et de la vitesse de dépôt

#### 1.3.1. Morphologie

L'influence du temps d'injection dans la chambre de diffusion sur la morphologie a été évaluée en observant par MEB les surfaces et les tranches (Figure V-3) des couches minces de  $TiO_2$  déposées en injection intermittente à différentes périodes.

En modifiant le temps d'injection des précurseurs dans la chambre de diffusion, on n'observe aucune différence flagrante de la morphologie des films. En surface, les couches semblent équivalentes et présentent la morphologie en grain de riz typique du  $TiO_2$  déposé par PECVD. La rugosité surfacique, évaluée par ellipsométrie est cependant plus importante pour les dépôts effectués en injection pulsée. Elle est d'autant plus importante que la période d'injection est petite.

Les tranches des échantillons laissent apparaître la croissance colonnaire typiquement observée pour les couches de  $TiO_2$  déposées en PECVD sous flux continu au potentiel flottant, quelle que soit la période d'injection du TiPT. On note cependant une légère évolution avec la période et l'obtention de colonnes mieux définies et plus verticales pour des périodes les plus courtes.

L'utilisation de l'injection pulsée pour les dépôts de  $TiO_2$  permet d'avoir des structures plus organisées pour les dépôts à période courte. Pour les dépôts à période longue, on retrouve un dépôt proche du continu avec des colonnes plus « aléatoires ».

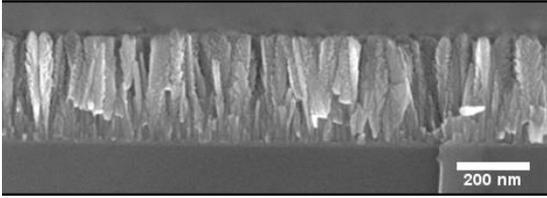
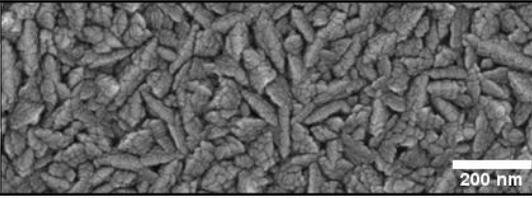
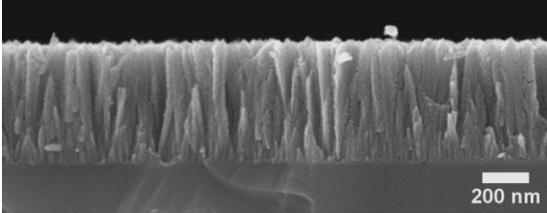
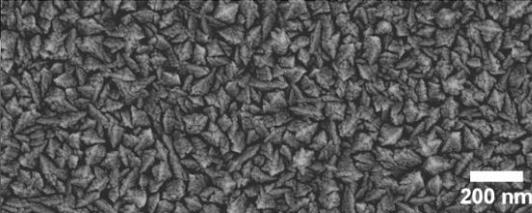
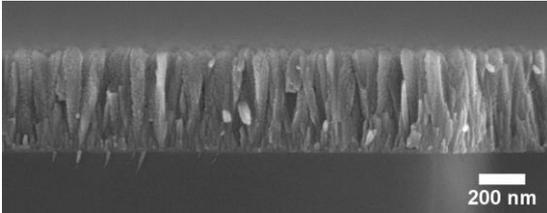
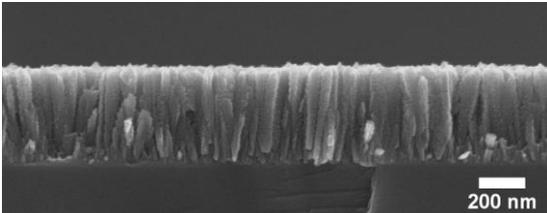
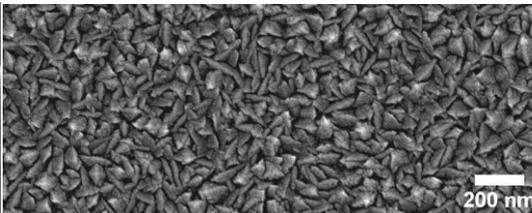
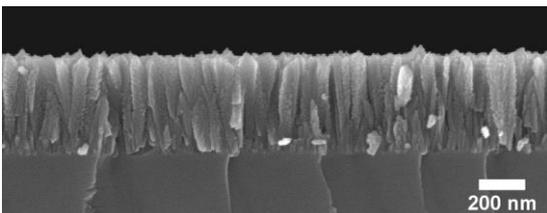
Tranche	Surface	Rugosité (nm)
 (a)	 (b)	19,0
<b>Continu</b>		
 (c)	 (d)	29,3
<b>T = 80s</b>		
 (e)	 (f)	26,6
<b>T = 160s</b>		
 (g)	 (h)	26,4
<b>T = 400s</b>		
 (i)	 (j)	23,6
<b>T = 800s</b>		

Figure V-3 Morphologie des couches déposées en plasma  $O_2/TiPT$  (98,5 :1,5) en continu [a,b] et par injection intermittente du TiPT dans la chambre de diffusion avec des périodes d'injection de 80s [c, d], 160s [e, f], 400s [g, h], et 800s [i, j]

### 1.3.2. Cinétique de dépôt

Nous étudions ici l'influence de la période sur la vitesse de dépôt en injection pulsée en plasma  $O_2/TiPT$ . On rappelle que, dans ce chapitre, une période est constituée de deux phases : une phase d'injection de TiPT, et une phase de post-injection. Ces deux phases sont prises de durée égale afin de conserver un rapport cyclique de 50 %.

## Caractérisation des films synthétisés en injection pulsée

Afin de comprendre la cinétique de dépôt dans ce procédé en deux phases, la vitesse est ici calculée en ne prenant en compte que le phénomène de dépôt en phase d'injection, puis comparée à la vitesse mesurée.

La vitesse de dépôt en phase d'injection,  $R_{TiPT}(t)|_{injection}$ , dépend du débit de TiPT injecté et évolue en fonction du temps. En effet, le dispositif utilisé pour permettre l'injection intermittente (chapitre 2§1.2.1) induit un dépassement de consigne et une évolution temporelle en exponentielle décroissante vers la valeur de consigne, présentée Figure V-4 (a) :

$$F_{TiPT}(t) = F_{TiPT_{Consigne}} + (F_{TiPT_{max}} - F_{TiPT_{Consigne}})e^{-\frac{t}{\tau}} \quad V-1.1$$

Avec :  $F_{TiPT_{max}}$  : débit maximal atteint à l'ouverture de la vanne de TiPT, évalué ici à 0,55 sccm,  
 $F_{TiPT_{consigne}}$  : débit de consigne, fixé à 0,24 sccm,  
 $\tau$  : temps caractéristique du débit en phase d'injection, évalué à 8s.

On peut considérer que la valeur de consigne est atteinte après  $3\tau = 24s$ .

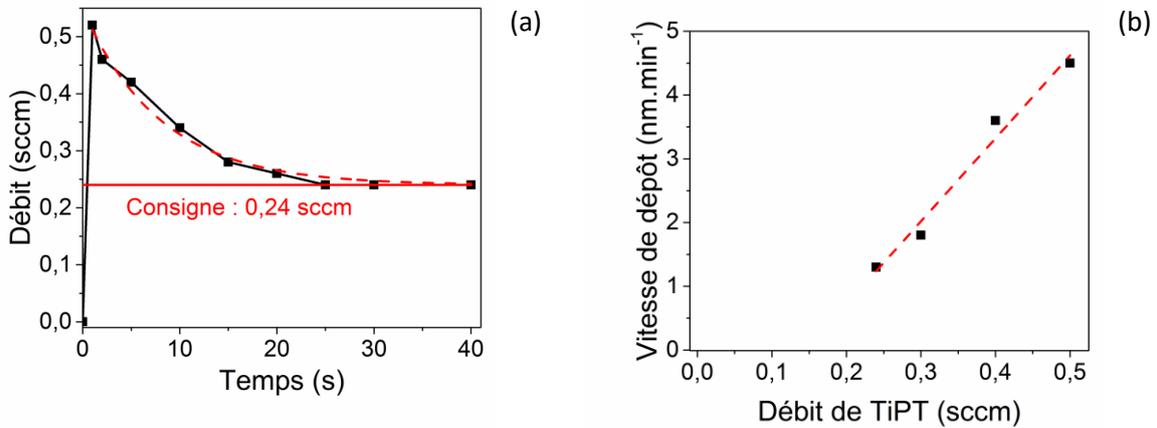


Figure V-4 Débit de TiPT en phase d'injection (a) et vitesse de dépôt de couches minces de  $TiO_2$  en fonction du débit en plasma continu  $O_2/TiPT$  (400 W, 3mTorr)

En mode continu, l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de TiPT, représentée Figure V-4 (b), peut être considérée comme linéaire entre 0,2 et 0,5 sccm:

$$R_{TiPT_{CW}} = K + A * F_{TiPT} \quad V-1.2$$

Avec :  $A = 7,71 \text{ nm. min}^{-1} \cdot \text{sccm}^{-1}$ ,  
 $K = -1,88 \text{ nm. min}^{-1}$ ,  
 $F_{TiPT}$  : débit de TiPT injecté.

En combinant les deux lois précédentes, la vitesse de dépôt en phase d'injection peut être exprimée par :

$$R_{TiPT}(t)|_{injection} = K + A * \left[ F_{TiPT_{consigne}} + (F_{TiPT_{max}} - F_{TiPT_{consigne}})e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \quad V-1.3$$

La vitesse moyenne de dépôt en phase d'injection, calculée par  $\overline{R_{TiPT}} = \frac{1}{T_{on}} \int_0^{T_{on}} R_{TiPT}(t) dt$ , est donc égale à :

$$\overline{R_{TiPT}}|_{injection} = K + \frac{A}{T_{on}} * \left[ F_{TiPT_{consigne}} * T_{on} - \tau * (F_{TiPT_{consigne}} - F_{TiPT_{max}}) (1 - e^{-\frac{T_{on}}{\tau}}) \right] \quad V-1.4$$

En première approximation, la vitesse moyenne de dépôt du procédé par injection pulsée du TiPT peut donc être estimée par :

$$R_{TiPT} = DC * \left( K + \frac{A}{T_{on}} * \left[ F_{TiPT_{consigne}} * T_{on} - \tau * (F_{TiPT_{consigne}} - F_{TiPT_{max}}) (1 - e^{-\frac{T_{on}}{\tau}}) \right] \right) \quad V-1.5$$

Avec  $DC$  la valeur du rapport cyclique ; dans notre cas, fixée à  $DC = 50 \%$

Cependant, cette formule ne tient pas compte d'un éventuel dépôt lors de la phase sans précurseur ou d'éventuelles interactions plasma/couches minces. La vitesse mesurée et la vitesse calculée par cette formule sont présentées Figure V-5.

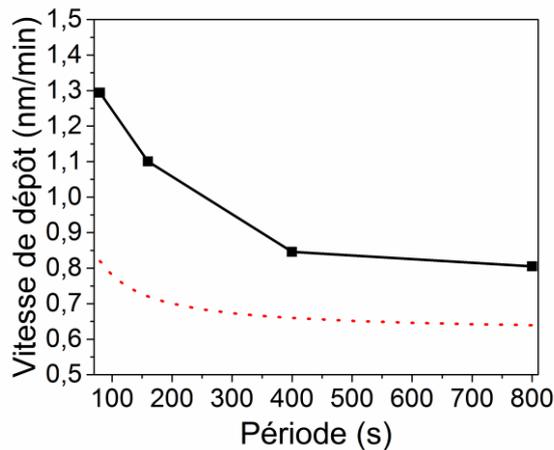


Figure V-5 Vitesse de dépôt de TiO<sub>2</sub> en injection intermittente du TiPT: Valeurs mesurées (trait plein) et calculées en débit réel, sans dépôt en post-injection (pointillés).

La vitesse mesurée est supérieure à la vitesse calculée, ce qui pourrait être dû à un phénomène de dépôt en post-injection ou une sous estimation du débit au début de l'injection.

Le contrôle de la couche en croissance est effectué en suivant, par ellipsométrie, l'évolution temporelle des paramètres  $I_s$  et  $I_c$ , qui sont fonction de l'indice de la couche et de son épaisseur. La Figure V-6 donne l'évolution temporelle de ces deux paramètres au cours du dépôt de TiO<sub>2</sub> par injection pulsée dans le cas d'une période d'injection de 80s (Figure V-6 a) et 800s (Figure V-6b).

Dans les deux cas, les deux phases d'injection et de post-injection, sont visibles sur les courbes ellipsométriques. La phase d'injection s'accompagne d'une variation des paramètres  $I_c$  et  $I_s$  typique d'une couche en croissance. A l'opposé, la phase de post-injection se manifeste par un palier, c'est-à-dire un intervalle de temps pendant lequel les paramètres  $I_s$  et  $I_c$  ne semblent pas évoluer. Les mesures ellipsométriques en cours de croissance ne mettent donc pas en évidence de dépôt significatif en post-injection.

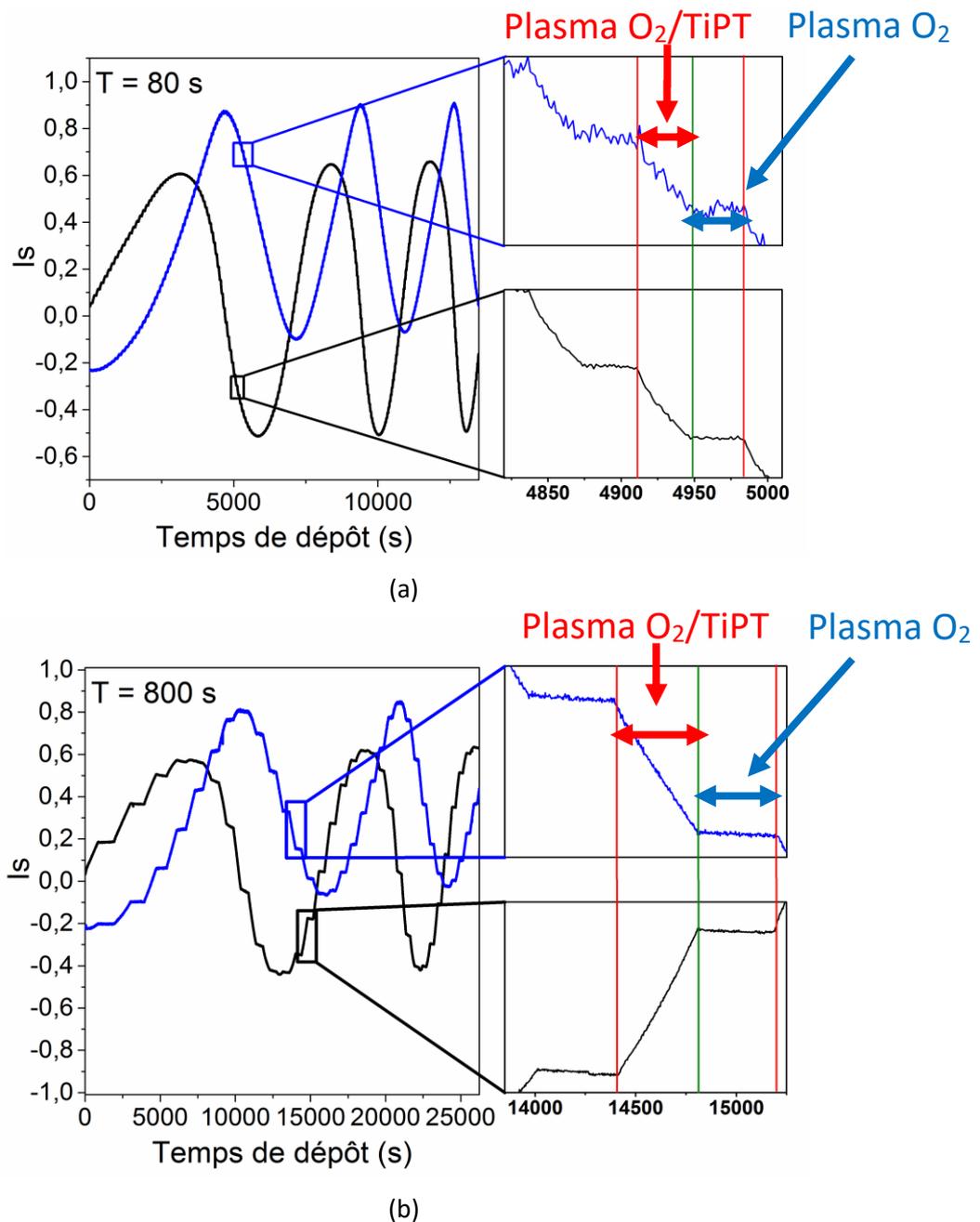


Figure V-6 Evolution des paramètres  $I_s$  et  $I_c$  au cours du dépôt de  $\text{TiO}_2$  en injection intermittente de  $\text{TiPT}$  en plasma  $\text{O}_2$  de période 80s (a) et 800s (b) (400 W, 3 mTorr)

#### 1.4. Analyse physicochimique des films

##### 1.4.1. Etude de la cristallisation des couches minces

Le taux d'anatase peut être apprécié à l'aide des spectres d'absorption infrarouge. La Figure V-7 présente les spectres d'absorption infrarouge des films obtenus pour différentes périodes d'injection des précurseurs après soustraction de la ligne de base. La Figure V-7 (a) donne le spectre entre 400 et 800  $\text{cm}^{-1}$ , zone d'apparition du pic caractéristique de l'anatase, et la Figure V-7 (b) présente le spectre entre 2600 et 3800  $\text{cm}^{-1}$ , plage de nombres d'onde couverte par la bande d'absorption des groupements OH.

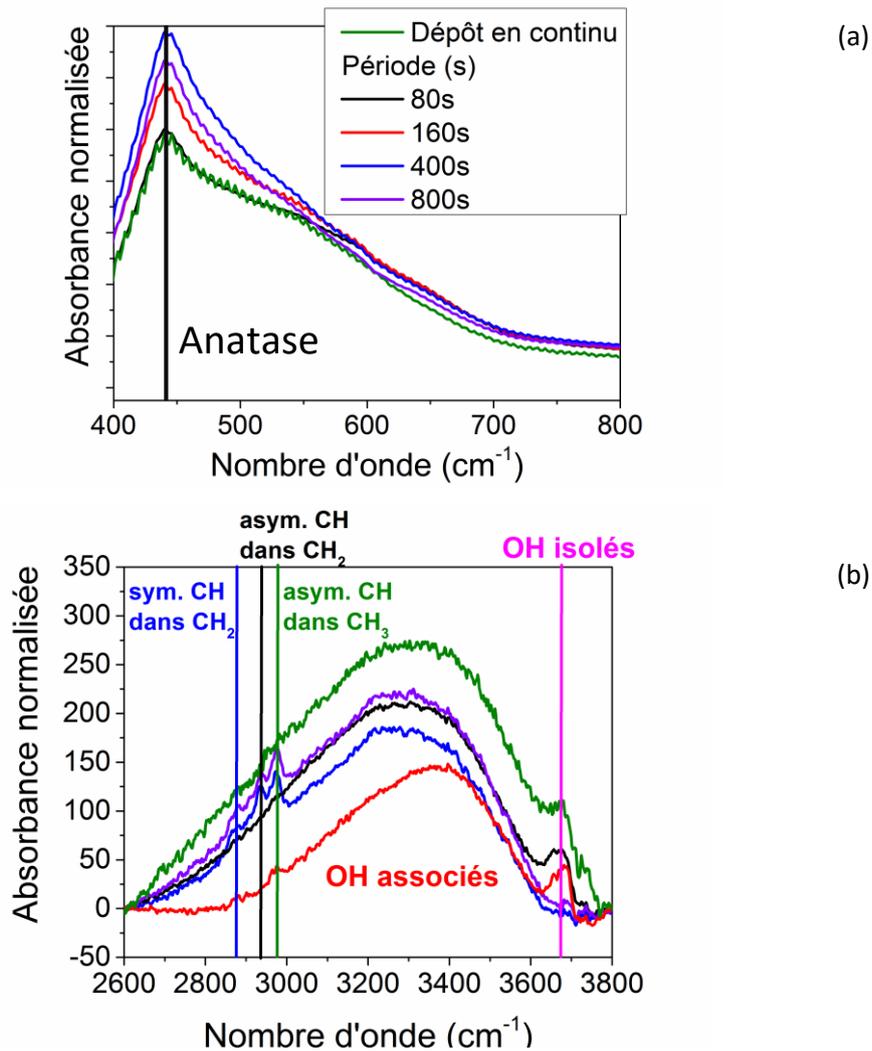


Figure V-7 Spectroscopie infrarouge des films de  $TiO_2$  obtenus par injection intermittente pour différentes valeurs de période d'injection du TIPT dans le plasma  $O_2$  à 400W (mélange  $O_2/TIPT$  : 95,5 : 0,5)

On rappelle l'attribution des pics d'absorption dans les plages de longueurs d'onde étudiées. Dans la plage 400-1200  $cm^{-1}$ , on observe un pic caractéristique de l'anatase à 441  $cm^{-1}$ .

Dans la plage 2600-3800  $cm^{-1}$ , les groupements hydroxyles et carbonés sont révélés par cinq pics observables pour les films de  $TiO_2$  déposés par injection pulsée :

- à 2880  $cm^{-1}$ , C-H élongation symétrique dans  $CH_2$  et  $CH_3$
- à 2930  $cm^{-1}$ , C-H élongation asymétrique dans  $CH_2$
- à 2960  $cm^{-1}$ , C-H élongation asymétrique dans  $CH_3$
- à 3230-3400  $cm^{-1}$ , O-H associés, élongation
- à 3580-3650  $cm^{-1}$ , OH isolés, élongation

La présence d'anatase dans les dépôts réalisés en injection pulsée est indiquée par la présence du pic caractéristique à 445  $cm^{-1}$ . Le film déposé en injection pulsée avec une période de 80s présente un taux d'anatase similaire à celui déposé en continu : la durée de 40s de la phase post-injection ne permet pas au plasma d' $O_2$  d'apporter suffisamment d'énergie pour augmenter la

## Caractérisation des films synthétisés en injection pulsée

crystallisation de la couche déposée. La cristallisation en phase anatase augmente ensuite avec la période d'injection de TiPT jusqu'à 400s, avant de diminuer pour une période de 800s. La cristallisation en phase anatase passe donc par un maximum pour une période d'injection, que l'on peut supposer aux alentours de 300s. Pour une période de 800s la couche déposée en phase d'injection serait alors trop épaisse pour être totalement cristallisée par le plasma d'O<sub>2</sub>.

La bande d'absorption des groupements OH entre 2800 et 3800 cm<sup>-1</sup>, montre une réduction globale de la densité de OH par l'action du plasma d'O<sub>2</sub> avec le temps d'exposition au plasma O<sub>2</sub> jusqu'à une période de 160s suivie d'une augmentation pour des périodes plus longues. De plus, pour des périodes supérieures à 400s, on constate l'apparition des pics d'absorption caractéristiques de liaison C-H entre 3000 et 2840 cm<sup>-1</sup>. Ces pics indiquent la présence de CH<sub>x</sub> en volume, vraisemblablement déposés en début d'injection de TiPT (lors du pic de débit de TiPT), qui peuvent être éliminés par le plasma d'oxygène pour des périodes courtes (i.e. des dépôts de faible épaisseur) mais pas dans le cas des périodes plus longues où ils sont en quelque sorte « enterrés » en début de dépôt.

Des analyses XPS ont été menées pour déterminer l'influence de la période d'exposition au plasma sur la composition des films en surface.

### 1.4.2. Etude de la composition

La composition de surface des films de TiO<sub>2</sub> déposés en injection pulsée de TiPT a été estimée par XPS. Nous présentons, dans un premier temps, les spectres de zones des espèces composant les films de TiO<sub>2</sub>, avant de nous intéresser à la quantification des espèces.

Le Tableau V-3 nous renseigne sur la composition des films d'oxyde de titane déposés par injection pulsée.

Tableau V-3 Composition de surface des couches minces de TiO<sub>2</sub> déposées en injection pulsée de TiPT

<b>Rapport cyclique = 50 %, 3 mTorr, 400 W</b>		<b>F (O<sub>2</sub>) = 16,4 sccm ; F (TiPT) = 0,24 sccm</b>	
<b>Période (s)</b>	<b>Ti (XPS) (% at.)</b>	<b>O (XPS) (% at.)</b>	<b>y (XPS)</b>
80	35,9	64,1	1,8
160	34,8	65,2	1,9
400	36,8	63,3	1,7
800	37,6	62,4	1,7
Dépôt en continu	33,9	66,1	1,95

On ne constate aucun changement significatif de la composition de la surface du film selon la période d'injection du TiPT. Le taux d'oxygène semble moins important que pour la couche de TiO<sub>2</sub> obtenue en continu mais cela reste dans l'ordre de grandeur de l'erreur sur la mesure

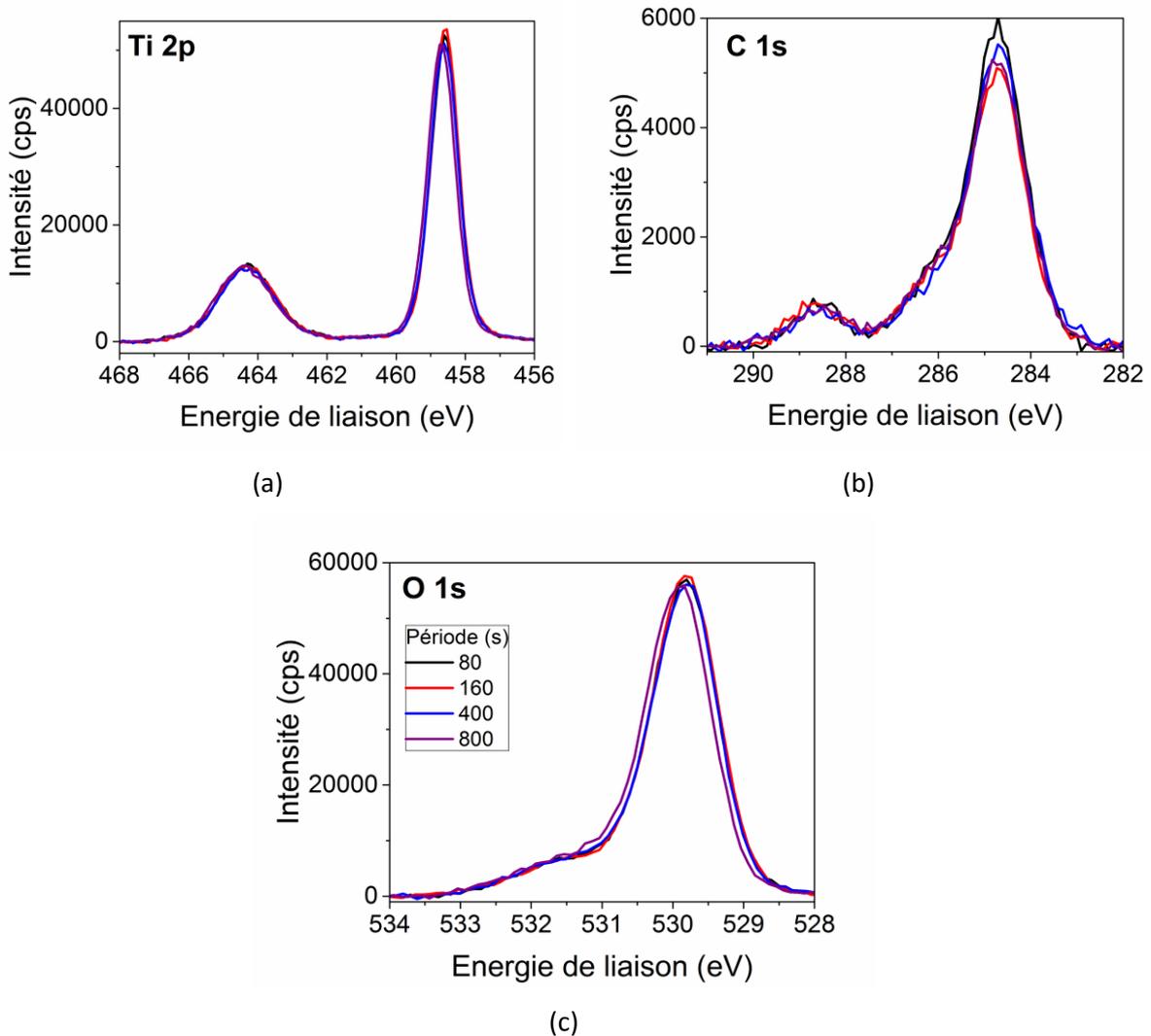


Figure V-8 Spectres de zones XPS des éléments composant les couches minces de  $\text{TiO}_2$  déposées en injection pulsée

### 1.5. Etude des propriétés optiques des films de $\text{TiO}_2$

Les caractérisations précédentes ont montré que le dépôt par injection intermittente du TiPT avait une influence non négligeable sur la cristallisation des couches, particulièrement améliorée pour l'échantillon déposé avec une période de 400s, ainsi que, dans une moindre mesure, sur leur morphologie. Ces évolutions devraient se traduire par une évolution des propriétés optiques des couches minces de  $\text{TiO}_2$ . On rappelle que le modèle morphologique utilisé est un modèle à gradient d'indice, composé d'une couche dense, d'une couche à gradient d'indice linéaire et d'une couche de rugosité.

La Figure V-9 montre les valeurs d'indice selon l'énergie des photons pour différentes périodes d'injection du TiPT. Les couches déposées avec une période inférieure à 400s présentent une couche dense comme en continu. Son épaisseur décroît avec l'augmentation de la période d'injection, jusqu'à disparaître pour 400s d'injection.

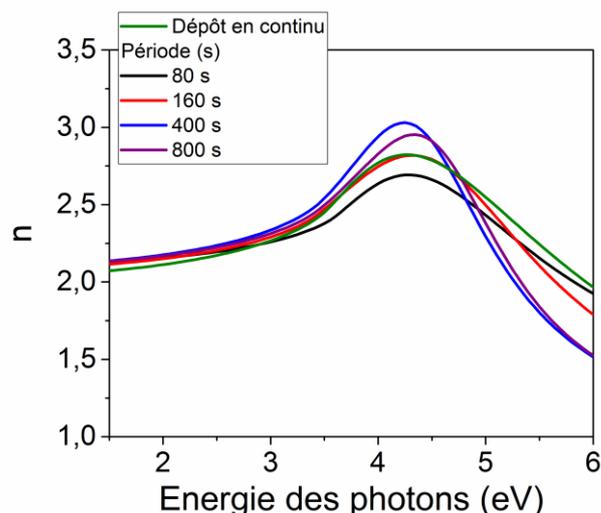


Figure V-9 Indice optique de couches minces de  $\text{TiO}_2$  déposées par injection intermittente du TiPT dans un plasma  $\text{O}_2$  (400 W, 3 mTorr) pour différentes périodes de l'injection des précurseurs

La comparaison de la courbe d'indice obtenue pour une couche de  $\text{TiO}_2$  déposée en continu avec celles obtenues en injection intermittente montre que les indices sont peu différents, malgré un écart dans les hautes énergies des photons, peut être lié à la structure des films. La forme élargie de la courbe d'indice de l'échantillon déposé avec une période de 80s suggère une couche peu dense. Les courbes semblent ensuite se resserrer en fonction de la période d'injection du TiPT jusqu'à une période de 400s avant de s'élargir de nouveau pour l'échantillon obtenu avec une période de 800s. Ainsi, cette évolution suit celle du taux d'anatase dans la couche en fonction de la période d'injection du précurseur.

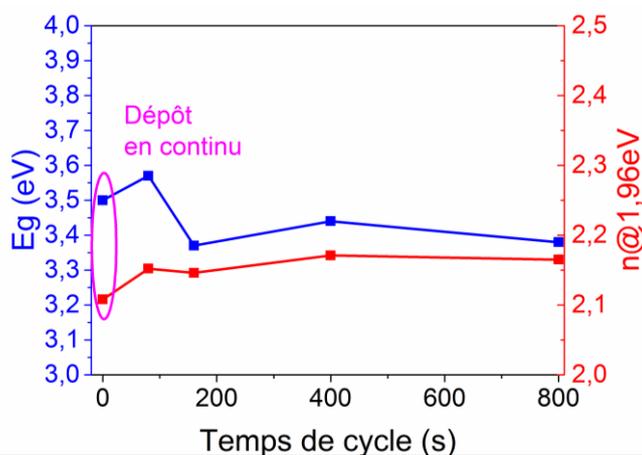


Figure V-10 Propriétés optiques des couches de  $\text{TiO}_2$  déposées par injection intermittente du TiPT dans un plasma d' $\text{O}_2$  (400W, 3 mTorr) en fonction de la période d'injection du précurseur

La Figure V-10 présente l'évolution de la largeur de bande interdite et de l'indice optique à 633 nm (1,96 eV) en fonction de la période d'injection du TiPT pour les couches minces de  $\text{TiO}_2$  déposées en injection intermittente. On observe une modification de la largeur de bande interdite entre les dépôts en continu et en injection intermittente de l'ordre de  $\pm 0,1$  eV. De même une légère augmentation de l'indice optique est visible, de l'ordre de 2 % de la valeur de l'indice en continu, qui suit de nouveau l'évolution du taux d'anatase au sein du film de  $\text{TiO}_2$ .

### 1.6. Bilan

Les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre ont permis de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors d'un dépôt par injection intermittente, qui est, comme l'on pouvait s'y attendre, bien plus qu'une simple addition de dépôts nanométriques de  $\text{TiO}_2$ .

Si le plasma en phase de dépôt reste identique à celui d'un dépôt en continu, comme mis en évidence par les mesures OES, et ce malgré les dépassements de consigne imposés par notre dispositif expérimental, la phase de post injection joue un rôle non négligeable sur le dépôt.

Au cours de cette phase de post-injection, l'exposition au plasma  $\text{O}_2$  permet de réduire le nombre de groupements  $\text{OH}$  présents dans la couche de  $\text{TiO}_2$ .

L'effet le plus remarquable de l'injection intermittente reste en tout cas l'augmentation de la cristallisation en phase anatase au sein de la couche de  $\text{TiO}_2$ , qui semble particulièrement marquée pour des périodes d'injection autour de 300-400s, et qui s'accompagne d'une augmentation de l'indice effectif. Par contre, l'effet bénéfique attendu sur la morphologie, n'a pas été constaté : le dépôt reste colonnaire, avec une surface en grains de riz, néfaste aux applications optiques et électriques.

## 2. Empilements nanométriques $\text{TiSiO}/\text{TiO}_2$ déposés par injection pulsée

Nous avons vu dans la partie précédente que l'utilisation d'un plasma d' $\text{O}_2$  en phase de post-injection favorise la cristallisation en anatase des couches de  $\text{TiO}_2$ , ce qui s'accompagne d'une légère augmentation de l'indice effectif de la couche, tout en réduisant le taux de groupements  $\text{OH}$ . Cependant, la morphologie reste colonnaire et les cristallites d'anatase, si elles sont jointives, peuvent favoriser les courants de fuite dans le diélectrique. A l'opposé, les couches de  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  étudiées au chapitre 3 offrent une morphologie homogène, pour des valeurs de  $x \leq 0,33$ , mais au détriment de l'indice optique et de la permittivité.

L'injection pulsée offre la possibilité de coupler les avantages, sans les défauts, du  $\text{TiO}_2$  et des couches d'oxyde mixte par la réalisation de nanoempilements.

De tels empilements laissent en effet présager d'avantages non négligeables par rapport aux couches de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{TiSiO}$  prises séparément.

Par rapport aux couches de  $\text{TiSiO}$  seules, les nanoempilements laissent espérer de meilleures performances diélectriques et optiques. En effet, la présence des nano-couches de  $\text{TiO}_2$ , augmente la composition moyenne en titane (donc l'indice et la permittivité) de l'empilement et rend possible la présence d'anatase.

Par rapport à une simple couche de  $\text{TiO}_2$ , un nanoempilement  $\text{TiO}_2/\text{TiSiO}$  devrait conduire à une morphologie plus homogène, commandée par le  $\text{TiSiO}$ . En effet, sur des épaisseurs nanométriques la morphologie colonnaire du  $\text{TiO}_2$  ne devrait pas pouvoir se développer. D'un point de vue électrique, les couches amorphes de  $\text{TiSiO}$  intercalées avec les couches de  $\text{TiO}_2$  devraient empêcher une éventuelle conduction aux joints de grains de l'anatase. Enfin, un nanoempilement laisse la possibilité de terminer par une couche de  $\text{TiSiO}$ , donc par un « grand gap », idéal pour la réalisation de structures MIS.

Nous tentons dans ce qui suit de confirmer ces hypothétiques avantages au moyen de différentes analyses, morphologiques, chimiques et cristallographiques.

### 2.1. Conditions de dépôt

Les empilements d'oxydes ont été déposés dans un plasma généré à partir d'un mélange gazeux  $O_2/Ar$  (95 :5) par application d'une puissance RF de 400W sur l'antenne ICP en continu. L'injection des précurseurs de titane (TiPT) et de silicium (HMDSO) dans la chambre de diffusion est contrôlée temporellement par ouverture de la vanne interne du débitmètre de TiPT et par ouverture de la vanne d'injection post-débitmètre d'HMDSO (cf chapitre 2). Ce dispositif expérimental de contrôle entraîne un dépassement de consigne sur les débits de ces deux précurseurs, déjà évoqué dans la partie précédente pour le TiPT. Pour le HMDSO, le dépassement n'a pas pu être quantifié mais, en nous basant sur les observations effectuées sur le TiPT, on peut supposer qu'il est inférieur à la moitié de la consigne. Dans tous les cas, on reste donc dans des conditions de forte dilution des précurseurs au sein du plasma  $O_2$ .

Le dépôt d'un nanoempilement, schématiquement représenté Figure V-11, s'effectue en trois étapes qui se succèdent jusqu'à obtention de l'épaisseur totale désirée : (1) un *dépôt de TiSiO* en plasma  $O_2/TiPT/HMDSO$ , (2) un *dépôt de  $TiO_2$*  en plasma  $O_2/TiPT$ , (3) exposition à un plasma de  $O_2$ .

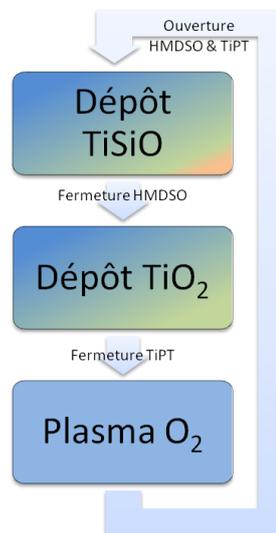


Figure V-11 : cycle de dépôt d'un nanoempilement  $TiSiO/TiO_2$  déposé par injection intermittente de HMDSO (0,08 sccm) et de TiPT (0,24 sccm) dans un plasma de  $O_2$  (400W, 3mTorr)

Afin de tirer le meilleur parti des différents avantages listés précédemment, on choisit, pour l'oxyde mixte, de partir des conditions de dépôt permettant, en continu, d'obtenir une couche de  $Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2$ . Cette composition offre en effet, le meilleur compromis morphologie homogène/indice optique. La consigne de débit est donc fixée à 0,24 sccm pour le TiPT et à 0,08 sccm pour l'HMDSO. Le débit de  $TiO_2$  est maintenu à 0,24 sccm pendant la phase de dépôt de  $TiO_2$ . Le débit de TiPT est contrôlé et connu d'après les résultats de la partie précédente.

Le temps de dépôt de chaque nanocouche est calculé à partir des valeurs de vitesse en continu des différentes couches pour qu'elles aient la même épaisseur. Le temps d'exposition au seul plasma  $O_2$  est pris égal à celui de la phase de dépôt de  $TiO_2$ , en homogénéité avec l'étude précédente.

Nous nous intéressons à l'étude de deux nanoempilements, constitués de nanocouches de  $TiSiO$  et de  $TiO_2$  de même épaisseur  $d$ , égale soit à  $d=1$  nm, soit à  $d=5$  nm. Les conditions de dépôt de ces deux empilements sont regroupées dans le Tableau V-4. Ces empilements de couches nanométriques sont dénommés dans ce qui suit *nanoempilement  $d=1nm$*  et *nanoempilement  $d=5nm$* .

## Chapitre V

Tableau V-4 Conditions de dépôt des nanoempilements TiSiO/TiO<sub>2</sub> en injection pulsée

<b>Épaisseur d visée par couche (nm)</b>	<b>1</b>	<b>5</b>
<b>Substrat</b>	<b>Si (100)</b>	
<b>Puissance injectée à la source ICP (W)</b>	400	
<b>Pression de travail (Pa [mTorr])</b>	0,4 [3]	
<b>Débit d'O<sub>2</sub> (sccm)</b>	16,4	
<b>Débit de TiPT (sccm)</b>	0,24	
<b>Débit d'HMDSO (sccm)</b>	0,083	
<b>Température du substrat (°C)</b>	< 120	
<b>Temps du plasma O<sub>2</sub>/HMDSO/TIPT (s)</b>	18	90
<b>Temps du plasma O<sub>2</sub>/TiPT (s)</b>	40	200
<b>Temps du plasma O<sub>2</sub> (s)</b>	40	200
<b>Fréquence d'un cycle de dépôt (mHz)</b>	10,2	2

Si l'on omet les interactions entre les différentes phases de dépôt du nanoempilement, ainsi que les inévitables dépassements de consigne sur les débits des précurseurs à l'ouverture des vannes, ces nanoempilements devraient mener à des films de composition moyenne

$$x = (x|_{TiO_2} + x|_{Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2})/2 = 0,67.$$

Rappelons qu'une telle composition pour une simple couche d'oxyde mixte, conduirait à une couche colonnaire (cf §III-4) d'indice  $n=2,1$  à 633 nm. Nous chercherons à évaluer les performances et caractéristiques de ces nanoempilements dans ce qui suit.

### 2.2. Analyse du plasma par OES – Suivi des intensités d'émission de différentes espèces

Afin d'évaluer l'influence des débits de TiPT et HMDSO sur le plasma, le spectre d'émission du plasma dans les conditions de dépôt du nanoempilement  $d=1\text{nm}$  spécifiées plus haut a été enregistré au cours du temps.

Les différentes raies d'émission observables lors d'un dépôt d'oxyde par plasma O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO ont été étudiées. Nous présentons, Figure V-12, les résultats obtenus pour les émissions liées au carbone ( $CO_2^+$ ,  $CO$ ), à l'hydrogène ( $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ), à  $OH$  et à l'atome d'oxygène à 844 nm (l'évolution de la raie à 777 nm étant semblable, cf §V-1.2). Toutes les intensités sont normalisées par rapport à l'intensité de la raie d'argon à 750 nm. Les signaux d'action sur les vannes ont été indiqués afin de mieux comprendre le comportement observé.

## Caractérisation des films synthétisés en injection pulsée

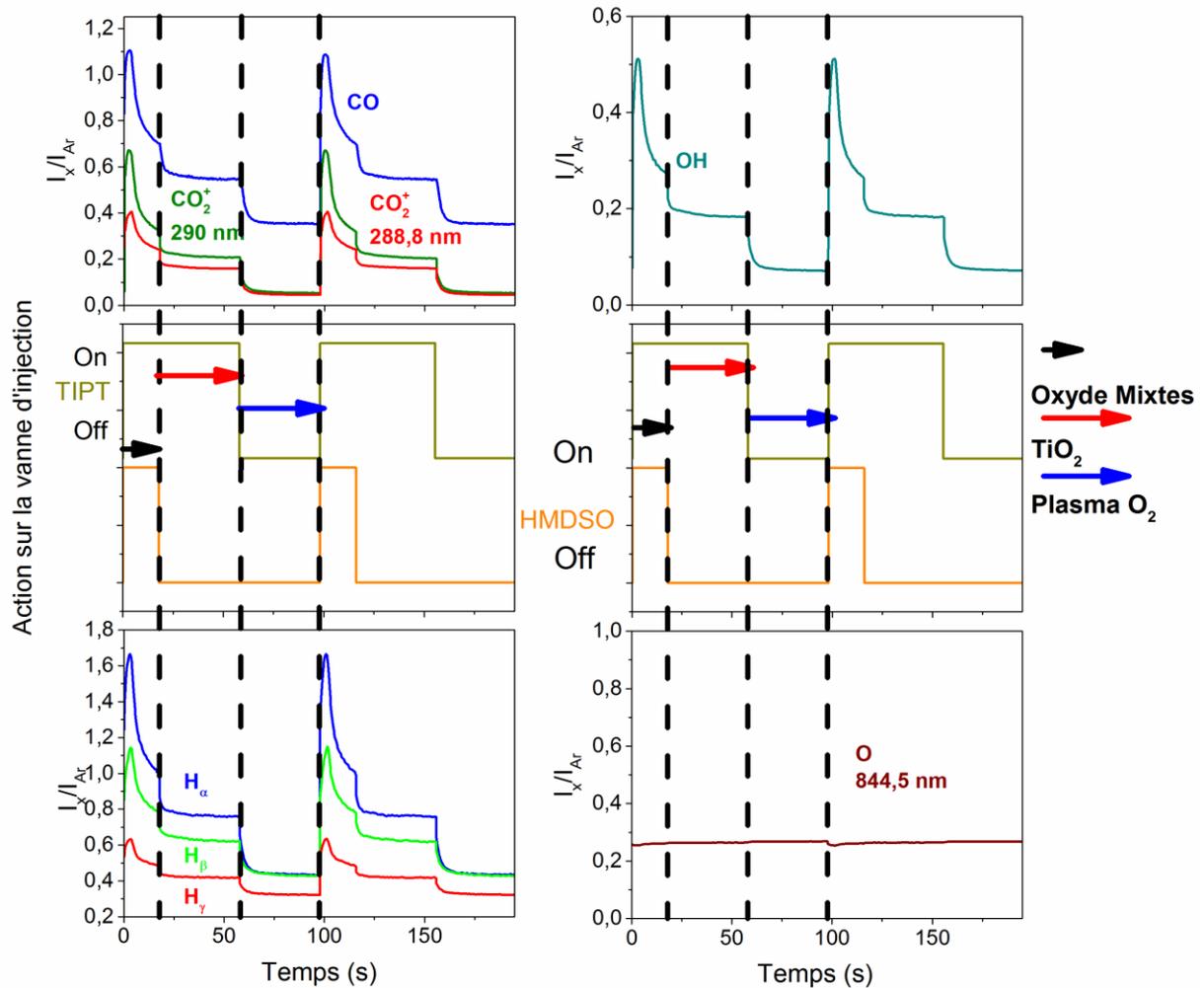


Figure V-12 Suivi des raies d'émission caractéristiques de  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{CO}$ , (a),  $\text{OH}$ , (b), de l'hydrogène (c) et de l'oxygène (d) sur deux périodes du dépôt du nanoempilement  $d=1\text{nm}$  d'oxyde mixte/oxyde de titane en injection intermittente de HMDSO ( $0,08\text{ sccm}$ ) et de TiPT ( $0,24\text{ sccm}$ ) dans un plasma  $\text{O}_2$  ( $400\text{W}$ ,  $3\text{mTorr}$ )

L'enchaînement temporel d'action sur les vannes comprend tout d'abord l'ouverture simultanée des vannes de TiPT et d'HMDSO afin de réaliser la couche d'oxyde mixte  $\text{TiSiO}$ . Après 18s, la vanne d'HMDSO se ferme pour permettre le dépôt de  $\text{TiO}_2$  pendant 40s. Enfin, on ferme la vanne de TiPT pour permettre l'action du plasma d'oxygène. Cet enchaînement se retrouve sur la forme générale des raies de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{H}$  : elles présentent une intensité élevée à l'ouverture des vannes d'injection de précurseur, suivie d'une décroissance exponentielle qui devient plus importante à la fermeture de la vanne d'HMDSO. Enfin on constate à nouveau une décroissance exponentielle de l'intensité des raies à la fermeture de la vanne d'injection de TiPT. L'intensité d'émission des différentes raies n'a pas le temps de se stabiliser pour le dépôt d'oxyde mixte. Pour le dépôt d'oxyde de titane les intensités sont par contre rapidement stables, de même en plasma d' $\text{O}_2$ . On constate que les espèces  $\text{CO}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$  sont toujours présentes lors de l'exposition au plasma d'oxygène malgré l'arrêt de l'apport d'organométallique. Enfin, on constate une intensité d'émission de l'oxygène stable quelle que soit la condition de plasma observée.

En effet, l'introduction des précurseurs modifie légèrement la densité des atomes d'oxygène, cependant, du fait de la forte dilution des précurseurs, cet effet reste modeste, et en conséquence, l'intensité la raie d'émission d'oxygène est stable. La présence des précurseurs dans la chambre est beaucoup plus marquée sur les autres raies. A l'introduction des précurseurs, l'action du plasma sur

ceux-ci induit la libération des groupements carbonés et de l'hydrogène, qui réagissent avec les atomes d'oxygène pour former de l'eau et du dioxyde de carbone principalement. Ces espèces vont ensuite être soit ionisées, soit à nouveau être excitées pour donner les espèces radiatives dont l'émission est observée. Naturellement, plus le taux de précurseur est important et plus les intensités de ces raies sont importantes. Nous avons vu également dans la partie précédente, que le débit des précurseurs avait tendance à décroître de façon exponentielle jusqu'à atteindre la valeur consigne. On constate ici le même phénomène à la fermeture de la vanne d'injection de l'HMDSO. Le temps nécessaire à l'établissement du débit de consigne dans le cas du dépôt par injection intermittente de  $\text{TiO}_2$  est de 20s. Ici, il semble que, pour la couche de  $\text{TiSiO}$ , il soit plus long au vu de la courbe des intensités. Cependant, on ne peut être catégorique sachant que rentre en jeu la création plus importante des espèces et leur temps de vie.

Les temps d'injection et d'exposition au plasma, choisis afin de réaliser des couches d'épaisseurs équivalentes successives, semblent trop courts pour permettre d'éliminer toutes les espèces carbonées et hydrogénées durant la phase de plasma d'oxygène. Afin de les éliminer totalement, il serait intéressant de modifier l'action du plasma d'oxygène dans la phase de plasma d'oxygène post-injection, soit en le rendant plus énergétique au moyen d'une polarisation du porte-substrat, soit en augmentant le temps de la phase de plasma d'oxygène post-injection. Cependant, étant donnée l'évolution des intensités des raies, cette seconde solution nécessiterait un temps extrêmement long.

### 2.3. Analyse de la structure des films et cinétique de dépôt

Dans une première partie, nous nous intéresserons à la cinétique de dépôt des empilements en suivant les paramètres ellipsométriques au cours du temps.

Dans une deuxième partie, nous observerons les couches obtenues à l'échelle de la centaine de nanomètres par MEB et à l'échelle du nanomètre par MET.

#### 2.3.1. Cinétique de dépôt des couches d'oxydes

Si l'on considère que la vitesse de dépôt en continu du  $\text{TiO}_2$  pour 0,24 sccm de TiPT est de  $1,3 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  et que la vitesse de dépôt en continu de l'oxyde mixte à  $x=0,33$  est de  $3,7 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , on obtient une vitesse moyenne de  $1,2 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  quelle que soit l'épaisseur déposée par cycle. On observe cependant que les vitesses de dépôt sont fonction de l'épaisseur déposée par cycle. En effet, nous avons vu que lors de l'ouverture des injections, les précurseurs étaient introduits en excès, ainsi, la vitesse de dépôt dans ces phases de sur-injection est plus importante. On obtient expérimentalement pour un dépôt de 1 nm de  $\text{TiO}_2$  et 1 nm d'oxyde mixte par cycle, une vitesse de dépôt de l'ordre de  $1,9 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  et pour un dépôt de 5 nm de  $\text{TiO}_2$  et 5nm d'oxyde mixte par cycle, une vitesse de dépôt de l'ordre de  $1.2 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . On montre ainsi que plus l'épaisseur déposée par cycle est importante et plus on tend vers la vitesse asymptote de  $1.2 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La propriété la plus immédiate à contrôler est l'homogénéité dans la direction de croissance des nanoempilements en cours de formation grâce au suivi « *in situ* » par ellipsométrie.

Les variations des paramètres ellipsométriques ( $I_s$ ,  $I_c$ ) mesurés en fonction du temps sont présentés Figure V-13 a et b, respectivement pour le nanoempilement  $d=1\text{nm}$  et  $d=5\text{nm}$ . La Figure V-13 c présente la courbe  $I_c = f(I_s)$ .

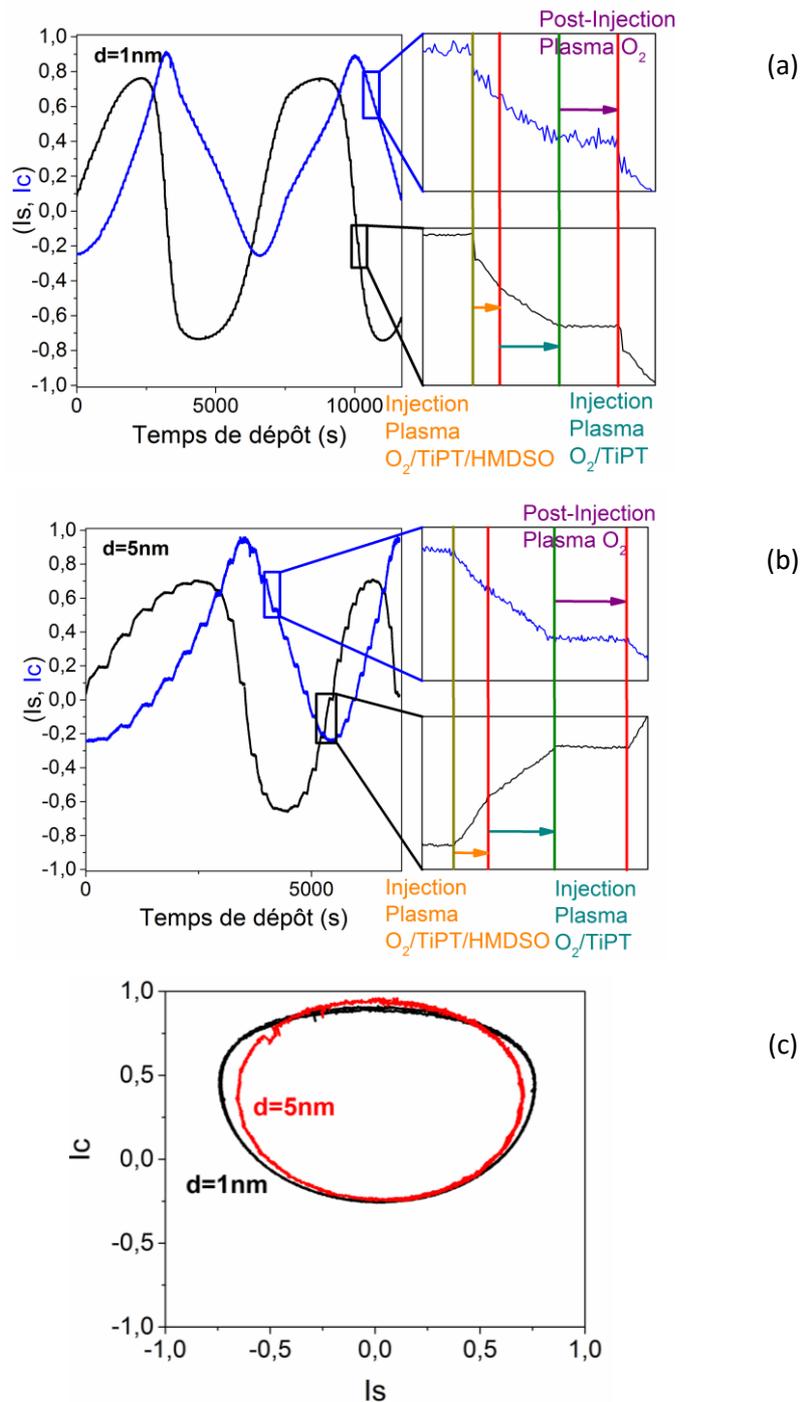


Figure V-13 Variations de  $I_s$  et  $I_c$  au cours du dépôt d'un empilement  $\text{TiSiO}/\text{TiO}_2$  en injection intermittente des précurseurs (HMDSO : 0,08sccm et TiPT : 0,24sccm) dans un plasma  $\text{O}_2$  (400 W, 3 mTorr) pour  $d=1\text{nm}$  (a)  $d=5\text{nm}$  (b) et courbe  $I_c(I_s)$  pour  $d=1$  et 5 nm (c)

Comme pour le dépôt de  $\text{TiO}_2$  par injection intermittente, les différentes phases du dépôt d'un nanoempilement sont visibles sur l'évolution des paramètres  $I_c$  et  $I_s$  en fonction du temps. Dans un premier temps, le couple  $(I_s, I_c)$  évolue rapidement, ce qui est lié au dépôt d'oxyde mixte, qui, rappelons-le, s'effectue en continu à une vitesse de  $3,7\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  dans les conditions de consigne. Dans un deuxième temps, l'évolution du couple  $(I_s, I_c)$  ralentit ce qui se traduit par une pente moins importante, liée au dépôt d'oxyde de titane ( $1\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , pour un dépôt en continu avec le débit de consigne). Enfin, lors de la phase de plasma d' $\text{O}_2$  la pente est alors quasi nulle.

## Chapitre V

La courbe Figure V-13 c du tracé  $I_c = f(I_s)$  boucle sur elle-même montrant ainsi la transparence de la couche à 633 nm, ainsi qu'une croissance homogène selon l'épaisseur.

### 2.3.2. Morphologie – MEB

Si l'homogénéité en épaisseur des nanoempilements a déjà été démontrée par ellipsométrie « *in situ* », il reste à vérifier que les nanoempilements permettent d'améliorer l'homogénéité globale de la couche et permettent de s'affranchir des colonnes observées dans les couches de TiSiO à forte teneur en titane ( $x > 0,5$ ), ce qui est effectué ici par microscopie électronique à balayage. Nous ne présentons, Figure V-14 c et d, que les résultats obtenus pour le nanoempilement  $d=5\text{nm}$ , d'épaisseur totale de 250 nm.

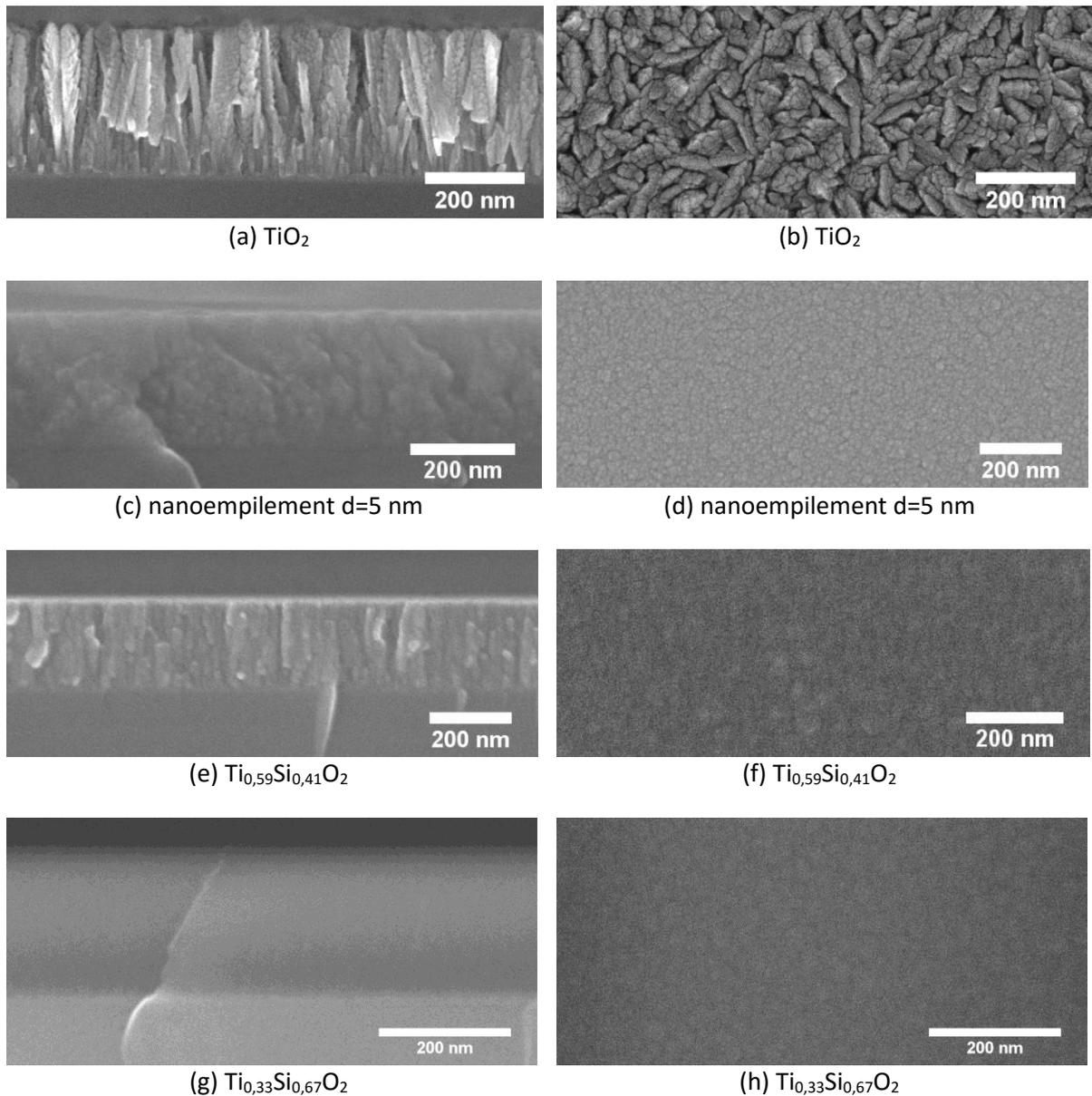


Figure V-14 Images MEB (tranche et surface) du nanoempilement  $d=5\text{nm}$  obtenu par injection intermittente du HMDSO ( $0,08\text{sccm}$ ) et du TiPT ( $0,24\text{sccm}$ ) dans un plasma  $\text{O}_2$  ( $400\text{W}$ ,  $3\text{mTorr}$ ) [c ; d] comparée au dépôt de  $\text{TiO}_2$  [a ; b] et aux oxydes mixtes  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  pour  $x=0,59$  [e ; f], et  $x=0,33$  [g ; h]

Afin d'effectuer des comparaisons pertinentes, le nanoempilement (Figure V-14 c et d) est comparé aux couches d'oxyde mixte à  $x = 0,59$  (Figure V-14 e,f), valeur proche de  $x = 0,67$ , composition moyenne visée pour notre nanoempilement. Pour mémoire, nous rappelons également les morphologies des couches  $\text{Ti}_{0,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_2$  (Figure V-14 g,h) et  $\text{TiO}_2$  (Figure V-14 a,b), qui sont les couches obtenues en continu en utilisant les mêmes conditions de consigne que dans notre empilement.

La morphologie granulaire du nanoempilement  $d=5$  nm (c,d) semble être l'intermédiaire entre la structure colonnaire de l'oxyde mixte à  $x=0,59$  (e,f) et la structure homogène de celui à  $x=0,33$  (g,h). Les colonnes propres aux  $\text{TiO}_2$  ne sont plus du tout visibles, contrairement à l'échantillon  $\text{Ti}_{0,59}\text{Si}_{0,41}\text{O}_2$ , ce qui est remarquable. En effet, malgré un taux de titane moyen au sein de la couche que l'on peut supposer plus important (rappel : dans le nanoempilement, en première approximation,  $x_{\text{moy}} = 0,67$ ), la morphologie apparaît plus homogène que pour une couche d'oxyde mixte  $\text{Ti}_{0,59}\text{Si}_{0,41}\text{O}_2$  ( $x=0,59$ ).

Ainsi, les nanoempilements  $\text{TiSiO}/\text{TiO}_2$  semblent permettre d'augmenter le teneur en titane dans une couche tout en gardant une structure homogène (non colonnaire). Cette amélioration est certainement d'autant plus marquée que les couches constitutives du nanoempilements sont fines.

La composition réelle des couches reste à estimer, tout comme la présence de cristallites d'anatase.

### 2.4. Evaluation de la cristallinité des films

#### 2.4.1. Spectroscopie infrarouge

Afin de mettre en évidence la présence éventuelle de carbone en volume et observer la présence ou non d'anatase dans les films, des mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge ont été menées sur des empilements de 250 nm d'épaisseur et les spectres sont présentés Figure V-15. Nous comparons les spectres des nanoempilements  $d=1$  nm et  $d=5$  nm à ceux des couches déposées en continu dans les conditions de dépôt des deux phases du nanoempilement : un oxyde de titane et un oxyde mixte  $\text{Ti}_{0,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_2$ .

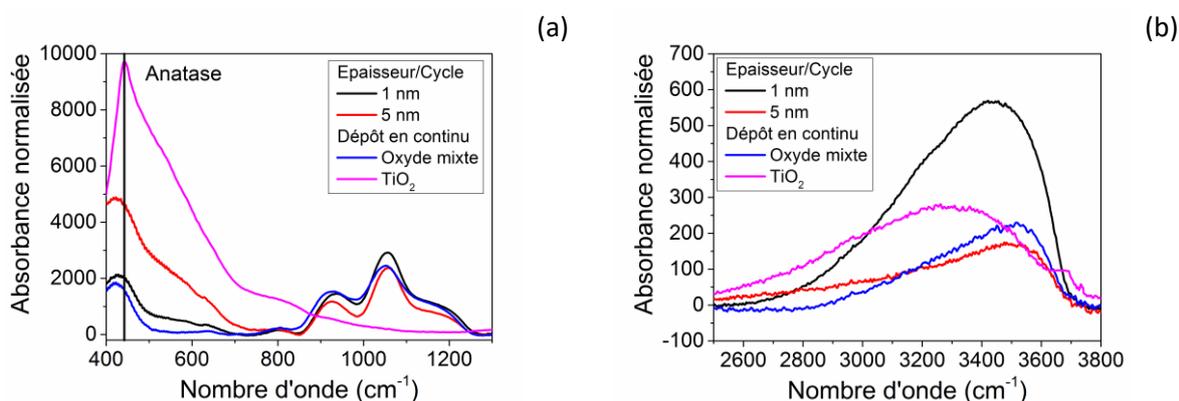


Figure V-15 Spectres d'absorption IR des nanoempilements  $d=1$  nm et  $d=5$  nm déposés par injection intermittente d'HMDSO ( $0,08\text{sccm}$ ) et de TiPT ( $0,24\text{sccm}$ ) dans un plasma de  $\text{O}_2$  ( $400\text{W}$ ,  $3\text{mTorr}$ ) et comparaison aux films d'oxydes déposés en continu dans les conditions de consigne de chaque phase de l'empilement ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ti}_{0,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_2$ )

La bande d'absorption des groupements OH entre  $2600$  et  $3800\text{ cm}^{-1}$ , montre un nombre de OH plus faible pour le nanoempilement  $d=5$  nm que pour la couche de  $\text{TiO}_2$  et beaucoup plus faible que pour le nanoempilement  $d=1$  nm. Ainsi, si le temps de d'exposition au plasma d'oxygène est

suffisamment important, son effet de gravure des groupements OH est visible sur la zone d'absorption des groupements OH. De plus, on n'observe pas de pic d'absorption caractéristique des groupements  $\text{CH}_x$  vers  $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ .

On retrouve sur les spectres des deux nanoempilements les quatre pics caractéristiques des liaisons  $\text{Si-O-Si}$  ( $455, 810, 1075, 1200\text{ cm}^{-1}$ ) et le pic caractéristique des liaisons  $\text{Ti-O-Si}$  à  $940\text{ cm}^{-1}$ .

On peut noter une très forte similitude entre les spectres du nanoempilement  $d=1\text{ nm}$  et de l'oxyde mixte  $\text{Ti}_{0,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_2$ . Dans le cas du nanoempilement  $d=5\text{ nm}$ , il semble qu'il contienne moins de liaisons  $\text{Si-O-Si}$  et  $\text{Ti-O-Si}$  et plus de liaisons  $\text{Ti-O-Ti}$  qu'une couche de  $\text{Ti}_{0,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_2$ . Le pic d'absorption aux alentours de  $430\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  peut être dû à la présence de liaisons  $\text{Si-O-Si}$  et/ou d'anatase qui possède un pic d'absorption caractéristique à  $445\text{ cm}^{-1}$ . Afin d'éclaircir ce point, nous avons réalisé une étude MET des nanoempilements.

### 2.4.2. Morphologie – MET

Les analyses DRX ne mettent pas en évidence de nanocristallites d'anatase au sein des nanoempilements. Cependant, comme les couches sont volontairement nanostructurées, ceci n'indique pas forcément l'absence de cristallites mais peut simplement résulter d'un volume diffractant insuffisant.

Cependant, la spectroscopie infrarouge laisse espérer, dans le cas du nanoempilement  $d=5\text{ nm}$ , la formation de  $\text{TiO}_2$  et une éventuelle formation d'anatase. Nous avons donc choisi d'approfondir l'étude de la cristallinité sur le nanoempilement  $d=5\text{ nm}$  par microscopie électronique à transmission, particulièrement adaptée à l'étude des nanostructures.

Pour cette observation, nous avons déposé le nanoempilement  $d=5\text{ nm}$  sur PET + silicone ainsi que sur silicium (cf chapitre II §3.1.2). L'épaisseur visée de la couche mince est de l'ordre de  $50\text{ nm}$ , soit un enchaînement de dix couches (cinq couches d'oxyde mixte et cinq couches d'oxyde de titane).

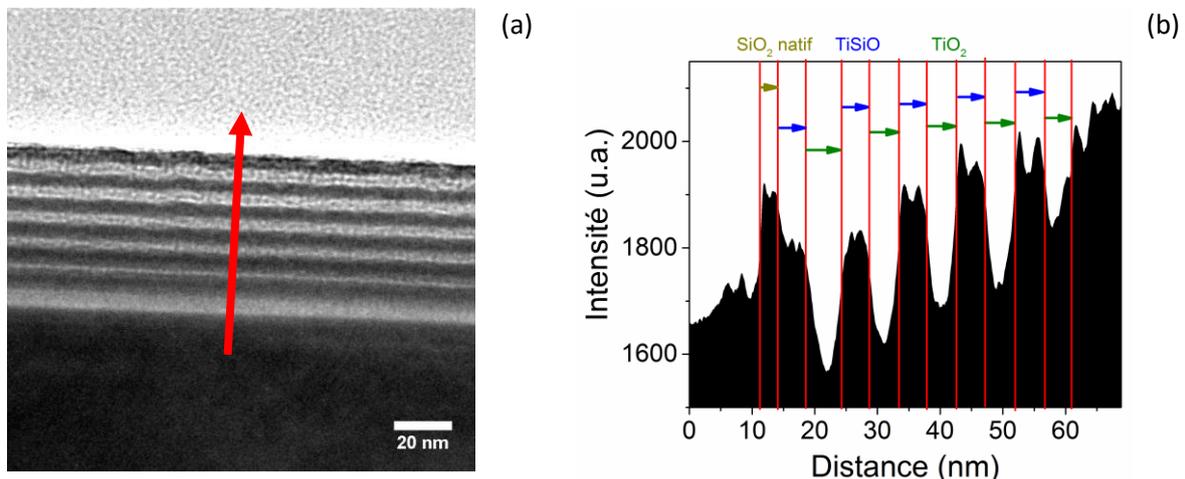


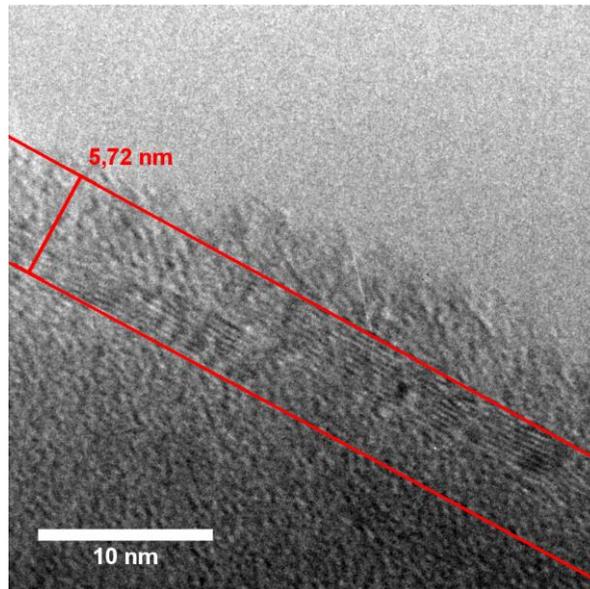
Figure V-16 Image par transmission électronique d'un nanoempilement  $d=5\text{ nm}$  oxyde mixte/ $\text{TiO}_2$  déposé par injection intermittente d' $\text{HMDSO}$  ( $0,08\text{ sccm}$ ) et de  $\text{TiPT}$  ( $0,24\text{ sccm}$ ) dans un plasma  $\text{O}_2$  ( $400\text{ W}$ ,  $3\text{ mTorr}$ ), cliché de la couche sur silicium ( $\times 150\text{ k}$ ) (a) associé au profil d'intensité (b)

L'observation de la tranche de l'échantillon sur silicium, obtenue par la méthode « sandwich » (cf §III-3.1.2), est présentée Figure V-16 a, avec le profil d'intensité associé à la zone spécifiée sur le cliché Figure V-16 b.

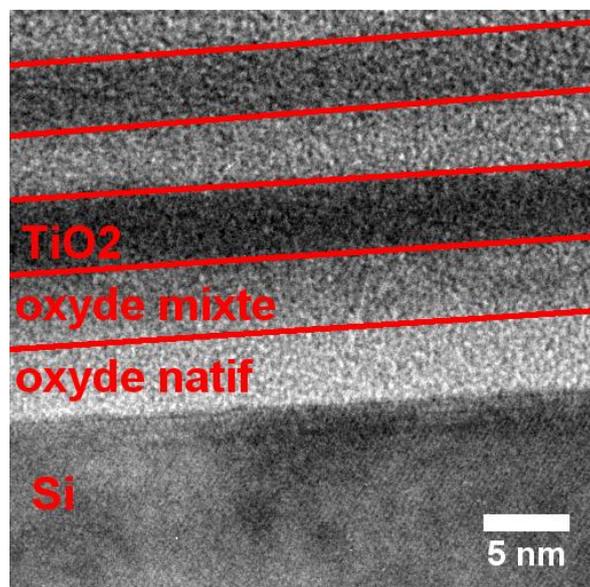
## Caractérisation des films synthétisés en injection pulsée

L'enchaînement des différentes couches est bien identifiable sur le cliché et on observe une succession de dix couches (Figure V-16 a). Les couches de  $\text{TiO}_2$  ont en effet un contraste plus important que les couches d'oxydes mixtes du fait de la masse plus importante du titane par rapport au silicium. En réalisant un profil d'intensité le long de la direction spécifiée sur le cliché (Figure V-16 b), la zone de chaque couche est bien identifiable. L'épaisseur de chaque couche constitutive de l'empilement est évaluée à 5 nm pour un total de 50 nm, ce qui correspond bien à ce qui était visé.

Par un grandissement plus important, il est possible d'obtenir une résolution de l'ordre du nanomètre, et ainsi d'observer les arrangements cristallins éventuellement présents.



(a)



(b)

Figure V-17 Imagerie par transmission électronique (x500k) d'un nanoempilement oxyde mixte/ $\text{TiO}_2$  déposé par injection intermittente de HMDSO et de TiPT dans un plasma  $\text{O}_2$  (400 W, 3 mTorr) observation de la couche sur PET+silicone (a) et sur silicium (b)

La Figure V-17 présente les images obtenues lors de l'observation de l'empilement sur PET+silicone (a) et sur silicium (b). Elle montre des zones cristallines non continues sur l'épaisseur de 5 nm de TiO<sub>2</sub> sur PET. Une mesure de plan cristallin sur le cliché donne une distance « *d-spacing* » de 3,31 Å, ce qui correspond au plan ( 1 0 1 ) de l'anatase. Compte tenu de la taille de la zone cristalline, il est difficile d'exploiter une transformée de Fourier. Sur PET, la zone cristalline semble très localisée, et aucun autre grain n'a été observé sur l'échantillon. Pour la couche déposée sur silicium, on observe un enchainement de couches amorphes sans aucun cristal dans la zone TiO<sub>2</sub>.

La présence de cristallites uniquement dans une des couches de TiO<sub>2</sub> de l'empilement déposé sur PET pourrait provenir d'une différence de conduction thermique des substrats. En effet, le coefficient de conductivité thermique du silicium est de 148 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> contrairement au PET qui présente un coefficient de 0,15 à 0,4 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 23 °C. Ainsi, on aurait un effet d'échauffement localisée sur le PET qui cristalliserait le TiO<sub>2</sub>. L'étude MET de plusieurs zones et de plusieurs empilements devrait cependant être menée avant de pouvoir tirer une conclusion.

### 2.5. Propriété physicochimique des couches

Dans le cas des nanoempilements, la composition est difficile à déterminer. En effet, la présence de silicium dans le substrat et dans la couche à caractériser rend difficile la mise en place de caractérisation en volume, type WDS et EDX. Dans le cas des couches d'oxyde mixte, nous avons contourné ce problème (chapitre III) en utilisant l'XPS.

Cependant, cette technique ne sonde que l'extrême surface de l'échantillon : la détermination d'une couche nanostructurée en volume, telle que celles étudiées ici, impose alors l'utilisation de l'érosion ionique. Malheureusement, notre couche étant composée majoritairement à 50 % de TiO<sub>2</sub>, l'érosion ionique ne peut pas être utilisée à cause de la réduction des atomes de titane.

La profondeur sondée par l'XPS est au plus de 10 nm, avec une intensité qui diminue exponentiellement avec la profondeur. Pour la couche d=1nm, l'analyse XPS sonde plusieurs nanoempilements TiSiO/TiO<sub>2</sub> et donnera donc une image de la composition moyenne de l'empilement. Par contre, dans le cas de la couche d=5nm, l'analyse XPS reflétera essentiellement la composition de la couche supérieure, à savoir une couche de TiO<sub>2</sub> dans le cas de nos empilements.

La Figure V-18 compare des spectres de zones de chaque élément caractéristique pour les nanoempilements TiSiO/TiO<sub>2</sub> d=1nm et d=5nm déposés par injection pulsée et deux couches d'oxydes mixtes déposées en continu (x=0,33 ou x=0,59). A partir du pic d'oxygène O 1s, l'évolution du taux de liaisons interatomiques a été déterminée, à partir de la déconvolution effectuée au chapitre III, pour permettre la comparaison entre les couches présentées ci-dessus.

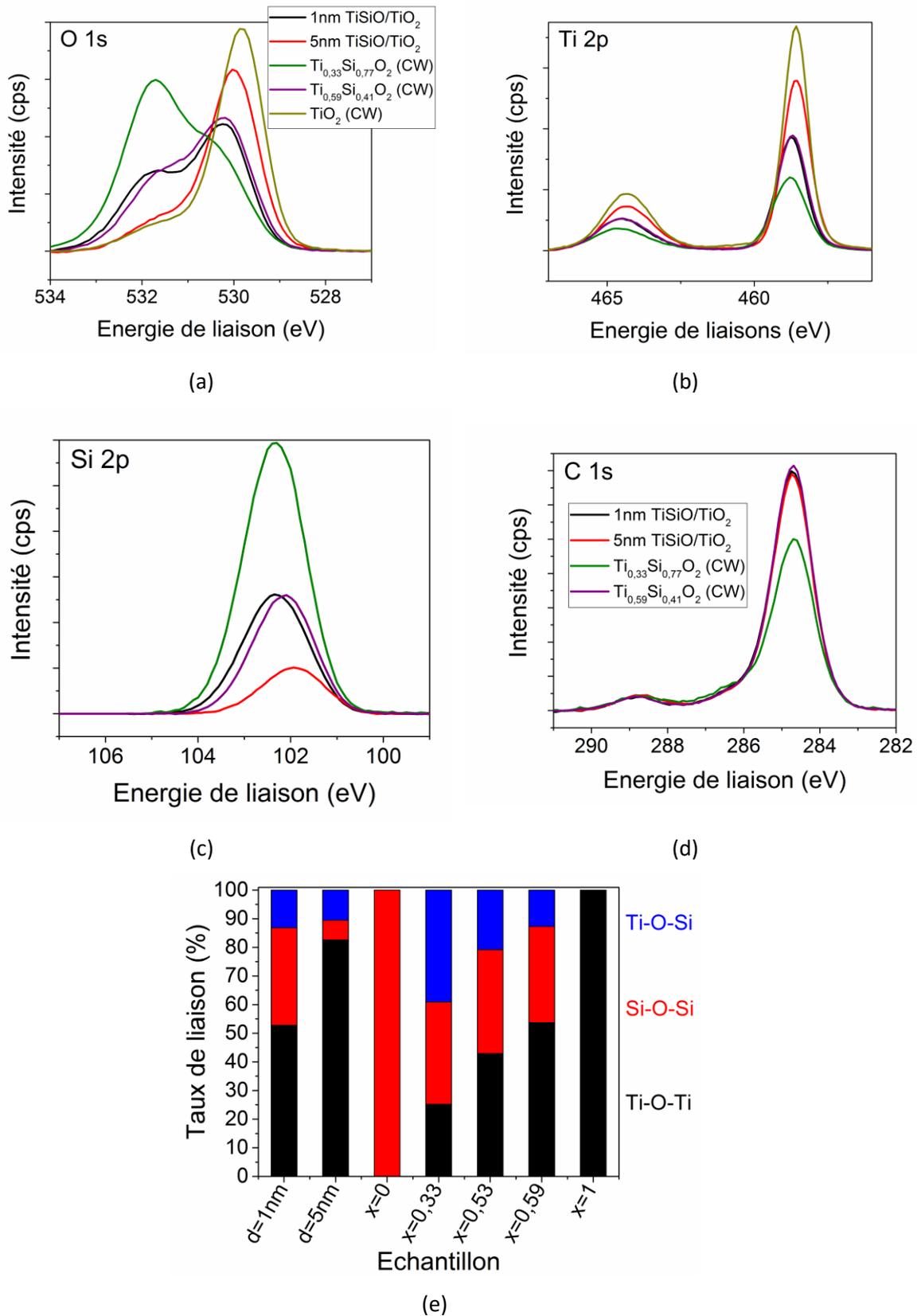


Figure V-18 Comparaison des pics O 1s (a), Ti 2p (b), Si 2p (c), et C 1s (d) dans le cas des nanoempilements d=1nm et d=5nm et de différentes couches minces d'oxyde mixte et TiO<sub>2</sub> déposées en continu et évolution du taux des liaisons interatomiques au sein de ces différentes couches (e)

## Chapitre V

Les intensités relatives obtenues sur le pic d'oxygène  $O 1s$  indiquent que les taux d'oxygène des différentes couches sont équivalents, que l'on soit en nanoempilement ou pour des couches déposées en continu. La forme du pic  $O 1s$  dans le cas d'un nanoempilement  $d=1\text{nm}$  est très proche de celle d'un oxyde mixte déposé en continu  $\text{Ti}_{0,59}\text{Si}_{0,41}\text{O}_2$ , ce qui se retrouve sur le taux des liaisons Si-O-Si, Ti-O-Ti et Ti-O-Si. Dans le cas du nanoempilement  $d=5\text{nm}$ , la forme du pic se rapproche de celle obtenue pour une couche mince de  $\text{TiO}_2$  déposée en continu, c'est essentiellement la couche supérieure de  $\text{TiO}_2$  qui est analysée : la contribution du titane est fortement surestimée tandis que celle du silicium est fortement sous-estimée.

En conclusion, à partir de l'aire des pics caractéristiques des atomes, on peut donc évaluer avec une précision raisonnable que la composition moyenne du nanoempilement  $d=1\text{nm}$  est  $\text{Ti}_{0,57}\text{Si}_{0,43}\text{O}_{2,1}$ . Dans le cas du nanoempilement  $d=5\text{nm}$ , l'évaluation de la composition par XPS est impossible directement et nous utiliserons les mesures ellipsométriques pour essayer de la déterminer.

### 2.6. Détermination des propriétés optiques

Les propriétés optiques des films ont été évaluées par mesure ellipsométrique.

Dans un premier temps nous nous focalisons sur le cas du nanoempilement  $d=5\text{nm}$ , l'analyse est plus complexe, mais devrait permettre d'obtenir des informations sur la composition, que nous n'avons pas pu estimer précédemment. En effet, en utilisant le nanoempilement de  $50\text{nm}$  d'épaisseur totale déposé sur silicium pour l'analyse MET, il est possible de construire un modèle morphologique de nanoempilement avec dix couches. Il est alors possible de déterminer les indices de réfraction de chacune des couches du nanoempilement. En reportant ces valeurs sur la courbe  $n = f(x)$  obtenue pour les oxydes déposés en continu, on peut estimer la composition de chaque couche et la composition moyenne de l'empilement.

Afin de vérifier la pertinence de cette démarche, on compare ici le modèle simple présenté chapitre II (Figure V-19a), a priori valable pour une couche d'apparence homogène au MEB, au modèle d'empilement de dix couches (Figure V-19b) qui correspond à la morphologie révélée au MET.

La Figure V-19 (b et d) montre les résultats de simulation et la comparaison avec les points mesurés par ellipsométrie. Le Tableau V-5 donne les résultats de calcul des paramètres diélectriques et l'erreur constatée entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées de ( $l_s$ ,  $l_c$ ).

Tableau V-5 Résultats de calcul à partir des modèles simple et à empilement pour le nanoempilement  $d=5\text{nm}$  déposé par injection intermittente de HMDSO et de TIPT dans un plasma  $\text{O}_2$  (400W, 3mTorr)

Modèle considéré	Epaisseur (nm)	Epaisseur/Couche (nm)	Rugosité (nm)	$n@1,96\text{eV}$		$E_g$ (eV)		$\chi^2$
Simple	58,3	58,3	0,01	2,06		3,22		15,93
Empilement	58,4	5,5	1,02	2,46 ( $\text{TiO}_2$ )	1,54 ( $\text{TiSiO}$ )	3,11 ( $\text{TiO}_2$ )	3,64 ( $\text{TiSiO}$ )	8,47

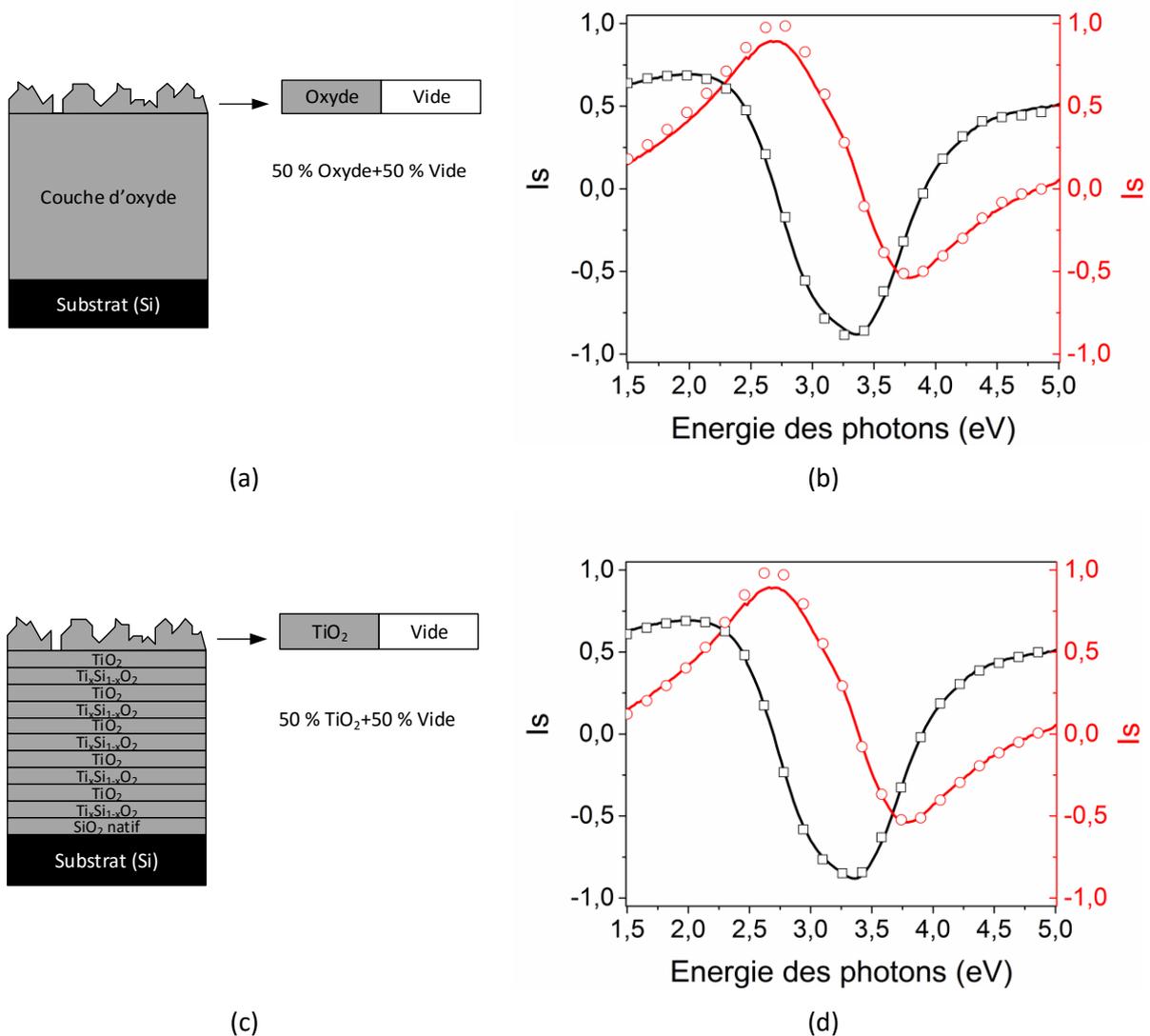


Figure V-19 Représentation schématique des modèle simple (a) et à empilement (c), et la comparaison des données expérimentales et modélisées ( $I_c$ ,  $I_s$ ) en se basant sur le modèle simple (b) ou à empilement (d) pour le nanoempilement  $d=5\text{nm}$  obtenu par injection intermittente de HMDSO et de TiPT dans un plasma  $\text{O}_2$  (400W, 3mTorr)

Le modèle simple (Figure V-19 (b)) conduit à une erreur importante entre les valeurs simulées et les valeurs mesurées. L'écart est particulièrement important autour de 2 eV pour le paramètre  $I_s$  et autour de 4,5 eV pour  $I_c$ .

Le modèle de nanoempilement (Figure V-19d), plus proche de la nanostructure observée au MET, permet de réduire l'erreur de moitié par rapport au modèle simple et semble donc plus adapté. Les courbes, extraites des paramètres ellipsométriques, de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction des couches constitutives du nanoempilement  $d=5\text{nm}$  sont présentées Figure V-20. Elles correspondent à celles obtenues pour le  $\text{TiO}_2$  et pour un oxyde mixte dont l'indice et le gap sont compris entre les valeurs du  $\text{SiO}_2$  et du  $\text{TiO}_2$ .

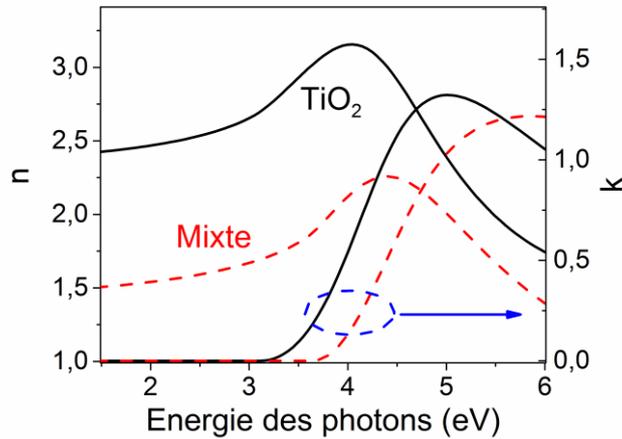


Figure V-20 Indice de réfraction (trait plein) et d'extinction (pointillés) des couches d'oxyde mixte (rouge) et de TiO<sub>2</sub> (noir) composant le nanoempilement  $d=5\text{nm}$  déposé par injection intermittente de TiPT et de HMDSO dans un plasma O<sub>2</sub> (400W, 3mTorr)

En comparant les valeurs d'indice (Figure V-21) et de gap de la couche d'oxyde mixte  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  du nanoempilement à la courbe  $(n, E_g) = f(x)$  (chapitre 3§3.4.1) obtenue pour les couches minces de  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  déposées en mode continu, on obtient à partir du gap  $x=0,28$  et à partir de l'indice  $x=0,16$ . Si l'on compare ces deux valeurs de  $x$  à la valeur de 0,33 visée, la couche d'oxyde mixte du nanoempilement correspondrait à une couche d'oxyde mixte un peu plus riche en silicium que souhaité. Cela est certainement dû au phénomène de sur-injection des précurseurs qui s'opère à l'ouverture des vannes d'injection de TiPT et HMDSO.

Dans le cas du nanoempilement  $d=5\text{nm}$  de 50nm d'épaisseur totale, le modèle de nanoempilement est plus pertinent que le modèle simple et nous permet d'estimer la composition moyenne du nanoempilement, comme la moyenne des valeurs de  $x$  déduites à partir des indices des 2 couches telles que mesurées par ellipsométrie, soit la moyenne entre  $x=2$  (couches de TiO<sub>2</sub>) et  $x=0,22 \pm 0,06$  (moyenne des valeurs de  $x$  correspondant à l'indice et au gap optique). On détermine ainsi une valeur moyenne de  $x$  de 0,61. Par ailleurs à partir de la valeur de l'indice (2,06) mesurée en considérant une seule couche d'oxyde mixte « équivalente » au nanoempilement  $d=5\text{nm}$ , on obtient une valeur de  $x$  de 0,65, en bon accord avec la valeur moyenne de  $x$  déterminée à partir du modèle d'empilement.

Le modèle d'empilement est difficilement applicable à l'empilement  $d=1\text{nm}$ . Par contre, en reprenant les résultats du Tableau V-5, on constate que l'épaisseur totale évaluée par le modèle simple à une couche est très proche de celle évaluée par le modèle nanoempilement. De même, l'indice de la couche considérée homogène  $n = 2,06$  (modèle simple) est très proche de la moyenne des indices  $n_{moyen} = \frac{2,46+1,54}{2} = 2,0$  des couches de TiO<sub>2</sub> et TiSiO obtenus dans le modèle à nanoempilement.

Ainsi, le modèle simple, malgré son erreur importante, permet d'obtenir une première évaluation de l'indice moyen de la couche mince. Il a donc été employé pour déterminer l'indice du nanoempilement  $d=1\text{nm}$ . L'indice à 633 nm vaut alors 1,84 et le gap optique vaut 3,44 eV, ce qui correspond à une couche  $\text{Ti}_{0,35}\text{Si}_{0,65}\text{O}_2$  déposée en continu ( $x = 0,35$ ) tant pour l'indice optique que pour le gap (Figure V-21).

En trouvant la composition à partir des valeurs de gap optique et d'indice, il semble que dans le cas de l'empilement à  $d=1\text{nm}$ , les couches de TiO<sub>2</sub> et de TiSiO déposées sont de compositions

voisines malgré la fermeture de la vanne d'injection de HMDSO pour la phase de dépôt d'oxyde de titane.

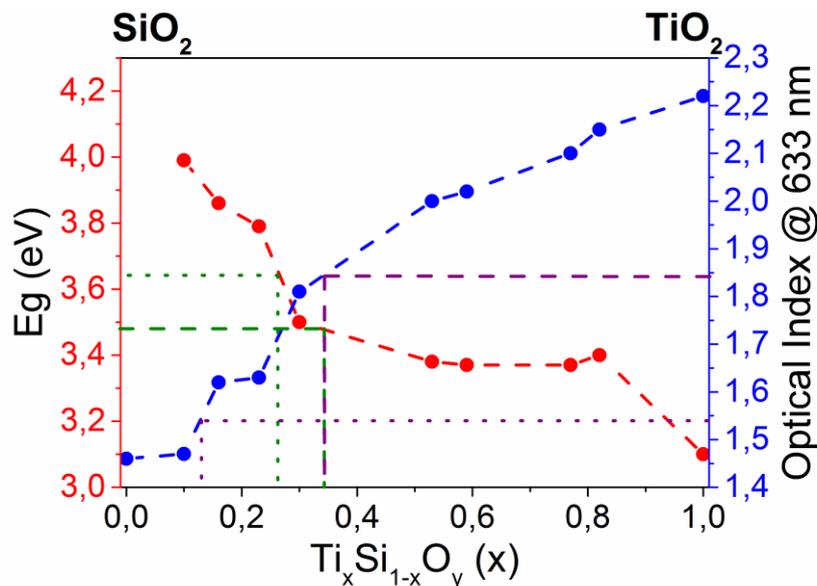


Figure V-21 Evolution de l'indice à 633 nm et du gap optique en fonction de la composition des oxydes mixtes déposés en continu. En violet, indices obtenus et en vert, gaps optiques obtenus pour les nanoempilements  $d=1$  nm (traits pointillés) et  $d=5$  nm (points).

### 2.7. Bilan

La caractérisation des nanoempilements de  $TiO_2$  et de  $TiSiO$  a montré l'intérêt de l'injection pulsée pour la réalisation de couches structurées à l'échelle nanométrique.

Dans le cas de l'empilement  $d=1$  nm, les différentes caractérisations ont montré un comportement très proche de celui d'une couche d'oxyde mixte  $TiSiO$  déposée en continu. Le spectre d'absorption infrarouge est proche de celui d'un oxyde mixte  $Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2$ . L'indice optique de la couche correspond à une couche de  $Ti_{0,35}Si_{0,65}O_2$  alors que l'analyse XPS conduit à une valeur de  $x$  de 0,57.

Bien que la composition moyenne de l'empilement  $d=5$  nm n'ait pas pu être évaluée avec précision, les mesures ellipsométriques ont mis en évidence la présence effective d'un empilement de nanocouches de 5 nm d'épaisseur de  $TiO_2$  et d'oxyde mixte. On détermine à partir des mesures ellipsométriques une valeur moyenne de  $x$  dans l'empilement de l'ordre de 0,6.

Le nanoempilement  $d=5$  nm correspond, en termes d'indice optique moyen, à une couche d'oxyde mixte  $Ti_{0,60}Si_{0,40}O_2$  obtenue en continu. Cependant, la morphologie du nanoempilement observée au MEB est beaucoup plus homogène que celle d'un oxyde mixte  $Ti_{0,60}Si_{0,40}O_2$  déposé en continu. Les nanoempilements, permettent par conséquent, comme on l'espérait, d'augmenter le taux de titane dans les couches, et donc leur indice et permittivité, tout en gardant une structure homogène (non colonnaire).

L'observation du nanoempilement  $d=5$  nm au MET a permis de plus de constater la structuration effective des empilements à l'échelle du nanomètre. Dans le cas du dépôt de ce nanoempilement sur silicium, toutes les couches du nanoempilement sont amorphes. Par contre, dans le cas d'un dépôt sur PET, l'analyse MET a mis en évidence la présence d'une cristallite d'anatase. La possibilité de conserver des cristallites dans le nanoempilement est donc avérée, même si leur nombre et leur taille sont vraisemblablement très faibles. Il pourrait être intéressant, lors de la croissance du

nanoempilement, de polariser le porte-substrat lors de la phase de dépôt de  $\text{TiO}_2$  afin d'augmenter l'apport énergétique et de favoriser la cristallisation en anatase (voire en rutile pour les fortes tensions de polarisation [L15]).

### 3. Conclusion

Cette étude des films déposés en mode injection pulsée en plasma  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  (99,5:0,5) et  $\text{O}_2/\text{HMDSO}/\text{TiPT}$  a permis d'évaluer l'étendue des nouvelles possibilités qu'offre cette méthode de dépôt.

Dans le cas du dépôt d'oxyde de titane avec injection intermittente de  $\text{TiPT}$  dans le plasma d'oxygène, il s'avère que la phase de post injection qui correspond à une exposition au plasma d' $\text{O}_2$  influe sur le dépôt d'oxyde de titane. Cette phase permet de réduire les taux de groupement OH que l'on observe en mode continu. Cependant, la méthode d'injection provoquant une sur-injection à l'ouverture de la vanne d'injection du  $\text{TiPT}$  crée une inclusion de groupements  $\text{CH}_x$  à l'interface à chaque début de cycle. Lorsque l'épaisseur déposée en plasma  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  est élevée (période supérieure à 300s) ces groupements enterrés ne sont pas éliminés lors de l'exposition au plasma d'oxygène et restent donc piégés dans la couche. Un résultat surprenant et intéressant est l'augmentation du taux d'anatase dans les couches de  $\text{TiO}_2$  déposées en injection pulsée (pour des périodes inférieures à 300s) par rapport à la couche de  $\text{TiO}_2$  déposée en continu. Cet effet est prometteur pour les applications. Les phases de plasma d'oxygène ne modifient cependant pas le mode de croissance et la couche de  $\text{TiO}_2$  reste colonnaire.

Afin d'obtenir des couches homogènes (non colonnaires), nous avons cherché à déposer des empilements de couches de  $\text{TiO}_2$  et d'oxyde mixte, afin d'empêcher la croissance colonnaire de se développer. L'épaisseur des couches d'oxyde mixte doit être la plus fine possible pour prévenir la réduction de la permittivité.

Nous avons déposé des empilements de couches de 1 et 5 nm d'épaisseur d'oxyde de titane et d'oxyde mixte ( $x=0,33$ ) en plasma  $\text{O}_2/\text{HMDSO}/\text{TiPT}$ . L'effet recherché sur la morphologie a bien été atteint avec une couche qui paraît homogène (non colonnaire) à l'échelle de la centaine de nanomètres. Les images MET ont mis en évidence l'empilement de couches d'épaisseur nanométrique de densités différentes. Dans le cas du dépôt de l'empilement sur silicium, les couches sont amorphes. Dans le cas du dépôt sur PET, nous avons par contre observé une cristallite d' dans une couche de  $\text{TiO}_2$ . Leur répartition semble aléatoire et leur taille extrêmement faible. Nous avons pu déterminer les propriétés optiques de ces films par ellipsométrie, soit en moyenne par l'utilisation d'un modèle simple à une couche homogène, soit par un modèle prenant en compte toutes les couches de l'empilement. Ces mesures ont permis d'évaluer la composition des films déposés dans les nanoempilements.

Afin de quantifier et localiser les atomes de carbone dans les couches, il serait intéressant de réaliser des mesures de type TOF-SIMS pour observer la répartition des atomes le long de la tranche. De plus, dans le cas des nanoempilements, il serait intéressant d'étudier la répartition de titane et du silicium aux interfaces lors de l'injection des précurseurs pour l'oxyde mixte et lors de l'arrêt de l'injection d' $\text{HMDSO}$ .

**Chapitre VI – Propriétés  
applicatives des couches  
minces d'oxydes**



## Introduction

Les couches minces de type  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  ont été principalement testées afin de les qualifier pour le développement de condensateurs à forte densité de stockage de charges. A cet effet des mesures de capacité-tension  $C(V)$  et courant tension  $I(V)$  ont été réalisées sur des structures Métal/ Isolant/ Semiconducteur (MIS), puis analysées. En complément, des tests de conformité des dépôts ont été réalisés sur des substrats microstructurés. Enfin nous avons cherché à évaluer l'intérêt de ces matériaux d'oxydes pour les applications en photocatalyse.

## 1. Propriétés électriques des couches minces d'oxyde de titane et de silicium

L'objectif visé est la conception de capacités intégrées de type MIM à forte densité de stockage et stables en tension. Afin d'évaluer les performances électriques des couches minces d'oxyde à base de titane et de silicium, des mesures sur structure de type MIS ont été menées. L'avantage de ce type de structure est de fournir des éléments d'information supplémentaires par rapport aux structures de type MIM.

### 1.1. Conditions de préparation

Afin de réaliser des structures MIS, les couches minces analysées ont été déposées sur substrats de silicium de 2'' moyennement dopés ( $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Les substrats ont été préalablement nettoyés dans une solution HF diluée (5%) puis rincés abondamment à l'eau distillée. Les conditions de dépôt sont rassemblées dans le Tableau VI-1.

Tableau VI-1 Conditions de dépôt des couches minces d'oxyde caractérisées électriquement

<b>Substrat silicium</b>	<b>Type (orientation)</b>	Si (100)
	<b>Dopage</b>	Type N (Phosphore)
	<b>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	275 +/- 25
	<b>Résistivité (<math>\Omega \cdot \text{cm}</math>)</b>	1-5
<b>Conditions plasmas</b>		400 W ; 0,4 Pa (3 mTorr) ; 16,4 sccm de $\text{O}_2$

Les électrodes d'aluminium de 500 nm d'épaisseur et de surface  $0,71 \text{ mm}^2$  (Figure VI-1) sont ensuite structurées par un procédé classique (dépôt pleine plaque suivi d'une photolithographie) présenté annexe 1. Afin d'assurer un contact arrière de bonne qualité, un dépôt d'aluminium pleine plaque est également effectué en face arrière.

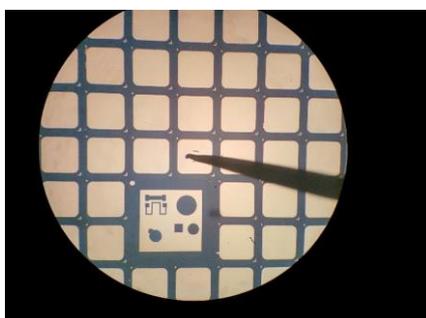


Figure VI-1 Observation des électrodes de grille des capacités MIS observées par microscope optique

# Chapitre VI

## 1.2. Mesures sur structures MIS

Les mesures ont été réalisées sur 10 points par échantillon. Dans ce qui suit, nous avons donc choisi pour toutes les mesures de présenter une courbe représentative du comportement de l'échantillon considéré. L'écart entre les différentes mesures se situe autour de 10 %, en écartant les points défailants.

### 1.2.1. Propriétés électriques du TiO<sub>2</sub> déposé par PECVD

Afin de développer des capacités à grande densité de stockage, nous avons, dans un premier temps, réalisé des dispositifs capacitifs à base d'oxyde de titane. Les épaisseurs de toutes les couches minces d'oxydes ont été mesurées par ellipsométrie. Le Tableau VI-2 récapitule les conditions de dépôt de la couche des TiO<sub>2</sub>.

Tableau VI-2 Conditions de dépôt des couches de TiO<sub>2</sub> en plasma O<sub>2</sub>/TiPT pour l'évaluation de leurs performances diélectriques

Mode de dépôt	Continu
Débit de TiPT (sccm)	0,24
Epaisseur (nm)	290

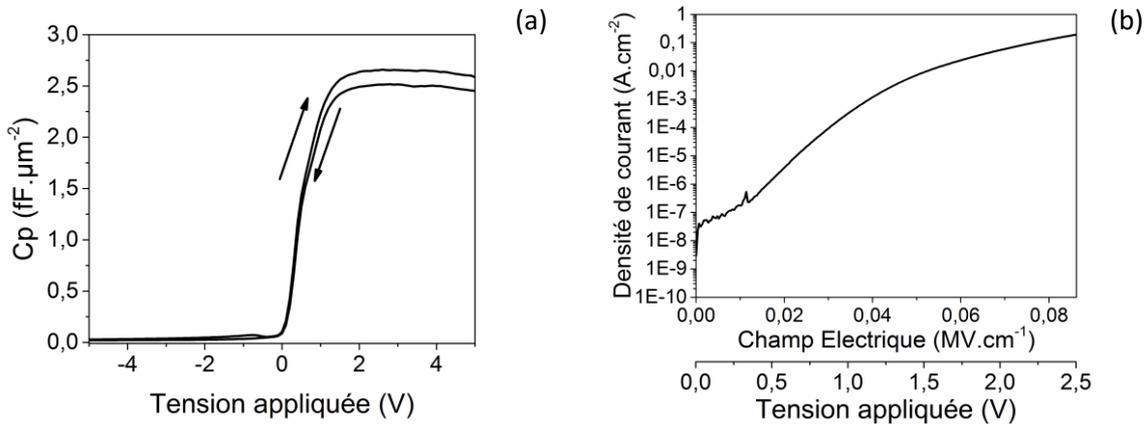


Figure VI-2 Mesures de capacité (a) et de courant (b) en fonction du champ électrique appliqué à la structure capacitive à base de TiO<sub>2</sub>

L'allure générale de la caractéristique  $C(V)$  est celle d'une structure MIS (type n) avec un régime d'accumulation entre 2 et 4V. Cependant, le minimum obtenu en régime d'inversion est très faible et, le plateau caractéristique de l'accumulation n'étant pas stable, le maximum de la capacité est mal défini. De plus, on constate un hystérésis, c'est-à-dire un décalage de la courbe de capacité en fonction du sens de balayage en tension. La valeur de permittivité relative déduite du régime d'accumulation est de l'ordre de  $\epsilon_r = 85 (84,8 \pm 2,3)$ . Cependant, les courants de fuite dans la couche sont élevés : ils atteignent des valeurs de l'ordre du milliampère pour des champs électriques inférieurs à 80 kV.cm<sup>-1</sup> (ce qui correspond à une tension de 2,5 V)

La structure à base de TiO<sub>2</sub> se comporte comme un mauvais diélectrique. Ce comportement peut s'expliquer par la faible valeur du gap de TiO<sub>2</sub> qui induit une faible barrière énergétique avec le semi-conducteur. La structure colonnaire du TiO<sub>2</sub> déposé par PECVD, mise en évidence dans les chapitres précédents, contribue très certainement aux valeurs élevées des courants de fuite.

## Propriétés applicatives des couches minces d'oxydes

Afin de conserver la permittivité relative du  $\text{TiO}_2$  mais d'en atténuer les inconvénients, nous étudions dans ce qui suit les couches alliant ce diélectrique avec l'isolant le plus courant, et que notre dispositif expérimental nous permet de déposer : le  $\text{SiO}_2$ . La suite de ce chapitre s'intéresse donc aux empilements  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  et aux oxydes mixtes, présentés dans les chapitres précédents.

### 1.2.2. Influence de la structuration par empilement – cas de couche $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Le dioxyde de silicium est connu pour être un très bon isolant, cependant cette propriété est associée à une faible valeur de permittivité relative. A l'opposé, le dioxyde de titane possède une constante diélectrique de 85. Afin de bénéficier des avantages de ces deux matériaux, deux structures d'empilement, présentées Figure VI-3, ont été définies, comportant 2 ou 3 couches diélectriques. Ces structures constituent une première approche vers les nano-empilements présentés au chapitre V.

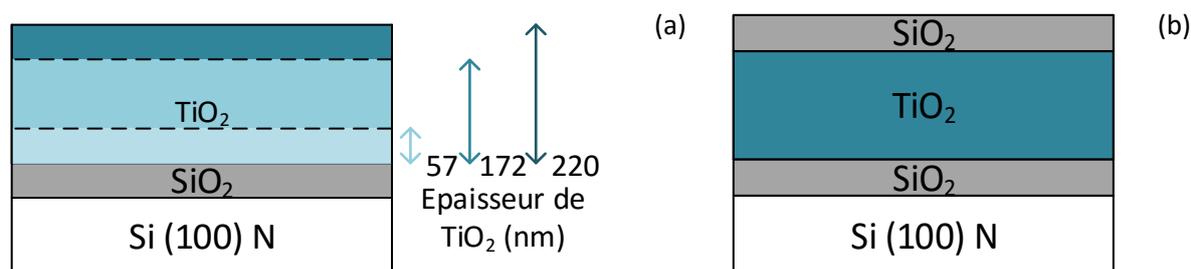


Figure VI-3 Structures de type MIS à base d'empilements de diélectriques :  
couche barrière de  $\text{SiO}_2$  à l'interface avec le substrat (a) ou encapsulation de la couche de  $\text{TiO}_2$  (b)

Le Tableau VI-3 présente les conditions de dépôt pour l'ensemble des échantillons réalisés.

Tableau VI-3 Conditions de dépôt des couches d'empilements de couches d'oxyde déposées par PECVD en plasma  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  et  $\text{O}_2/\text{HMDSO}$

Echantillons	Epaisseur de $\text{SiO}_2$ (nm)	Epaisseur de $\text{TiO}_2$ (nm)	Epaisseur de $\text{SiO}_2$ (nm)	Débit de HMDSO (sccm)	Débit de TiPT (sccm)
<b>1</b>	55	57	-	0,083	0,24
<b>2</b>	55	171	-	0,083	0,24
<b>3</b>	55	220	-	0,083	0,24
<b>4</b>	22	165	33	0,083	0,24

Les échantillons 1 à 3 sont réalisés suivant la première structure d'empilement Figure VI-3a, afin d'étudier l'effet de la couche barrière de  $\text{SiO}_2$  (à l'interface avec le substrat et la couche de  $\text{TiO}_2$ ) sur la structure capacitive. L'épaisseur de cette couche barrière est fixée à 55 nm et on fait varier l'épaisseur de  $\text{TiO}_2$ .

L'échantillon 4, quant à lui, permet d'étudier le second type d'empilement  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , en conservant une épaisseur totale de  $\text{SiO}_2$  de 55 nm, par souci de comparaison avec la première structure.

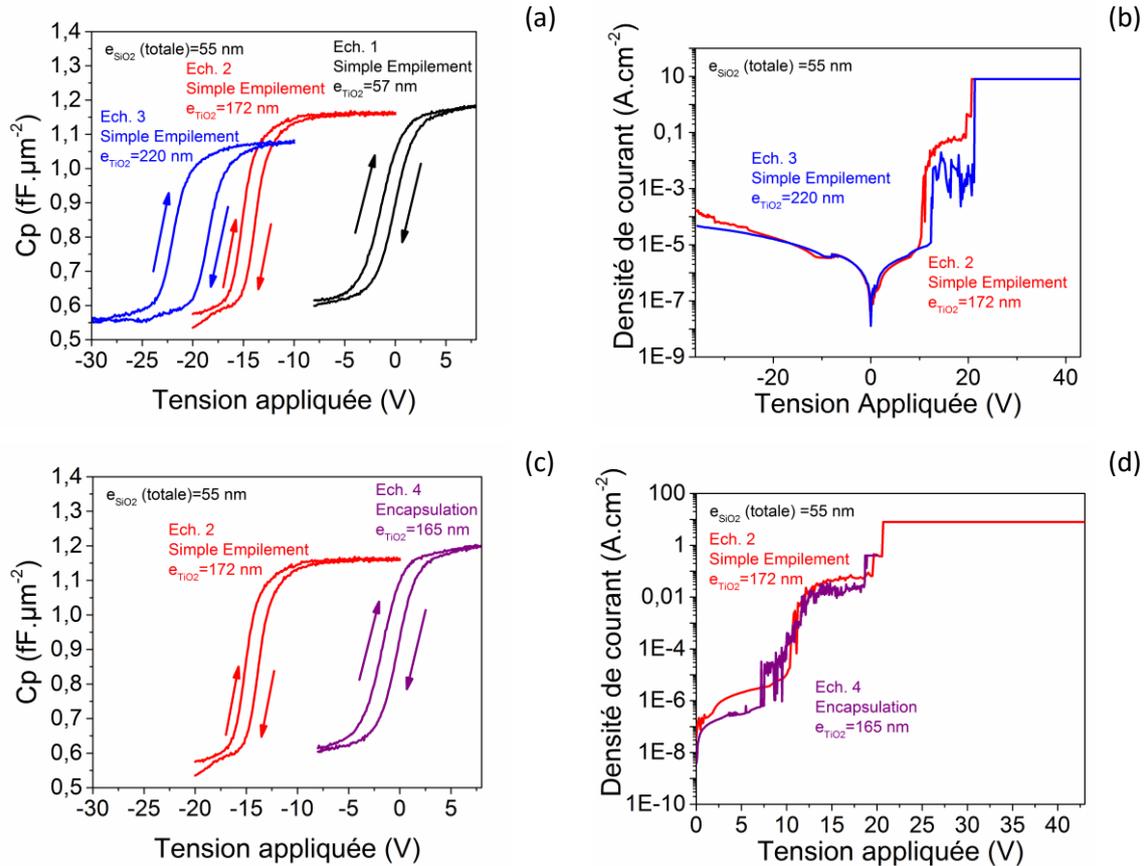


Figure VI-4 Mesure de capacité  $C(V)$  (a ; c) et de courant  $I(V)$  (b ; d) en fonction de la tension appliquée à la structure capacitive à base de  $TiO_2$  et de  $SiO_2$  en empilement simple ( $Si/SiO_2/TiO_2$ ) (a ; b) ou en encapsulation ( $Si/SiO_2/TiO_2/SiO_2$ ) (c ; d)

Tableau VI-4 Paramètres qualité des diélectriques en empilement extraits à partir des mesures de caractérisation électrique

	$TiO_2$	Ech 1 $SiO_2/TiO_2$ 55/57	Ech 2 $SiO_2/TiO_2$ 55/172	Ech3 $SiO_2/TiO_2$ 55/220	Ech 4 $SiO_2/TiO_2/SiO_2$ 22/169/33	$SiO_2$
Permittivité relative	87,1	15,0	30,0	33,6	29,9	4,2
$V_{FB}$ (V)	0,052	0,143	-13,980	-20,560	-0,280	-20,410
$\Delta V_{FB} = V_{FB up} - V_{FB down}$ (V)	-0,035	-1,254	-1,345	-3,380	-1,23	-0,25
Densité de charge totale fixe ( $cm^{-23}$ )	-2e11	-2,17e10	1,0e13	1,4e13	3,2e11	4,5e12
$E_{BD}$ ( $MV.cm^{-1}$ )	-	-	1,05	0,77	0,85	7,15

La Figure VI-4 présente les mesures  $C(V)$  et  $I(V)$  pour les empilements considérés. Les valeurs de constante diélectrique mesurées à partir des courbes  $C(V)$  en régime d'accumulation montrent que les empilements possèdent des valeurs intermédiaires entre celles de  $TiO_2$  (87,1) et  $SiO_2$  (4,2). En particulier les échantillons 2, 3 et 4 conduisent sensiblement à la même valeur de constante

## Propriétés applicatives des couches minces d'oxydes

diélectrique effective, montrant ainsi que seule l'épaisseur globale de SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> influe réellement sur la valeur de k mesurée.

Les courbes  $C(V)$  font apparaitre un cycle d'hystérésis, caractérisé par  $\Delta V_{FB} = V_{FB}|_{up} - V_{FB}|_{down}$ . Ce phénomène d'hystérésis, présent dans tous les cas, y compris dans le cas de l'empilement SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, est caractéristique d'instabilités dues à des injections de charges au niveau du substrat. Les tensions de bande plate  $V_{FB}$  mesurées dans le sens des tensions croissantes (*sweep up*) sont très étalées et négatives. Ceci est principalement dû à la présence de SiO<sub>2</sub> qui favorise le stockage de charges fixes positives. De même, pour les bi-couches TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, l'augmentation de l'épaisseur de TiO<sub>2</sub> provoque un décalage de la tension de bande plate vers les tensions négatives. Ainsi la quantité de charges piégées (positives) augmente avec l'épaisseur de TiO<sub>2</sub>. De plus on constate un élargissement de l'hystérésis avec l'augmentation de l'épaisseur de TiO<sub>2</sub>.

Les valeurs obtenues sur  $V_{FB}$  font état d'un avantage évident de la structure encapsulée qui permet de réduire très nettement la quantité globale de charges côté isolant et à l'interface au niveau semiconducteur.

Nous avons cherché à rendre compte des valeurs des capacités mesurées en régime d'accumulation à partir d'une représentation de la structure selon des capacités montées en série

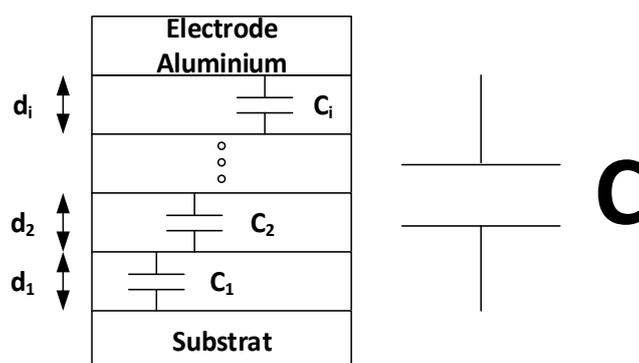


Figure VI-5 Schéma d'empilement et représentation des enchainements de capacités

La valeur de la capacité totale est alors liée aux capacités indépendantes par l'équation :

$$\frac{1}{C} = \sum_i \frac{1}{C_i} \quad \text{VI-1.1}$$

Avec  $C$ , la valeur de capacité totale,  
 $C_i$ , valeur de capacité à chaque couche.

La surface du composant étant la même pour chaque couche, on obtient :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{d_{totale}}{\sum_i \frac{d_i}{\varepsilon_i}} \quad \text{VI-1.2}$$

Avec  $\varepsilon_{eff}$ , la permittivité effective de la structure capacitive,  
 $\varepsilon_i$ , la permittivité relative de chaque diélectrique composant l'empilement,  
 $d_i$ , l'épaisseur de chaque couche composant l'empilement,  
 $d_{totale}$ , l'épaisseur totale de la structure capacitive.

## Chapitre VI

Ainsi, en partant des valeurs de permittivité relative du TiO<sub>2</sub> et du SiO<sub>2</sub> obtenues par mesures sur structures MIS, on obtient les valeurs de permittivité effective pour chacun empilement considéré.

Tableau VI-5 Calcul de la permittivité et comparaison aux mesures sur structures MIS

	TiO <sub>2</sub>	Empilement 55/59	Empilement 55/172	Empilement 55/220	Empilement 22/169/33	SiO <sub>2</sub>
Permittivité relative mesurée	87,1	15,0	30,0	33,6	29,9	4,2
Permittivité relative calculée	87,1	8,3	15,1	17,6	14,9	4,2

La permittivité relative calculée à partir de l'équation précédente prédit une permittivité effective de la structure environ deux fois moins importante que celle obtenue par la mesure. Il semble donc que les capacités étudiées soient reliées à chaque diélectrique selon :

$$\frac{2}{C} = \sum_i \frac{1}{C_i} \Rightarrow \epsilon_{eff} = \frac{2 * d_{totale}}{\sum_i \frac{d_i}{\epsilon_i}} \quad \text{VI-1.3}$$

En ce qui concerne les mesures  $I(V)$  (Figure VI-4 b et d), les courbes mesurées font apparaître des caractéristiques de matériaux diélectriques mais mettent en évidence des points critiques, liés à de brusques augmentations du courant. Dans tous les cas, on constate une nette amélioration par rapport au TiO<sub>2</sub> seul. Les courbes  $I(V)$  des échantillons 2 et 3, représentées sur la Figure VI-5.b, sont similaires, alors que la structure encapsulée (éch. 4, Figure VI-5.d) permet une amélioration supplémentaire. Ainsi la fonction d'isolation électrique est assurée sur une plage de tension de 0 à 7V avec un niveau de courant de fuite inférieur à  $5.10^{-7} A.cm^{-2}$  pour l'échantillon 4, soit un gain d'une décade de courant par rapport aux structures bicouches diélectriques d'épaisseurs comparables. Globalement, la configuration la plus favorable est la structure tri-couche, présentant du SiO<sub>2</sub> aux deux interfaces (avec le métal et avec le silicium). Cependant, si elle permet l'établissement d'un régime ohmique et une nette réduction des courants de fuite, la tension de claquage est pratiquement inchangée.

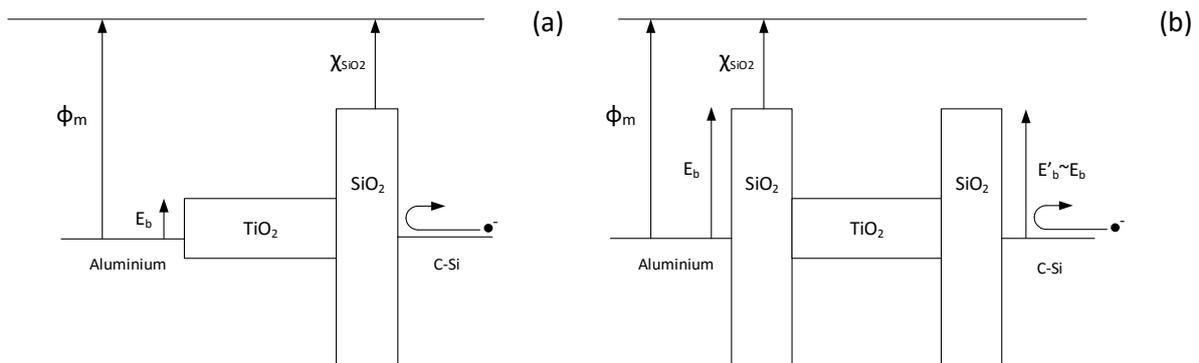


Figure VI-6 Représentation schématique du diagramme de bandes des structures capacitives à empilement TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> – Structure à simple empilement (a) et à encapsulation (b)

La Figure VI-6 permet d'obtenir une première explication des effets de courant observés pour ces structures à empilement. La polarisation de la structure par application d'une tension positive sur l'électrode d'aluminium provoque le transfert des électrons en provenance du silicium.

## Propriétés applicatives des couches minces d'oxydes

Si l'on considère la structure à simple empilement, les électrons se heurtent à la hauteur de barrière à l'interface SiO<sub>2</sub>/Si. Par application d'un champ électrique plus grand, ils peuvent passer du silicium à la couche de TiO<sub>2</sub> établissant un fort courant dans la structure. Alors que dans le cas de la structure à double empilement, les électrons ont une deuxième barrière de SiO<sub>2</sub> à traverser avant d'instaurer un courant dans la structure donnant ainsi une plus grande résistance à la structure capacitive.

### 1.2.3. Détermination des propriétés électriques des couches mixtes Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Les structures capacitives sont des MIS avec comme diélectrique les oxydes mixtes étudiés au chapitre III. Le Tableau VI-6 récapitule les conditions de dépôts des couches minces d'oxyde mixte utilisées ici ainsi que leurs épaisseurs mesurées par ellipsométrie.

*Tableau VI-6 Conditions de dépôt des couches d'oxyde mixte en plasma O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO pour l'évaluation de leurs performances diélectriques*

<b>Mode de dépôt</b>	Continu				
<b>Débit de HMDSO (sccm)</b>	0,33	0,33	0,25	0,083	0,033
<b>Débit de TiPT (sccm)</b>	0	0,24			
<b>Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (x)</b>	0	0,1	0,16	0,33	0,53
<b>Epaisseur d'oxyde (nm)</b>	105	106	98	133	156

Les capacités MIS élaborées à partir des oxydes mixtes issus de la série 1 présentée au chapitre III (x=0,1 à x=0,53) ont été mesurées.

La Figure VI-7 rassemble les courbes de mesure capacité-tension type observées. Les paramètres électriques déduits de ces courbes sont rassemblés dans le Tableau VI-7. Comme prévu, il apparaît une augmentation de la permittivité relative des oxydes mixtes avec le taux de titane. Le point remarquable est cependant que cette augmentation est réellement importante pour x > 0,33, avec un gain direct sur la capacité de stockage de charge de plus d'un facteur 6 entre x=0,33 et x=0,53. Pour tous les oxydes mixtes, la tension de bande plate reste proche de zéro ce qui correspond à une densité globale de charges piégées limitée à environ 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>. Pour les oxydes mixtes avec x ≥ 0,33, l'hystérésis est nettement réduit ce qui est un critère de qualité intéressant. En revanche, les courbes C(V) obtenues pour x=0,53 révèlent une augmentation de la capacité en régime d'accumulation, attribuée à des courants de fuite non négligeables. Enfin, un autre critère de qualité que l'on peut évaluer à l'aide des courbes C(V), est le sens d'injection des porteurs dans les structures. En effet, leur injection peut se faire soit par la grille soit par le semi-conducteur.

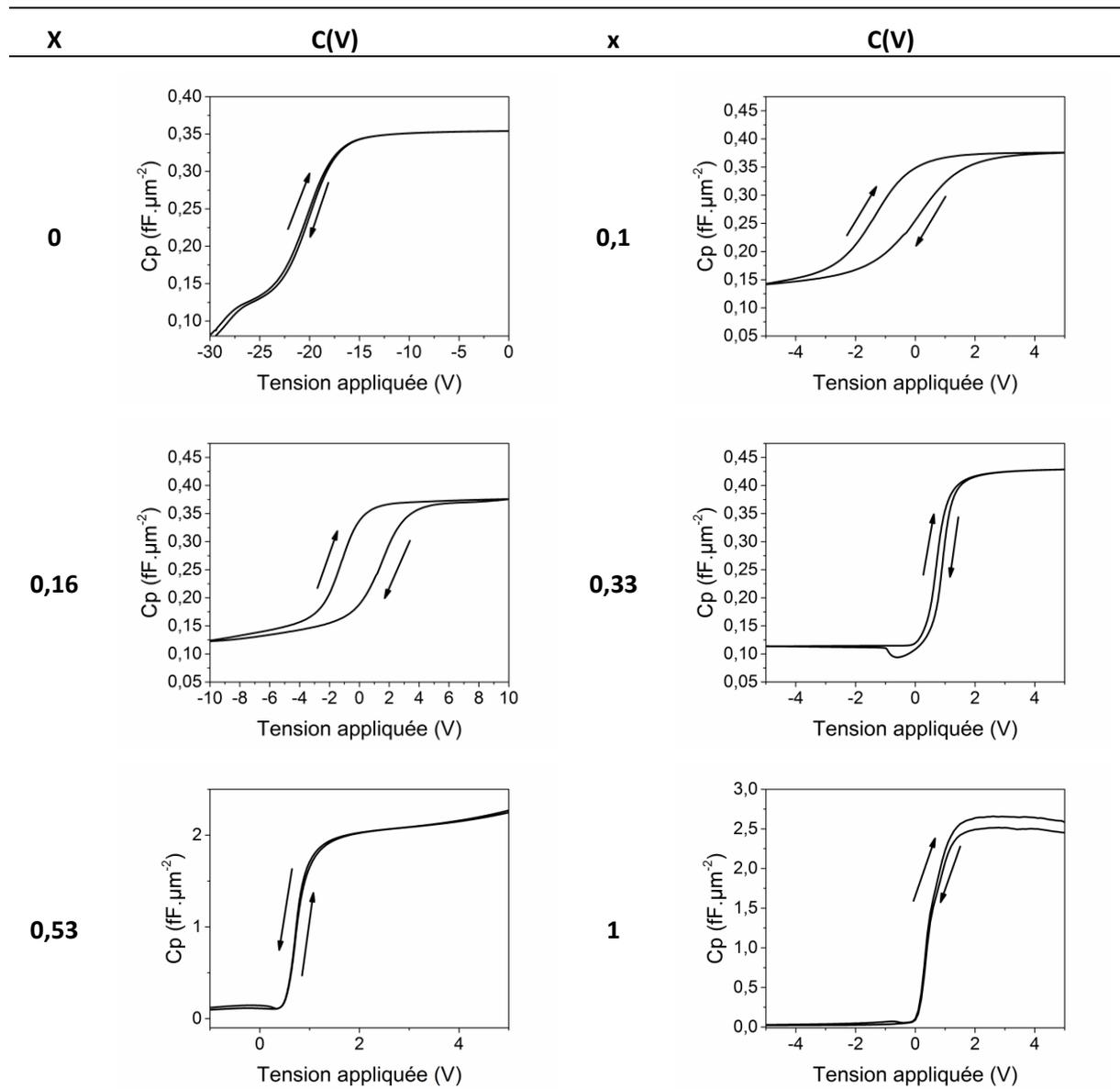


Figure VI-7 Mesures de capacité en fonction de la tension appliquée à la structure capacitive à base d'oxyde mixte  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  avec différents taux de titane par rapport au silicium

Tableau VI-7 Paramètres électriques extraits des courbes C(V) pour les couches diélectriques d'oxydes mixtes

$x (Ti_xSi_{1-x}O_2)$	1	0,53	0,33	0,16	0,1	0
Permittivité relative	87,1	39,6	6,4	4,2	4,5	4,2
$V_{FB}$ (V)	0,052	0,66	0,82	-0,845	-0,84	-20,41
$\Delta V_{FB} = V_{FB up} - V_{FB down}$ (V)	-0,035	-0,01	-0,19	-2,76	-1,535	-0,25
Densité de charge totale fixe ( $cm^{-3}$ )	$-2.10^{11}$	$-9,1.10^{11}$	$-2,1.10^{11}$	$2,1.10^{11}$	$2,1.10^{11}$	$4,5.10^{12}$

A la différence de l'évolution de l'indice optique en fonction de  $x$ , la loi régissant la variation de la permittivité relative en fonction de  $x$  n'est pas linéaire (Figure VI-8).

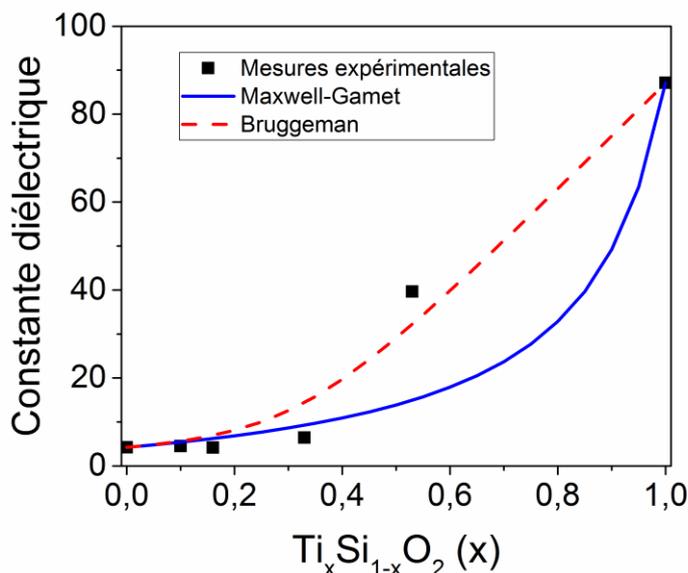


Figure VI-8 Variation de la constante diélectrique (à 1 MHz) en fonction de la fraction en volume de TiO<sub>2</sub>. Les données expérimentales (Carrés pleins) sont tracées avec les modèles de Maxwell-Gamet (ligne continue) et Bruggeman (pointillés)

Deux modèles de prédictions existent dans la littérature : le modèle de Maxwell-Gamet et le modèle de Bruggeman [GUEROGUIEV04]. Selon le premier modèle, lorsque des inclusions sphériques d'un diélectrique sont distribuées aléatoirement dans une matrice constituée d'un autre diélectrique, la constante diélectrique effective du diélectrique résultant est donnée par l'équation suivante :

$$k = k_2 * \frac{k_1 + 2 * k_2 + 2 * (k_1 - k_2) * f}{k_1 + 2 * k_2 - (k_1 - k_2) * f} \quad \text{VI-1.4}$$

Avec  $k_1$  et  $k_2$  : les constantes diélectriques de l'inclusion et de la matrice hôte respectivement,  
 $k$  : la constante diélectrique effective de la structure capacitive,  
 $f$  : la fraction en volume de l'inclusion.

Il existe cependant une limite à cette approximation. La fraction en volume de l'inclusion, correspondant à la condition où les sphères se touchent (i.e.  $f = \frac{\pi}{6} \sim 0,524$ ), est la limite au-delà de laquelle l'équation de Maxwell-Gamet ne donne plus de résultats précis.

La constante diélectrique du film peut être également calculée à partir de la fraction en volume de l'inclusion et de la matrice hôte, par le second modèle symétrique qui s'exprime de la façon suivante [DU04] :

$$(1 - f) * \left( \frac{k_2 - k}{k_2 + 2 * k} + f * \frac{k_1 - k}{k_1 + 2 * k} \right) = 0 \quad \text{VI-1.5}$$

Contrairement à l'équation de Maxwell-Gamet, le modèle de Bruggeman ne prend pas en compte la forme des précipités s'ils existent et traite de l'inclusion et de l'hôte en complète symétrie.

## Chapitre VI

---

On considère que la fraction en volume des inclusions à base de titane a pour valeur  $x$ , défini comme étant la proportion de titane dans la couche. Il semble qu'en assimilant  $x$  à  $f$ , le modèle de Bruggeman est globalement plus adapté à rendre compte de l'évolution de la constante diélectrique des oxydes mixtes en fonction de  $x$  que le modèle de Maxwell-Garnet. Cependant, ce dernier reste valable pour les fractions de  $\text{TiO}_2$  inférieures à  $x=0,52$ . Globalement les écarts par rapport aux prédictions considérées sont peut-être liés au fait que nos couches contiennent 3 phases bien distinctes. De plus la phase de  $\text{TiO}_2$  présente dans les oxydes mixtes n'étant pas cristallisée, la valeur de permittivité relative retenue (87,11) pour celui-ci dans les simulations est probablement surestimée.

Afin d'évaluer le pouvoir isolant des couches d'oxydes mixtes par rapport au dioxyde de titane, des mesures courant-tension ont été réalisées sur ces mêmes structures MIS. La Figure VI-9 présente les courbes obtenues pour les conditions de dépôt présentées en début de paragraphe. Dans un premier temps, nous avons analysé des échantillons de  $\text{SiO}_2$  comme référence. Les courbes obtenues pour  $x \leq 0,33$  sont caractéristiques d'un diélectrique de bonne qualité avec un régime ohmique bien défini à faible champ  $E$ . Pour  $x=0,53$  le courant de fuite pour  $E=1\text{MV.cm}^{-1}$  reste inférieur à  $10^{-6}\text{A.cm}^{-2}$ , ce qui est remarquable. De plus les champs de claquage de ces matériaux sont supérieurs à  $5\text{MV.cm}^{-1}$ , ce qui est un atout supplémentaire. Enfin, le claquage de la couche de  $\text{SiO}_2$  se fait autour de  $7,5\text{MV.cm}^{-1}$  ce qui est très satisfaisant pour des échantillons déposés en PECVD à basse température [BOUSQUET08].

## Propriétés applicatives des couches minces d'oxydes

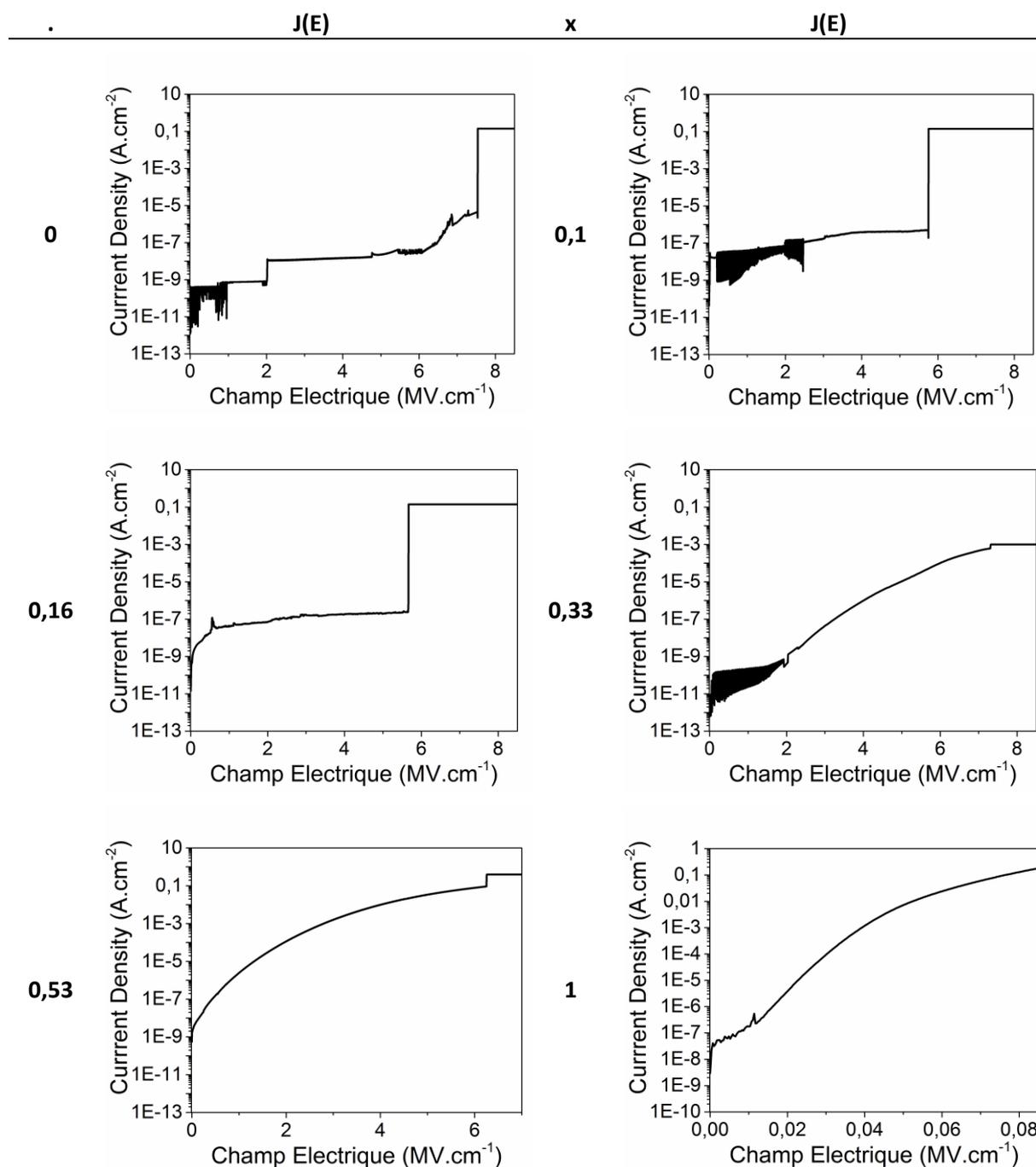


Figure VI-9 Mesures de courant en fonction du champ électrique appliqué à la structure capacitive à base d'oxydes mixtes  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  avec différents taux de titane par rapport au silicium

Tableau VI-8 Paramètres électriques extraits des courbes I(V) pour les couches d'oxyde mixte

<b><math>Ti_xSi_{1-x}O_2</math> (x)</b>	<b>1</b>	<b>0,53</b>	<b>0,33</b>	<b>0,16</b>	<b>0,1</b>	<b>0</b>
<i>Résistivité (<math>\Omega.cm</math>)</i>	-	-	$1,4.10^9$	-	$3,1.10^9$	$1,2.10^{12}$
<i><math>E_{BD}</math> (<math>MV.cm^{-1}</math>)</i>	-	6,3	7,3	5,7	5,8	7,5

## Chapitre VI

Si l'on s'intéresse aux oxydes mixtes à différents taux de titane, on constate que le régime ohmique est effectif pour les couches aux valeurs de  $x$  jusqu'à 0,33.

Le Tableau VI-8 regroupe les valeurs de résistivité déterminées à partir du régime ohmique. En ajoutant du titane dans la couche de  $\text{SiO}_2$ , on réduit fortement le pouvoir résistif de la couche puisque l'on passe d'une résistivité de  $10^{12}$  ( $\text{SiO}_2$ ) à  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  ( $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ ; avec  $0,1 \leq x \leq 0,33$ ) [BRASSARDO4]. Pour 10 % de titane par rapport au silicium dans la couche, on perd un facteur 1000 par rapport au  $\text{SiO}_2$ . La structure à  $x=0,16$  présente un comportement diélectrique usuel avec un claquage net. Pour  $x \geq 0,33$ , on observe un comportement de type semi-conducteur de type n, après le régime ohmique pour l'échantillon à  $x=0,33$ , et directement lors de l'établissement du courant pour les échantillons  $x=0,53$  et  $x=1$ . Dans ce cas, le claquage est difficilement perceptible. En traçant  $\ln(J) = f(\sqrt{E})$ , on révèle, à partir de la Figure VI-11, le domaine de champ électrique où le mécanisme de conduction par effet Schottky s'opère pour les échantillons correspondant à  $x \geq 0,33$ .

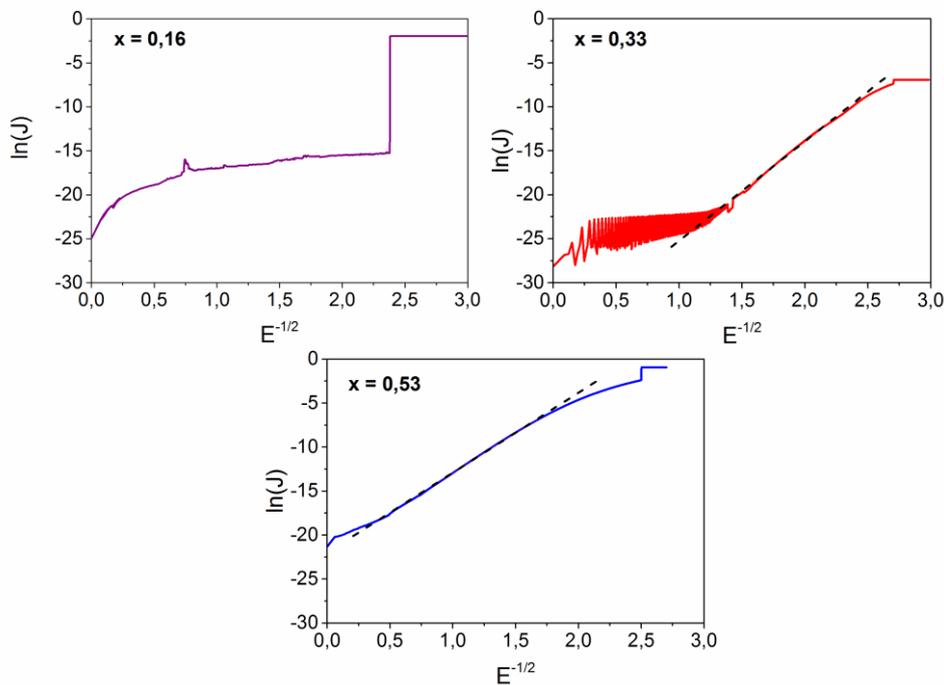


Figure VI-10 Tracé des mesures densité de courant fonction du champ électrique ( $\ln(J) = f(E^{1/2})$ ) pour l'identification du mécanisme d'injection de porteurs par effet Schottky

Ce tracé découle directement de l'expression du mécanisme de conduction par effet Schottky ou thermoïonique. Cet effet se produisant à l'interface métal-diélectrique se traduit sur la densité de courant par l'expression suivante [ORLOFF09] :

$$J_{th} = A * T^2 * e^{-\frac{e}{kT} * (\Phi_b - \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_{eff}}})} \quad \text{VI-1.6}$$

Avec  $A = \frac{4\pi * m_e * k^2 * e}{h^3} = 120 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ , la constante de Richardson-Dushman [DUSHMAN30] applicable seulement en très faible champ,  
 $m_e$ , masse de l'électron,  
 $k$ , constante de Boltzmann,

$h$ , constante de Planck,

$e$ , la charge élémentaire,

$T$ , la température extérieure lors de la mesure, typiquement  $T = 300\text{ K}$

$\varepsilon_{eff}$ , la permittivité effective du diélectrique,

$\Phi_b$ , la hauteur de barrière coté métal.

Il rend compte de l'abaissement de la barrière énergétique à l'interface métal-diélectrique par application du champ électrique. A partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe d'approximation linéaire, il est possible d'obtenir la hauteur de barrière de la couche déposée. La courbe d'approximation linéaire a pour équation :

$$\ln(J) = \ln(A) + \ln(T^2) - \frac{\phi_0}{kT} + \frac{1}{kT} * \sqrt{\frac{eE}{4\pi\varepsilon_{eff}}} \quad \text{VI-1.7}$$

Ainsi, l'ordonnée à l'origine a pour valeur  $\ln(A) + \ln(T^2) - \frac{\phi_0}{kT}$ .

A partir de l'équation ci-dessus, on peut déterminer la hauteur de barrière côté substrat pour les couches d'oxydes mixtes. Ainsi, après calcul, on obtient respectivement des valeurs de  $\phi_0 = 1,04\text{ eV}$  et  $\phi_0 = 0,89\text{ eV}$  pour les couches à  $x=0,33$  et  $x=0,53$ . Ces valeurs ne paraissent pas incohérentes dans la mesure où elles sont inférieures à l'énergie de la barrière pour le couple Si/SiO<sub>2</sub> estimée à  $\sim 3\text{eV}$  pour du dioxyde de silicium fabriqué par voie thermique mais, réduite pour nos échantillons du fait du champ de claquage diminué pour nos oxydes plasmas.

### *Bilan sur les propriétés électriques*

Ainsi, en introduisant du titane dans la couche de SiO<sub>2</sub>, on diminue le pouvoir isolant des couches, ce qui est cohérent avec la diminution du gap décrite dans le chapitre 3. L'ensemble des résultats obtenus sur les structures MIS permet d'établir une comparaison du niveau global de performances, au regard du compromis recherché entre forte constante diélectrique effective d'un côté, faibles courants de fuite et champ de claquage élevé de l'autre. Dans cette étude, la partie diélectrique des échantillons MIS a été conçue sous forme d'empilement SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ou Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. Il apparaît clairement que l'approche la plus intéressante correspond à un diélectrique d'oxyde mixte utilisé sous forme de monocouche. Dans ce cas, avec  $x=0,5$  on est en mesure d'augmenter la capacité de stockage de charges d'un facteur 10 par rapport à SiO<sub>2</sub> tout en conservant un courant de fuite limité pour  $E < 1\text{MV.cm}^{-1}$ . En revanche des valeurs de permittivité relative plus faibles sont associées à des propriétés d'isolation électrique beaucoup moins intéressantes dans le cas des empilements SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

#### 1.2.4. Propriétés électriques des couches d'oxyde mixte déposées par puissance pulsée

L'influence du mode de dépôt en puissance pulsée est ici étudiée pour les deux valeurs de  $x$  donnant des performances électriques et optiques intéressantes, à savoir  $x=0,33$  et  $x=0,53$ . Nous avons vu que déposer en mode puissance pulsée n'avait pas d'effet notable sur les valeurs d'indice et de gap optique. Nous avons donc focalisé notre étude sur ces deux conditions de dilution et un rapport cyclique de 25 %. Le Tableau VI-9 regroupe l'ensemble des conditions de dépôt pour ces deux échantillons.

# Chapitre VI

Tableau VI-9 Conditions de dépôt des couches d'oxydes mixtes en mode puissance pulsée en plasma O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO pour l'évaluation des performances diélectriques

Mode de dépôt	Puissance Pulsée	
Fréquence de pulse (kHz)	1	
Rapport cyclique (%) [Durée pulse principale (ms)]	25 [0,25]	
Débit de HMDSO (sccm)	0,33	0,25
Débit de TiPT (sccm)	0,24	
Ti <sub>x</sub> Si <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> (x)	0,33	0,53
Epaisseur d'oxyde (nm)	122	119

La Figure VI-11 présente l'ensemble des courbes C(V) obtenues pour les couches déposées en modes continu et puissance pulsée dans les mêmes conditions de dilution. Le Tableau VI-10 donne les valeurs des paramètres de qualité issus des courbes C(V).

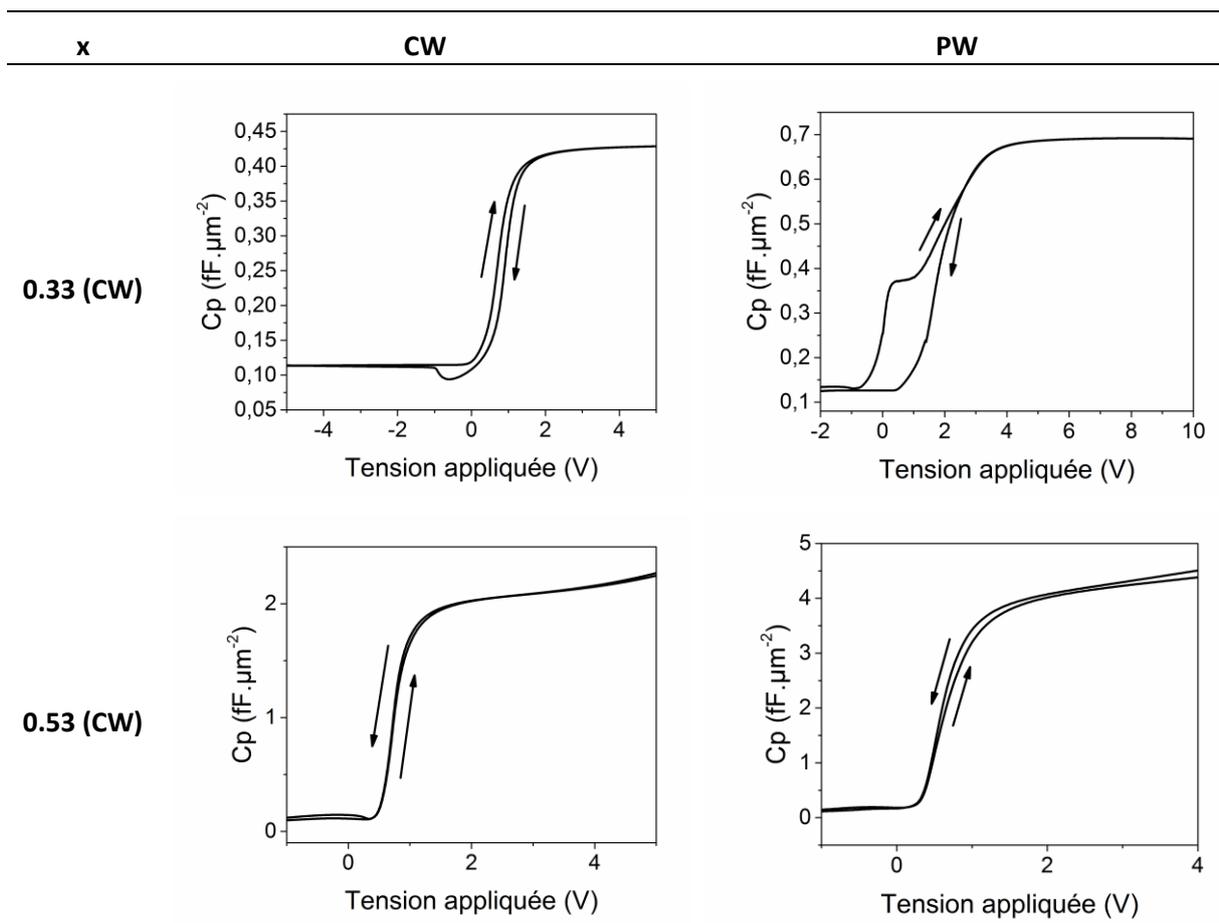


Figure VI-11 Mesures de capacité-tension(V) effectuées sur des structures MIS à base d'oxydes mixtes Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> – Comparaison entre les modes continu (CW) et puissance pulsée (PW)

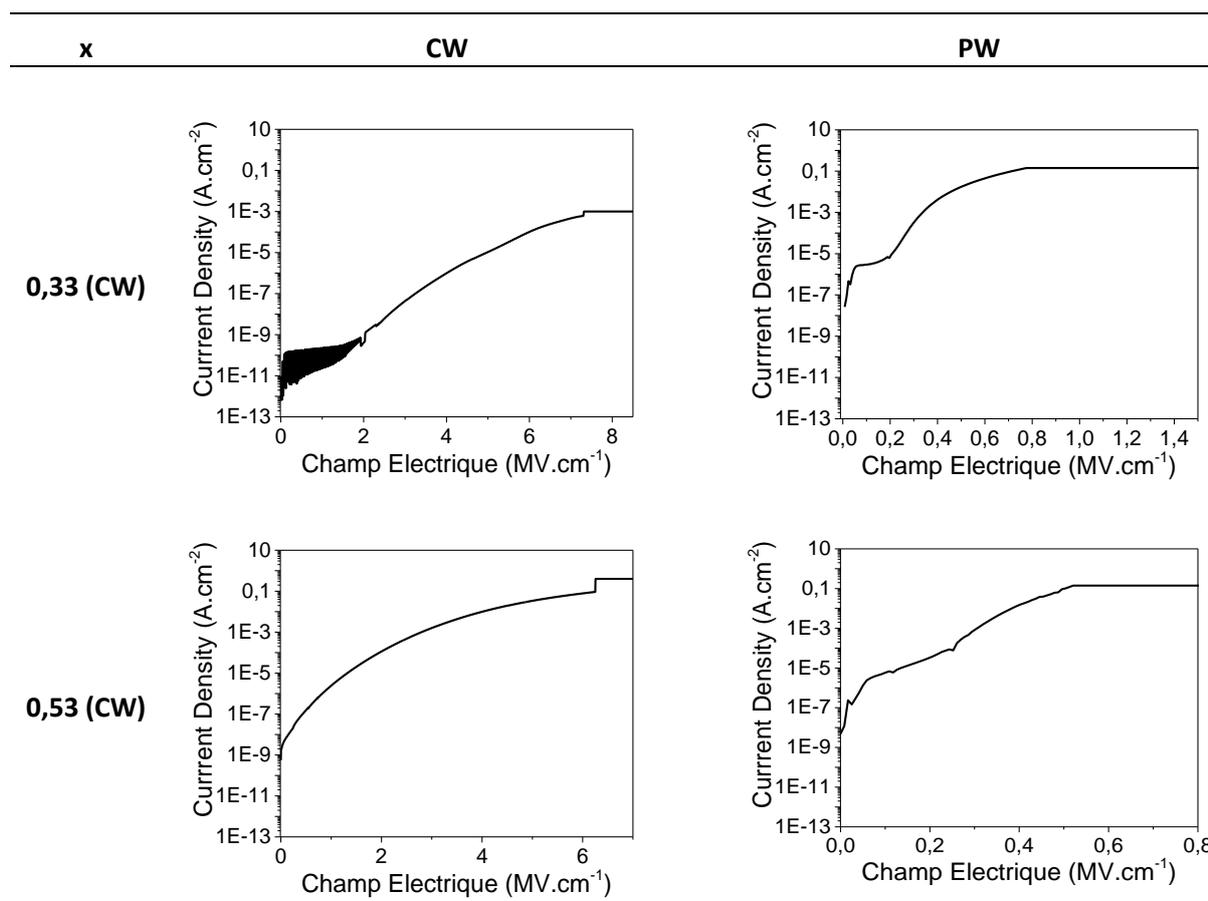
## Propriétés applicatives des couches minces d'oxydes

*Tableau VI-10 Paramètres électriques des diélectriques d'oxydes mixtes déposés en mode puissance pulsée*

$Ti_xSi_{1-x}O_2 (x)$	0,53 (CW)	0,53 (PW)	0,33 (CW)	0,33 (PW)
<i>Permittivité relative</i>	39,6	59,7	6,4	9,5
$V_{FB} (V)$	0,66	0,41	0,82	1,535
$\Delta V_{FB} = V_{FB up} - V_{FB down} (V)$	0,01	0,02	-0,20	-0,38
<i>Densité de charge totale fixe (<math>cm^{-3}</math>)</i>	$-9,06 \cdot 10^{11}$	$-1,1 \cdot 10^{12}$	$-2,12 \cdot 10^{11}$	$-6,5 \cdot 10^{11}$

On observe la même tendance dans le régime d'accumulation pour les échantillons déposés en modes continu et puissance pulsée. De même, les hystérésis montrent le même sens de rotation, à savoir un sens horaire pour les dépôts à  $x=0,33$  et un sens antihoraire pour les dépôts à  $x=0,53$ . Les changements importants sont liés au niveau maximal de capacité surfacique en régime d'accumulation. Cette augmentation de  $k$  d'environ 30% est probablement liée à une augmentation de la quantité de groupements OH incorporés dans les couches d'oxyde mixte déposées en mode puissance pulsée, comme cela a été montré pour les couches de  $TiO_2$ .

La Figure VI-12 donne les mesures de densité de courant en fonction du champ électrique appliqué à la structure pour les échantillons déposés en modes continu et puissance pulsée.



*Figure VI-12 Mesures de la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué à la structure capacitive à base d'oxydes mixtes  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  – Comparaison entre les modes puissance pulsée (PW) et continu (CW)*

## Chapitre VI

Tableau VI-11 Paramètres électriques des oxydes mixtes déposés en modes continu et puissance pulsée

$Ti_xSi_{1-x}O_2 (x)$	0,53 (CW)	0,53 (PW)	0,33 (CW)	0,33 (PW)
Permittivité relative	39,6	59,7	6,4	9,5
$E_{BD} (MV.cm^{-1})$	6,3	-	7,3	-

Le Tableau VI-11 donne un récapitulatif des paramètres électriques importants des matériaux considérés dans ce paragraphe.

Il apparaît que les films déposés en mode puissance pulsée sont de nettement moins bons diélectriques que ceux déposés en mode continu dans des conditions comparables. Ce point est notamment mis évidence par les valeurs de densité de courant de fuite à  $E=1 MV.cm^{-1}$  qui atteignent des niveaux inacceptables ( $J > 1 A.cm^{-2}$ ) en mode pulsé. Un autre effet non négligeable de l'utilisation de la puissance pulsée est la disparition de champ de claquage.

### 1.3. Conclusion sur les propriétés électriques des films d'oxydes

Nous avons cherché à concevoir et réaliser des structures MIS en géométrie planaire en travaillant sur la partie diélectrique de ces dispositifs.

La caractérisation des structures de test réalisées avec une seule couche  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  a mis en évidence que les films d'oxyde mixte déposés en mode puissance pulsée possèdent des constantes diélectriques plus élevées que ceux déposés dans les mêmes conditions en mode continu. Ceci s'accompagne cependant d'une forte dégradation des propriétés d'isolation électrique.

La comparaison des mesures électriques sur structures MIS comprenant une couche mince  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  et des empilements de type  $SiO_2/TiO_2/SiO_2$  montre clairement que le meilleur compromis entre valeurs de permittivité relative élevée et faible courant de fuite est atteint pour les couches  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  avec  $0,33 < x < 0,53$ .

## 2. Conformité des dépôts sur substrat microstructuré

La démarche que nous avons retenue pour fabriquer des composants passifs de haute densité de stockage et d'intégration est de développer de nouveaux matériaux à base d'oxyde titane dit *high-k* en couches minces. Dans le paragraphe précédent, nous avons évalué leur niveau de performance à partir de dispositifs de test élaborés en technologie planaire. Cependant, si l'on reprend la définition de la capacité d'une structure de type MIM :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 * \epsilon_{ox} * S}{t_{ox}} \quad VI-2.1$$

avec  $\epsilon_0$ , la permittivité du vide,  
 $\epsilon_{ox}$ , la constante diélectrique de l'oxyde,  
 $t_{ox}$ , l'épaisseur du diélectrique de cœur,  
 $S$ , la surface effective de la capacité,

on constate que la surface de la capacité, est un degré de liberté supplémentaire. Pour disposer d'une grande densité d'intégration, il est intéressant d'envisager le développement de technologies en 3D, permettant d'augmenter la surface sans changer l'empreinte des composants. Ici ce type de

composants n'a pas été réalisé, mais nous avons initié une étude de faisabilité en évaluant la conformité de nos matériaux oxydes déposés sur des substrats micro-structurés.

Cette étude a été réalisée sur des substrats de silicium macroporeux mis en forme par l'équipe de G. GAUTIER au laboratoire GREMAN à Tours. Le procédé électrochimique d'anodisation utilisé pour fabriquer ces substrats est présenté annexe 2, et permet d'obtenir des structures macroporeuses à haut rapport d'aspect, ( $RA = \text{profondeur} / \text{diamètre}$ ) comme représentées Figure VI-13.

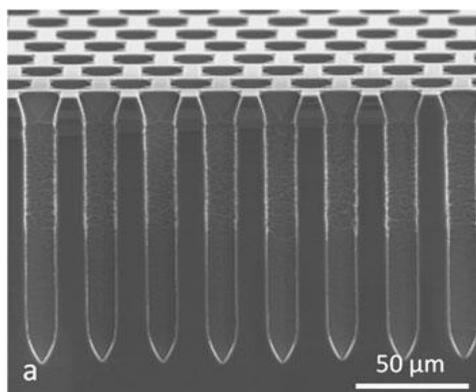


Figure VI-13 Gravure de macropores avec de fort rapport d'aspect dans du silicium très peu dopé n. Travaux de Defforge et al. [DEFFORGE12]

### 2.1. Evaluation de la conformité par observation de la morphologie

Dans le but d'étudier la conformité des dépôts, nous avons choisi trois conditions de dépôt déjà retenues pour l'ensemble de ces travaux. Un échantillon a été utilisé pour le dépôt d'un empilement de type  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  et deux autres pour le dépôt d'oxydes mixtes à  $x=0,33$  en mode puissance continue ou pulsée.

#### 2.1.1. Dépôt d'empilement $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

La Figure VI-14 donne les images MEB des couches déposées avec les épaisseurs de diélectrique mesurées sur plusieurs zones d'un macropore.

A l'aide des différents clichés, il est possible d'obtenir une estimation de la conformité de dépôt le long des parois et au fond des pores. La forme des pores n'est cependant pas régulière et on observe un enfoncement entre les zones 3 et 4. Les conditions de dépôt de cet échantillon sont données dans le Tableau VI-12. Sur le cliché 1, on retrouve l'épaisseur mesurée sur substrat plan en surface de l'échantillon à savoir 118 nm pour le  $\text{TiO}_2$  et 62 nm pour le  $\text{SiO}_2$ . Dès l'entrée dans les pores, les épaisseurs déposées sont fortement réduites. Ainsi sur la partie inférieure de la zone 1, on perd en moyenne 40 % de l'épaisseur de surface autant pour le  $\text{SiO}_2$  que pour le  $\text{TiO}_2$ . A 5  $\mu\text{m}$  de profondeur, on perd 50 % de l'épaisseur de surface pour les deux oxydes passant ainsi à 29 nm de  $\text{SiO}_2$  et 61 nm de  $\text{TiO}_2$ . Enfin, au fond du pore à 30  $\mu\text{m}$  de profondeur par rapport à la surface, on observe un dépôt de  $\text{SiO}_2$  correspondant à 50 % de l'épaisseur de surface.

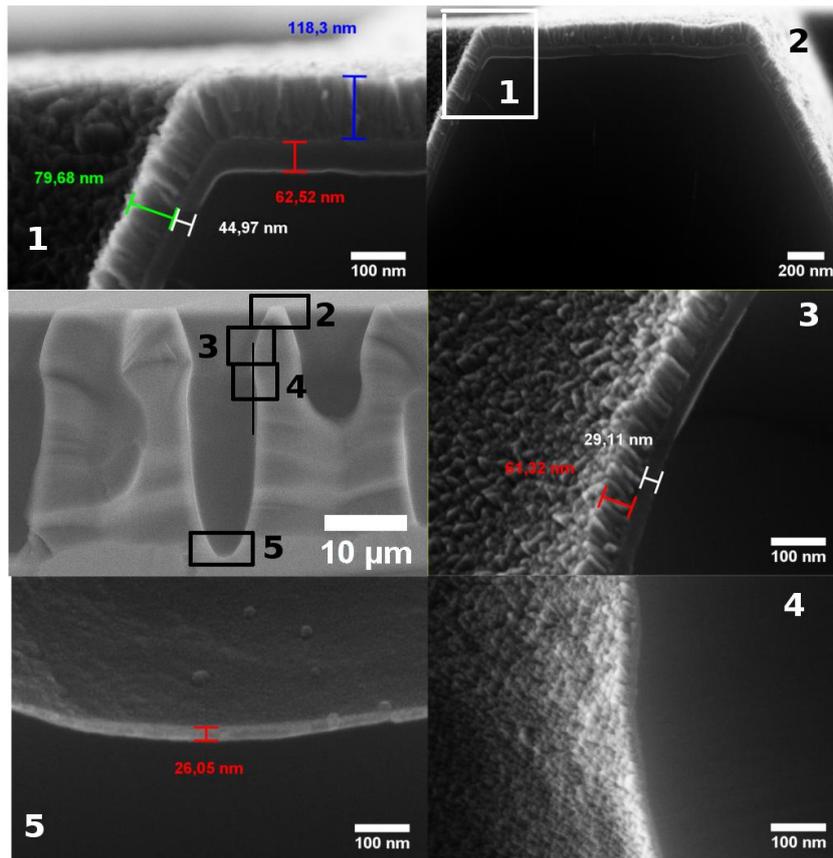


Figure VI-14 Evaluation de la conformité de dépôt sur un substrat patterné – Application au dépôt d'oxyde en empilement  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Tableau VI-12 Conditions de dépôt d'empilement de couches d'oxyde par PECVD en plasmas  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  et  $\text{O}_2/\text{HMDSO}$

<b>Epaisseur de <math>\text{SiO}_2</math> en plein champ (nm)</b>	60
<b>Epaisseur de <math>\text{TiO}_2</math> en plein champ (nm)</b>	120
<b>Débit de HMDSO (sccm)</b>	0,083
<b>Débit de TiPT (sccm)</b>	0,24

Il semble donc que le coefficient effectif de collage des radicaux entre en ligne de compte pour le dépôt sur substrat patterné. En effet, les fragments de TiPT sont des espèces à fort coefficient de collage. Les fragments d'HMDSO sont beaucoup plus mobiles offrant un dépôt non nul à 23  $\mu\text{m}$  de profondeur sur une ouverture de pore de 7  $\mu\text{m}$ , ce qui est probablement lié à une meilleure diffusivité des espèces actives en surface (et donc à un coefficient de collage plus faible).

### 2.1.2. Dépôt d'oxydes mixtes $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$

Nous avons également évalué la conformité de dépôt d'un oxyde mixte sur un macropore de profondeur moins importante que précédemment (15  $\mu\text{m}$ ). La Figure VI-15 présente les clichés MEB avec les épaisseurs mesurées sur toute la profondeur du macropore.

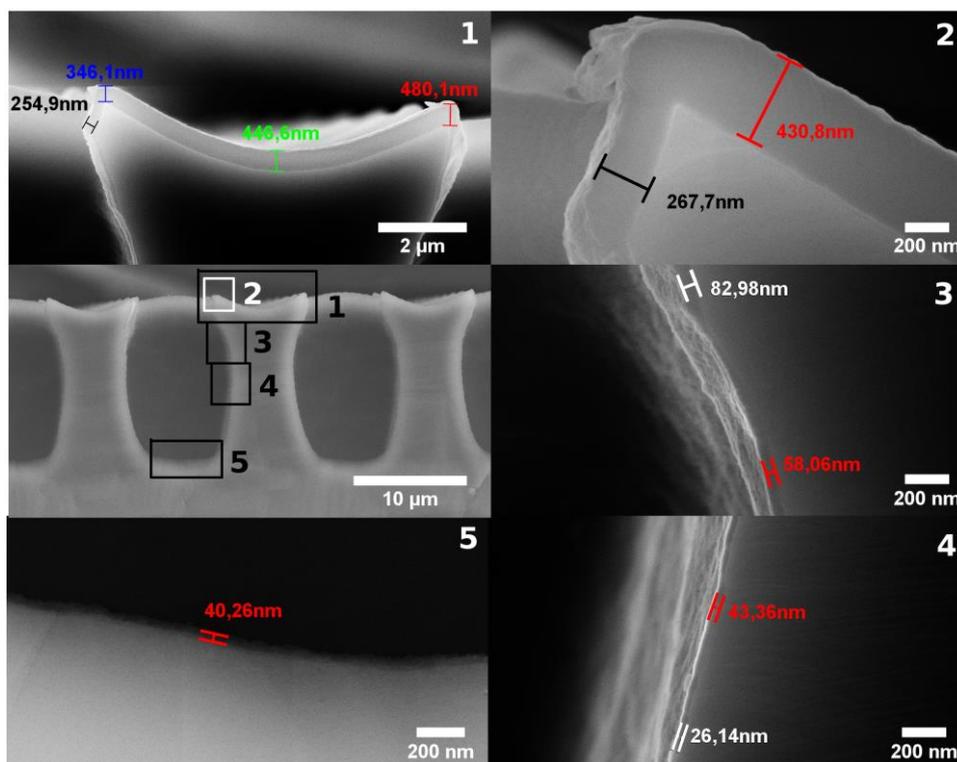


Figure VI-15 Evaluation de la conformité de dépôt sur un substrat patterné – Application au dépôt en mode puissance continue d'un oxyde mixte  $Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2$

Tableau VI-13 Conditions de dépôt des couches d'oxyde mixte déposées par PECVD en plasma  $O_2/TiPT$  et  $O_2/HMDSO$

<b>Mode de dépôt</b>	Continu
<b>Débit d'HMDSO (sccm)</b>	0,083
<b>Débit de TiPT (sccm)</b>	0,24
<b>Épaisseur d'oxyde en plein champ (nm)</b>	450

Par rapport à l'échantillon précédent, on observe ici une surface supérieure concave. Ainsi, il semble que l'épaisseur du dépôt en surface soit moins uniforme qu'en structure planaire. Bien que la comparaison soit discutable, du fait des caractéristiques différentes du motif, les résultats obtenus sont moins bons que dans le cas précédent (couche de  $SiO_2$ ). En effet, sur le cliché, on observe une perte de 40% d'épaisseur entre la surface (450 nm) et la paroi (267 nm). A 5 µm de profondeur, on observe une épaisseur de dépôt de 83 nm voire 50 nm soit prêt de 10% de l'épaisseur en surface. On retrouve une épaisseur comparable de diélectrique au fond du macropore à une profondeur de 15µm avec une ouverture de 6 µm.

L'ajout de silicium dans la matrice de  $TiO_2$  permet ici d'obtenir une couche homogène et dense en surface et en profondeur du macropore. Il n'est cependant pas possible ici de déterminer les éléments présents dans la couche déposée au fond des pores sans une analyse EDX.

### 2.1.3. Dépôt d'oxydes mixtes par puissance pulsée

Le dépôt d'oxyde mixte permet d'obtenir un faible dépôt sur une profondeur de 35 µm. Pour se faire, nous avons utilisé les conditions de dépôt précédentes en mode puissance pulsée. Le Tableau

## Chapitre VI

VI-14 reprend ces conditions. La Figure VI-16 montre les observations au MEB des couches déposées au sein d'un macropore.

Tableau VI-14 Conditions de dépôt des couches d'oxyde mixte par PECVD en plasma  $O_2/TiPT$  et  $O_2/HMDSO$  en mode puissance pulsée

Mode de dépôt	Puissance Pulsée
Débit d'HMDSO (sccm)	0,083
Débit de TiPT (sccm)	0,24
Epaisseur d'oxyde (nm)	520 nm

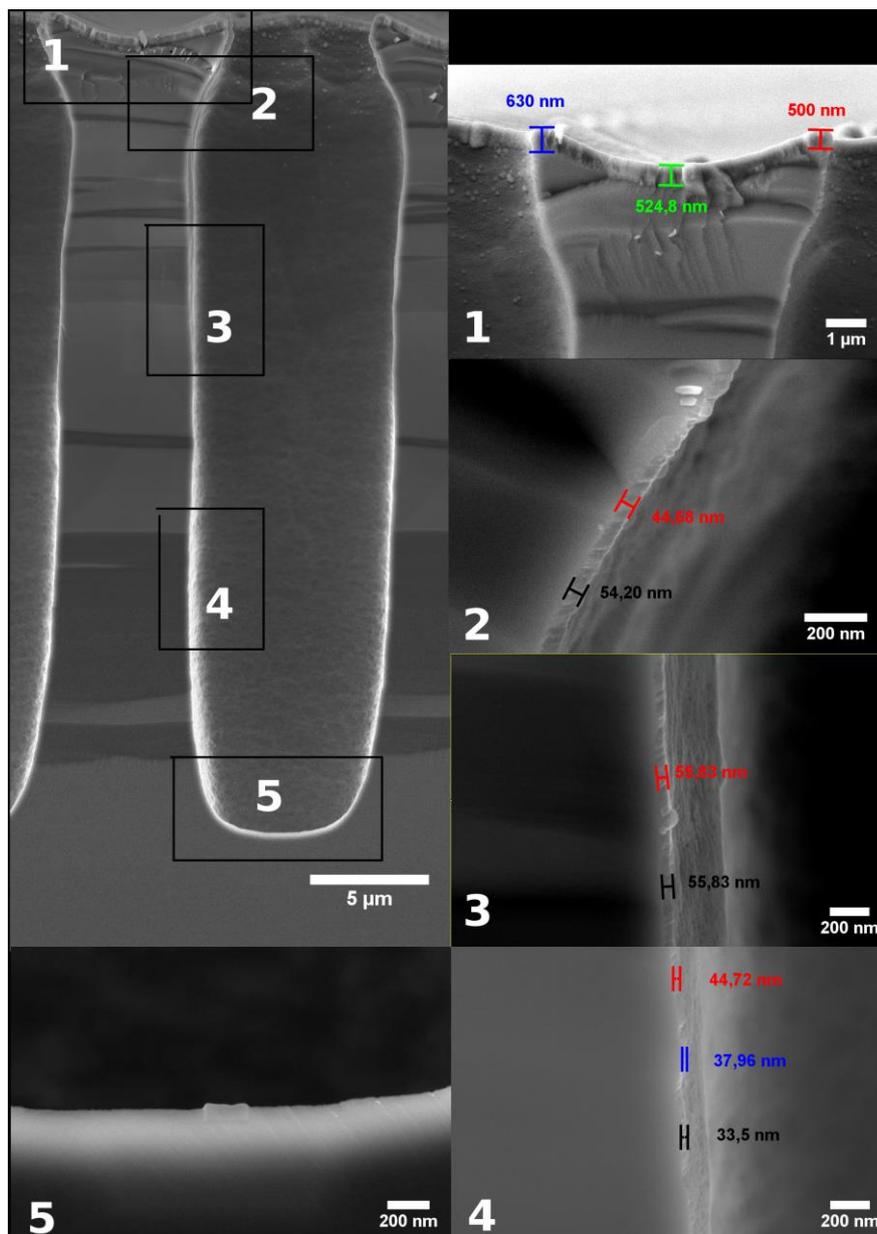


Figure VI-16 Evaluation de la conformité de dépôt en mode puissance pulsée (DC=25%) d'un oxyde mixte  $Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2$  sur un substrat micro-structuré

Sur la surface du substrat, on constate des variations d'épaisseur sur 130 nm dues à des effets géométriques. A partir de 20  $\mu\text{m}$ , on observe une décroissance de l'épaisseur déposée sur les parois jusqu'au fond du macropore, où l'on n'observe aucune couche. Bien que les macropores étudiés pour les couches d'oxyde mixtes ne soient pas directement comparables, la tendance relative à la conformité pour les couches d'oxydes mixtes déposées en mode puissance pulsée et continu est similaire.

### 2.2. Conclusion sur l'uniformité des dépôts sur structure non plane

D'après l'analyse de clichés MEB d'échantillons micro-structurés, il apparaît que les oxydes mixtes ont des propriétés de conformité intermédiaires entre celles de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$ . L'utilisation de la puissance pulsée ne semble pas apporter d'amélioration significative de la conformité des dépôts d'oxyde mixte ( $x=0,33$ ) sur des substrats non plan. La conformité semble globalement équivalente en profondeur pour les modes continu et puissance pulsée.

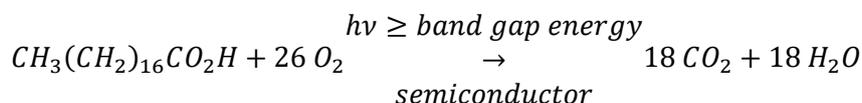
## 3. Propriétés photocatalytiques

Nous avons montré au chapitre I, les potentialités des couches minces d'oxyde de titane en phase anatase pour la décontamination par procédé de photocatalyse. Nous avons de plus montré dans le chapitre IV, que le dépôt en mode puissance pulsée permet de réduire la température de dépôt jusqu'à 50°C tout en conservant une couche cristallisée d'anatase mais aussi l'augmentation de la porosité quand on réduit le rapport cyclique. D'autres études ont mis en évidence que les couches nanoporeuses de  $\text{TiO}_2$  présentent des propriétés de photocatalyse plus importantes, liées notamment à la surface effective de contact au contaminant plus importante.

Ainsi, nous étudions ici les propriétés photocatalytiques des couches de  $\text{TiO}_2$  déposées en plasma d' $\text{O}_2$ /TiPT en mode puissance pulsée.

### 3.1. Conditions de mesure

L'activité photocatalytique des couches minces a été évaluée par un suivi en temps réel de la dégradation de l'acide stéarique par mesures d'absorption infrarouge réalisées par S. BOULOU et collaborateurs de l'Institut des Sciences et Technologies du Luxembourg (LIST). L'acide stéarique est un acide gras naturel, solide à la température ambiante. Il représente un excellent modèle pour les huiles qui se déposent naturellement sur les surfaces extérieures telles que les fenêtres de maison ou de bureau. Il est commun d'utiliser une telle substance pour évaluer le pouvoir photocatalytique d'un matériau en mesurant sa vitesse de destruction. Celle-ci s'effectue par la réaction suivante :



Afin de pouvoir déposer l'acide stéarique sur toute la surface de l'échantillon de l'oxyde avec une épaisseur uniforme, celui-ci est dilué dans du méthanol et déposé par *spin coating*. Les échantillons sont ensuite placés dans une boîte noire en attendant la mesure qui sera réalisée sous lampe UV à 254 nm de longueur d'onde et placée à 20 cm de l'échantillon. La destruction de l'acide, dont la formule semi développée est présentée Figure VI-17, est évaluée par mesure d'absorption infrarouge des modes d'élongation des liaisons C-H dans les groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  (2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) pour différentes durées d'exposition.

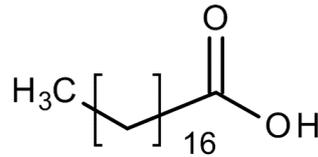


Figure VI-17 Formule semi-développée de l'acide stéarique

La diminution de l'aire des pics d'absorption en fonction de la durée d'illumination UV fournit une estimation de l'activité photocatalytique exprimée en  $h^{-1}$ . Pour la comparaison avec les données de la littérature, l'efficacité quantique formelle (FQE) des couches minces est égale au taux de destruction de l'acide stéarique exprimé en  $cm^{-2}$  divisé par le flux de photons [BOSCHER14].

3.2. Détermination des performances photocatalytiques des couches minces de  $\text{TiO}_2$

La Figure VI-18 présente l'évolution du taux d'acide stéarique en fonction de la durée d'exposition aux radiations UV sur des couches de  $\text{TiO}_2$  (d'environ 300 nm d'épaisseur) déposées par PECVD en modes continu et puissance pulsée. Les mesures réalisées sur un substrat de silicium y sont également présentées. Les performances photocatalytiques sont comparées à celles obtenues (avec le même dispositif de mesure) sur une couche d'anatase de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur déposée par pulvérisation magnétron (PVD) à 250 °C et une couche déposée par PECVD à la pression atmosphérique (AP-CVD) créée par arc soufflé (100 kHz) à partir de TIPO ( $\text{TiO}_6\text{C}_{16}\text{H}_{28}$ ) à 240°C [BOSCHER14].

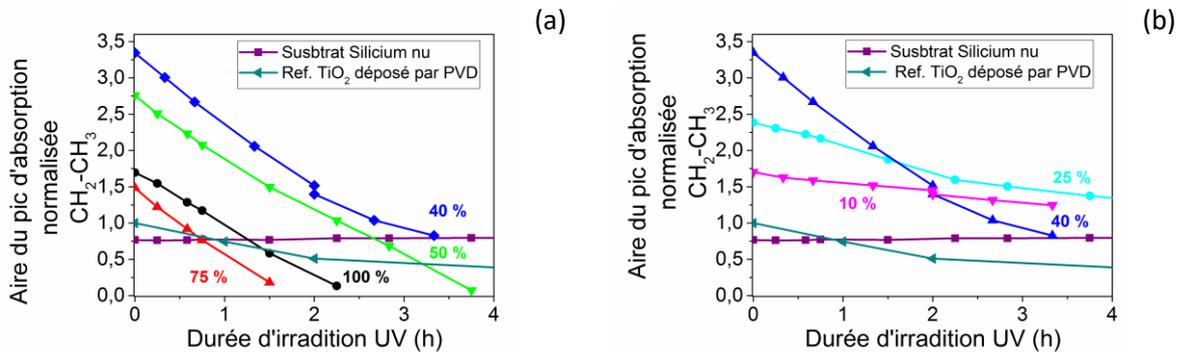


Figure VI-18 Evolution de l'aire normalisée du pic d'absorption IR des liaisons C-H de l'acide stéarique en fonction de la durée d'irradiation UV pour des couches d'oxyde mixte déposées en plasma  $\text{O}_2/\text{TiPT}$  en mode puissance pulsée (courbes indiquées par le rapport cyclique) et comparaison avec un substrat de Si (■) et une couche de  $\text{TiO}_2$  déposée par PVD (■)

Tableau VI-15 Taux de dégradation et efficacité quantique formelle en fonction du rapport cyclique (1 kHz, 3 mTorr, 400 W)

DC (%)	$T_{\text{substrat}}$ (°C)	Taux de dégradation ( $h^{-1}$ )	Efficacité Quantique Formelle
100	122	0,83	$149 \cdot 10^{-5}$
75	80	0,86	$155 \cdot 10^{-5}$
50	42	0,7	$126 \cdot 10^{-5}$
40	< 40	0,43	$77 \cdot 10^{-5}$
25	< 40	0,21	$38 \cdot 10^{-5}$
10	< 40	0,1	$18 \cdot 10^{-5}$

---

## Propriétés applicatives des couches minces d'oxydes

---

On vérifie tout d'abord que l'échantillon de silicium ne montre aucune activité photocatalytique. Pour les couches de  $\text{TiO}_2$  déposées par PECVD, on constate une décroissance du signal IR d'absorption lié aux groupements carbonés avec le temps d'exposition aux UV. Le Tableau VI-15 rassemble les valeurs de pente (i.e. taux de dégradation, exprimé en  $\text{h}^{-1}$ ) et d'efficacité quantique (FQE) déterminés pour chaque condition. Les mesures d'activité photocatalytiques ont été réalisées sur plusieurs échantillons déposés pour DC = 100 et 40% et se sont avérées parfaitement reproductibles.

Les taux de dégradation mesurés pour DC= 100, 75 et 50 % sont proches (de l'ordre de  $0,8 \text{ h}^{-1}$ ). On constate ensuite qu'il diminue quand l'on diminue DC de 40 % à 10%, atteignant  $0,1 \text{ h}^{-1}$  pour DC=10%. Toutes les couches de  $\text{TiO}_2$  déposées par PECVD en modes continu et puissance pulsée présentent donc une activité photocatalytique.

On peut ensuite étudier l'activité photocatalytique en fonction de la structure de la couche mince, et tout particulièrement de la quantité d'anatase (cf chapitre IV). Il apparaît que couches de  $\text{TiO}_2$  déposées pour DC=100, 75 et 50% qui contiennent une quantité importante d'anatase, ont la plus forte activité photocatalytique. La couche de  $\text{TiO}_2$  déposée à DC=40 % qui contient de l'anatase en quantité bien plus faible (anatase mise en évidence par les analyses Raman mais non détectée par DRX) présente une activité photocatalytique moindre mais encore importante. Les couches de  $\text{TiO}_2$  déposées à DC= 25 et 10% qui ne contiennent pas d'anatase (comme le montrent les analyses Raman) présentent une activité photocatalytique réduite mais non nulle.

Enfin, on peut comparer les valeurs d'efficacité quantique (FQE) obtenues ( $150 \cdot 10^{-5}$ ) pour des couches déposées en continu à  $120^\circ\text{C}$  et en puissance pulsée à  $80^\circ\text{C}$  pour DC=75% à celle d'une couche d'anatase déposée par PVD à  $250^\circ\text{C}$  ( $54 \cdot 10^{-5}$ ) et d'une couche de  $\text{TiO}_2$  déposée par AP-CVD à  $285^\circ\text{C}$  ( $135 \cdot 10^{-5}$ ) [BOSCHER14]. Enfin la couche de  $\text{TiO}_2$  déposée pour DC=50% à une température de  $42^\circ\text{C}$  présente une efficacité quantique de  $135 \cdot 10^{-5}$ .

### 3.3. Conclusion sur les propriétés photocatalytiques

L'étude de la structure et des propriétés photocatalytiques des couches de  $\text{TiO}_2$  déposées par PECVD en mode pulsé, qui permet de réduire la température de dépôt, a montré, lorsque l'on réduit le rapport cyclique, une décroissance de la quantité d'anatase dans les couches associée à une décroissance de l'activité photocatalytique. Cette étude a démontré qu'il était possible de déposer des couches de  $\text{TiO}_2$  à forte activité photocatalytique à des températures inférieures à  $80^\circ\text{C}$  ( $75\% \leq \text{DC} \leq 50\%$ ). Ceci ouvre donc des perspectives intéressantes pour le dépôt de couches photocatalytiques, par exemple sur substrat souple polymère.

## 4. Conclusion

L'étude des propriétés électriques des couches minces de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  a permis de les qualifier pour leur possible utilisation comme diélectriques intégrables en technologies microélectroniques dans des capacités MIM à forte densité de stockage de charges. A partir de mesures effectuées sur des capacités MIS, nous avons montré que le meilleur compromis entre forte constante diélectrique et bonnes propriétés d'isolation électrique est obtenu pour des couches de  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  déposées en mode continu avec x compris entre 0,33 et 0,53. Nous avons aussi mis en évidence que l'ajout de silicium dans les oxydes de titane améliorerait fortement la conformité, ce qui est un élément important pour la conception de composants futurs en architectures 3D. Enfin le dépôt de couches minces de  $\text{TiO}_2$  en mode puissance pulsée, qui permet de déposer des couches de  $\text{TiO}_2$  à forte activité photocatalytique à des températures inférieures à  $80^\circ\text{C}$  ( $75\% \leq \text{DC} \leq 50\%$ ).



# Conclusion générale



Ce travail a porté sur le dépôt et la caractérisation de couches minces de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  élaborées par PECVD en plasma radiofréquence basse pression (3 mTorr) à couplage inductif en mélange  $\text{TIPT}/\text{HMDSO}/\text{O}_2$ . Le procédé de dépôt a été adapté et développé pour permettre la synthèse de ces matériaux en modes « continu » et « puissance pulsée » ainsi qu'en mode d'injection pulsée des précurseurs.

Nous avons mis en évidence l'impact des conditions de dépôt sur les propriétés physico-chimiques et structurales des couches minces. Des conditions de dépôt ont ensuite été sélectionnées pour l'étude des potentialités de ces matériaux pour des applications optiques, électriques et de photocatalyse.

Nous avons tout d'abord, en nous appuyant sur une étude bibliographique, montré l'intérêt des matériaux diélectriques tels que le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  et les oxydes mixtes de titane et de silicium pour la fabrication de condensateurs intégrables en technologies microélectroniques et pour des composants en optique intégrée. Il a été mis en évidence l'intérêt de la technique PECVD pour synthétiser des matériaux  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  de morphologie, composition et propriétés variables. Le mode puissance pulsée permet de réduire la température de dépôt, typiquement de  $120^\circ\text{C}$  en mode continu à moins de  $50^\circ\text{C}$ , tandis que le mode d'injection pulsée des précurseurs permet de déposer des empilements de couches de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  et  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur nanométrique.

L'originalité de ce travail a consisté à explorer les potentialités d'un procédé plasma basse température ( $<100^\circ\text{C}$ ) et basse pression avec des précurseurs non chlorés selon des modes opératoires très différents.

Le dépôt et la caractérisation des couches d'oxydes de titane et de silicium en mode continu constituent la première partie de ce travail.

Comme les atomes d'oxygène ont un rôle clé pour le dépôt d'oxyde, nous avons tout d'abord cherché à déterminer leur densité et avons étudié leur cinétique de perte et création en plasma de mélange  $\text{O}_2/\text{TIPT}/\text{HMDSO}$  riches en oxygène. Pour cela nous avons étudié les plasmas de  $\text{O}_2/\text{TIPT}/\text{HMDSO}$  créés en mode puissance pulsée par spectroscopie optique d'émission résolue en temps. Dans un premier temps, les plasmas de dioxygène ont été utilisés afin de comprendre le rôle de la nature des parois du réacteur sur la cinétique des atomes d'oxygène. Dans un plasma d'oxygène pur, nous avons montré que le coefficient de perte aux parois des atomes d'oxygène varie de  $10^{-1}$  à  $4,2 \cdot 10^{-1}$  lorsque l'on passe de parois de  $\text{SiO}_2$  à  $\text{TiO}_2$ . Ainsi, la densité des atomes d'oxygène est presque quatre fois plus importante en parois de  $\text{SiO}_2$  qu'en parois de  $\text{TiO}_2$ . La cinétique des atomes d'oxygène en plasma pulsé de  $\text{O}_2/\text{TIPT}/\text{HMDSO}$ , i.e. en conditions de dépôt de couche d'oxyde, a ensuite été étudiée et la densité d'atomes d'oxygène a été mesurée en régime stationnaire dans différentes conditions de plasma de dépôt. Nous avons montré que la densité d'atomes d'oxygène est d'autant plus faible que le mélange est riche en  $\text{TIPT}$ . Ces résultats novateurs pourront servir de base à des études ultérieures.

## Conclusion Générale

---

En changeant la composition du plasma  $O_2/TiPT/HMDSO$ , des couches minces  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  de compositions différentes ont été obtenues. L'étude de leur morphologie montre que l'ajout de silicium inhibe la cristallisation du  $TiO_2$  et permet d'obtenir des couches amorphes. Les études de microscopie MEB et MET ont de plus montré que la morphologie des oxydes mixtes est homogène à l'échelle micrométrique, pour des valeurs de  $x$  inférieures à 0,5. Pour  $x > 0,5$ , elle évolue progressivement vers une structure colonnaire avec des colonnes d'une dizaine de nm de diamètre pour  $x=0,82$  et d'une trentaine de nm de diamètre dans les couches de  $TiO_2$ . La densité des couches de  $Ti_xSi_{1-x}O_2$  varie linéairement avec  $x$ , de 2,22 ( $SiO_2$ ) à 3,5 ( $TiO_2$ ). Les techniques de spectroscopie infrarouge et de spectroscopie de photoélectrons XPS ont permis d'identifier les liaisons interatomiques et de mettre en évidence que les couches minces d'oxydes mixtes sont composées de domaines séparés de  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  et d'une phase mixte de type Ti-O-Si, dont la stœchiométrie est identique quelle que soit la composition globale de la couche mince. Enfin, nous avons montré qu'en modifiant la composition du mélange  $O_2/TiPT/HMDSO$ , il était possible d'obtenir des couches minces d'indice optique continûment variable de 1,46 ( $SiO_2$ ) à 2,2 ( $TiO_2$ ).

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés au dépôt d'oxyde à base de titane et de silicium en puissance pulsée qui n'avaient fait l'objet d'aucune étude auparavant. Les études ont porté sur le dépôt de  $TiO_2$ ,  $Ti_{0,53}Si_{0,47}O_2$  et  $Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2$  à fréquence constante ( $f=1kHz$ ). Dans le cas du  $TiO_2$ , la couche déposée en plasma  $O_2/TiPT$  98,5:1,5 en mode continu est colonnaire et fortement cristallisée sous forme anatase. En pulsant la puissance RF appliquée au plasma, l'absence de bombardement ionique pendant les temps de post-décharge permet à la couche de relaxer et de réduire drastiquement la température du substrat, de 120°C (dépôt en continu) à moins de 40°C pour des rapports cycliques inférieurs à 40%. Lorsque l'on diminue le rapport cyclique, la quantité d'anatase, mesurée par spectrométrie Raman, décroît, jusqu'à obtenir une couche amorphe pour des rapports cycliques inférieurs à 25%. Nous avons mis en évidence, la possibilité d'obtenir une couche mince contenant de l'anatase pour une température de dépôt inférieure à 40 °C (pour un rapport cyclique de 40%). On note de plus que la décroissance du rapport cyclique s'accompagne d'une augmentation de la porosité des couches, qui se traduit par une réduction de l'indice optique de 2,2 en continu à 2,0 pour un rapport cyclique de 40%. Cette étude a aussi montré un résultat surprenant et contre-intuitif, à savoir l'augmentation de la vitesse de dépôt en diminuant le rapport cyclique, qui est attribué à des réactions d'hydrolyse du TiPT dans la post-décharge, initiées par la vapeur d'eau créée en décharge de  $O_2/TiPT$ .

Pour les couches d'oxyde mixte à base de titane et de silicium, le dépôt en mode puissance pulsée a été réalisé sur deux conditions conduisant à des films  $Ti_{0,53}Si_{0,47}O_2$  et  $Ti_{0,33}Si_{0,67}O_2$  en continu. Ces deux films d'oxyde mixte qui sont amorphes et ont respectivement un indice optique de 1,8 ( $x=0,33$ ) et 2,0 ( $x=0,53$ ), sont très prometteurs pour des composants passifs optiques. Les analyses physicochimiques détaillées par XPS, ne mettent pas évidence de variation significative de composition et environnement chimique en fonction du rapport cyclique. L'influence du rapport cyclique sur la vitesse de dépôt est par contre fortement liée à la composition des mélanges gazeux introduit dans l'enceinte de dépôt. Dans le cas des mélanges à forte teneur en TiPT, conduisant à des couches contenant beaucoup de titane, la vitesse augmente lorsque le rapport cyclique diminue, suivant la tendance observée pour le  $TiO_2$ . A l'opposé, pour les mélanges à faible teneur en TiPT, la vitesse de dépôt diminue, se rapprochant ainsi du comportement observé sur  $SiO_2$ . Enfin, les indices optiques de ces films dépendent très peu du rapport cyclique. Le principal intérêt du dépôt en puissance pulsée dans le cas des oxydes mixtes est donc de réduire la température de dépôt de 120°C à 60°C.

Une troisième partie est consacrée au dépôt d'oxydes par une méthode novatrice conçue et mise en œuvre dans le cadre de cette thèse : le dépôt par injection pulsée des précurseurs.

Dans une première approche, ce mode de dépôt a été utilisé afin de pouvoir alterner l'utilisation d'un plasma de dépôt (type TiPT/O<sub>2</sub>) et d'un plasma d'oxygène sans précurseur de dépôt. Ainsi, les analyses par spectroscopie infrarouge montrent que l'injection intermittente de TiPT dans un plasma d'O<sub>2</sub> permet d'augmenter le taux d'anatase et de réduire fortement le taux de groupements hydroxyles dans la couche par rapport au dépôt en continu. On ne note cependant pas de variation significative de l'indice de réfraction qui reste égal à 2,2 à 633 nm. Enfin, les performances diélectriques sont peu influencées par le changement de cristallinité des films.

Dans une deuxième approche, deux couches formées d'empilements de couches d'épaisseur nanométrique d'oxyde mixte Ti<sub>0,33</sub>Si<sub>0,67</sub>O<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> de même épaisseur, 1 et 5 nm, ont été élaborées en utilisant l'injection pulsée des précurseurs. Les images de microscopie électronique à balayage ont montré des couches homogènes (non colonnaires). Les analyses MET ont montré que le nanoempilement à 5nm est effectivement nanostructuré et présente une alternance de couches d'environ 5 nm d'épaisseur et de compositions différentes. Le nanoempilement a aussi pu être décrit par mesure ellipsométrique comme un empilement de couches de TiO<sub>2</sub> (indice de réfraction de 2,53 à 633nm) et d'oxyde mixte (indice de réfraction de 1,55 à 633 nm). L'indice moyen à 633 nm de ce nanoempilement est donc égal à 2,0, ce qui correspond à une couche d'oxyde mixte de composition x=0,6. Le nanoempilement présente donc l'avantage, par rapport à une couche d'oxyde mixte d'indice optique équivalent déposée en plasma O<sub>2</sub>/TiPT/HMDSO sans variation des paramètres procédé, de ne pas être colonnaire.

Dans une dernière phase, nous avons porté notre attention sur les propriétés électriques et photocatalytiques des couches d'oxyde de titane et d'oxyde mixte de titane et de silicium. Les mesures de permittivité sur structure MIS ont montré que la permittivité des couches de Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> varie de 4,2 (SiO<sub>2</sub>) à 85 (TiO<sub>2</sub>). L'ajout de silicium dans une couche de TiO<sub>2</sub> permet de réduire très fortement les courants de fuite. Les couches de Ti<sub>0,53</sub>Si<sub>0,47</sub>O<sub>2</sub> et Ti<sub>0,33</sub>Si<sub>0,67</sub>O<sub>2</sub> déposées en mode continu, de permittivité respectivement égale à 39 et 6, présentent des courants de fuite et champs de claquage compatibles avec des applications de capacités MIM de stockage. Le dépôt en mode puissance pulsée (DC=25%) augmente la permittivité des couches mais dégrade les performances d'isolation. Ceci est attribué à une augmentation du nombre de groupements hydroxyles dans la couche déposée en mode puissance pulsée. Les mesures électriques sur des empilements d'une dizaine de couches étant difficiles à interpréter nous avons caractérisé des structures Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al et Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al. L'utilisation d'une couche de SiO<sub>2</sub> comme couche d'interface barrière aux porteurs de charges permet de réduire les courants de fuite dus à la couche de TiO<sub>2</sub> tout en gardant une permittivité relative élevée (~30). En vue de réaliser des structures MIM sur des structures micro-structurées, des études de conformité ont été menées en complément. Il apparaît que les couches minces de SiO<sub>2</sub> présentent un niveau de conformité nettement supérieur à celui obtenu pour des couches de TiO<sub>2</sub> et que les couches d'oxyde mixte ont des caractéristiques intermédiaires.

Enfin, les films de TiO<sub>2</sub> anatase déposés en mode puissance pulsée présentent de très bonnes propriétés photocatalytiques. Pour les films déposés à fort rapport cyclique (≥ 50%), on observe une vitesse de dégradation de l'acide stéarique sous UV comparable aux valeurs reportées dans la littérature sur des couches d'anatase déposées à plus de 200°C. Le dépôt en mode puissance pulsée présente alors l'avantage de déposer une couche mince d'anatase à forte activité photocatalytique à une température de substrat inférieure à 50°C.

## Conclusion Générale

---

Finalement, cette étude a mis en évidence différentes voies d'utilisation des plasmas en puissance pulsée en mélange HMDSO/TIPT/O<sub>2</sub>. Du point de vue fondamental, elle a permis d'obtenir de nouvelles informations sur les mécanismes de dépôt, faisant intervenir la chimie et la physique du plasma, en lien avec la composition des films, la vitesse de dépôt et les liaisons interatomiques. En plasma de O<sub>2</sub>/TIPT et O<sub>2</sub>/TIPT/HMDSO, les espèces participant au dépôt semblent être présentes pendant plusieurs dizaines de ms en post décharge. Afin de confirmer ce phénomène, il serait intéressant d'utiliser des diagnostics plasmas résolus en temps tels que la spectroscopie de masse ou l'absorption infrarouge pour suivre au cours du temps la création et la perte des espèces neutres formées en phase plasma.

En dépôt d'oxydes mixtes en mode continu, il reste des incertitudes sur la proportion des phases en présence dans le matériau. Nous avons montré que nous sommes en présence de trois phases différentes. Le dépôt en mode puissance pulsée permet de réduire la température de dépôt (de 120 à 50°C) et de déposer des couches de TiO<sub>2</sub> et TiSiO sur substrat polymère souple.

La mise en œuvre de la PECVD en mode injection pulsée en mélange HMDSO/TIPT/O<sub>2</sub> permet de fabriquer des nanoempilements d'oxydes. Il serait intéressant de réaliser un panel de couches minces intercalées entre des couches de SiO<sub>2</sub> ou de TiO<sub>2</sub> afin d'augmenter le niveau de performances diélectriques actuelles et de réaliser des structures MIM 3D.

Enfin, il reste à réaliser et tester des guides optiques dont le matériau de cœur est un oxyde mixte déposé par PECVD.

# Bibliographie



- [AHNOOD12] "Pulsed-radio frequency plasma enhanced chemical vapour deposition of low temperature silicon nitride for thin film transistors" A. AHNOOD ; Y. SUZUKI ; A. MADAN ; A. NATHAN : *Thin Solid Films* **520**, Elsevier B.V. (2012), 15, p4831–4834
- [ANDERSON68] "The electrical conductivity of silica gel in the presence of adsorbed water" J.H. ANDERSON ; G. A PARKS : *The Journal of Physical Chemistry* **72** (1968), 10, p3662–3668
- [ANDRULEVICIUS08] "XPS Investigation of TiO<sub>2</sub> / ZrO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> Films Modified with Ag / Au Nanoparticles" M. ANDRULEVIČIUS ; S. TAMULEVIČIUS ; Y. GNATYUK ; N. VITYUK ; N. SMIRNOVA ; A. EREMENKO : *Materials Science* **14** (2008), 1
- [ASHIDA95] "Spatially averaged (global) model of time modulated high density argon plasmas" S. ASHIDA : *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **13** (1995), 5, p2498
- [ASHIDA96] "Measurements of pulsed-power modulated argon plasmas in an inductively coupled plasma source" S. ASHIDA : *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **14** (1996), 2, p391
- [BENITO14] "Mixed Ti–O–Si oxide films formation by oxidation of titanium–silicon interfaces" N. BENITO ; C. PALACIO : *Applied Surface Science* **301**, (2014), p436–441
- [BOCCACCINI04] "TiO<sub>2</sub> coatings on silicon carbide and carbon fibre substrates by electrophoretic deposition" A. R. BOCCACCINI ; P. KARAPAPPAS ; J.M. MARIJUAN ; C. KAYA : *Journal of Materials Science* **39** (2004), 3, p851–859
- [BOOTH91] "Oxygen atom actinometry reinvestigated: Comparison with absolute measurements by resonance absorption at 130 nm" J.P. BOOTH ; O. JOUBERT ; J. PELLETIER ; N. SADEGHI : *Journal of Applied Physics* **69** (1991), 2, p618
- [BOOTH97] "The transition from symmetric to asymmetric discharges in pulsed 13.56 MHz capacitively coupled plasmas" J.P. BOOTH ; G. CUNGE ; N. SADEGHI ; R.W. BOSWELL : *Journal of Applied Physics* **82** (1997), 2, p552
- [BORRAS09] "Growth of Crystalline TiO<sub>2</sub> by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition " A. BORRAS ; J.R. SANCHEZ-VALENCIA ; R. WIDMER ; V.J. RICO ; A. JUSTO ; A.R. GONZALEZ-ELIPE : *Cristal Growth & DESIGN* **9** (2009), 6, p2868-2876
- [BOSCO6] "Mixed TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mesostructured thin films" F. BOSC ; A. AYRAL ; C. GUIZARD : *Thin Solid Films* **495** (2006), 1-2, p252–256
- [BOSCHER14] "Photocatalytic anatase titanium dioxide thin films deposition by an atmospheric pressure blown arc discharge" N.D. BOSCHER ; S. OLIVIER ; R. MAURAU ; S. BULOUE ; T. SINDZINGRE ; T. BELMONTE ; P. CHOQUET : *Applied Surface Science* **311**, (2014), p721–728
- [BOSWELL95] "An experimental study of breakdown in a pulsed Helicon plasma" R.W. BOSWELL ; D. VENDER : *Plasma Sources Science and Technology* **4** (1995), 4, p534–540
- [BOUCHOULE91] "Study of volume and surface processes in low pressure radio frequency plasma reactors by pulsed excitation methods. I. Hydrogen–argon plasma" A. BOUCHOULE : *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **9** (1991), 2, p317
- [BOUSQUET05] "Dépôt de couches minces par plasma pulsée radiofréquence et basse pression en mélange Hexaméthylsiloxane/oxygène" A. BOUSQUET, *Thèse de doctorat, Université de Nantes* (2005)

## Bibliographie

---

- [BOUSOULAS15] "*Material and Device Parameters Influencing Multi-Level Resistive Switching of Room Temperature Grown Titanium Oxide Layers*" P. BOUSOULAS ; I. MICHELAKAKI ; J. GIANNOPOULOS ; K. GIANNAKOPOULOS ; D. TSOUKALAS : *MRS Proceedings* **1729** (2015), pmrsf14–1729–m10–08
- [BRADLEY01] "*Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*", D. Bradley, R. C. Mehrotra, I. Rothwell, A. Singh (2001)
- [BRADLEY12] "*Submicrometer-wide amorphous and polycrystalline anatase TiO<sub>2</sub> waveguides for microphotonic devices*" J.D.B. BRADLEY ; C.C. EVANS ; J.T. CHOY ; O. RESHEF ; B. PARAG ; F. PARSY ; K.C. PHILLIPS ; M. LON ; U. A. : *Optics express* **20** (2012), 21, p8336–8346
- [BRADLEY52] "*Titanium chloride alkoxides*" D.C. BRADLEY ; D.C. HANCOCK ; W. WARDLAW : *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1952), p2773
- [BRASSARD04] "*High-k titanium silicate thin films grown by reactive magnetron sputtering for complementary metal–oxide–semiconductor applications*" D. BRASSARD ; D.K. SARKAR ; M. A. EL KHAKANI ; L. OUELLET : *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **22** (2004), 3, p851
- [BRASSARD06] "*Compositional effect on the dielectric properties of high-k titanium silicate thin films deposited by means of a cosputtering process*" D. BRASSARD ; D.K. SARKAR ; M. A. EL KHAKANI ; L. OUELLET : *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **24** (2006), 3, p600
- [BRASSARD07] "*Room-Temperature Deposited Titanium Silicate Thin Films for MIM Capacitor Applications*" D. BRASSARD ; L. OUELLET ; M. A. EL KHAKANI : *Electron Device Letters, IEEE* **28** (2007), 4, p261–263
- [BRINKER81] "*Sol-gel derived antireflective coatings for silicon*" C.J. BRINKER ; M.S. HARRINGTON : *Solar Energy Materials* **5** (1981), 2, p159–172
- [BRUSATIN97] "*Microstructural and optical properties of sol-gel silica-titania waveguides*" G. BRUSATIN ; M. GUGLIELMI ; P. INNOCENZI ; A. MARTUCCI ; G. BATTAGLIN ; S. PELLI ; G. RIGHINI : *Journal of Non-Crystalline Solids* **220** (1997), 2-3, p202–209
- [CHATTERJEE02] "*Electrical properties of stacked gate dielectric (SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>) deposited on strained SiGe layers*" S. CHATTERJEE ; S.K. SAMANTA ; H.D. BANERJEE ; C.K. MAITI : *Thin Solid Films* **422** (2002), 1-2, p33–38
- [CHEN05] "*Perspectives in the characteristics and applications of tauc-lorentz dielectric function model*" H. CHEN ; W.Z. SHEN : *European Physical Journal B* **43** (2005), p503–507
- [CHEN12] "*Preparation and characterization of molecularly homogeneous silica-titania film by sol-gel process with different synthetic strategies*" H.S. CHEN ; S.H. HUANG ; T.P. PERNG : *ACS Applied Materials and Interfaces* **4** (2012), 10, p5188–5195
- [CHENG03] "*Preparation and characterization of silica-doped titania photocatalyst through sol-gel method*" P. CHENG ; M. ZHENG ; Y. JIN ; Q. HUANG ; M. GU : *Materials Letters* **57** (2003), 20, p2989–2994
- [CHO15] "*Synthesis of titania- and silica-polymer hybrid materials and their application as refractive index-matched layers in touch screens*" A.-R. CHO ; S.-Y. PARK : *Optical Materials Express* **5** (2015), 4, p690

- [COBURN80] "Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density" J.W. COBURN ; M. CHEN : *Journal of Applied Physics* **51** (1980), 6, p3134
- [COLLART95] "On the role of atomic oxygen in the etching of organic polymers in a radio-frequency oxygen discharge" E.J.H. COLLART ; J.A.G. BAGGERMAN ; R.J. VISSER : *Journal of Applied Physics* **78** (1995), 1, p47
- [CONWAY99] "Evolution of ion and electron energy distributions in pulsed helicon plasma discharges" G.D. CONWAY ; A.J. PERRY ; R.W. BOSWELL : *Plasma Sources Science and Technology* **7** (1999), 3, p337–347
- [COTTINEAU07] "Sols et gels photosensibles à base d'oxyde de titane pour applications photovoltaïques" T. COTTINEAU, *Thèse de doctorat, Université de Nantes* (2007)
- [DEGELING96] "Plasma production from helicon waves" A. W. DEGELING ; C.O. JUNG ; R.W. BOSWELL ; A. R. ELLINGBOE : *Physics of Plasmas* **3** (1996), 7, p2788
- [DIEBOLD03] "The surface science of titanium dioxide" U. DIEBOLD: *Surface Science Reports* **48** (2003), 5-8, p53–229
- [DOBKIN03] *Principles of Chemical Vapor Deposition*. Dordrecht : Springer Netherlands, 2003
- [DU04] "Use of effective medium theory to model the effect of the microstructure on dc conductivity of nano-titanium films" H. DU ; H. CHEN ; J. GONG ; T.G. WANG ; C. SUN ; S.W. LEE ; L.S. WEN : *Applied Surface Science* **233** (2004), 1-4, p99–104
- [ENAMI12] "Electro-optic polymer/TiO<sub>2</sub> multilayer slot waveguide modulators" Y. ENAMI ; B. YUAN ; M. TANAKA ; J. LUO ; A. K.Y. JEN : *Applied Physics Letters* **101** (2012), 12, p2010–2014
- [EVANS15] "Low-loss titanium dioxide waveguides and resonators using a dielectric lift-off fabrication process" C.C. EVANS ; C. LIU ; J. SUNTIVICH : *Optics Express* **23** (2015), 9, p11160
- [FILATOV09] "Thermal Properties of Some Volatile Titanium (IV) Precursors" E.S. FILATOV ; H. NIZARD ; P.P. SEMYANNIKOV ; S. V. SYSOEV ; S. V. TRUBIN ; N.B. MOROZOVA ; K. V. ZHERIKOVA ; N. V. GELFOND : *ECS Transactions* **25** (2009), c, p557–560
- [FUERTES12] "Sorption and optical properties of sol–gel thin films measured by X-Ray Reflectometry and Ellipsometric Porosimetry" M.C. FUERTES ; M.P. BARRERA ; J. PLÁ : *Thin Solid Films* **520**, (2012), 15, p4853–4862
- [GEORG02] "Investigation of a pulsed oxygen microwave plasma by time-resolved two-photon allowed laser-induced fluorescence" A. GEORG ; J. ENGEMANN ; A. BROCKHAUS : *Journal of Physics D: Applied Physics* **35** (2002), 9, p307
- [GICQUEL98] "Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted diamond deposition reactors" A. GICQUEL ; M. CHENEVIER ; K. HASSOUNI ; A. TSEREPI ; M. DUBUS : *Journal of Applied Physics* **83** (1998), 12, p7504
- [GOLDSTEIN81] X-Ray Spectral Measurement: WDS and EDS. In: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Boston, MA : Springer US, 1981, p205–273
- [GOMEZ02] "Atomic oxygen surface loss coefficient measurements in a capacitive/inductive radio-frequency plasma" S. GOMEZ ; P.G. STEEN ; W.G. GRAHAM : *Applied Physics Letters* **81** (2002), 1, p19

## Bibliographie

---

- [GONZALEZ82] "Silica and silica-titania glasses prepared by the sol-gel process" C.J.R. GONZALEZ-OLIVER ; P.F. JAMES ; H. RAWSON : *Journal of Non-Crystalline Solids* **48** (1982), 1, p129–152
- [GRACIA06a] "SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> thin films with variable refractive index prepared by ion beam induced and plasma enhanced chemical vapor deposition" F. GRACIA ; F. YUBERO ; J.P. HOLGADO ; J.P. ESPINOS ; A. R. GONZALEZ-ELIPE ; T. GIRARDEAU : *Thin Solid Films* **500** (2006), 1-2, p19–26
- [GRACIA06b] "Correlation between optical properties and electronic parameters for mixed oxide thin films" F. GRACIA ; F. YUBERO ; J.P. ESPINOS ; J.P. HOLGADO ; A.R. GONZÁLEZ-ELIPE ; T. GIRARDEAU : *Surface and Interface Analysis* **38** (2006), 4, p752–756
- [GRANIER94] "Validity of actinometry to monitor oxygen atom concentration in microwave discharges created by surface wave in O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures" A. GRANIER ; D. CHÉREAU ; K. HENDA ; R. SAFARI ; P. LEPRINCE : *Journal of Applied Physics* **75** (1994), 1, p104
- [GUEROGUIEV04] "Quantum Size Effects in the Polarizability of Carbon Fullerenes" G.K. GUEORGUIEV ; J.M. PACHECO ; D. TOMÁNEK : *Physical Review Letters* **92** (2004), 21, p215501
- [HANAOR12] "Single and mixed phase TiO<sub>2</sub> powders prepared by excess hydrolysis of titanium alkoxide" D. A.H. HANAOR ; I. CHIRONI ; I. KARATCHEVTSEVA ; G. TRIANI ; C.C. SORRELL : *Advances in Applied Ceramics* **111** (2012), 3, p149–158
- [HITCHON99] "Plasma Processes for Semiconductor Fabrication" W.N.G. HITCHON : Cambridge University Press (2005)
- [HONDA72] "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." A FUJISHIMA ; K. HONDA : *Nature* **238** (1972), 5358, p37–38
- [HUDEC10] "High-permittivity metal-insulator-metal capacitors with TiO<sub>2</sub> rutile dielectric and RuO<sub>2</sub> bottom electrode" B. HUDEC ; K. HUSEKOVA ; E. DOBROCKA ; T. LALINSKY ; J. AARIK ; A.AIDLA ; K. FROHLICH : *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **8** (2010), p012024
- [HUDEC11] "Electrical properties of TiO<sub>2</sub>-based MIM capacitors deposited by TiCl<sub>4</sub> and TTIP based atomic layer deposition processes" B. HUDEC ; K. HUŠEKOVÁ ; A. TARRE ; J.H. HAN ; S. HAN ; A. ROSOVÁ ; W. LEE ; A. KASIKOV ; U. A. : *Microelectronic Engineering* **88**, Elsevier B.V. (2011), 7, p1514–1516
- [INGRIN14] "Minéralogie: Cours et exercices corrigés" J. INGRIN ; J.-M. MONTEL (2014)
- [IM12] "Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>" J.-H. IM ; J. CHUNG ; S.-J. KIM ; N.-G. PARK : *Nanoscale Research Letters* **7** (2012), 1, p353
- [ITRS13] Site Internet de l'International Technology Roadmap for Semiconductors – 2013 – [www.itrs.net](http://www.itrs.net)
- [JELLISON96] "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region" G.E.JELLISON JR ; F.A. MODINE : *Appl. Phys. Lett* **69** (1996), 3, p371–373
- [JEONG10] "A low-temperature-grown TiO<sub>2</sub>-based device for the flexible stacked RRAM application." H.Y. JEONG ; Y.I. KIM ; J.Y. LEE ; S.-Y. CHOI : *Nanotechnology* **21** (2010), 11, p115203
- [JIMENEZ07] "Deposition of TiO<sub>2</sub> thin films by atmospheric plasma post-discharge assisted injection MOCVD" C. JIMÉNEZ ; D. DE BARROS ; A. DARRAZ ; J.L. DESCHANVRES ; L. RAPENNE ; P. CHAUDOUËT ; J.E. MÉNDEZ ; F. WEISS ; U. A. : *Surface and Coatings Technology* **201** (2007), 22-23, p8971–8975

- [KARASINSKI15] "Two-component waveguide  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  films fabricated by sol-gel technology for optoelectronic applications" P. KARASIŃSKI ; C. TYSZKIEWICZ ; A. MACIAGA ; I. V. KITYK ; E. GONDEK : *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **26** (2015), 5, p2733–2736
- [KIRNER91] "Interface-Reactions of  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  - Comparative Electrical, Xps-Depth, and Aes-Depth Profile Investigations" U.K. KIRNER ; K.D. SCHIERBAUM ; W. GOPEL : *Fresenius Journal Of Analytical Chemistry* **341** (1991), 5-6, p416–420
- [LAROUCHE04] "Microstructure of plasma-deposited  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  optical films" S. LAROUCHE ; H. SZYMANOWSKI ; J.E. KLEMBERG-SAPIEHA ; L. MARTINU ; S.C. GUJRATHI : *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **22** (2004), 4, p1200
- [LEE94] "Preparation and properties of amorphous  $\text{TiO}_2$  thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition" W.G. LEE ; S.I. WOO ; J.C. KIM ; S.H. CHOI ; K.H. OH : *Thin Solid Films* **237** (1994), 1-2, p105–111
- [LEE98] "A role of energetic ions in RF-biased PECVD of  $\text{TiO}_2$ " Y. HOON LEE : *Vacuum* **51** (1998), 4, p503–509
- [LEE14] "Influences of rapid thermal process on solution-deposited Ti-silicate/Si films: Phase segregation, composition and interface changes, and dielectric properties" S.M. LEE ; S.M. HWANG ; S.Y. HWANG ; T.W. KIM ; S.H. LEE ; G.C. PARK ; J.Y. CHOI ; J.J. YOON ; U. A. : *Materials Chemistry and Physics* **145**, Elsevier B.V (2014), 1-2, p168–175
- [LEE15] "Structurally Engineered Stackable and Scalable 3D Titanium-Oxide Switching Devices for High-Density Nanoscale Memory" D. LEE ; J. PARK ; J. PARK ; J. WOO ; E. CHA ; S. LEE ; K. MOON ; J. SONG ; U. A. : *Advanced Materials* **27** (2015), 1, p59–64
- [LI13] "Synthèse par PECVD et caractérisation de couches minces de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{TiSiO}$  pour applications optiques" D. LI, Thèse de doctorat, Université de Nantes (2013)
- [LI14] "Synthesis of mesoporous  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  hybrid films as an efficient photocatalyst by polymeric micelle assembly." Y. LI ; B.P. BASTAKOTI ; M. IMURA ; S.M. HWANG ; Z. SUN ; J.H. KIM ; S.X. DOU ; Y. YAMAUCHI : *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **20** (2014), 20, p6027–32
- [LI15] "Effect of ion bombardment on the structural and optical properties of  $\text{TiO}_2$  thin films deposited from oxygen/titanium tetraisopropoxide inductively coupled plasma" D. LI ; M. CARETTE ; A. GRANIER ; J.P. LANDESMAN ; A. GOULLET : *Thin Solid Films* **589** (2015), p783–791
- [LIEBERMAN96] "Global models of pulse-power-modulated high-density, low-pressure discharges" M. A LIEBERMAN ; S. ASHIDA : *Plasma Sources Science and Technology* **5** (1996), 2, p145–158
- [LU09] "Surface Acidity and Properties of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  Catalysts Prepared by Atomic Layer Deposition : UV - visible Diffuse Reflectance , DRIFTS , and Visible Raman Spectroscopy Studies" J. LU ; K.M. KOSUDA ; R.P. VAN DUYN ; P.C. STAIR : *The Journal of Physical Chemistry C* (2009), p12412–12418
- [LOUIS11] "Understanding Crystallization of Anatase into Binary  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  Sol- Gel Optical Thin Films: An in Situ Thermal Ellipsometry Analysis" B. LOUIS ; N. KRINS ; M. FAUSTINI ; D. GROSSO : *The Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011), p3115–3122
- [LOPEZ05] "Mechanisms of direct and  $\text{TiO}_2$ -photocatalysed UV degradation of phenylurea herbicides" M.C. LÓPEZ ; M.I. FERNÁNDEZ ; S. RODRÍGUEZ ; J.A. SANTABALLA ; S. STEENKEN ; E. VULLIET : *ChemPhysChem* **6** (2005), 10, p2064–2074

## Bibliographie

---

- [MACHIDA99] "The effect of SiO<sub>2</sub> addition in super-hydrophilic property of TiO<sub>2</sub> photocatalyst" M. MACHIDA ; K. NORIMOTO ; T. WATANABE : *Journal of Materials Science* **4** (1999), p2569–2574
- [MAEDA05] "Evaluation of photocatalytic properties of titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition" M. MAEDA ; T. WATANABE : *Thin Solid Films* **489** (2005), 1-2, p320–324
- [MATSUSHITA97] "Dynamic Variation of the Sticking Coefficient of Oxygen Atoms in Helicon-Wave Excited High-Density Oxygen Plasmas" J. MATSUSHITA ; K. SASAKI ; K. KADOTA : *Japanese Journal of Applied Physics* **36** (1997), Part 1, No. 7B, p4747–4751
- [MAURICE78] "Ensembles de comptage en spectrométrie de rayons X à dispersion de longueur d'onde et à sélection d'énergie : principe, contrôle, réglage" F. MAURICE ; J. RUSTE : *Rapport CEA –R 4909* (1978)
- [MEI15] "Crystalline TiO<sub>2</sub> : A generic and effective Electron conducting Protection Layer for Photo-anodes and -cathodes" B. MEI ; T. PEDERSEN ; P. MALACRIDA ; D. BAE ; O. HANSEN ; P.C.K. VESBORG ; B. SEGER ; I. CHORKENDORFF : *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (2015), 27, pp 15019-15027
- [MIAO03] "Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films by rf magnetron sputtering" L. MIAO ; P. JIN ; K. KANEKO ; A. TERAI ; N. NABATOVA-GABAIN ; S. TANEMURA : *Applied Surface Science* **212–213** (2003), p255-263
- [MIRSHEKARI10] "Superhydrophilic stability enhancement of RF co-sputtered Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> thin films in dark" M. MIRSHKARI ; R. AZIMIRAD ; A. Z. MOSHFEGH : *Applied Surface Science* **256** (2010), 8, p2500–2506
- [MOLINA14] "Physical and electrical characterization of TiO<sub>2</sub> particles after high temperature processing and before and after ultraviolet irradiation 1" J. MOLINA ; C. ZÚÑIGA ; M. MORENO ; W. CALLEJA ; P. ROSALES ; R. AMBROSIO ; F.J. DE LA HIDALGA ; E. GUTIÉRREZ ; U. A. : *Canadian Journal of Physics* **92** (2014), 7/8, p832–837
- [NETTERFIELD89] "Ion-assisted deposition of mixed TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films" R.P. NETTERFIELD ; P.J. MARTIN ; C.G. PACEY ; W.G. SAINTY ; D.R. MCKENZIE ; G. AUCHTERLONIE : *Journal of Applied Physics* **66** (1989), 4, p1805
- [NICOLAZO97] "Etude du procédé de dépôt de couches minces d'oxyde de silicium en plasma hélicon O<sub>2</sub>/TEOS" F. NICOLAZO, *Thèse de doctorat, Université de Nantes* (1997)
- [NICOLAZO98] "Study of oxygen/TEOS plasmas and thin SiO<sub>x</sub> films obtained in an helicon diffusion reactor" F. NICOLAZO ; A. GOULLET ; A. GRANIER ; C. VALLÉE ; G. TURBAN ; B. GROLLEAU : *Surface and Coatings Technology* **98** (1998), 1-3, p1578–1583
- [NGUYEN09] "Analyse et caractérisation quantitative des défauts intrinsèques dans l'empilement de grille high-k" T. NGUYEN , *Thèse de doctorat, Université de Lyon* (2009)
- [NONGAILARD10] "Design for manufacturing of 3D capacitors" M. NONGAILLARD ; F. LALLEMAND ; B. ALLARD : *Microelectronics Journal* **41**, (2010), 12, p845–850
- [OHNO01] "Photocatalytic Activities of Pure Rutile Particles Isolated from TiO<sub>2</sub> Powder by Dissolving the Anatase Component in HF Solution" T. OHNO ; K. SARUKAWA ; M. MATSUMURA : *Journal of Physical Chemistry* **105** (2001), 3, p2417–2420
- [OLDERVOLL02] "High electric stress and insulation challenges in integrated microelectronic circuits" F. OLDERVOLL : *IEEE Electrical Insulation Magazine* **18** (2002), 1, p16–20

- [ORIGNAC96] "Silica-based sol-gel optical waveguides on silicon" X. ORIGNAC ; R.M. ALMEIDA : *IEE Proceedings - Optoelectronics* **143** (1996), 5, p287
- [OHSAKA78] "Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>" T. OHSAKA ; F. IZUMI ; Y. FUJIKI : *J. Raman Spectrosc.* **7** (1978), 6, p321–324
- [OUELLETTE91] "Experimental studies of inhomogeneous coatings for optical applications" M.F. OUELLETTE ; R. V. LANG ; K.L. YAN ; R.W. BERTRAM ; R.S. OWLES ; D. VINCENT : *Journal of Vacuum Science & Technology A* **9** (1991), 3, p1188–1192
- [PORE04] "Atomic layer deposition of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films from titanium tetramethoxide and water" V. PORE ; A. RAHTU ; M. LESKELÄ ; M. RITALA ; T. SAJAVAARA ; J. KEINONEN : *Chemical Vapor Deposition* **10** (2004), 3, p143–148
- [PUDDU10] "TiO<sub>2</sub> photocatalyst for indoor air remediation: Influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation" V. PUDDU ; H. CHOI ; D.D. DIONYSIOU ; G.L. PUMA : *Applied Catalysis B: Environmental* **94** (2010), 3-4, p211–218
- [QIU13] "Thin TiO<sub>2</sub> core and electro-optic polymer cladding waveguide modulators" F. QIU ; A.M. SPRING ; F. YU ; I. AOKI ; A. OTOMO ; S. YOKOYAMA : *Applied Physics Letters* **102** (2013), 23, p233504
- [QIU15a] "Athermal and High-Q Hybrid TiO<sub>2</sub>–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ring Resonator via an Etching-Free Fabrication Technique" F. QIU ; A.M. SPRING ; S. YOKOYAMA : *ACS Photonics* **2** (2015), 3, p405–409
- [QIU15b] "A hybrid electro-optic polymer and TiO<sub>2</sub> double-slot waveguide modulator." F. QIU ; A.M. SPRING ; D. MAEDA ; M. OZAWA ; K. ODOI ; A. OTOMO ; I. AOKI ; S. YOKOYAMA : *Scientific reports* **5** (2015), p8561
- [RABADY05] "Titania, silicon dioxide, and tantalum pentoxide waveguides and optical resonant filters prepared with radio-frequency magnetron sputtering and annealing" R. RABADY ; I. AVRUTSKY : *Applied Optics* **44** (2005), 3, p378
- [RAUSCH93] "Thin TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Low Pressure Chemical Vapor Deposition" N. RAUSCH : *Journal of The Electrochemical Society* **140** (1993), 1, p145
- [ROBERTSON00] "Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices" J. ROBERTSON : *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **18** (2000), 3, p1785
- [ROUSSEAU01] "Surface recombination of hydrogen atoms studied by a pulsed plasma excitation technique" A. ROUSSEAU ; G. CARTRY ; X. DUTEN : *Journal of Applied Physics* **89** (2001), 4, p2074
- [ROWLETTE09] "Self-Limiting Deposition of Anatase TiO<sub>2</sub> at Low Temperature by Pulsed PECVD" N.G. KUBALA ; P.C. ROWLETTE ; C. A. WOLDEN : *Electrochemical and Solid-State Letters* **12** (2009), 7, p259
- [SADEGHI01] "Quenching rate constants for reactions of Ar(4p'[1/2]<sub>0</sub>, 4p[1/2]<sub>0</sub>, 4p[3/2]<sub>2</sub>, and 4p[5/2]<sub>2</sub>) atoms with 22 reagent gases" N. SADEGHI ; D.W. SETSER ; A. FRANCIS ; U. CZARNETZKI ; H.F. DÖBELE : *The Journal of Chemical Physics* **115** (2001), 7, p3144
- [SARKAR07] "Dielectric properties of sol-gel derived high-k titanium silicate thin films" D.K. SARKAR ; D. BRASSARD ; M. A EL KHAKANI ; L. OUELLET : *Thin Solid Films* **515** (2007), 11, p4788–4793

## Bibliographie

---

- [SEGER13] "Using  $TiO_2$  as a Conductive Protective Layer for Photocathodic H Evolution" B. SEGER ; T. PEDERSEN ; A. LAURSEN ; P. VESBORG ; O. HANSEN ; I. CHORKENDORFF : *Journal of the American Chemical Society* **135** (2013), 3, p1057–1064
- [SEGER14] "2-Photon tandem device for water splitting: comparing photocathode first versus photoanode first designs" B. SEGER ; I.E. CASTELLI ; P.C.K. VESBORG ; K.W. JACOBSEN ; O. HANSEN ; I. CHORKENDORFF : *Energy & Environmental Science* **7** (2014), 8, p2397–2413
- [SHEN05] "Study on a hydrophobic nano- $TiO_2$  coating and its properties for corrosion protection of metals" G.X. SHEN ; Y.C. CHEN ; L. LIN ; C.J. LIN ; D. SCANTLEBURY : *Electrochimica Acta* **50** (2005), 25-26, p5083–5089
- [SOCRATES01] "Infrared and Raman Characteristic Group» G. SOCRATES : *John Wiley & Sons.*(2001)
- [STAKHEEV93] "XPS and XAES study of titania-silica mixed oxide system" A. Y. STAKHEEV ; E.S. SHPIRO ; J. APIJOK : *J. Phys. Chem.* **97** (1993), p5668–5672
- [STRUKOV08] "The missing memristor found" D.B. STRUKOV ; G.S. SNIDER ; D.R. STEWART ; R.S. WILLIAMS : *Nature* **453** (2008), 7191, p80–83
- [TAKEUCHI03] "Preparation of titanium-silicon binary oxide thin film photocatalysts by an ionized cluster beam deposition method. Their photocatalytic activity and photoinduced super-hydrophilicity" M. TAKEUCHI ; S. DOHSHI ; T. EURA ; M. ANPO : *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003), 51, p14278–14282
- [TANAKA91] "Effect of crystallinity of  $TiO_2$  on its photocatalytic action" K. TANAKA ; M.F.V. CAPULE ; T. HISANAGA : *Chemical Physics Letters* **187** (1991), 1-2, p73–76
- [TEDESCO12] "Switching mechanisms in flexible solution-processed  $TiO_2$  memristors" J.L. TEDESCO ; L. STEPHEY ; M. HERNÁNDEZ-MORA ; C. A. RICHTER ; N. GERGEL-HACKETT : *Nanotechnology* **23** (2012), 30, p305206
- [TRIYOSO06] "Characteristics of Mixed Oxides and Nanolaminates of Atomic Layer Deposited  $HfO_2$ - $TiO_2$  Gate Dielectrics" D.H. TRIYOSO ; R.I. HEGDE ; X.-D. WANG ; M.W. STOKER ; R. RAI ; M.E. RAMON ; B.E. WHITE ; P.J. TOBIN : *Journal of The Electrochemical Society* **153** (2006), 9, pG834
- [UKHANOV77] "Optical Properties of Semiconductor" Y.I. UKHANOV : *Nauka Publishers, Moscow* (1977)
- [ULLAH15] "Enhanced photocatalytic properties of core-shell  $SiO_2$ - $TiO_2$  nanoparticles" S. ULLAH ; E.P. FERREIRA-NETO ; A.A. PASA ; C.C.J. ALCÂNTARA ; J.J.S. ACUÑA ; S.A. BILMES ; M.L. MARTÍNEZ RICCI ; R. LANDERS ; U. A. : *Applied Catalysis B: Environmental* **179**, (2015), p333–343
- [VALLE99] "Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborée en plasma oxygène/organosilicié dans un réacteur hélicon" C. VALLEE, Thèse de doctorat, Université de Nantes (1999)
- [VATHULYA98] "On the correlation between the carbon content and the electrical quality of thermally grown oxides on p-type 6H-silicon carbide" V.R. VATHULYA ; D.N. WANG ; M.H. WHITE : *Applied Physics Letters* **73** (1998), 15, p2161–2163
- [WALKUP86] "Studies of atomic oxygen in  $O_2+CF_4$  rf discharges by two-photon laser-induced fluorescence and optical emission spectroscopy" R.E. WALKUP ; K.L. SAENGER ; G.S. SELWYN : *The Journal of Chemical Physics* **84** (1986), 5, p2668

- [WANG04] "Growth of titanium silicate thin films by photo-induced chemical vapor deposition" Z.M. WANG ; Q. FANG ; J.-Y. ZHANG ; J.X. WU ; Y. DI ; W. CHEN ; M.L. CHEN ; I.W. BOYD : *Thin Solid Films* **453–454** (2004), p167–171
- [WILLIAMS65] "Photoemission of electrons from silicon into silicon dioxide" R. WILLIAMS : *Physical Review* **140** (1965), 2A
- [YANG05] "Compositional Tailored Sol-Gel  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  Thin Films: Crystallization, Chemical Bonding Configuration, and Optical Properties" L.-L. YANG ; Y.-S. LAI ; J.S. CHEN ; P.H. TSAI ; C.L. CHEN ; C.J. CHANG : *Journal of Materials Research* **20** (2005), 11, p3141–3149
- [YANG10] "Enhanced photocatalytic activity for titanium dioxide by co-modifying with silica and fluorine" S. YANG ; C. SUN ; X. LI ; Z. GONG ; X. QUAN : *Journal of Hazardous Materials* **175** (2010), 1-3, p258–266
- [ZHANG97] "Ultrathin metal films on a metal oxide surface: Growth of Au on  $\text{TiO}_2$  (110)" L. ZHANG ; R. PERSAUD ; T.E. MADEY : *Physical Review B* **56** (1997), 16, p549–557
- [ZHANG09] "A micrometer-size  $\text{TiO}_2$  single-crystal photocatalyst with remarkable 80% level of reactive facets" D. ZHANG ; G. LI ; X. YANG ; J.C. YU : *Chemical Communications* (2009), 29, p4381
- [ZHANG10] " $\text{TiO}_2$ -graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: Is  $\text{TiO}_2$ -graphene truly different from other  $\text{TiO}_2$ -carbon composite materials?" Y. ZHANG ; Z.R. TANG ; X. FU ; Y.J. XU : *ACS Nano* **4** (2010), 12, p7303–7314
- [ZHANG14] "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite  $\text{TiO}_2$ ." J. ZHANG ; P. ZHOU ; J. LIU ; J. YU : *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **16**, Royal Society of Chemistry (2014), 38, p20382–6



# Annexes



# Annexe 1 :

## Fabrication des structures MIS

Les structures MIS étudiées dans le chapitre VI sont composées d'un semi-conducteur sur lequel on dépose un diélectrique et recouvert d'une électrode métallique. Afin de réaliser un contact ohmique sur la face arrière du semi-conducteur, on y dépose une couche métallique. L'ensemble des étapes à partir du dépôt de la couche mince d'oxyde est présenté Figure A1-.

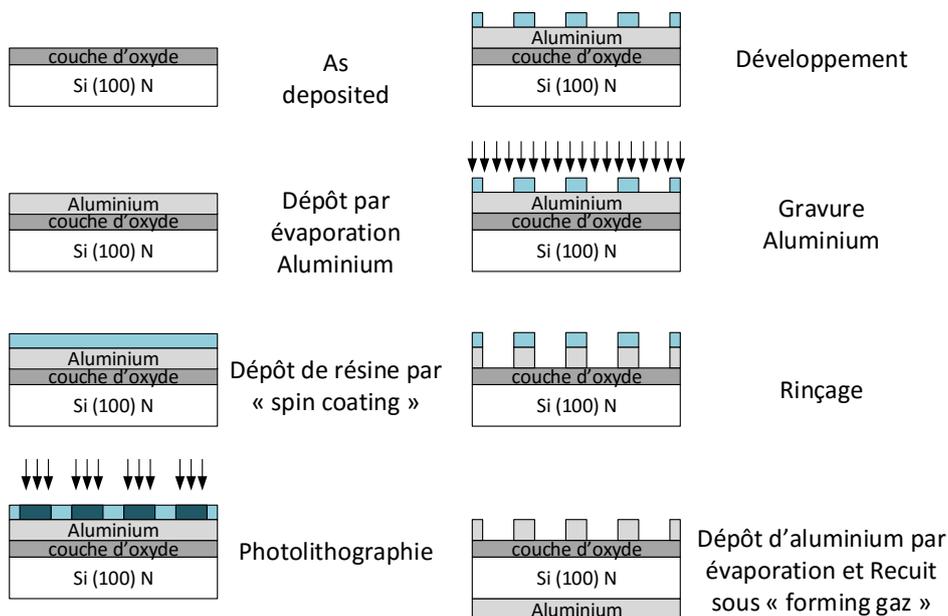


Figure A1-1 Etapes de fabrication des capacités MIS

La première étape est le dépôt d'aluminium sur toute la surface de la couche mince de diélectrique. L'épaisseur visée est de l'ordre de 500 nm. Le dépôt se fait par évaporation thermique par effet joule. Le principe de ce mode de dépôt repose sur la sublimation de la matière soumise à un vide poussé, qui abaisse la température de sublimation du matériau. Porté à sa pression de vapeur saturante, le matériau s'évapore et vient se condenser au-dessus de la couche d'oxyde. Un tel procédé permet d'obtenir une interface de bonne qualité entre le diélectrique et l'électrode déposée.

La seconde étape consiste à réaliser un masque pour la gravure de l'aluminium, en structurant par photolithographie une résine. La résine de type S1818 est déposée par enduction centrifuge (*spin coating*) afin d'obtenir une couche uniforme sur le substrat (4000tr/mn, Accélération 5000 tr/min/s, durée 30s). Après un recuit rapide à 100 °C, la S1818 est exposée à un rayonnement ultraviolet au travers d'un masque en verre comportant des motifs en chrome. La S1818 étant une résine positive, le rayonnement UV la casse les liaisons internes de ce polymère et les parties insolées sont dissoutes lors de l'étape de développement.

La troisième étape permet de mettre en forme les électrodes d'aluminium par gravure humide de l'aluminium au travers du masque de résine. Après rinçage et retrait de l'excédent de résine, on obtient des électrodes d'aluminium bien définies en surface.

## Annexes

---

La dernière étape consiste à déposer le contact ohmique (aluminium pleine plaque) sur la face arrière du semi-conducteur par évaporation. Enfin un recuit sous *forming gaz* (atmosphère d'ammoniaque dissocié (10% $H_2$ +90% $N_2$ ) à 390 °C) permet de réparer/guérir (évacuer principalement les résidus d'eau et d'oxygène) les interfaces à basse température, principalement par l'évacuation des résidus d'eau et d'oxygène.

A la suite de ces différentes étapes, on obtient des structures capacitives de 0,71 mm<sup>2</sup>. Lors de la mesure à l'aide du banc de caractérisation sous pointes, il est possible d'observer la surface des structures MIS par microscope optique (Figure A1-2).

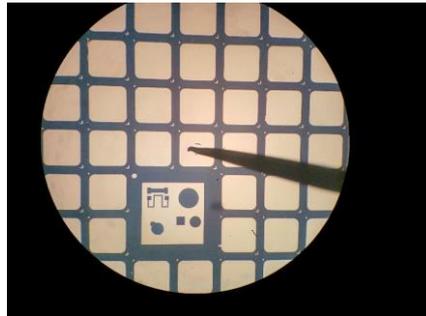


Figure A1-2 Observation des électrodes de grille des capacités MIS observées par microscope optique

# Annexe 2 :

## Fabrication des substrats de silicium macroporeux

Les substrats en silicium macroporeux microstructurés utilisés pour l'étude de la conformité chapitre VI ont été mis en forme par l'équipe de G. GAUTIER au laboratoire GREMAN à Tours. La Figure A2- présente les différentes étapes de préparation avant la gravure par électrochimie (anodisation).

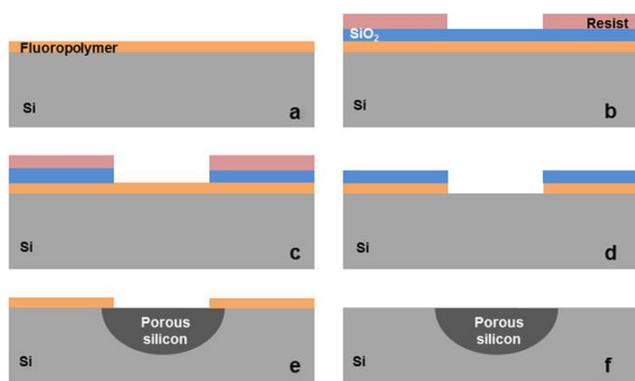


Figure A2-1 Procédure de fabrication des macropores, Travaux de Defforge et al. [DEFFORGE12]

La procédure ci-dessus consiste à initier la gravure par la mise en place d'une zone poreuse de silicium. Pour ce faire, plusieurs étapes de protection/ouverture bien connues dans le domaine de la microélectronique sont nécessaires :

- Etape (a) : Une couche de fluoropolymère est réalisée par PECVD à partir d'éthylène ( $C_2H_4$ ) et de trifluorométhane ( $CHF_3$ ). Cette couche présente l'avantage d'être très résistante à l'acide chlorhydrique.
- Etape (b) : Un masque dur en  $SiO_2$  est ensuite déposé par PECVD afin de protéger la couche de fluoropolymère du plasma d' $O_2$  réalisé à l'étape (c), ainsi qu'une couche de résine photosensible par *spin-coating*. Les zones exposées au rayonnement sont ensuite retirées.
- Etape (c) : Les zones non protégées d'oxyde de silicium sont ensuite gravées dans un bain d'acide fluorhydrique.
- Etape (d) : la résine photosensible ainsi que les zones non protégées de fluoropolymère sont gravées en plasma d' $O_2$ .
- Etape (e) : Les zones non protégées du silicium sont ensuite gravées à travers le masque de fluoropolymère par électrochimie dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique. On obtient alors du silicium poreux dans les zones non protégées par le masque.
- Etape (f) : On retire alors la couche protectrice après le développement des structures macroporeuses.

La phase de développement par anodisation consiste à graver le silicium en contrôlant le potentiel électrostatique entre chaque face du silicium en contact avec l'électrolyte composée d'acide

## Annexes

---

fluorhydrique, de chlorure de cétrimonium (CTAC) et d'eau. En face arrière, le contact ohmique entre l'électrolyte et le substrat est assuré par une région dopée de type n+. De plus, afin d'assurer la gravure, qui est contrôlée par la génération de trous dans le semi-conducteur, une lampe halogène est placée en face arrière afin de générer des porteurs dans le substrat pendant toute la durée de la gravure. Enfin, en face avant, une initiation de la gravure est faite par la génération de micro pyramides dans les zones poreuses.

Le choix de substrat dopé n a été fait pour la gravure unidirectionnelle du silicium dans ces conditions de dopant. En effet, contrairement à la gravure électrochimique du silicium de type p qui forme des couches mésoporeuses, la gravure de silicium de type n se fait selon la direction [1 0 0].

La Figure VI-13 donne un exemple de ces structures macroporeuses à fort rapport d'aspect.

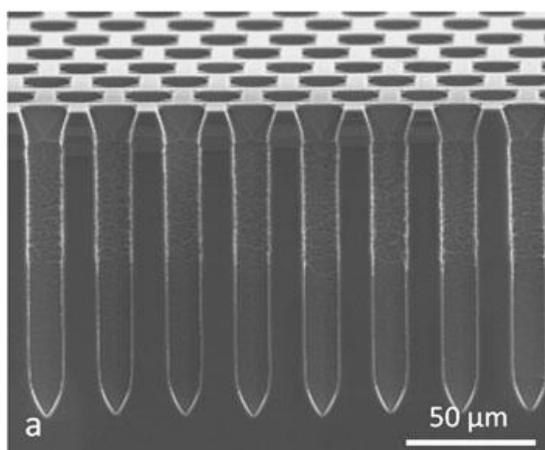


Figure A2-2 Gravure de macropore avec de fort rapport d'aspect dans du silicium très peu dopé n. Travaux de Defforge et al. [DEFFORGE12]





# Thèse de Doctorat

Stéphane ELISABETH

## Elaboration de couches minces diélectriques d'oxyde de titane et de silicium à forte permittivité et indice optique par procédé plasma PECVD basse pression

Synthesis of dielectrics thin layer of titanium and silicon oxide with high permittivity and optical index by low pressure PECVD plasma Process

### Résumé

Cette thèse est consacrée à l'élaboration de matériaux diélectriques à basse pression (0,4 mbar) et basse température (<100 °C), sur silicium, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma RF (PECVD) à couplage inductif (ICP) en modes continu, puissance plasma pulsée et injection pulsée des précurseurs. Les diélectriques étudiés sont des oxydes à base de titane et de silicium (TiO<sub>2</sub> et TiSiO) déposés dans des plasmas O<sub>2</sub> à forte dilution des précurseurs de titane (TiPT, tétraisopropoxyde de titane) et/ou de silicium (HMDSO, hexaméthylsiloxane).

Une première partie est dédiée à l'étude des couches minces d'oxyde mixte de Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> aux propriétés modulables. En fonction du débit de précurseurs, une large gamme d'oxydes (x=0,1 à 0,82) est accessible, d'indice optique ajustable de 1,45 (SiO<sub>2</sub>) à 2,5 (TiO<sub>2</sub>). La composition des films, la morphologie et les propriétés optiques ont été déterminées respectivement par analyses XPS, microscopies (MEB et MET) et ellipsométrie. Les couches de TiO<sub>2</sub> sont fortement cristallisées alors que celles de TiSiO sont amorphes et non colonnaires pour x < 0,53. Les propriétés électriques des couches Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, évaluées par C(V) et I(V) à 1MHz, semblent intéressantes pour la réalisation de capacité MIM : permittivité, k=7 ; courant de fuite <10<sup>-6</sup> A.cm<sup>-2</sup> @2,5MV.cm<sup>-1</sup> pour x=0,33. La deuxième partie explore deux nouveaux modes de dépôt : puissance RF pulsée et injection pulsée des précurseurs. Le premier mode permet de réduire la température de dépôt à 50°C tout en conservant de l'anatase à forte activité photocatalytique dans le TiO<sub>2</sub>. Le second mode permet de créer des nanoempilements d'oxydes de composition différente.

### Mots clés

**PECVD, Oxyde de titane, Couche minces, TiSiO, caractérisation plasma (OES, actinométrie), Ellipsométrie, Caractéristiques électriques, Plasma pulsée**

### Abstract

This work is devoted to the synthesis of dielectrics material at low pressure (0.4 mbar) and low temperature (<100°C), on silicon substrate, by inductively coupled plasma enhanced chemical vapour deposition (ICP-PECVD) in continuous, pulsed power and pulsed precursor injection mode. The studied dielectrics are silicon and titanium based oxides (TiO<sub>2</sub> and TiSiO) deposited by O<sub>2</sub> plasma with high diluted rate precursor for titanium (TTIP, titanium tetraisopropoxide) and/or silicon (HMDSO, hexamethyldisiloxane).

The first part is mainly focused on the study of mixed oxide thin films Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> with adjustable properties. Versus precursor flow rate, a wide range of oxide Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (x=0.1 to 0.82) is reachable with variable optical index from 1.45 (SiO<sub>2</sub>) to 2.5 (TiO<sub>2</sub>). The composition of the films, the morphology and the optical properties was determined respectively from XPS analysis, microscopy (SEM and TEM) and ellipsometry. TiO<sub>2</sub> thin films are highly crystallised whereas TiSiO thin films are amorphous and non-columnar for x<0.53. Electrical properties of Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> thin films, evaluated by C(V) and I(V), seems to be interested for MIM capacitor fabrication : high permittivity, k=7 with low leakage current <10<sup>-6</sup> A.cm<sup>-2</sup> @2.5MV.cm<sup>-1</sup>. The second part explore two new deposition mode: pulsed RF power and pulsed precursor injection. The first mode allows us to reduce the deposition temperature at 50 °C while keeping anatase phase with high photocatalysis activity. The second mode allows us to create nanostacked oxide with different composition.

### Key Words

**PECVD, Titanium oxide, Thin Layer, TiSiO, Plasma characterisation (OES, actinometry), Ellipsometry, Electrical characterisation, Pulsed plasma**